

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC**  
**UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E**  
**TECNOLOGIA - UNACET**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM**

**PATRICK HENRIQUE**

**FLEXIMETRIA TÉRMICA COMO TÉCNICA PARA MEDIÇÃO**  
**DE PLANARIDADE DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS**  
**DURANTE A QUEIMA**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Agenor De Noni Junior

**CRICIÚMA**  
**2013**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

H519f Henrique, Patrick.

Fleximetria térmica como técnica para medição de planaridade de revestimentos cerâmicos durante a queima / Patrick Henrique; orientador: Agenor De Noni Junior. – Criciúma, SC, Ed. do Autor, 2013.

93 p : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2013.

1. Revestimento em cerâmica – Fleximetria térmica. 2. Esmalte e esmaltagem. 3. Placa cerâmica. 4. Porcelanato.  
I. Título.

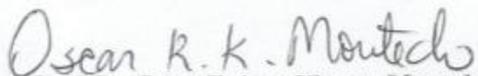
CDD. 22<sup>a</sup> ed. 666.4

PATRICK HENRIQUE

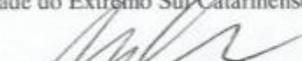
ESTUDO DO EFEITO DA COMPOSIÇÃO DE MASSA NA  
PLANARIDADE DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS POR MEIO  
DA TÉCNICA DE FLEXIMETRIA TÉRMICA

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 28 de fevereiro de 2013.



**Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo**  
Universidade do Extremo Sul Catarinense- UNESC



**Prof. Dr. Michael Peterson**

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



**Prof. Dr. Dachamir Hotza**  
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC



A meu filho José Luiz, pelo futuro!  
A meu nono Waldemar, pelo passado!



## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, pois é a Ele que devo a alegria pelas vitórias e o aprendizado pelas derrotas.

A meus pais Ana e Heraldo, pela vida.

A minha irmã Andresa e minha sobrinha Alice, que logo estará chegando.

A minha nona Zelma, pela infância.

Em especial ao meu nono Waldemar, pelo amor e pelos dias incríveis que jamais sairão da minha mente. Dedico esta conquista a você!

A meu avô Antônio pelos “causos” e minha avó Maria de Lourdes (in memoriam).

A você, querida Gerusa, pela paciência e pela persistência. Sem você ao meu lado certamente tudo isto estaria mais distante.

Ao professor, orientador e grande amigo Dr. Agenor De Noni Jr, pela motivação em iniciar, continuar e concluir esta etapa de minha vida. Seu profundo conhecimento científico e sua paixão pelo que faz foram essenciais. Obrigado!

Aos amigos Adenilson, Anderson, Cassi, Jackson, Maykon, Pedro, Sérgio Ruzza, Tilele, Tonho, pela aconchegante amizade.

A Augusto Wanderlind, Douglas Cardoso da Silva, Eliezer Bittencourt, Lucênio Henrique, Mauro César, Patricia Mariani e Wagner Córdova Pereira pelo auxílio nos trabalhos.

A George Henriques Crispim e José Nilson Crispim Jr, pela oportunidade.

Aos colegas Alexandre Crispim Pimentel, Édio Destro, Lorivaldo Américo, Manfredo Gouveia Jr e Severino Bezerra.



Aos profissionais da Cerâmica Elizabeth Sul Ltda que direta ou indiretamente facilitaram a conclusão do presente estudo.

Ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM da UNESC pelas condições oferecidas durante o Mestrado.

Aos professores Doutores Agenor De Noni Jr, Elídio Angioletto, Fernando Pelisser, Luciano da Silva, Márcio Antônio Fiori, Márcio Roberto da Rocha, Marcos Marques da Silva Paula e Oscar Rubem Klegues Montedo, responsáveis pela primeira turma de mestrandos do PPGCEM.

Aos colegas e à secretaria do PPGCEM, na pessoa de Vivian, pelos auxílios burocráticos.



Bem mais que um admirador de gado  
Você sempre foi o herói que um dia eu almejava ser.  
**PH**



## RESUMO

Um dos atributos indispensáveis de qualidade de um revestimento cerâmico é a sua planaridade e ao longo do processo de fabricação existem vários fatores que podem alterá-la. Os defeitos ocasionados pelos problemas de planaridade podem se apresentar de diversas formas. Do ponto de vista geométrico o problema de planaridade em questão é em geral pouco intensa e de difícil quantificação. Por outro lado, o defeito torna-se mais evidenciado em função de variações no padrão estético que muda conforme o tipo de textura da superfície do esmalte. O objetivo principal foi avaliar o emprego de fleximetria térmica como método capaz de prever o surgimento do defeito em escala laboratorial. Para isso o problema foi resolvido primeiramente em escala industrial e os produtos foram caracterizados através de fleximetria térmica. A origem do defeito de planaridade estudado está relacionada com as curvaturas positivas observadas na fleximetria térmica. Quanto maior a curvatura máxima positiva, maior a tendência de ocorrência do defeito. As curvaturas negativas não são as maiores responsáveis pelo defeito devido ao fato das peças estarem relativamente bem apoiadas aos rolos e o tempo de queima ser baixo. Todas as camadas interferem no surgimento das curvaturas positivas. Qualitativamente, para minimizar o problema é recomendável manter certa rigidez do suporte até uma faixa de temperatura onde o engobe e o esmalte tenham viscosidade baixa em relação ao suporte, a ponto de não serem capazes de produzir curvaturas positivas.

**Palavras-chave:** Porcelanato, planaridade, curvatura de aresta, fleximetria, deformação pirolástica, composição de massa.



## ABSTRACT

One of the essential quality attributes of a ceramic tile is its planarity. During the manufacturing process there are several factors that can alter its planarity and the defects caused by the curvature problems can occur in different ways. From the geometric standpoint, the loss of planarity itself is generally not very intense and difficult to quantify. On the other hand, the defect becomes more evident due to variations in aesthetic standard that changes according to the type of glaze surface texture. The main objective was to evaluate the use of thermic fleximetry as a method capable of predicting the emergence of the defect in laboratory scale. In this, the problem was solved primarily at industrial scale and the products were characterized by fleximetry. The source of the planarity defect studied is related to positive curvatures. The higher the maximum positive curvature, the greater the tendency of occurrence of the defect. The negative curvatures are not the most responsible for the defect due to the fact that the pieces are relatively well supported on rollers and the burning time to be low. All the layers interfere with the appearing of the positive curvatures. Qualitatively, to minimize the problem, it is be advisable to keep some rigidity of the support up to a temperature range where the engobe and glaze have low viscosity, about to not being able to produce positive curvatures.

**Keywords:** Porcelain tile, planarity, edge curvature, fleximetry, pyroplastic deformation, mass composition.



## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 - Modelos ilustrativos dos defeitos mais comuns de falta de planaridade .....                           | 28 |
| Figura 2 - Modelo ilustrativo do defeito “curvatura de aresta” .....   | 29 |
| Figura 3 - Fluxograma do processo de fabricação de revestimentos cerâmicos monoqueima por via úmida.....         | 32 |
| Figura 4 - Curva de queima tradicional de revestimentos cerâmicos gresificados pelo processo de monoqueima ..... | 35 |
| Figura 5 - Curva de expansão térmica do quartzo .....  | 38 |
| Figura 6 - Curva de análise térmica Calcita (a) e Dolomita (b) .....   | 40 |
| Figura 7 - Curvaturas convexas.....  | 42 |
| Figura 8 - Curvas de expansão térmica para um vidrado e um suporte adequadamente acoplados .....                 | 43 |
| Figura 9 - Curvatura: Côncava ( $D>0$ ) e Convexa ( $D<0$ ).....   | 46 |
| Figura 10 - Evolução da flecha de curvatura de revestimentos cerâmicos com e sem esmalte pós queima .....        | 47 |
| Figura 11 - Ilustração do dispositivo empregado para fleximetria térmica .....                                   | 50 |
| Figura 12 - Curvatura de uma peça plana de cordierita.....   | 51 |
| Figura 13 - Ilustração dos pontos de medida da planaridade .....   | 55 |
| Figura 14 - Fotografia do produto submetido a queima industrial .....  | 64 |
| Figura 15 - Curva de retração de queima massa Padrão <i>versus</i> massa Teste .....                             | 66 |
| Figura 16 - Fleximetria térmica das amostras B1 e B2 .....   | 67 |
| Figura 17 - Fleximetria térmica das amostras B+E(1) e B+E(2).....  | 67 |
| Figura 18 - Fleximetria térmica das amostras B+E+G(1) e B+E+G(2) .....   | 68 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 19 - Curva de retração de queima massas M1 <i>versus</i> M2.....                                  | 70 |
| Figura 20 – Fleximetria térmica das corridas 1 e 2.....  | 72 |
| Figura 21 – Fleximetria térmica das corridas 3 e 4.....  | 73 |
| Figura 22 – Fleximetria térmica das corridas 5 e 6.....  | 74 |
| Figura 23 – Fleximetria térmica das corridas 7 e 8.....  | 74 |
| Figura 24 – Fleximetria térmica das corridas 9 e 10.....   | 75 |
| Figura 25 – Fleximetria térmica das corridas 11 e 12.....  | 76 |
| Figura 26 - Comparativo da maior <i>versus</i> menor curvatura encontrada<br>dentre as 12 corridas ..... | 76 |
| Figura 27 - Expansão térmica massa M1 <i>versus</i> M2 .....   | 78 |
| Figura 28 - Expansão térmica engobe N1 <i>versus</i> N2.....   | 79 |
| Figura 29 - Expansão térmica esmalte S1 <i>versus</i> S2.....  | 80 |



## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 - Transformações físicas e químicas durante o processo de queima.....                     | 34 |
| Tabela 2 - Principais argilominerais .....   | 37 |
| Tabela 3 – Etapas do estudo.....   | 49 |
| Tabela 4 - Identificação dos produtos .....  | 52 |
| Tabela 5 - Composição das massas Padrão (B1) e Teste (B2).....                                     | 52 |
| Tabela 6 - Composição dos engobes Padrão (E1) e Teste (E2) .....                                   | 53 |
| Tabela 7 – Composição do esmalte.....  | 53 |
| Tabela 8 - Planejamento das misturas .....   | 56 |
| Tabela 9 - Caracterização das matérias-primas e das composições das massas M1 e M2 .....           | 57 |
| Tabela 10 - Caracterização das matérias-primas e das composições dos engobes N1 e N2.....          | 58 |
| Tabela 11 - Caracterização das matérias-primas e das composições dos esmaltes S1 e S2.....         | 59 |
| Tabela 12 - Parâmetros de moagem e atomização utilizados no processamento das massas M1 e M2 ..... | 60 |
| Tabela 13 - Parâmetros de moagem das composições de engobe e esmalte .....                         | 60 |
| Tabela 14 - Resultados industriais da condição Padrão (P1) versus Teste (P2).....                  | 63 |
| Tabela 15 - Valor máximo de curvatura para cada corrida testada .....                              | 71 |
| Tabela 16 – Resultados da ANOVA para o efeito do suporte, engobe e esmalte .....                   | 77 |



## LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

|               |   |
|---------------|---|
| $\alpha$      | Alfa                                      |
| $\beta$       | Beta                                      |
| CET           | Coefficiente de Expansão Térmica          |
| L             | Comprimento                               |
| $\varepsilon$ | Deformação                                |
| e, h          | Espessura                                 |
| D             | Flecha de curvatura                       |
| #             | Malha                                     |
| E             | Módulo de elasticidade                    |
| $K_R$         | Parâmetro adimensional                    |
| PF            | Perda ao Fogo                             |
| $T_a$         | Temperatura de acoplamento                |
| $T_g$         | Temperatura de transição vítrea           |
| $T_R$         | Temperatura de amolecimento dilatométrico |
| t             | Tempo                                     |
| $\sigma$      | Tensão                                    |
| $\eta_s$      | Viscosidade do suporte                    |
| $\eta_v$      | Viscosidade do vidrado                    |



## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO.....</b>                                     | <b>27</b> |
| 1.1 OBJETIVO GERAL .....                                     | 30        |
| 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....                               | 30        |
| <b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>                          | <b>31</b> |
| 2.1 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS .....  | 31        |
| 2.2 O PROCESSO DE QUEIMA .....                               | 33        |
| 2.2.1 Curva de queima .....                                  | 34        |
| 2.2.2 Transformações nos argilominerais .....                | 36        |
| 2.2.3 Decomposição da matéria orgânica.....                  | 37        |
| 2.2.4 Transformação alotrópica do quartzo .....              | 38        |
| 2.2.5 Decomposição dos carbonatos de cálcio e magnésio ..... | 39        |
| 2.2.6 Sinterização .....                                     | 39        |
| 2.3 DEFEITOS DE PLANARIDADE .....                            | 41        |
| <b>3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>                      | <b>49</b> |
| 3.1 FLEXIMETRIA TÉRMICA .....                                | 49        |
| 3.2 ETAPA 1.....   | 51        |
| 3.2.1 Escala Industrial .....                                | 51        |
| 3.2.2 Escala Laboratorial.....                               | 55        |
| 3.3 ETAPA 2.....   | 55        |
| <b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                        | <b>62</b> |
| 4.1 ETAPA 1.....   | 62        |
| 4.1.1 Escala Industrial .....                                | 62        |
| 4.1.2 Escala Laboratorial.....                               | 65        |
| 4.2 ETAPA 2.....   | 70        |
| 4.2.1 Curva de retração de queima.....                       | 70        |
| 4.2.2 Fleximetria Térmica .....                              | 71        |
| 4.2.3 Análise de variância .....                             | 77        |
| 4.2.4 Dilatometria óptica .....                              | 78        |
| <b>5 CONCLUSÃO .....</b>                                     | <b>81</b> |
| <b>REFERÊNCIAS.....</b>                                      | <b>83</b> |





## 1 INTRODUÇÃO

As placas cerâmicas são aplicadas como revestimento de pisos e paredes de ambientes industriais, comerciais, residenciais e em locais públicos. Fatores macroeconômicos têm favorecido o crescimento da concorrência e da produção mundial desta classe de produtos, sendo constante a busca por avanço tecnológico em produto e processo (SANCHEZ et al., 2010; Z. SHU et al., 2012). Elas são formadas principalmente de três camadas de materiais cerâmicos com propriedades e comportamento distintos: o suporte é a base da placa e parte mais espessa (>90% da espessura total), o esmalte e o esmalte.

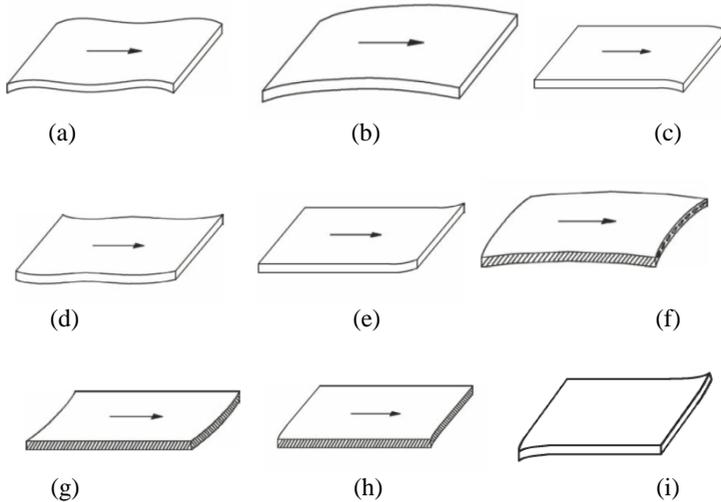
Um dos atributos indispensáveis de qualidade de um revestimento cerâmico é a sua planaridade. O baixo nível de planaridade causa problemas de assentamento, tornando-o mais vulnerável a fraturas por impacto (CANTAVELLA, 2008); pode causar acúmulo indesejável de água e ainda interferir no desempenho estético.

O aumento no grau de exigência dos consumidores tem contribuído para que a planaridade tenha se tornado, para muitos produtos, a maior fonte de reclamações de clientes, principalmente nos produtos esmaltados retificados, onde se utilizam juntas de assentamento inferiores a 2 mm. Esta proximidade entre as placas cerâmicas permite que imperfeições de planaridade, antes minimizadas por juntas acima de 5 mm, sejam facilmente observadas. Esta percepção é ainda mais acentuada em placas cerâmicas de grandes formatos, que têm sido a tendência mundial nos últimos anos (SANCHEZ et al., 2010). Os defeitos ocasionados pelos problemas de planaridade podem se apresentar de diversas formas. As mais habituais são peças côncavas (normalmente conhecidas como negativas) ou convexas (positivas), arestas ou os cantos das peças curvados. A Figura 1 ilustra os defeitos mais típicos (SACMI, 2004).

Atualmente, por questões econômicas, tem-se reduzido a espessura das placas e parcialmente substituído o feldspato por argilas fundentes na composição do suporte. Associado a isto, o tamanho das placas tem aumentado. Este conjunto de mudanças influencia significativamente na planaridade das placas cerâmicas. No caso em questão, o foco do estudo é o problema do tipo (a) da Figura 1, chamado neste trabalho de curvatura de aresta.

Figura 1 - Modelos ilustrativos dos defeitos mais comuns de falta de planaridade

- (a) Curvatura de aresta, (b) Convexidade lateral, (c) Frente caída, (d) “Asa de gaivota” ou “bigode”, (e) Frente levantada, (f) Convexidade, (g) Lateral levantada, (h) Lateral caída e (i) Ponta caída/levantada.



Fonte: SACMI, 2003

Durante o processo de fabricação das placas cerâmicas existem vários fatores que podem alterar sua planaridade. Isto se deve tanto à natureza dos três componentes (suporte, engobe e esmalte) como às operações a que são submetidos (CANTAVELLA, 1998). Na queima, as placas cerâmicas passam por uma sucessão de transformações, em especial a sinterização, expansão térmica e fusão, que alteram sua geometria (DONDI et al., 2011). Desta forma, a curvatura final resultante, para um determinado produto, é função tanto da dinâmica e das características do ciclo de queima utilizado como da compatibilidade entre as propriedades dos componentes da placa (MELCHIADES et al., 2000). A magnitude e o tipo de tensões que se geram entre estas camadas durante a fase de resfriamento da peça podem provocar inclusive fissuras.

É muito conhecida e reportada na literatura a necessidade de compatibilizar os coeficientes de expansão térmica entre esmalte e suporte no estado elástico-rígido (KINGERY, 1976; AMORÓS et al., 1996; BOSCHI et al., 1998; CALLISTER, 2002; DINGER, 2003).

Além disso, também é reportada na literatura (DAL BÓ, 2011) a necessidade de compatibilizar a retração da camada de engobe durante a etapa de aquecimento. Cantavella (1998) fez um estudo de simulação numérica muito abrangente sobre a evolução da curvatura durante a etapa de aquecimento e queima. Por outro lado, o estudo estava limitado a peças sem aplicação da camada de vidrado e sobre o efeito das variações de temperatura entre a parte superior e inferior do forno. Ainda assim, são escassos os trabalhos na literatura sobre alterações na curvatura durante a etapa de aquecimento, em especial no regime plástico-viscoso e correlacionando com a composição de massa dos componentes do revestimento cerâmico. Apesar de serem temporárias, estas curvaturas podem gerar deformações permanentes no material.

No caso dos defeitos de curvatura das arestas, a literatura disponível associa a causa do defeito às propriedades pirolásticas do suporte ou à diferença de temperatura entre a parte superior e inferior do plano de queima em fornos a rolo (CANTAVELLA, 1998; SACMI, 2004). Normalmente este problema é amenizado por meio de ajustes de temperatura na parte inferior e superior. Nos casos onde tais alterações são ineficientes, normalmente altera-se, por tentativa e erro, a composição dos esmaltes e engobes (MELCHIADES et al., 2000; DAL BÓ, 2011). Apesar de todos estes esforços, muitas vezes o defeito continua sendo visível no produto acabado. A foto mostrada na Figura 2 é de um porcelanato esmaltado instalado em um *shopping center*. Pode ser observado um padrão repetitivo de ondulação ao longo de uma direção e que se concentra em duas das quatro arestas da peça.

Figura 2 - Modelo ilustrativo do defeito “curvatura de aresta”



Fonte: O autor

Do ponto de vista geométrico, a variação de planaridade que se manifesta nesse problema é em geral pouco intensa e de difícil quantificação. Por outro lado, o defeito torna-se mais evidenciado em função de variações no padrão estético, que muda conforme o tipo de textura da superfície do esmalte. Esmaltes do tipo acetinado em geral são os que mais evidenciam o problema por estarem mais vulneráveis a variações de brilho.

Este trabalho tem como justificativa a relevância do problema em questão e a dificuldade de solução unicamente a partir de ajustes no forno. Uma das possibilidades de solução está relacionada com alterações nas composições do suporte, engobe e esmalte. Ainda assim, existe o problema de se conseguir associar o defeito a um parâmetro de fácil medida e previsão em escala laboratorial.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a relação entre a composição de massa do suporte, engobe e esmalte no surgimento de defeitos de planaridade por meio da técnica de Fleximetria Térmica.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver um método para medir a evolução da curvatura durante a queima de corpos-de-prova (Fleximetria Térmica);
- Estabelecer a relação entre o resultado da Fleximetria Térmica e o surgimento do defeito de curvatura de aresta;
- Formular diferentes composições de suporte, engobe e esmalte que atendam os requisitos técnicos de produção, para permitir o estudo em escala industrial;
- Avaliar o efeito do suporte, engobe e esmalte simultaneamente, uma vez que os revestimentos cerâmicos são formados, no mínimo, por estas três partes.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS

O processo de produção de placas cerâmicas para revestimentos por monoqueima é, atualmente, o mais difundido entre as indústrias cerâmicas em todo o mundo. Isto se deve ao fato de ser um processo contínuo, rápido, flexível e de baixo custo. Esse tipo de processo depende de várias etapas e diversos equipamentos intermediários, como serão discutidos. A Figura 3 apresenta um fluxograma do processo de produção de revestimentos cerâmicos monoqueima via úmida.

O processo de produção começa pela localização das matérias-primas na natureza por meio de pesquisas topográficas, sondagens em áreas geológicas e formação dos lotes. A dosagem é realizada com o uso de máquinas carregadeiras que transportam a matéria-prima até a balança e por correias são levadas até a caçamba dosadora, que alimentará os moinhos. Essa etapa do processo é de extrema importância, pois a dosagem incorreta das matérias-primas pode acarretar em alterações significativas nas características do processo e, principalmente, no produto final.

A preparação da massa cerâmica consiste na moagem das matérias-primas e secagem da barbotina. Segundo Ribeiro e Abrantes (2001), a operação de moagem consiste em reduzir o tamanho das partículas, a fim de aumentar a reatividade entre as diversas matérias-primas, diminuir o efeito das impurezas presentes e melhorar a homogeneização entre elas. Essa operação pode ser realizada por via úmida (moinhos de bolas) ou via seca (moinho de martelos ou de pêndulos).

No caso do processo via úmida, após a moagem, a barbotina é peneirada para retirada das impurezas mais grosseiras e armazenada em tanques de homogeneização. A barbotina é pulverizada dentro da câmara de secagem, onde em contato com ar quente forma-se um pó granulado com umidade entre 6 a 7% em massa. Após a secagem, este segue para os silos de armazenamento por correias transportadoras e elevadores de canecos, permanecendo por um determinado tempo, com o objetivo de resfriar e homogeneizar a umidade.

Figura 3 - Fluxograma do processo de fabricação de revestimentos cerâmicos monoqueima por via úmida



Fonte: Adaptado (OLIVEIRA & HOTZA, 2011)

A prensagem uniaxial é o método de conformação mais largamente utilizado para a produção de placas cerâmicas, consistindo na compactação do pó atomizado contido numa cavidade rígida, mediante aplicação de pressão em apenas uma direção axial através de um punção rígido (AMORÓS, 2001). Após a conformação, o produto passa pela secagem que reduz o teor de umidade em menos de 1% em massa, conferindo ao material maior resistência mecânica.

A esmaltação consiste na aplicação por distintos métodos, de uma ou várias camadas de vidro de espessura ( $\pm 10\%$ ) que cobrirá a superfície da peça. Este tratamento é feito para conferir ao produto queimado uma série de propriedades técnicas e estéticas, tais como impermeabilidade, facilidade de limpeza, brilho, cor, textura, resistência química e mecânica. Após esta aplicação, as peças podem ou não ser decoradas por meio do processo de serigrafia.

O tratamento térmico, ou a queima, é a etapa responsável pela consolidação das propriedades técnicas e estéticas das placas cerâmicas. Durante esta etapa ocorrem transformações químicas e físicas no material cerâmico. Os fornos a rolos são os equipamentos mais utilizados pelas indústrias de revestimentos cerâmicos. Atualmente, os ciclos de queima, de frio-a-frio estão compreendidos entre 25 e 60 min, dependendo do tamanho, espessura e porosidade desejada no produto final.

Na etapa de classificação é feita a seleção das placas cerâmicas por meio de uma análise visual e por equipamentos automáticos, utilizando critérios definidos em normas internas baseados nos requisitos de normas nacionais (NBR 13818 e NBR 15463) e internacionais (ISO 13006). Os aspectos a serem avaliados nesta etapa do processo são os defeitos superficiais, variações de tonalidade, defeitos relacionados à forma e aos aspectos dimensionais. Atualmente, algumas fábricas já possuem equipamentos totalmente automatizados, que fazem a análise superficial de defeitos e tonalidade, bem como a medição das dimensões e planaridade das placas cerâmicas.

Após esta classificação, os produtos são destinados ao estoque e em seguida para a expedição, onde serão embarcados para comercialização.

## 2.2 O PROCESSO DE QUEIMA

Os fenômenos físicos que ocorrem durante a etapa de queima são a desidratação, dilatação térmica, transformação alotrópica, densificação, sinterização e fusão de certos constituintes. Os fenômenos químicos nesta mesma etapa são a perda de água de constituição da estrutura cristalina dos argilominerais, decomposição da matéria orgânica, decomposição dos carbonatos, aumento no estado de oxidação dos óxidos de ferro e formação de novas fases, dentre outros. A Tabela 1 apresenta um resumo destas transformações de acordo com o aumento da temperatura de queima.

Tabela 1 - Transformações físicas e químicas durante o processo de queima

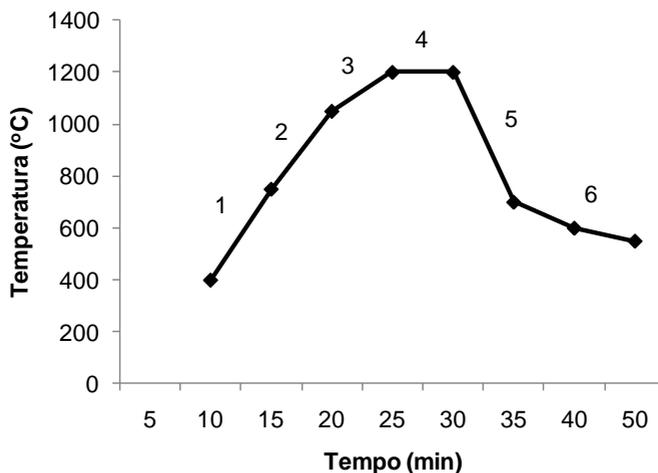
| Temperaturas (°C) | Transformações   | Observações (gás liberado)                                |
|-------------------|--|---|
| Até 150           | Eliminação de água livre   | Perda de peso<br>Reação endotérmica<br>(H <sub>2</sub> O) |
| 150 a 250         | Eliminação da água ligada  | Perda de peso<br>Reação endotérmica<br>(H <sub>2</sub> O) |
|                   | Decomposição dos hidróxidos de ferro<br>$2\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | Perda de peso<br>Reação endotérmica<br>(H <sub>2</sub> O) |
| 350 a 600         | Eliminação da água de constituição   | Perda de peso<br>Reação endotérmica                       |
|                   | Caulinita: 400 a 525 °C  | (H <sub>2</sub> O)  |
|                   | Illita: 350 a 600 °C   | (H <sub>2</sub> O)  |
| 400 a 600         | Decomposição da matéria orgânica   | Perda de peso   |
|                   | $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$  | Exotérmica  |
|                   | $\text{C} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}$   | (CO <sub>2</sub> / CO / H <sub>2</sub> )                  |
| 573               | Transformação do quartzo alfa para beta  | Variação de volume<br>Endotérmica                         |
| 700 a 800         | Início da fusão  | Início da formação da fase vítrea                         |
|                   | Alcalis<br>Óxido de ferro  |   |
| 700 a 900         | Decomposição do carbonato de magnésio em dolomitas   | Perda de peso   |
|                   | $\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$   | Reação endotérmica<br>(CO <sub>2</sub> )                  |
| 800 a 1000        | Decomposição do carbonato de magnésio em dolomitas e calcitas  | Perda de peso   |
|                   | $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$   | Reação endotérmica<br>(CO <sub>2</sub> )                  |
| 800 a 1000        | Início da fusão de massas com CaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O        | Formação de fase vítrea                                   |
| 1060 a 1100       | Início da fusão dos feldspatos   | Formação  |
|                   | Cristalização  | Fase vítrea   |
|                   | Sinterização   | Silicatos   |

Fonte: FERRARI et al., 2000

### 2.2.1 Curva de queima

A relação entre tempo e temperatura às quais as peças cerâmicas são submetidas é chamada de curva de queima. Uma curva de queima típica utilizada na produção de revestimentos cerâmicos esmaltados por monoqueima pode ser vista na Figura 4.

Figura 4 - Curva de queima tradicional de revestimentos cerâmicos gresificados pelo processo de monoqueima



Fonte: CARGNIN, 2010

Nesta curva, podem-se distinguir os seguintes intervalos:

1. Corresponde à etapa inicial de aquecimento. A taxa de aquecimento não deve ser muito alta em função da umidade residual das peças, que pode provocar a ruptura das mesmas se a velocidade de aquecimento for excessiva.
2. Corresponde ao período de oxidação e decomposição. Estas reações têm um grau de importância nos processos de queima rápida, já que podem limitar o ciclo de queima.
3. Corresponde ao final da etapa de aquecimento.
4. Corresponde à etapa de queima propriamente dita. Nesta etapa, a temperatura pode variar de 1100 a 1250 °C dependendo do tipo de produto. Em monoqueima, é desejável que a temperatura de amolecimento do esmalte coincida com a temperatura na qual as reações de decomposição já tenham ocorrido, para evitar o aparecimento de bolhas ou furos no esmalte.
5. Corresponde ao resfriamento rápido. Devido à elevada resistência do material ao choque térmico, em função do estado plástico-viscoso que o material se encontra. A variação de temperatura ao longo da espessura da peça, nesta fase, irá

proporcionar o surgimento de tensões residuais macroscópicas no estado elástico-rígido (DE NONI JR., 2007).

6. Entre 600 e 500 °C, a velocidade de resfriamento diminui em função da transformação alotrópica do quartzo, que provoca aumento no coeficiente de dilatação térmica e o fato da peça já se encontrar em regime elástico-rígido (DAL BÓ, 2011).

Normalmente os esmaltes possuem coeficiente de dilatação térmica menor que os suportes. Isto faz com que, durante o resfriamento, o vidrado contraia menos que o suporte. A consequência é que, durante o resfriamento, a peça apresenta tendência à curvatura convexa. Porém, nas etapas de aquecimento e queima, as peças adotam uma curvatura côncava e compensa a evolução da peça no resfriamento.

## **2.2.2 Transformações nos argilominerais**

As argilas são constituídas por silicatos e aluminossilicatos que contém água em diferentes formas, segundo o tipo de união química presente nestes silicatos. Podem-se distinguir três diferentes tipos de água, como a água livre (umidade), água ligada por adsorção e a água de constituição (NAVARRO et al., 1985).

As argilas utilizadas são constituídas por minerais argilosos (majoritariamente illita, caulinita e, ocasionalmente, pequenas quantidades de clorita e montmorilonita) e impurezas como quartzo, carbonatos, feldspatos, etc. Estas argilas possuem água reticular (grupos OH), em diferentes proporções, que se desprende progressivamente à medida que é aquecida. Os argilominerais perdem grande parte da água reticular antes de 600 °C, como a illita (entre 350 e 600 °C), caulinita (entre 400 e 525 °C) e a clorita (entre 500 e 600 °C) (KINGERY et al., 1976). Essa perda completa-se entre 600 a 900 °C.

A Tabela 2 ilustra os principais argilominerais, composição química e características cerâmicas.

Tabela 2 - Principais argilominerais

| <b>Característica</b>                  | <b>Caulinita</b> | <b>Illita</b> | <b>Montmorilonita</b> |
|--|------------------|---------------|-----------------------|
| Fundência                              | Baixa            | Média         | Alta                  |
| Plasticidade                           | Baixa            | Média         | Alta                  |
| Resistência Mecânica a Flexão Queimado | Baixa            | Alta          | Alta                  |
| Contração Linear                       | Baixa            | Alta          | Alta                  |
| Absorção de Água                       | Alta             | Baixa         | Baixa                 |
| Intervalo de Queima                    | Alto             | Médio         | Baixo                 |
| Cor de Queima                          | Clara            | Escura        | Escura                |

Fonte: Adaptado SOUZA SANTOS, 1992

As argilas formam fase vítrea a partir dos 800 °C, em especial as ilíticas e montmoriloníticas. A caulinita se cristaliza em mulita primária por volta de 950 °C (CORRÊA et al., 2007) e fase vítrea residual rica em sílica, que pode se mesclar à fase líquida da vizinhança.

Existem dois tipos de mulita, a primária e a secundária. A primeira se forma a partir de 950 °C até 1100 °C de forma muito rápida, manifestando-se sob a forma de pequenos cristais lamelares e a partir da caulinita. Já a mulita secundária forma-se a partir da cristalização de parte da fase líquida, geralmente acima de 1200 °C, apresentando-se sob a forma de cristais aciculares/fibrosos cuja cinética depende da difusão atômica no interior da fase líquida. Esta depende do tempo e temperatura para ocorrer sua nucleação e cristalização (DE NONI JR., 2007).

### 2.2.3 Decomposição da matéria orgânica

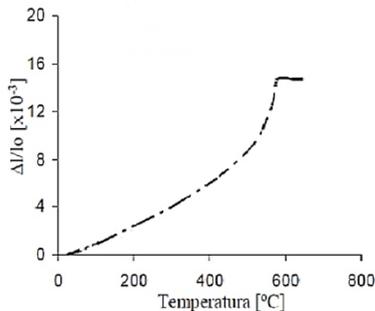
A matéria orgânica, normalmente presente na forma de ácidos húmicos sofre uma decomposição gradual em atmosfera oxidante, entre as temperaturas de 400 e 600 °C. As substâncias carbonosas reagem durante a queima das argilas para resultar em dióxido de carbono e, em alguns casos, em monóxido de carbono, dependendo da quantidade de oxigênio presente na atmosfera do forno e do tempo de exposição da

peça ao calor (NAVARRO et al., 1985). A origem do coração negro está associada à presença de compostos de carbono (matéria orgânica) e óxidos de ferro nas argilas (BARBOSA JR., 1997).

## 2.2.4 Transformação alotrópica do quartzo

As diferentes formas alotrópicas da sílica apresentam variações dimensionais em suas respectivas transformações. Existem três formas cristalinas estáveis e que podem coexistir, sendo que o quartzo é o composto mais abundante. Cada uma destas três formas pode apresentar duas modificações, a diferentes temperaturas, que se designam com as letras gregas alfa ( $\alpha$ ) e beta ( $\beta$ ), como por exemplo, tem-se quartzo  $\alpha$ , quartzo  $\beta$ , tridimita  $\gamma$ , etc. As formas  $\alpha$  e  $\beta$  se diferenciam na orientação dos tetraedros de silício e oxigênio no espaço. Estas diferenças não são muito grandes, assim na transformação do quartzo  $\alpha$  para quartzo  $\beta$ , que tem origem à temperatura de 573 °C, ocorre um pequeno giro de um dos tetraedros com relação aos outros, com um pequeno aumento de volume. Esta reação é reversível, isto é, ao resfriar o quartzo  $\beta$  tem origem (novamente a 573 °C) a transformação para o quartzo  $\alpha$ , mas com uma diminuição do volume em 0,8% (KINGERY et al., 1976 e CALLISTER, 2002). Apesar desta variação de volume, a diferença mais marcante entre as fases  $\alpha$  e  $\beta$  é relacionada com o coeficiente de expansão térmica. A fase alfa apresenta coeficiente de expansão térmica de aproximadamente  $270 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (entre 25 e 573 °C) ao passo que a fase beta possui  $\sim 0 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . A Figura 5 é uma curva de dilatação térmica do quartzo.

Figura 5 - Curva de expansão térmica do quartzo



Fonte: DE NONI JR., 2007

### 2.2.5 Decomposição dos carbonatos de cálcio e magnésio

Os carbonatos apresentam reações de decomposição a diferentes temperaturas com desprendimento de  $\text{CO}_2$ . Esta decomposição ocorre entre 800 e 900 °C. Nas massas a base de aluminossilicatos, nota-se que sua decomposição se acelera e forma progressivamente a wollastonita, gelenita e anortita em massas cálcicas e diopsídio em dolomitas. Os carbonatos ferrosos se decompõem a óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) em temperatura acima de 370 °C e à alta temperatura formam a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (KINGERY et al., 1976; NAVARRO et al., 1985).

Como as partículas de carbonato são pequenas, a reação pode ser completa e o óxido de cálcio reage posteriormente com outros componentes da massa para resultar em aluminossilicato de cálcio, como a wollastonita ( $\text{CaO.SiO}_2$ ), gelenita ( $2\text{CaO.Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ ) e a anortita ( $\text{CaO.Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ ), conferindo alta estabilidade dimensional, baixa hidratabilidade e elevada porosidade. Caso as partículas sejam de tamanho maior, a reação de decomposição pode ser muito lenta, provocando furos no esmalte, ou então todo o óxido formado não se combine com o aluminossilicato, podendo posteriormente sofrer uma hidratação, causando o fenômeno conhecido por expansão por umidade (NAVARRO et al., 1985; ESCARDINO et al., 2000).

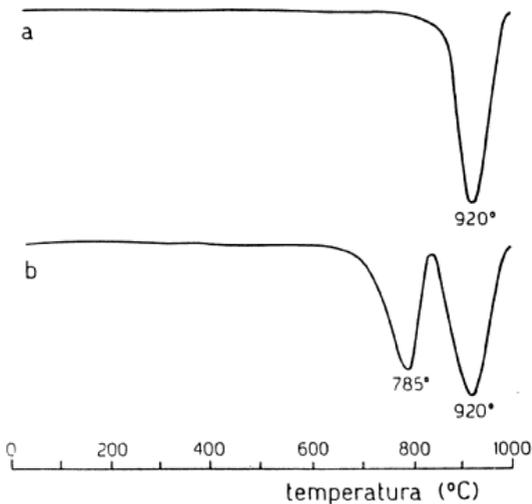
A dolomita é um carbonato duplo de cálcio e magnésio, que se decompõe durante o aquecimento, o que representa cerca de 44% de sua massa inicial. Por volta de 785 °C o  $\text{CO}_2$  ligado ao  $\text{MgO}$  é liberado, levando a uma perda de massa de aproximadamente 20%. Conforme (b) da Figura 6, quando a temperatura atinge 920 °C, aproximadamente, se dá a liberação do  $\text{CO}_2$  ligado ao  $\text{CaO}$ , ocorrendo uma perda de massa de cerca de 24% (MARINO e BOSCHI, 2000). O  $\text{MgO}$ , por sua vez pode reagir com outros componentes da massa para formar o diopsídio ( $\text{CaO.MgO.2SiO}_2$ ).

### 2.2.6 Sinterização

A sinterização pode ser entendida como o transporte de material ativado termicamente em um pó ou em um compactado poroso, gerando uma diminuição da superfície específica, através do crescimento do contato entre as partículas, ou retração do volume dos poros e mudança da geometria dos poros, em presença ou não de fase líquida (NAVARRO et al., 1985). A sinterização, normalmente, é acompanhada por retração do corpo, densificação e estabilidade dimensional. Segundo

Callister (2002), a sinterização pode ser entendida como um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de partículas de determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquira resistência mecânica.

Figura 6 - Curva de análise térmica Calcita (a) e Dolomita (b)



Fonte: SACMI, 2003

Para que a sinterização ocorra, alguns mecanismos devem acontecer simultaneamente ou não, estimulados pela temperatura. Entretanto, o ponto em comum que leva a ação da temperatura a sinterizar um material é que: em todos os mecanismos, o direcionamento leva para um decréscimo na energia superficial livre, fato este que se pode considerar como sendo a força motriz da sinterização (KINGERY et al., 1976; NAVARRO et al., 1985).

O processo de sinterização com fase sólida pode ser dividido em três estágios distintos, onde no primeiro ocorre à formação de contatos ou necks. O segundo estágio é a formação de uma rede interligada de poros formada após a formação e crescimento dos necks. O terceiro estágio trata-se do isolamento, arredondamento e coalescimento dos poros. O arredondamento dos poros acontece devido à diminuição da superfície livre, paralelamente ao crescimento por coalescimento. Os poros diminuem com o tempo de sinterização; entretanto, na prática, a total eliminação dos poros torna-se inviável economicamente.

Em materiais amorfos, como o vidro, os poros são preenchidos por escoamento de fluxo viscoso. Já nos materiais cristalinos pouco ocorre o escoamento de material viscoso e a diminuição da porosidade, que se dá por difusão. Em termos gerais, pode-se dizer que, em comparação à sinterização por fase sólida, a sinterização em presença de fase líquida é mais rápida (KINGERY et al., 1976).

Na produção de placas cerâmicas para revestimentos este é o mecanismo de sinterização predominante. Uma fase vítrea une as partículas. Quando o corpo resfria, esta fase líquida passa de um estado plástico-viscoso para um estado elástico-rígido, unindo o conjunto das partículas que compõem a peça sinterizada.

## 2.3 DEFEITOS DE PLANARIDADE

A convexidade é um dos problemas de planaridade mais frequentes e de difícil controle e previsão, devido a origem estar relacionada com a compatibilidade entre o suporte e o esmalte, em função das respectivas curvas dilatométricas. O engobe, relação de espessura entre o esmalte e o suporte, formato, densidade da peça, grau de gresificação, desenho da muratura, etc., são variáveis capazes de influir na planaridade.

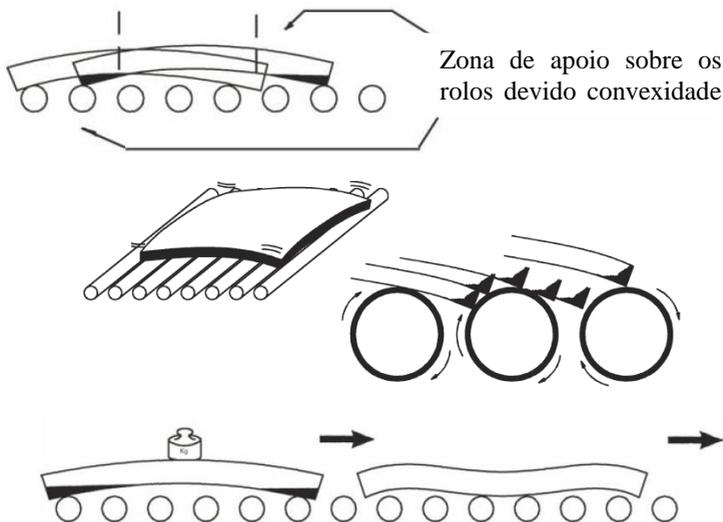
Raramente a curva de queima é a causa direta da convexidade: unicamente uma queima caracterizada por uma temperatura mais alta debaixo do plano dos rolos pode produzir este defeito.

Existem regulagens forçadas do forno que em muitos casos dão bons resultados; no entanto, nem todos os produtos respondem de maneira igual aos mesmos esforços: portanto, é indispensável distinguir entre as diferentes tipologias de produto.

Eventualmente este tipo de problema é amenizado no próprio forno por meio de intervenções na zona de resfriamento rápido e/ou na zona de queima.

A Figura 7 ilustra como a curvatura convexa interfere na movimentação e planaridade da placa cerâmica sobre os rolos do forno.

Figura 7 - Curvaturas convexas



Fonte: SACMI, 2003

### a) Comportamento durante a queima

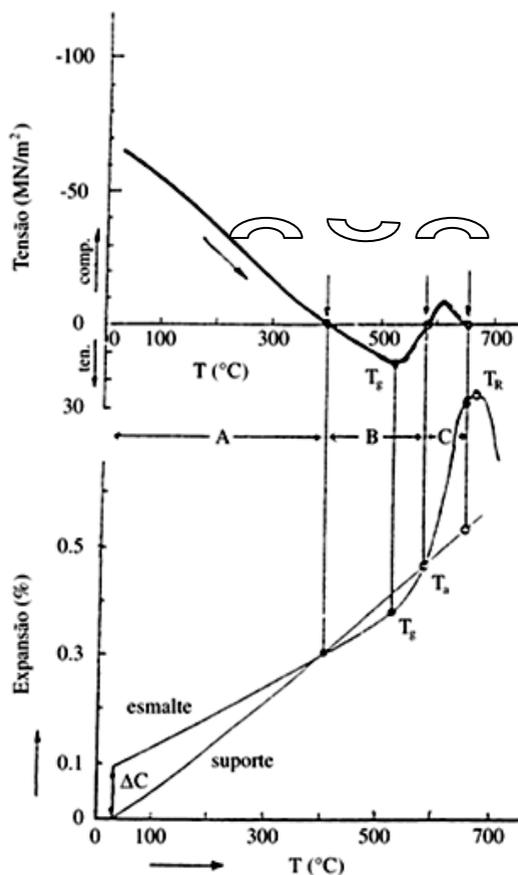
Durante o processo de queima, uma série de transformações físico-químicas acontece proporcionando a obtenção de um produto final com características técnicas, mecânicas e estéticas desejadas.

Segundo Amorós et al. (1997), a diferença de retração entre o vidro e o suporte é a causa das tensões que se desenvolvem entre os materiais e um dos motivos das curvaturas das peças. Para determinar a diferença de retração entre os materiais, é preciso sobrepor as curvas de expansão térmica do vidro e do suporte, fazendo ambas coincidirem em  $T_a$ . A diferença de retração entre esses materiais ( $\Delta\alpha \cdot \Delta T$ ) é dada pela diferença entre as duas curvas à temperatura ambiente.

Na Figura 8 estão representadas as curvas de expansão térmica de um suporte e de um vidro, fazendo-se coincidir em  $T_a$ , e a variação da tensão a que o vidro está submetido pelo suporte com a temperatura da peça. Como pode comprovar-se, existe um grande paralelismo entre a diferença de contração entre o vidro e o suporte e o esforço ao que o esmalte está submetido. Neste caso, 'C é igual a

0,1%, o vidroado contrai menos que o suporte, e a tensão a que o vidroado está submetido é de compressão.

Figura 8 - Curvas de expansão térmica para um vidroado e um suporte adequadamente acoplados



Fonte: Amorós et al., 1997

Observa-se que depois de um grande trecho inicial retilíneo, a curva do esmalte apresenta uma mudança de direção, com um aumento progressivo da tangente até chegar ao ponto T<sub>a</sub>, onde volta a ser retilínea. A seguir, a tangente começa a diminuir até que alcança T<sub>r</sub>. A

partir deste ponto, que marca o amolecimento dilatométrico do vidro, inicia-se uma contração progressiva, cuja intensidade depende da pressão exercida pelos suportes mecânicos da vareta do dilatômetro sobre o corpo de prova. Ao longo do trecho retilíneo inicial, o vidro conserva sua rigidez mecânica e o valor de seu coeficiente de dilatação mantêm-se constante.

$T_a$  delimita o intervalo de relaxação ou de transformação em que ocorre a transição para o estado vítreo e coincide com grande proximidade com os pontos inferior e superior de requeima, respectivamente. O ponto de intersecção entre os dois trechos retilíneos da curva designa-se convencionalmente como ponto de transição vítrea,  $T_g$ , enquanto o segundo trecho retilíneo, de tangente maior, representa a dilatação do vidro em estado fundido.

Embora a  $T_a$  do vidro deva estar situada no intervalo de temperaturas compreendido entre sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de amolecimento ( $T_R$ ), a localização de  $T_a$  é difícil de se prever *a priori*.

Alguns autores (AMORÓS et al., 1997; MARINO et al., 1998) consideram que  $T_a$  deve coincidir com  $T_R$ ; outros, no entanto, acreditam que  $T_a$  está muito próxima da temperatura de recozimento superior  $T_s$ . Deste modo,  $T_a$  pode ser facilmente estimado a partir da curva de expansão térmica do vidro.

Quando o vidro retrai mais que o suporte, o esforço a que o vidro está submetido é de tração. É importante destacar que neste caso em particular, os coeficientes de dilatação do vidro e do suporte são muito próximos e comprova-se que o vidro contrai-se mais que o suporte.

Segundo Dal Bó (2011), é importante considerar que os estudos realizados a respeito dos efeitos do acoplamento sobre a curvatura levam em conta apenas o acoplamento suporte-esmalte. No entanto, atualmente, quase todos os fabricantes de revestimentos cerâmicos fazem uso de uma camada de engobe, intermediária entre o suporte e o esmalte cerâmico, o que complica ainda mais a previsão das curvaturas e tensões esmalte-suporte desenvolvidas em placas cerâmicas.

As curvaturas originadas durante o resfriamento de uma peça cerâmica têm sido estudadas e modeladas utilizando a teoria desenvolvida por Timonshenko. O modelo (equação 1) apresenta limitações, como é o caso em que se admite que tanto o suporte quanto o esmalte apresentem comportamento elástico, admitindo que o módulo de elasticidade é constante e igual ao que ambos materiais apresentam em temperatura ambiente.

$$D = \frac{1}{8} \frac{L^2}{h} K_R \Delta c \quad (1)$$

D = Flecha de curvatura (mm)

L = Comprimento da peça (mm)

h = Espessura da peça (mm)

$\Delta c = (C_v - C_s) =$   $C_s =$  Retração do suporte desde  $T_a$  até temperatura ambiente (%)  
 $C_v =$  Retração do vidro nas mesmas condições do  $C_s$  (%)

O parâmetro adimensional  $K_R$ , expresso na equação 2, leva em consideração o efeito da razão entre os módulos de elasticidade do suporte ( $n = \frac{E_v}{E_s}$ ) e do vidro e das espessuras ( $m = \frac{e_v}{e_s}$ ) sobre a curvatura.

$$K_R = \frac{6(m+1)^2 \text{ mm}}{m^4 n^2 + 4m^3 n + 6m^2 n + 4mn + 1} \quad (2)$$

$e_v =$  Espessura do vidro (m)

$e_s =$  Espessura do suporte (m)

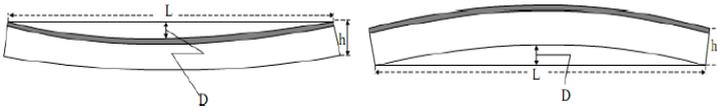
$E_v =$  Módulo de elasticidade do vidro (GPa)

$E_s =$  Módulo de elasticidade do suporte (GPa)

Segundo Amorós et al. (1997), da equação 1 podem-se tirar as seguintes conclusões de interesse industrial:

- O tipo de curvatura (côncava ou convexa) depende do sinal, positivo ou negativo, da diferença entre a retração do vidro e do suporte ( $\Delta c$ ) durante o resfriamento. Assim, conforme Figura 9, se o vidro retrai mais que o suporte ( $\Delta c > 0$ ), a curvatura será côncava ( $D > 0$ ). Por outro lado, se o suporte retrai mais que o vidro ( $\Delta c < 0$ ), a curvatura será convexa ( $D < 0$ ).

Figura 9 - Curvatura: Côncava ( $D>0$ ) e Convexa ( $D<0$ )



Fonte: Amorós *et al*, 1997

- Para um mesmo vidro e suporte, a flecha de curvatura ( $D$ ) da peça aumenta com a diminuição da espessura ( $h$ ) e/ou com o aumento do comprimento ( $L$ ).
- Ao comparar para diferentes materiais a curvatura  $D$  com  $\Delta c$ , existirá unicamente uma proporcionalidade direta entre o valor de  $D$  e  $\Delta c$  quando as dimensões ( $L$  e  $h$ ), as razões  $ev/es$  e  $Ev/Es$  de diferentes peças se mantenha constantes. Esta circunstância não ocorre freqüentemente, já que ao modificar  $\Delta c$ , trocando o tipo de vidro, altera-se geralmente  $Ev$  e, portanto,  $Ev/Es$ .
- Para peças de um mesmo tamanho ( $L$  e  $h$  constantes) e com um mesmo valor de  $\Delta c$  o empenamento aumenta à medida que  $K_R$  aumenta.

Segundo Amorós *et al.* (1997), ao modificar-se a temperatura de queima e/ou as condições de prensagem, o módulo de elasticidade do suporte altera-se consideravelmente. Isso permite explicar o fato de que ao modificar-se as condições de prensagem e/ou a temperatura de queima, mantendo-se constantes as demais variáveis do processo e a natureza do suporte e vidro, altera-se a curvatura da peça queimada.

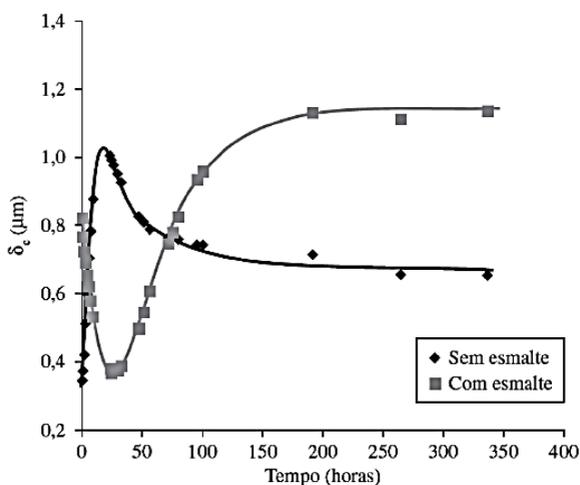
## b) Comportamento durante o resfriamento

Segundo Cantavella (2008), durante a etapa de resfriamento, as transformações físico-químicas são menos importantes. O esmalte, que

durante a primeira etapa de queima, não havia influenciado mecanicamente, passa agora a ter um papel importante. As diferenças entre as propriedades termomecânicas do esmalte e do suporte podem originar o aparecimento de curvaturas nas peças.

Um fenômeno que acontece nas placas cerâmicas para revestimento após sua saída do forno e pode causar problemas no formato, atinge uma significativa porcentagem de revestimentos cerâmicos, independentemente de sua porosidade. Este fenômeno é chamado de “curvaturas retardadas ou curvaturas diferidas”, segundo Cantavella et al. (2008). Este fenômeno consiste na mudança de curvatura das placas cerâmicas após a sua saída do forno durante um período de tempo e que pode chegar a alcançar várias semanas ou meses, conforme representado pela Figura 10.

Figura 10 - Evolução da flecha de curvatura de revestimentos cerâmicos com e sem esmalte pós queima



Fonte: CANTAVELLA et al., 2008

Devido ao aumento nas dimensões das placas cerâmicas, este pode representar um sério problema. A presença de curvaturas retardadas origina problemas durante a fase de classificação e sobre a qualidade do produto final.

Segundo Cantavella et al. (2008a), as causas deste comportamento podem ser devido à existência de velocidades de

expansão diferentes entre a base e a superfície superior, dado que os revestimentos são fabricados com o mesmo ciclo e, portanto, as tensões residuais devido ao resfriamento devem ser similares.

### **c) Deformações pirolásticas**

Segundo Restrepo et al. (2003), após a queima as massas cerâmicas triaxiais podem conter de 50 a 80% em volume de fase vítrea contínua. A fase vítrea liga as partículas cristalinas, residuais ou formadas durante a queima, ajuda a produzir translucidez e também aumenta a resistência à ruptura dielétrica (*dielectric breakdown strength*) das porcelanas elétricas. Um importante problema decorrente do desenvolvimento desta fase vítrea durante a queima é a sua baixa viscosidade em temperaturas elevadas, a qual pode causar deformação pirolástica das peças.

A deformação pirolástica não deve ser confundida com o empenamento durante o processo de queima. O empenamento é causado pela retração diferencial durante a secagem e/ou queima. O empenamento pode ocorrer em qualquer direção. A deformação pirolástica sempre resulta no arqueamento direcionado para baixo sob a força da gravidade. O desenho da peça tem uma grande influência sobre este problema, uma vez que pode aumentar ou diminuir a propensão da peça se deformar.

Embora muitas técnicas experimentais diferentes tenham sido usadas para estudar o comportamento das massas porcelânicas triaxiais durante a queima, a deformação pirolástica ainda é um problema em muitas indústrias (BERNARDIN et al., 2006; DONDI et al., 2009).

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O estudo foi realizado em duas etapas conforme Tabela 3. A etapa 1 é subdividida em escala industrial e laboratorial. Na etapa 2 os ensaios foram realizados somente em escala laboratorial.

Tabela 3 – Etapas do estudo

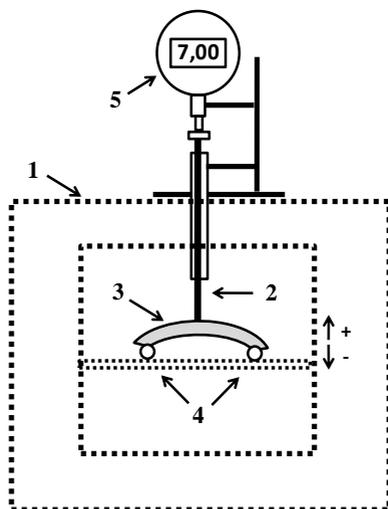
|                            | ETAPA 1  |  | ETAPA 2   |
|----------------------------|--|--|---|
| Escala                     | Industrial   | Laboratorial   | Laboratorial  |
| Amostras                   | 500 mm X<br>1000 mm                                    | 50 mm X<br>100 mm  | 50 mm X 100 mm  |
| Queima                     | 950 e 1200 °C  | 25 a 1200 °C   | 25 a 1200 °C  |
| Parâmetros<br>Tecnológicos | Retração<br>linear de<br>queima                        | Medição de<br>curvatura por<br>meio de<br>Fleximetria<br>Térmica (25<br>a 1200 °C) | Resíduo de moagem, tempo de<br>escoamento, densidade,<br>umidade e granulometria do<br>pó atomizado |
|                            | Densidade<br>aparente de<br>queima                     |  | Curva de retração das massas  |
|                            | Absorção de<br>água                                    |  | Medição de curvatura por<br>meio de Fleximetria Térmica<br>(25 a 1200 °C)                           |
|                            | Medição de<br>planaridade<br>com relógio<br>comparador |  | Influência dos 3 componentes<br>por meio de análise de<br>variância – ANOVA                         |
|                            |  |  | Dilatometria óptica   |

#### 3.1 FLEXIMETRIA TÉRMICA

Para efetuar a medida da evolução das curvaturas ao longo da queima, foi construído um dispositivo conforme ilustrado na Figura 11. Este dispositivo consiste em: (1) um forno elétrico laboratorial marca Fortelab; (2) um sistema de haste refratária de sílica idêntica aos empregados em dilatômetros de contato; (3) corpo-de-prova; (4) cutelos de apoio e (5) relógio comparador com precisão 0,01 mm marca Mitutoyo. À medida que a peça sofre aquecimento, as variações na flecha de curvatura são transmitidas para a haste que desloca um relógio comparador. A figura ilustra uma flecha positiva de  $7,00 \pm 0,01$  mm. O ensaio foi realizado sob taxa de aquecimento de 20 °C/min e faixa de temperatura de 25 a 1200 °C ou até o relógio informar flecha de -2,00

mm para evitar que a amostra tenha contato com a parte inferior do forno. A face engobada e/ou esmaltada ficou voltada para cima. O peso do conjunto haste+relógio que o corpo-de-prova tinha que deslocar é de aproximadamente 0,30 N distribuído sobre uma placa de alumina 17 mm x 8 mm x 1 mm que era apoiada sobre a face superior da peça.

Figura 11 - Ilustração do dispositivo empregado para fleximetria térmica

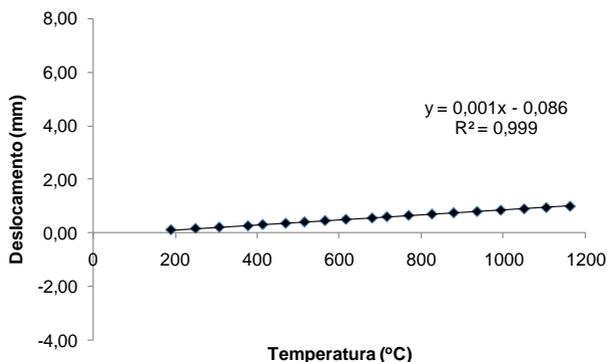


Fonte: O autor

Para eliminar os efeitos provocados pela expansão térmica do conjunto, determinou-se uma linha de base de uma peça plana de cordierita.

A Figura 12 mostra o resultado da variação dimensional medida durante o aquecimento de uma placa plana de cordierita. O material apresentou comportamento linear, conforme equação e  $R^2 = 0,999$ . Esta variação dimensional é resultado da expansão térmica do conjunto. Desta forma os resultados das medidas de variação dimensional nos ensaios de fleximetria térmica deverão ser subtraídos da dilatação natural de acordo com a linha de base.

Figura 12 - Curvatura de uma peça plana de cordierita



## 3.2 ETAPA 1

### 3.2.1 Escala Industrial

Para a realização do presente estudo selecionou-se um produto do tipo porcelanato esmaltado acetinado formato 1000 mm x 500 mm x 10 mm (comprimento x largura x espessura) que apresentava problemas de curvatura de aresta. A partir deste produto foram realizadas alterações na composição da massa do suporte e do engobe no sentido de amenizar significativamente o defeito. A composição do esmalte não foi alterada para não descaracterizar os atributos estéticos do produto. As peças foram produzidas industrialmente por rota via úmida, compactadas com pressão de 40 MPa, secas, esmaltadas e queimadas. Portanto, o estudo foi baseado em dois produtos: padrão (P1) e teste (P2), conforme Tabela 4. O teste representa o material sem o defeito. As Tabelas 5, 6 e 7 mostram as composições químicas do suporte e do engobe dos produtos P1 e P2 (FRX marca Philips modelo PW 2400), assim como o valor medido do coeficiente de expansão térmica de 25 a 325 °C das matérias-primas individualmente por meio de dilatometria de contato (NETZSCH modelo DIL 402C).

Tabela 4 - Identificação dos produtos

| <b>Componente</b> | <b>Padrão (P1)</b> | <b>Teste (P2)</b> |
|-------------------|--------------------|-------------------|
| <b>Massa</b>      | B1                 | B2                |
| <b>Engobe</b>     | E1                 | E2                |
| <b>Esmalte</b>    | G1                 | G1                |
| <b>Conjunto</b>   | B+E+G(1)           | B+E+G(2)          |

Tabela 5 - Composição das massas Padrão (B1) e Teste (B2)

| <b>Matéria-Prima</b> | <b>%</b>            |                    | <b>CET<br/>(x 10<sup>7</sup><br/>°C<sup>-1</sup>)</b> | <b>Análise Química (% em massa)</b> |                                    |                        |                                    |            |            |                       |                        |            |              |
|----------------------|---------------------|--------------------|---|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------|------------------------------------|------------|------------|-----------------------|------------------------|------------|--------------|
|                      | <b>Massa Padrão</b> | <b>Massa Teste</b> |   | <b>SiO<sub>2</sub></b>              | <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | <b>TiO<sub>2</sub></b> | <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | <b>CaO</b> | <b>MgO</b> | <b>K<sub>2</sub>O</b> | <b>Na<sub>2</sub>O</b> | <b>PF</b>  | <b>Total</b> |
| <b>Argila 1</b>      | 25                  | 25                 | 71,5  | 61,5                                | 24,9                               | 0,4                    | 1,5                                | 2,7        | 0,5        | 1,3                   | 1,2                    | 5,9        | 100,0        |
| <b>Argila 2</b>      | 50                  | 35                 | 67,8  | 72,1                                | 15,6                               | 0,6                    | 2,9                                | 0,2        | 1,0        | 2,4                   | 0,2                    | 5,0        | 100,0        |
| <b>Feldspato 1</b>   | 10                  | 10                 | 109,0   | 56,4                                | 22,7                               | 0,2                    | 2,2                                | 0,5        | 0,1        | 5,5                   | 10,5                   | 1,6        | 99,5         |
| <b>Feldspato 2</b>   | 10                  | 25                 | 69,6  | 74,4                                | 15,6                               | 0,1                    | 1,3                                | 0,1        | 0,1        | 5,1                   | 1,1                    | 2,3        | 99,9         |
| <b>Talco</b>         | 5                   | 5                  | 120,0   | 64,4                                | 7,0                                | 0,3                    | 2,9                                | 0,6        | 18,2       | 0,5                   | 0,1                    | 5,6        | 99,5         |
| <b>Massa Padrão</b>  |                     |                    | <b>74,4</b>   | <b>67,7</b>                         | <b>18,2</b>                        | <b>0,4</b>             | <b>2,3</b>                         | <b>0,9</b> | <b>1,6</b> | <b>2,6</b>            | <b>1,6</b>             | <b>4,6</b> | <b>99,9</b>  |
| <b>Massa Teste</b>   |                     |                    | <b>74,7</b>   | <b>68,1</b>                         | <b>18,2</b>                        | <b>0,4</b>             | <b>2,1</b>                         | <b>0,9</b> | <b>1,4</b> | <b>3,0</b>            | <b>1,7</b>             | <b>4,2</b> | <b>99,9</b>  |

Tabela 6 - Composição dos engobes Padrão (E1) e Teste (E2)

| Matéria-Prima        | %             |              | CET<br>(x 10 <sup>7</sup><br>°C <sup>-1</sup> ) | Análise Química (% em massa) |                                |                  |                                |            |            |                  |                   |  |            |
|----------------------|---------------|--------------|---|------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------|------------|------------------|-------------------|--|------------|
|                      | Engobe Padrão | Engobe Teste |   | SiO <sub>2</sub>             | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO        | MgO        | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | ZrO <sub>2</sub> +<br>HfO <sub>2</sub> | PF         |
| <b>Frita</b>         | 15,0          | 35,0         | 63,2  | 47,3                         | 14,5                           | 21,8             | 0,2                            | 4,5        | 2,3        | 4,0              | 5,0               | 0,0                                    | 0,4        |
| <b>Zirconita</b>     | 11,0          | 11,0         | 40,0  | 32,3                         | 0,0                            | 0,0              | 0,0                            | 0,0        | 0,0        | 0,0              | 0,0               | 67,2                                   | 0,5        |
| <b>Argila</b>        | 23,0          | 23,0         | 61,5  | 69,0                         | 20,2                           | 0,7              | 0,9                            | 0,1        | 0,2        | 0,6              | 0,0               | 0,0                                    | 8,4        |
| <b>Caulim</b>        | 9,0           | 9,0          | 40,0  | 46,8                         | 38,2                           | 0,0              | 0,5                            | 0,1        | 0,1        | 0,9              | 0,2               | 0,0                                    | 13,1       |
| <b>Quartzo</b>       | 19,0          | 19,0         | 120,0   | 99,2                         | 0,4                            | 0,0              | 0,0                            | 0,0        | 0,0        | 0,0              | 0,0               | 0,0                                    | 0,4        |
| <b>Albita</b>        | 20,0          |              | 70,0  | 74,8                         | 14,8                           | 0,0              | 0,1                            | 1,1        | 0,2        | 1,0              | 7,3               | 0,0                                    | 0,9        |
| <b>Engobe Padrão</b> |               |              | <b>67,1</b>                                     | <b>55,5</b>                  | <b>13,2</b>                    | <b>7,8</b>       | <b>0,3</b>                     | <b>1,6</b> | <b>0,9</b> | <b>1,6</b>       | <b>1,8</b>        | <b>10,9</b>                            | <b>3,4</b> |
| <b>Engobe Teste</b>  |               |              | <b>68,4</b>                                     | <b>61,0</b>                  | <b>13,3</b>                    | <b>3,4</b>       | <b>0,3</b>                     | <b>0,9</b> | <b>0,4</b> | <b>1,0</b>       | <b>2,2</b>        | <b>10,9</b>                            | <b>3,5</b> |

Tabela 7 – Composição do esmalte.

| Matéria-Prima   | %    | CET<br>(x 10 <sup>7</sup><br>°C <sup>-1</sup> ) | Análise Química (% em massa) |                                |            |            |                  |                   |                               |            |            |            |
|-----------------|------|---|------------------------------|--------------------------------|------------|------------|------------------|-------------------|-------------------------------|------------|------------|------------|
|                 |      |   | SiO <sub>2</sub>             | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO        | MgO        | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | BaO        | ZnO        | PF         |
| <b>Frita 1</b>  | 16,0 | 86,2  | 61,0                         | 4,6                            | 18,5       | 8,8        | 2,9              | 0,9               | 2,9                           | 0,1        | 0,1        | 0,4        |
| <b>Frita 2</b>  | 25,0 | 58,5  | 48,0                         | 14,7                           | 10,9       | 3,2        | 1,7              | 0,4               | 0,0                           | 11,0       | 7,1        | 0,4        |
| <b>Caulim</b>   | 10,0 | 40,0  | 46,8                         | 38,2                           | 0,1        | 0,1        | 0,9              | 0,2               | 0,0                           | 0,0        | 0,0        | 13,1       |
| <b>Quartzo</b>  | 3,0  | 120,0   | 99,2                         | 0,4                            | 0,0        | 0,0        | 0,0              | 0,0               | 0,0                           | 0,0        | 0,0        | 0,4        |
| <b>Dolomita</b> | 12,0 | 70,0  | 1,8                          | 0,0                            | 32,0       | 22,3       | 0,0              | 0,0               | 0,0                           | 0,0        | 0,0        | 43,9       |
| <b>Zinco</b>    | 1,0  | 70,0  | 0,0                          | 0,0                            | 0,0        | 0,0        | 0,0              | 0,0               | 0,0                           | 0,0        | 100,0      | 0,0        |
| <b>Albita</b>   | 23,0 | 70,0  | 74,8                         | 14,8                           | 1,1        | 0,2        | 1,0              | 7,3               | 0,0                           | 0,0        | 0,0        | 0,9        |
| <b>Alumina</b>  | 10,0 | 40,0  | 0,0                          | 99,5                           | 0,0        | 0,0        | 0,0              | 0,0               | 0,0                           | 0,0        | 0,0        | 0,5        |
| <b>Esmalte</b>  |      | <b>64,9</b>                                     | <b>46,5</b>                  | <b>21,0</b>                    | <b>9,7</b> | <b>4,9</b> | <b>1,2</b>       | <b>1,9</b>        | <b>0,5</b>                    | <b>2,8</b> | <b>3,2</b> | <b>6,9</b> |

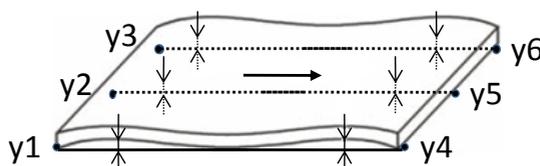
Do ponto de vista econômico, o produto teste (P2) aumentou o custo da formulação em aproximadamente 5%. Na composição do suporte, a principal modificação foi reduzir a quantidade da argila 2 de 50 para 35%; a diferença foi acrescentada ao feldspato 2. No engobe teste, a alteração foi a retirada da albita e em seu lugar foi aumentada a quantidade de frita. Nos dois casos as novas matérias-primas têm maior preço de mercado. Uma ação comum entre os fabricantes é incorporar materiais mais econômicos reduzindo custos, mas buscando manter o desempenho do produto. O problema é que muitas vezes não se faz uma avaliação muito ampla, o que acaba por aumentar gradativamente a incidência de alguns problemas de instabilidade durante o processamento, ao mesmo tempo em que se aumentam as exigências de desempenho.

A argila 2 apresenta como característica boa fundência em função da quantidade de óxido de potássio em sua composição devido à presença de Ilita. A substituição pelo feldspato 2 (predominantemente potássico) foi proposta no sentido de retardar o início da formação de fase líquida, mas mantendo o valor de absorção de água abaixo de 0,5%, sem alteração significativa na temperatura de queima. A mudança na composição do engobe, por sua vez, foi no sentido de substituir o feldspato (predominantemente sódico) por frita. Neste caso, a intenção foi reduzir a viscosidade, uma vez que o feldspato funde por volta de 1100 °C, bem acima da temperatura de transição vítrea da frita, em aproximadamente 660 °C. As demais matérias-primas presentes não foram alteradas. O talco atua como formador de ponto eutético durante a queima e de lubrificante durante a conformação. As demais argilas aportam quartzo e caulinita à composição, importantes componentes que auxiliam da estabilidade térmica durante a queima e auxiliam na plasticidade durante a conformação.

Produziram-se três diferentes tipos de peças industriais: apenas com suporte (B) com massa de 20 kg/m<sup>2</sup>; suporte+engobe (B+E) com massa de 21 kg/m<sup>2</sup>; suporte+engobe+esmalte (B+E+G) com massa de 22 kg/m<sup>2</sup>. As peças padrão (P1) e teste (P2) foram queimadas na condição habitual de 1200 °C e na condição de 950 °C em forno a rolo industrial marca SACMI de 221 m de comprimento e tempo de frio-a-frio de 55 min. O forno estava devidamente regulado ao melhor resultado de planaridade. A temperatura de 950 °C foi escolhida por ser a temperatura que o forno permanece quando o mesmo está em operação de manutenção (troca de rolos). As peças foram caracterizadas por:

absorção de água após fervura durante 2 h (NBR 13818 anexo B); densidade aparente queimado por empuxo em água; retração de queima com paquímetro. Três peças de cada condição tiveram sua planaridade avaliada visualmente e quantificada com relógio comparador digital (com precisão de 0,01 mm) marca Mitutoyo a partir da medida da flecha de curvatura em seis pontos ao longo das duas arestas transversais ao sentido de movimentação no forno, conforme ilustrado na Figura 13.

Figura 13 - Ilustração dos pontos de medida da planaridade



### 3.2.2 Escala Laboratorial

Os pós atomizados de ambos os suportes foram coletados e conformados corpos-de-prova de aproximadamente  $10 \text{ kg/m}^2$  e dimensões de  $100 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$  sob as mesmas condições de umidade (6% base seca) e pressão de compactação (40 MPa) da massa industrial. Posteriormente estas amostras foram secas em estufa a  $110 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h. As camadas de engobe e esmalte foram aplicadas industrialmente via véu campana sob condições industriais ( $1,0 \text{ kg/m}^2$  de engobe e  $1,0 \text{ kg/m}^2$  de esmalte). Posteriormente foram secas a  $110 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  e caracterizadas por meio de fleximetria térmica.

### 3.3 ETAPA 2

Duas composições de massa (M1 e M2), engobe (N1 e N2) e esmalte (S1 e S2) foram estudadas em laboratório a fim de conhecer a influência delas no desenvolvimento de curvaturas durante a queima. A combinação de tais composições gerou 12 corridas, conforme Tabela 8. As corridas de 5 a 12 correspondem a um planejamento fatorial  $2^3$ .

As misturas estudadas foram:

- i. Duas composições de massa com diferentes teores de feldspato (M1 e M2)
- ii. Duas composições de engobe com diferentes teores de frita (N1 e N2)
- iii. Duas composições de esmalte com diferentes teores de dolomita (S1 e S2)

Tabela 8 - Planejamento das misturas

| <b>Corrida</b> | <b>Suporte</b> | <b>Engobe</b> | <b>Esmalte</b> | <b>Replicação</b> |
|----------------|----------------|---------------|----------------|-------------------|
| <b>1</b>       | M1             | -             | -              | -                 |
| <b>2</b>       | M2             | -             | -              | -                 |
| <b>3</b>       | M1             | N1            | -              | -                 |
| <b>4</b>       | M2             | N1            | -              | -                 |
| <b>5</b>       | M1             | N1            | S1             | -                 |
| <b>6</b>       | M1             | N1            | S2             | 1                 |
| <b>7</b>       | M2             | N1            | S1             | -                 |
| <b>8</b>       | M2             | N1            | S2             | -                 |
| <b>9</b>       | M1             | N2            | S1             | 1                 |
| <b>10</b>      | M1             | N2            | S2             | -                 |
| <b>11</b>      | M2             | N2            | S1             | 1                 |
| <b>12</b>      | M2             | N2            | S2             | -                 |

As matérias-primas a serem estudadas são as mesmas usadas pela empresa na produção da massa, do engobe e do esmalte. A Tabela 9 apresenta as composições químicas e coeficientes de expansão térmica das matérias-primas e das massas. Pode-se observar que mesmo a massa M2 contendo mais feldspato que a massa M1, apresentaram praticamente o mesmo valor de coeficiente de expansão térmica. As maiores diferenças estão na quantidade de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e perda ao fogo que a massa M1 apresenta, decorrente da grande participação argilosa. A massa M1 é composta com menor teor de feldspato sendo substituído por argila fundente do tipo ilítica.

Tabela 9 - Caracterização das matérias-primas e das composições das massas M1 e M2

| Matéria-Prima      | %    |      | CET<br>( $\times 10^7$<br>$^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) | Análise Química (% em massa) |                         |                |                         |            |            |                      |                       |            |             |
|--------------------|------|------|---|------------------------------|-------------------------|----------------|-------------------------|------------|------------|----------------------|-----------------------|------------|-------------|
|                    | M1   | M2   |   | $\text{SiO}_2$               | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | CaO        | MgO        | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | PF         | Total       |
| <b>Argila 1</b>    | 25,0 | 25,0 | 71,5  | 61,5                         | 24,9                    | 0,4            | 1,5                     | 2,7        | 0,5        | 1,3                  | 1,2                   | 5,9        | 100,0       |
| <b>Argila 2</b>    | 60,0 | 20,0 | 67,8  | 72,1                         | 15,6                    | 0,6            | 2,9                     | 0,2        | 1,0        | 2,4                  | 0,2                   | 5,0        | 100,0       |
| <b>Feldspato 1</b> | 10,0 | 10,0 | 109,0   | 56,4                         | 22,7                    | 0,2            | 2,2                     | 0,5        | 0,1        | 5,5                  | 10,5                  | 1,6        | 99,5        |
| <b>Feldspato 2</b> | 0,0  | 40,0 | 69,6  | 74,4                         | 15,6                    | 0,1            | 1,3                     | 0,1        | 0,1        | 5,1                  | 1,1                   | 2,3        | 99,9        |
| <b>Talco</b>       | 5,0  | 5,0  | 120,0   | 64,4                         | 7,0                     | 0,3            | 2,9                     | 0,6        | 18,2       | 0,5                  | 0,1                   | 5,6        | 99,5        |
| <b>M1</b>          |      |      | <b>75,4</b>   | <b>67,5</b>                  | <b>18,2</b>             | <b>0,5</b>     | <b>2,5</b>              | <b>0,9</b> | <b>1,6</b> | <b>2,3</b>           | <b>1,5</b>            | <b>4,9</b> | <b>99,9</b> |
| <b>M2</b>          |      |      | <b>76,2</b>   | <b>68,4</b>                  | <b>18,2</b>             | <b>0,3</b>     | <b>1,8</b>              | <b>0,9</b> | <b>1,3</b> | <b>3,4</b>           | <b>1,8</b>            | <b>3,8</b> | <b>99,9</b> |

A Tabela 10 apresenta as características das matérias-primas e das composições dos engobes. O engobe N1 apresenta como fundente frita e albita. A fim de avaliar a influência da fusibilidade, o engobe N2 foi formulado somente com frita.

Tabela 10 - Caracterização das matérias-primas e das composições dos engobes N1 e N2

| Matéria-Prima    | %    |      | CET<br>(x 10 <sup>7</sup><br>°C <sup>-1</sup> ) | Análise Química (% em massa) |                                |                  |                                |            |            |                  |                   |                                     |            |
|------------------|------|------|---|------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------|------------|------------------|-------------------|-------------------------------------|------------|
|                  | N1   | N2   |   | SiO <sub>2</sub>             | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO        | MgO        | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub> | PF         |
| <b>Frita</b>     | 15,0 | 35,0 | 73,0  | 47,3                         | 14,5                           | 21,8             | 0,2                            | 4,5        | 2,3        | 4,0              | 5,0               | 0,0                                 | 0,4        |
| <b>Zirconita</b> | 11,0 | 11,0 | 40,0  | 32,3                         | 0,0                            | 0,0              | 0,0                            | 0,0        | 0,0        | 0,0              | 0,0               | 67,2                                | 0,5        |
| <b>Argila</b>    | 23,0 | 23,0 | 61,5  | 69,0                         | 20,2                           | 0,7              | 0,9                            | 0,1        | 0,2        | 0,6              | 0,0               | 0,0                                 | 8,4        |
| <b>Caulim</b>    | 9,0  | 9,0  | 40,0  | 46,8                         | 38,2                           | 0,0              | 0,5                            | 0,1        | 0,1        | 0,9              | 0,2               | 0,0                                 | 13,1       |
| <b>Quartzo</b>   | 19,0 | 19,0 | 120,0   | 99,2                         | 0,4                            | 0,0              | 0,0                            | 0,0        | 0,0        | 0,0              | 0,0               | 0,0                                 | 0,4        |
| <b>Albita</b>    | 20,0 | 0,0  | 70,0  | 74,8                         | 14,8                           | 0,0              | 0,1                            | 1,1        | 0,2        | 1,0              | 7,3               | 0,0                                 | 0,9        |
| <b>N1</b>        |      |      | <b>69,9</b>                                     | <b>61,0</b>                  | <b>13,3</b>                    | <b>3,4</b>       | <b>0,3</b>                     | <b>0,9</b> | <b>0,4</b> | <b>1,0</b>       | <b>2,2</b>        | <b>10,9</b>                         | <b>3,5</b> |
| <b>N2</b>        |      |      | <b>70,5</b>                                     | <b>55,5</b>                  | <b>13,2</b>                    | <b>7,8</b>       | <b>0,3</b>                     | <b>1,6</b> | <b>0,9</b> | <b>1,6</b>       | <b>1,8</b>        | <b>10,9</b>                         | <b>3,4</b> |

As características das matérias-primas e das composições dos esmaltes S1 e S2 podem ser observadas na Tabela 11, onde o foco do estudo foi avaliar a influência da dolomita sobre o surgimento das curvaturas de aquecimento. Esta matéria-prima foi selecionada para o estudo em virtude de ser a que sofre a maior transformação comparada com as demais. Além disso, testes industriais preliminares foram realizados com esmaltes isentos de matérias-primas não fritadas e que permitiram obter peças sem problemas de planaridade. O uso de matérias-primas não fritadas em excesso contribui para a instabilidade das propriedades técnicas do esmalte, uma vez que o beneficiamento se resume em secagem, micronização e desferrização. A fritagem de matérias-primas permite obter um produto controlado fazendo com que os esmaltes com maior quantidade de frita apresentem maior estabilidade técnica. No esmalte S2 a participação da dolomita foi diluída basicamente entre fritas e albita. Quimicamente as duas composições apresentam grandes diferenças, principalmente na relação sílica/alumina e nos óxidos de cálcio e magnésio, mas o coeficiente de expansão térmica é praticamente o mesmo.

Tabela 11 - Caracterização das matérias-primas e das composições dos esmaltes S1 e S2

| Matéria-Prima   | %    |      | CET<br>(x 10 <sup>7</sup><br>°C <sup>-1</sup> ) | Análise Química (% em massa) |                                |            |            |                  |                   |                               |            |            |            |
|-----------------|------|------|---|------------------------------|--------------------------------|------------|------------|------------------|-------------------|-------------------------------|------------|------------|------------|
|                 | S1   | S2   |   | SiO <sub>2</sub>             | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO        | MgO        | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | BaO        | ZnO        | PF         |
| <b>Frita 1</b>  | 16,0 | 18,0 | 86,2  | 61,0                         | 4,6                            | 18,5       | 8,8        | 2,9              | 0,9               | 2,9                           | 0,1        | 0,1        | 0,4        |
| <b>Frita 2</b>  | 25,0 | 29,0 | 58,5  | 48,0                         | 14,7                           | 10,9       | 3,2        | 1,7              | 0,4               | 0,0                           | 11,0       | 7,1        | 0,4        |
| <b>Caulim</b>   | 10,0 | 11,0 | 40,0  | 46,8                         | 38,2                           | 0,1        | 0,1        | 0,9              | 0,2               | 0,0                           | 0,0        | 0,0        | 13,1       |
| <b>Quartzo</b>  | 3,0  | 3,0  | 120,0   | 99,2                         | 0,4                            | 0,0        | 0,0        | 0,0              | 0,0               | 0,0                           | 0,0        | 0,0        | 0,4        |
| <b>Dolomita</b> | 12,0 | 0,0  | 70,0  | 1,8                          | 0,0                            | 32,0       | 22,3       | 0,0              | 0,0               | 0,0                           | 0,0        | 0,0        | 43,9       |
| <b>Zinco</b>    | 1,0  | 2,0  | 70,0  | 0,0                          | 0,0                            | 0,0        | 0,0        | 0,0              | 0,0               | 0,0                           | 0,0        | 100,0      | 0,0        |
| <b>Albita</b>   | 23,0 | 26,0 | 70,0  | 74,8                         | 14,8                           | 1,1        | 0,2        | 1,0              | 7,3               | 0,0                           | 0,0        | 0,0        | 0,9        |
| <b>Alumina</b>  | 10,0 | 11,0 | 40,0  | 0,0                          | 99,5                           | 0,0        | 0,0        | 0,0              | 0,0               | 0,0                           | 0,0        | 0,0        | 0,5        |
| <b>S1</b>       |      |      | <b>64,9</b>                                     | <b>46,5</b>                  | <b>21,0</b>                    | <b>9,7</b> | <b>4,9</b> | <b>1,2</b>       | <b>1,9</b>        | <b>0,5</b>                    | <b>2,8</b> | <b>3,2</b> | <b>6,9</b> |
| <b>S2</b>       |      |      | <b>64,7</b>                                     | <b>52,9</b>                  | <b>24,0</b>                    | <b>6,8</b> | <b>2,6</b> | <b>1,4</b>       | <b>2,2</b>        | <b>0,5</b>                    | <b>3,2</b> | <b>3,7</b> | <b>2,0</b> |

As seis composições foram processadas industrialmente justamente para manter as propriedades obtidas com os equipamentos de produção.

As duas composições de massa foram pesadas em balança industrial com capacidade para 30.000±1 kg marca Metler e moídas no mesmo moinho de bolas de volume interno de 32.000 L com rotação constante de 12 rpm até atingir os parâmetros padrão de produção conforme Tabela 12. As barbotinas foram secas no mesmo *spray-drier* modelo SACMI com capacidade para produzir 18 t/h de massa seca com sistema de bicos pulverizadores acoplados em lanças e injeção de ar quente em contra corrente. As características dos pós atomizados estão apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetros de moagem e atomização utilizados no processamento das massas M1 e M2

| Parâmetro  |                                 | Unidade           | M1        | M2        |
|------------|---------------------------------|-------------------|-----------|-----------|
| Moagem     | Resíduo #200 mesh               | %                 | 2,5±0,1   | 2,6±0,1   |
|            | Densidade                       | g/cm <sup>3</sup> | 1,65±0,10 | 1,65±0,10 |
|            | Tempo de Escoamento Copo Ford 4 | s                 | 35±2      | 23±1      |
| Atomização | Umidade do pó                   | %                 | 6,6±0,1   | 6,4±0,1   |
|            | Retido #32 mesh                 | %                 | 15,2±1,0  | 16,1±1,0  |
|            | Retido #200+fundo               | %                 | 3,5±0,3   | 4,0±0,2   |

As composições de engobe e esmalte foram pesadas em balança digital com capacidade para 5.000,0±0,1 kg marca Marte e moídas no mesmo moinho de bolas com revestimento e agentes moedores de alta alumina. Os parâmetros de moagem estão na Tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros de moagem das composições de engobe e esmalte

| Parâmetro                           | N1        | N2        | S1        | S2        |
|-------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Resíduo #325 mesh (%)               | 1,2±0,2   | 1,1±0,2   | 1,0±0,1   | 1,0±0,1   |
| Densidade (g/cm <sup>3</sup> )      | 1,86±0,10 | 1,86±0,10 | 1,89±0,10 | 1,90±0,10 |
| Tempo de Escoamento Copo Ford 4 (s) | 55±5      | 55±5      | 55±5      | 55±5      |

Os pós atomizados foram coletados e usados para conformar corpos-de-prova de aproximadamente  $10 \text{ kg/m}^2$  e dimensões de  $100 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$  sob as mesmas condições de umidade (6% base seca) e pressão de compactação (40 MPa) da massa industrial. Posteriormente, estas amostras foram secas em estufa a  $110 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h.

As camadas de engobe e esmalte foram aplicadas industrialmente via véu campana sob condições industriais ( $1,0 \text{ kg/m}^2$  de engobe e  $1,0 \text{ kg/m}^2$  de esmalte). Posteriormente foram secas a  $110 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Os corpos-de-prova sem aplicação de engobe e esmalte foram submetidos aos ensaios de curva de retração de queima em forno de laboratório marca Fortelab, sob as seguintes condições: taxa de aquecimento  $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$ , temperatura máxima variando entre  $1120$  e  $1220 \text{ }^\circ\text{C}$  e 6 min de tempo de residência na temperatura máxima, resfriamento natural. Cada formulação de massa, engobe e esmalte foram ensaiadas por dilatometria óptica (marca Misura modelo HSM ODHT 1400) com taxa de aquecimento de  $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$ . Os corpos-de-prova das corridas experimentais descritas na Tabela 8 foram submetidos a ensaio de Fleximetria Térmica seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ETAPA 1

#### 4.1.1 Escala Industrial

A Tabela 14 apresenta os resultados da caracterização tecnológica realizada sobre as peças industriais para os dois tipos de produto e nas duas temperaturas de queima. Pode-se observar que para queima a 1200 °C, ambos os produtos desenvolveram propriedades semelhantes e típicas de porcelanato esmaltado, em especial a absorção de água inferior a 0,5% (de acordo com NBR 13818 Anexo B). Nesta condição, o produto desenvolve grande quantidade de fase vítrea, entre 50 e 70% (DONDI et al., 2004; DE NONI JR., 2007) responsável pelo elevado índice de sinterização. Dessa forma o material está sujeito a efeito de deformações viscosas, devido a ação gravitacional que pode ter caráter permanente. As medidas experimentais de planaridade do produto não foram capazes de identificar problemas significativos de empeno nas arestas, principalmente para aquelas peças queimadas sem as camadas de engobe e esmalte conforme Figura 15.

Os resultados para a queima a 950 °C demonstram que nesta faixa de temperatura não ocorre intensa sinterização (absorção de água >15%) e, portanto, baixa formação de fase líquida (DONDI et al., 2004). As peças estariam menos suscetíveis a problemas de deformação pirolástica. Este resultado é semelhante para ambos os produtos, podendo também ser observado pelos valores de densidade e retração linear de queima. Apesar disso, as peças que levaram acabamento com engobe e esmalte apresentaram maior defeito de falta de planaridade em comparação com a queima a 1200 °C. Tais resultados sugerem que não se trata apenas de problemas associados à deformação pirolástica do suporte. Existe um forte efeito sobre o acoplamento dos três componentes do revestimento cerâmico. Além disso, ao curvar-se, a peça pode atingir os rolos com ângulo capaz de transferir energia de deformação mecânica ao invés de apenas apoiar e movimentar o material, favorecendo a formação do defeito.

Tabela 14 - Resultados industriais da condição Padrão (P1) versus Teste (P2)

| Propriedade                             | P1        |            | P2        |            |
|---|-----------|------------|-----------|------------|
|   | 950       | 1200       | 950       | 1200       |
| Temperatura de queima (°C)              | 950       | 1200       | 950       | 1200       |
| Retração Linear (%)                     | 1,8±0,1   | 6,2±0,1    | 1,5±0,1   | 6,2±0,1    |
| Densidade aparente (kg/m <sup>3</sup> ) | 2040±10   | 2320±12    | 2000±11   | 2340±10    |
| Absorção de água (%)                    | 15,2±0,1  | 0,3±0,1    | 15,7±0,1  | 0,3±0,1    |
| Planaridade B (mm)                      | 0,05±0,02 | 0,06±0,02  | 0,05±0,02 | 0,05±0,02  |
| Planaridade B+E (mm)                    | 0,05±0,02 | -0,40±0,02 | 0,05±0,02 | -0,30±0,02 |
| Planaridade B+E+G (mm)                  | 1,50±0,02 | 0,80±0,02  | 0,50±0,02 | 0,10±0,02  |

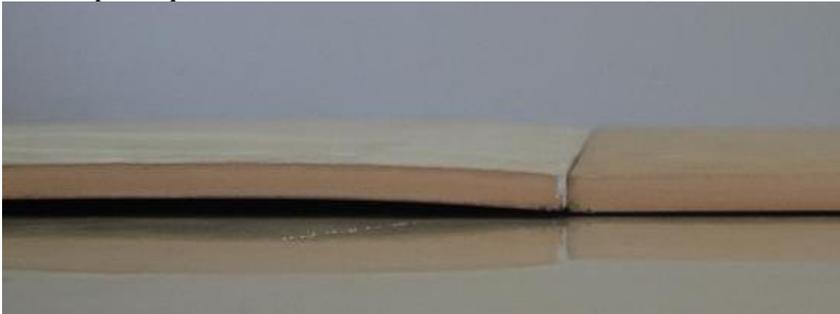
A primeira fotografia da Figura 14 apresenta o suporte B1 queimado a 950 °C isento de curvatura. A foto seguinte permite comparar este suporte com o B+E+G(1) (suporte engobado e esmaltado), ambos submetidos à mesma temperatura de queima. Nitidamente observa-se o defeito “curvatura de aresta” na peça constituída pelos 3 componentes. Essa curvatura pode ser melhor visualizada na terceira fotografia.

Na última fotografia pode-se observar que tanto o suporte B1 queimado a 950 °C (a) quanto a 1200 °C (b), não aparece o defeito da curvatura de aresta. Nesta mesma foto, pode-se ver que a peça B+E+G(1) (c) apresenta tal defeito.

Figura 14 - Fotografia do produto submetido a queima industrial



B1 = Suporte queimado a 950 °C

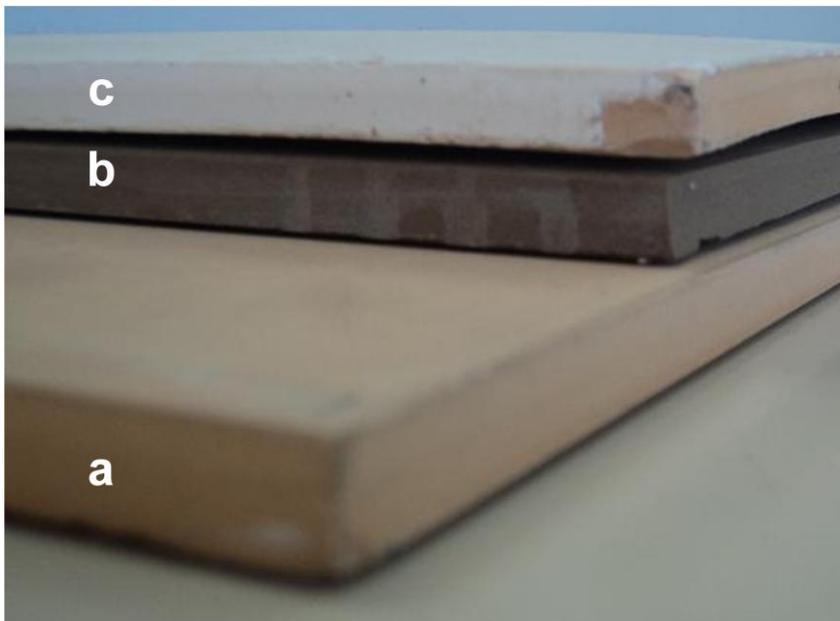


B+E+G(1) = Suporte engobado e esmaltado (950 °C)

B1 = Suporte (950 °C)



B+E+G(1) = Suporte engobado e esmaltado queimado a 950 °C

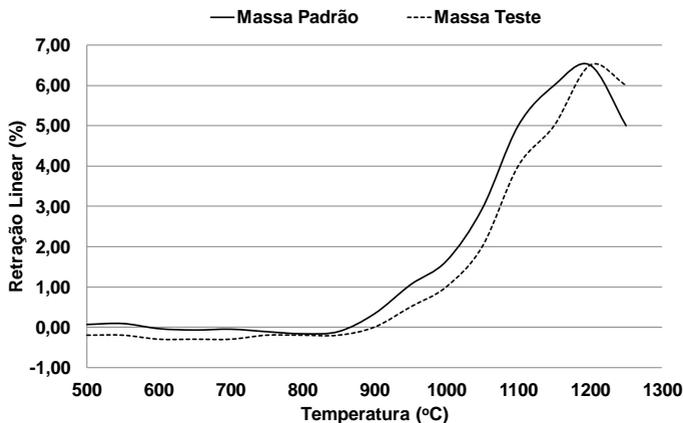


- a) B1 = Suporte queimado a 950 °C
- b) B1 = Suporte queimado a 1200 °C
- c) B+E+G(1) = Suporte engobado e esmaltado queimado a 950 °C

#### 4.1.2 Escala Laboratorial

##### a) Curva de retração de queima

A Figura 15 apresenta a curva de retração de queima das massas padrão e teste. Observa-se que em ambas as massas, a partir de 800 °C a retração aumenta com a temperatura até 1200 °C quando passa diminuir. A massa Padrão apresenta valor de retração maior que a massa Teste. Esta diferença se mantém até 1150 °C quando se igualam até o início da expansão (acima de 1200 °C). A massa Padrão apresenta intervalo de queima menor que a massa Teste.

Figura 15 - Curva de retração de queima massa Padrão *versus* massa Teste

### b) Fleximetria térmica

A figura 16 mostra o resultado da evolução da curvatura em função da temperatura de queima para os corpos-de-prova B1 e B2 sem aplicação de engobe e esmalte. A partir de 900 °C observa-se aumento na curvatura no sentido negativo devido a formação de fase líquida em conjunto com ação da força da gravidade. Este é um resultado comparável a ensaios estáticos de medida do índice de deformação piropoplástica (RESTREPO et al., 2003; DONDI et al., 2004). Pode-se confirmar que a partir desta temperatura os suportes encontram-se em regime plástico-viscoso. As duas massas apresentaram comportamento muito semelhante, sendo B2 ligeiramente mais deformável.

A Figura 17 mostra a evolução da curvatura para os corpos-de-prova engobados B+E(1) e B+E(2). Observa-se que o conjunto B+E(2) apresentou praticamente o mesmo comportamento do corpo-de-prova sem engobe B2 (Figura 16). Por outro lado, o conjunto S+E(1) foi fortemente influenciado pela presença da camada de engobe. A diferença fundamental entre ambos os engobes está relacionada com a presença de feldspatos no E1 ao passo que E2 contém apenas frita como provedor de fase líquida. A inversão da tendência de evolução da curvatura para B+E(2) pode estar diretamente relacionada com o início da fusão das partículas de feldspato. A fusão do feldspato gera expansão

volumétrica, que justificaria o aumento da curvatura proporcionado por forças viscosas.

Figura 16 - Fleximetria térmica das amostras B1 e B2

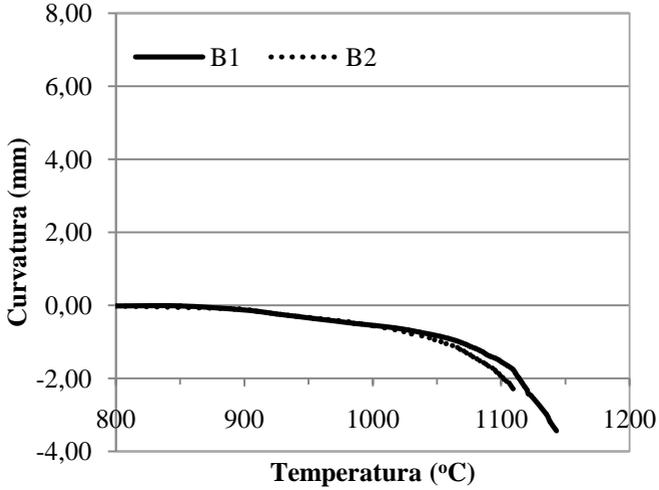
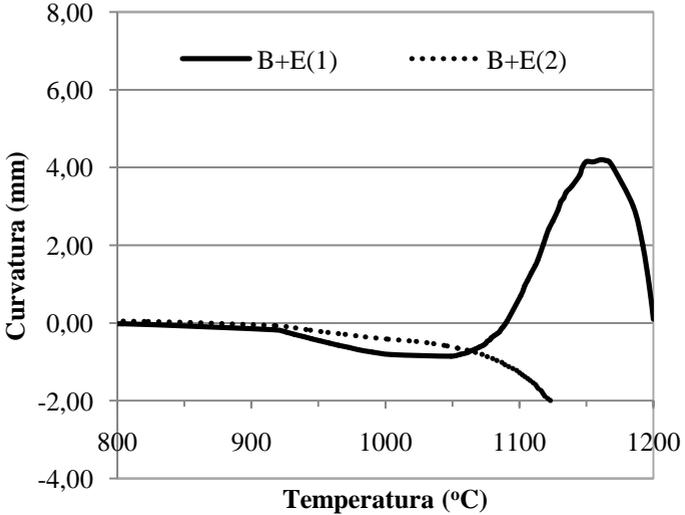
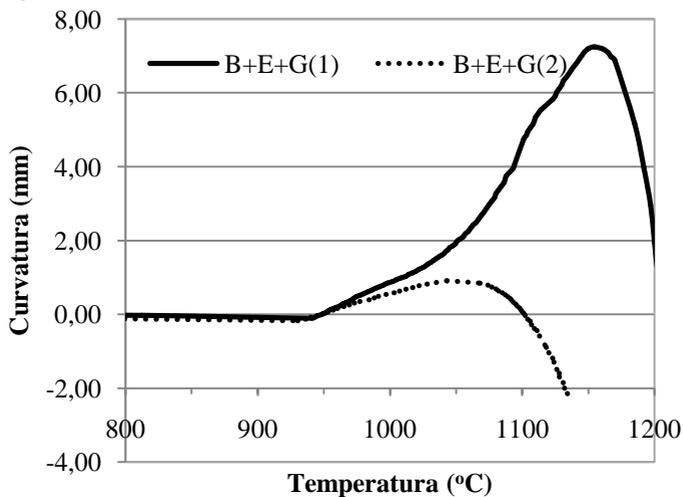


Figura 17 - Fleximetria térmica das amostras B+E(1) e B+E(2)



A Figura 18 apresenta a evolução da curvatura para os corpos-de-prova constituídos pelos três componentes (B+E+G(1) e B+E+G(2)). Observa-se que a evolução da curvatura sofreu alteração devido a presença da camada de esmalte. Para o conjunto B+E+G(2). O corpo-de-prova passou a apresentar curvatura positiva, superando a ação da gravidade entre 950 °C e 1050 °C. Para o conjunto B+E+G(1), observa-se que a presença de esmalte atuou de modo semelhante ao caso anterior. Por outro lado, na faixa de temperatura entre 950 °C e 1050 °C e sem a presença do esmalte, o conjunto B+E(1) havia apresentado curvatura negativa. Outro resultado importante está relacionado com a intensidade máxima da curvatura. O conjunto B+E+G(1) apresenta curvatura máxima de aproximadamente 7,3 mm, muito superior aos 0,9 mm do conjunto B+E+G(2). Este resultado indica maior suscetibilidade do conjunto B+E+G(1) a problemas de planaridade, o que ficou comprovado através dos experimentos realizados em escala industrial.

Figura 18 - Fleximetria térmica das amostras B+E+G(1) e B+E+G(2)



Pode-se observar que a principal causa do defeito são as curvaturas positivas e não as curvaturas negativas. As primeiras são provocadas pela falta de acordo entre as propriedades físicas dos componentes do revestimento cerâmico no estado plástico-viscoso. A segunda é causada por problema de baixa viscosidade suporte e ação da gravidade.

### c) Interpretação Qualitativa do Modelo Matemático

O modelo de Timonshenko é o mais simples que descreve a curvatura de um corpo-de-prova composto por camadas assimétricas de materiais com propriedades mecânicas diferentes, equação 1.

Esse modelo serve para materiais que apresentam comportamento elástico-rígido. As deformações observadas experimentalmente ocorrem no regime plástico viscoso. Dessa forma, os materiais não apresentam módulo de elasticidade, mas sim viscosidade. Uma das possibilidades é substituir a lei de Hooke pela lei de comportamento viscoso, equação 3. Dessa forma o parâmetro “m” assumiria a forma apresentada na equação 4.

$$\varepsilon = \frac{t}{\eta} \sigma \quad (3)$$

$$m = \frac{\eta_v}{\eta_s} \quad (4)$$

$\varepsilon$  = deformação,  $t$  = tempo,  $\sigma$  = tensão,  $\eta_v$  = viscosidade do vidro;  $\eta_s$  = viscosidade do suporte.

De acordo com esse modelo, as curvaturas podem ocorrer se houver variação dimensional entre as duas camadas de material, seja por expansão térmica, por mudança de fase, ou por sinterização. Quanto maior a variação, maior a possibilidade de curvatura. A constante  $K_R$  interfere diretamente na intensidade da curvatura, podendo atenuar ou intensificar os efeitos. Um corpo formado por duas partes com mesma espessura e mesma viscosidade tende a amplificar os efeitos de curvatura. A medida que a espessura da camada de engobe/esmalte diminui e este se torna menos viscoso em relação ao suporte, a intensidade da curvatura diminui.

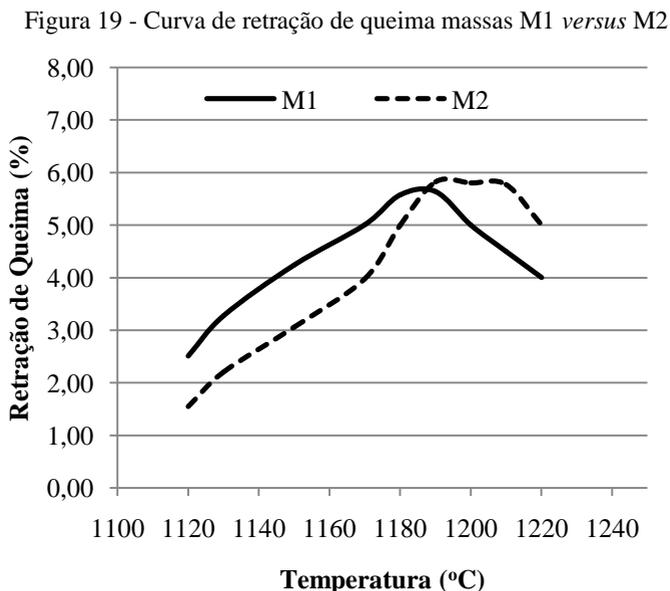
Nesse trabalho os corpos-de-prova de laboratório, em relação as peças industriais, tinham a espessura de suporte menor para uma mesma espessura das camadas de engobe e esmalte. Dessa forma as deformações medidas tiveram seus efeitos intensificados. As curvaturas positivas indicam que o suporte retrai mais rapidamente que as camadas de vidro por efeito da sinterização ou que a camada de vidro expandem mais do que o suporte por dilatação térmica ou por fusão.

As mudanças realizadas na massa alteraram tanto a diferença entre retração como a relação entre viscosidades, não tendo sido possível distinguir qual o efeito foi mais significativo. Por um lado, o suporte com maior quantidade de feldspato retarda a retração, por outro lado, o engobe ficou menos viscoso e ainda sem ocorrência de fusão do feldspato. O esmalte empregado provavelmente esteja sujeito a um fenômeno de fusão ou tenha maior viscosidade, uma vez que intensificou a flecha da curvatura.

## 4.2 ETAPA 2

### 4.2.1 Curva de retração de queima

Na Figura 19 pode-se observar que a massa M1 é mais fundente e apresenta menor intervalo de queima que a massa M2. Apesar de quimicamente serem muito parecidas, termicamente apresentaram comportamento bastante distinto. A grande quantidade de argilomineral presente na massa M1 antecipa a formação de fase líquida fazendo com que apresente maior retração para uma mesma temperatura de queima que a massa M2.



### 4.2.2 Fleximetria Térmica

A Tabela 15 mostra os valores de máxima curvatura medida para cada corrida efetuada. Os valores variaram desde 0,08 mm até 7,25 mm.

Tabela 15 - Valor máximo de curvatura para cada corrida testada

| Corrida | Suporte | Engobe | Esmalte | Replicação | Curvatura Máxima (mm) |
|---------|---------|--------|---------|------------|-----------------------|
| 1       | M1      | -      | -       | -          | 0,00                  |
| 2       | M2      | -      | -       | -          | 0,00                  |
| 3       | M1      | N1     | -       | -          | 4,15                  |
| 4       | M2      | N1     | -       | -          | 2,20                  |
| 5       | M1      | N1     | S1      | -          | 7,25                  |
| 6       | M1      | N1     | S2      | 1          | 5,05; 5,20            |
| 7       | M2      | N1     | S1      | -          | 2,59                  |
| 8       | M2      | N1     | S2      | -          | 2,69                  |
| 9       | M1      | N2     | S1      | 1          | 4,23; 4,73            |
| 10      | M1      | N2     | S2      | -          | 2,63                  |
| 11      | M2      | N2     | S1      | 1          | 1,55; 1,82            |
| 12      | M2      | N2     | S2      | -          | 0,08                  |

Conforme esperado, os suportes sem aplicação de engobe e/ou esmalte não apresentaram o desenvolvimento de curvaturas positivas ao longo do gradiente térmico (Figura 20). Por outro lado, observa-se que a partir de 900 °C ocorre aumento na curvatura no sentido negativo devido à formação de fase líquida em conjunto com ação da força da gravidade. Este é um resultado comparável a ensaios estáticos de medida do índice de deformação pirolástica (DINGER et al., 2003; DONDI et al., 2004).

Pode-se confirmar que a partir desta temperatura os suportes encontram-se em regime plástico-viscoso. As duas massas apresentaram comportamento muito semelhante.

Observa-se que o conjunto M1N1 e M2N1 apresentou praticamente o mesmo comportamento (Figura 21). Ambos foram fortemente influenciados pela presença da camada de engobe.

Assim como as curvas da Figura 21, aproximadamente a 900 °C devido ao início da formação de fase líquida, os corpos de prova apresentam curvaturas negativas (côncavas). Em torno de 1050 °C as duas curvas apresentam uma inversão e a partir de 1100 °C os corpos-de-prova começam a apresentar convexidade. Esta convexidade possivelmente está associada a diferenças de retração entre o suporte e o engobe, mais evidenciado em M1 que apresenta maior retração de queima que M2, observada na curva de retração de queima da Figura 19. A presença do engobe promoveu curvaturas máximas em torno de 4,15 mm, muito acima dos valores obtidos somente com os suportes.

Figura 20 – Fleximetria térmica das corridas 1 e 2

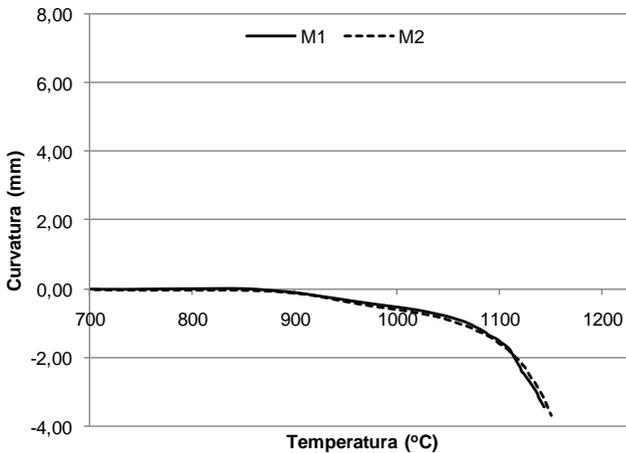
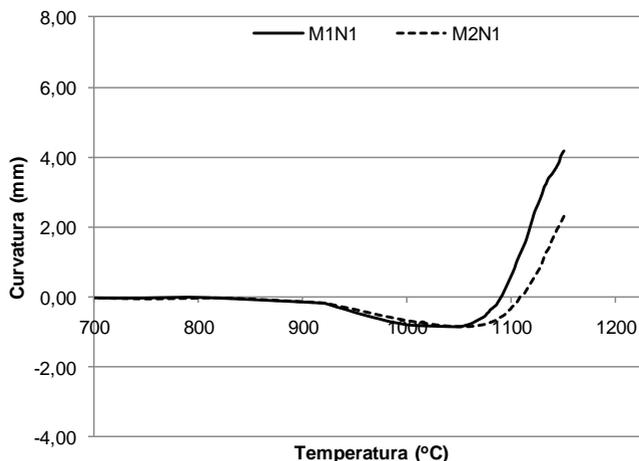


Figura 21 – Fleximetria térmica das corridas 3 e 4



A Figura 22 apresenta a evolução da curvatura para os corpos-de-prova constituídos pelos três componentes (M1N1S1 versus M1N1S2). Observa-se que a evolução da curvatura sofreu alteração devido a presença da camada de esmalte. Em ambos conjuntos, o corpo-de-prova passou a apresentar curvatura positiva, superando a ação da gravidade entre 950 °C e 1050 °C. Sem a presença do engobe, nesta mesma faixa de temperatura, os conjuntos M1N1 e M2N1 haviam apresentado curvaturas negativas. No caso do esmalte, a decomposição da dolomita e sua posterior solubilização na matriz é a transformação química mais significativa que ocorreu nesta faixa de temperatura, podendo ter gerado um aumento no coeficiente de expansão térmica.

Outro resultado importante está relacionado com a intensidade máxima da curvatura. O conjunto M1N1S1 apresenta curvatura máxima de aproximadamente 7,25 mm, superior aos 4,15 mm do conjunto suporte+engobe (M1N1). Por outro lado, o conjunto M1N1S2 apresentou curvatura máxima de 5,05 mm. Este resultado indica que a camada de esmalte interfere na evolução das curvaturas e que a presença da dolomita altera o efeito do esmalte.

Ao se comparar os gráficos das Figuras 22 e 23, observa-se claramente a influência da composição da massa no desenvolvimento de curvaturas de aquecimento. As curvaturas máximas dos conjuntos M2N1S1 e M2N1S2 foram de 2,59 mm e 2,69 mm, respectivamente, sendo menores do que as obtidas com a massa M1 (Figura 22). Esta

afirmação também pode ser confirmada ao se comparar os gráficos das Figuras 24 e 25.

Figura 22 – Fleximetria térmica das corridas 5 e 6

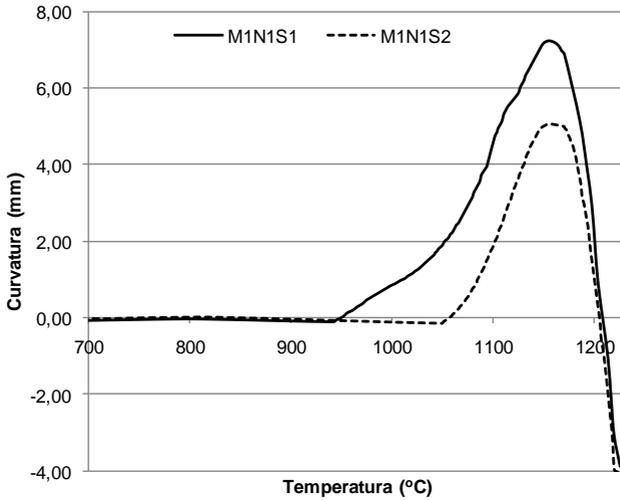
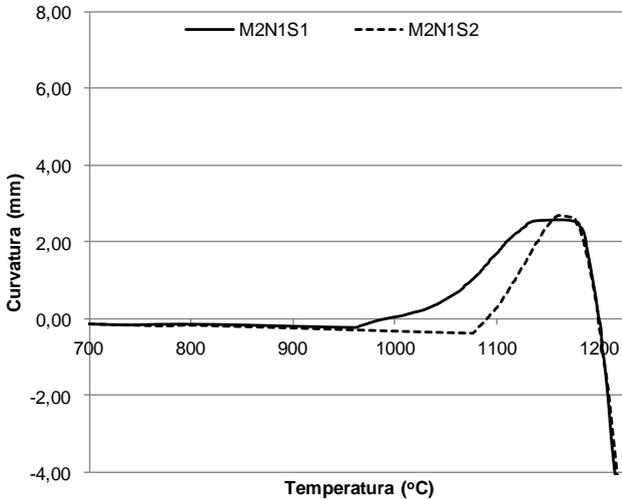


Figura 23 – Fleximetria térmica das corridas 7 e 8



O engobe N2 influencia menos que o N1 no desenvolvimento das curvaturas. Essa conclusão pode ser feita mediante a comparação dos gráficos da Figura 22 versus 24 e Figura 23 versus 25. Os valores máximos de curvaturas com o engobe N1 são praticamente o dobro do N2.

O menor valor de curvatura encontrado foi o conjunto M2N2S2. Com 0,08 mm, praticamente não houve curvaturas côncavas e nem convexas até a temperatura de aproximadamente 1140 °C. Esse resultado é melhor que o obtido com o suporte sozinho, uma vez que este último sofre efeito das deformações piropiásticas a partir de aproximadamente 900 °C.

Figura 24 – Fleximetria térmica das corridas 9 e 10

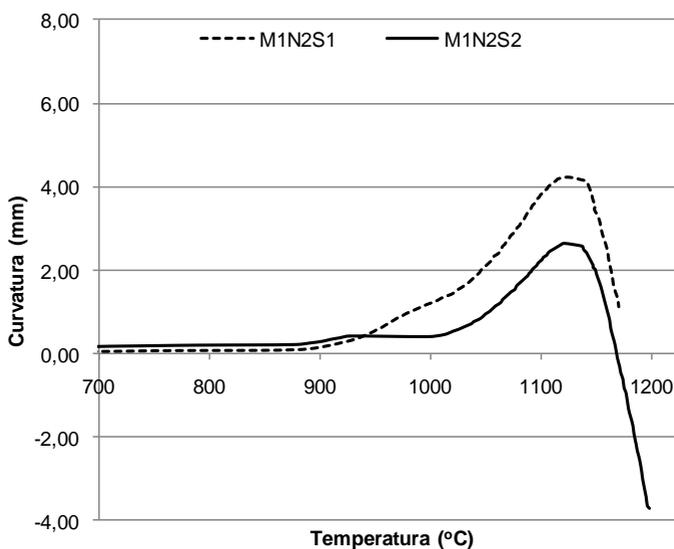
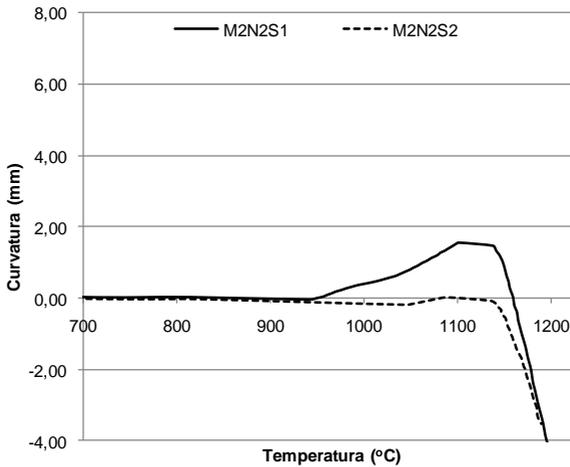
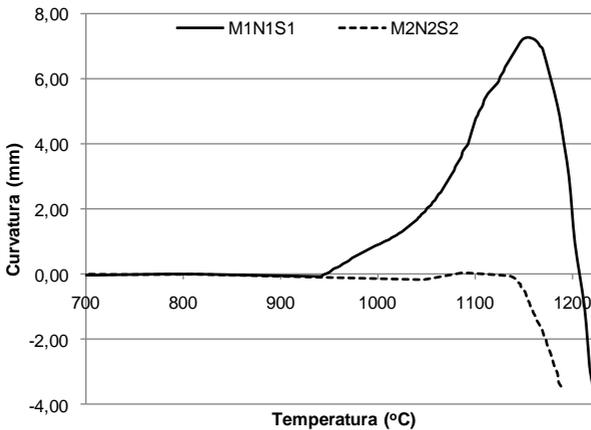


Figura 25 – Fleximetria térmica das corridas 11 e 12



A Figura 26 permite fazer um comparativo entre o conjunto com o maior valor de curvatura versus o de menor convexidade. A diferença é considerável. Enquanto o conjunto M1N1S1 curvou até 7,25 mm, o conjunto M2N2S2 apresentou somente 0,08 mm de convexidade, algo desprezível, principalmente quando se visualiza graficamente.

Figura 26 - Comparativo da maior *versus* menor curvatura encontrada dentre as 12 corridas

### 4.2.3 Análise de variância

Com base nos resultados de curvatura máxima da Tabela 15, realizou-se análise de variância (ANOVA) considerando o modelo linear e com interação de terceira ordem. Os resultados estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Resultados da ANOVA para o efeito do suporte, engobe e esmalte

|                       | <b>Interação</b> | <b>Valor do Coeficiente</b> | <b>Graus de Liberdade</b> | <b>F</b> | <b>P</b> |
|-----------------------|------------------|-----------------------------|---------------------------|----------|----------|
| <b>Primeira Ordem</b> | M                | 24,7                        | 1                         | 80,5     | 0,000044 |
|                       | N                | 11,4                        | 1                         | 37,2     | 0,00049  |
|                       | S                | 5,2                         | 1                         | 16,9     | 0,0045   |
|                       | Erro             | 2,1                         | 7                         |          |          |
|                       | Total SS         | 41,9                        | 10                        |          |          |
| <b>Terceira Ordem</b> | M                | 23,8                        | 1                         | 413      | 0,00026  |
|                       | N                | 11,9                        | 1                         | 206      | 0,00073  |
|                       | S                | 4,6                         | 1                         | 80,3     | 0,0029   |
|                       | M S              | 0,47                        | 1                         | 8,2      | 0,065    |
|                       | M N              | 0,31                        | 1                         | 5,5      | 0,10     |
|                       | N S              | 0,60                        | 1                         | 10,5     | 0,048    |
|                       | M N S            | 0,94                        | 1                         | 16,3     | 0,027    |
|                       | Erro             | 0,17                        | 3                         |          |          |
|                       | Total SS         | 41,9                        | 10                        |          |          |

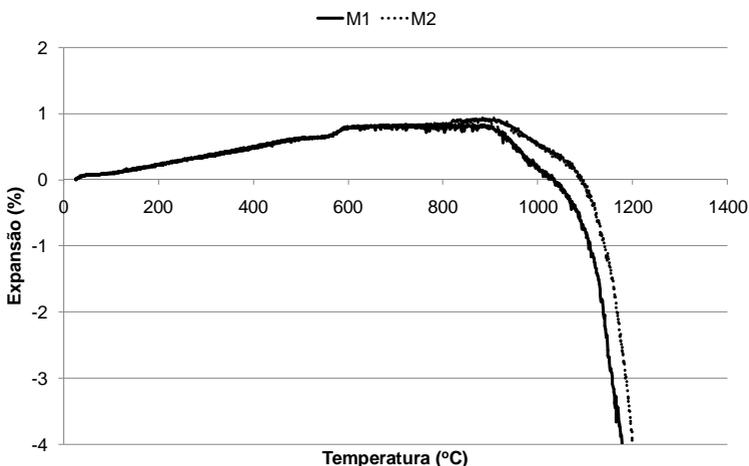
Analisando o resultado para o modelo de terceira ordem observa-se que as interações de segunda ordem (M:S, M:N e N:S) apresentaram menor nível de significância em comparação as

componentes individuais e a interação de terceira ordem. Considerando apenas o modelo de primeira ordem todos os efeitos individuais apresentam elevado nível de significância. Esse resultado demonstra que todas as camadas influenciam na evolução da curvatura que conduzirá ao problema de curvatura de aresta. Nesse caso, os valores dos coeficientes individuais indicam o nível de importância de cada componente. Dessa forma, a alteração realizada na composição do suporte apresentou maior efeito sobre a evolução da curvatura, seguido da alteração realizada do engobe e por último a alteração realizada no esmalte.

#### 4.2.4 Dilatometria óptica

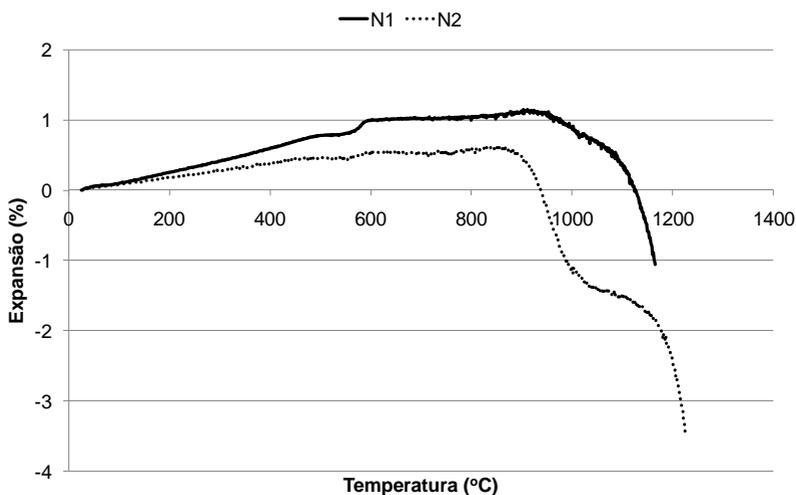
A Figura 27 apresenta as curvas de variação dimensional das massas M1 e M2. Até 900 °C o comportamento de expansão térmica é típico de um material cerâmico contendo quartzo em sua composição, uma vez que a 573 °C ocorre a transformação alotrópica. A partir de 900 °C tem início a formação de fase líquida e início da sinterização, onde observa-se contração. Observa-se ainda que as massas apresentam comportamentos diferentes. Confirmando o gráfico da Figura 19, massa M1 é mais fundente que a massa M2. Este resultado confirma o melhor desempenho da composição M2 do ensaio de Fleximetria Térmica.

Figura 27 - Expansão térmica massa M1 *versus* M2



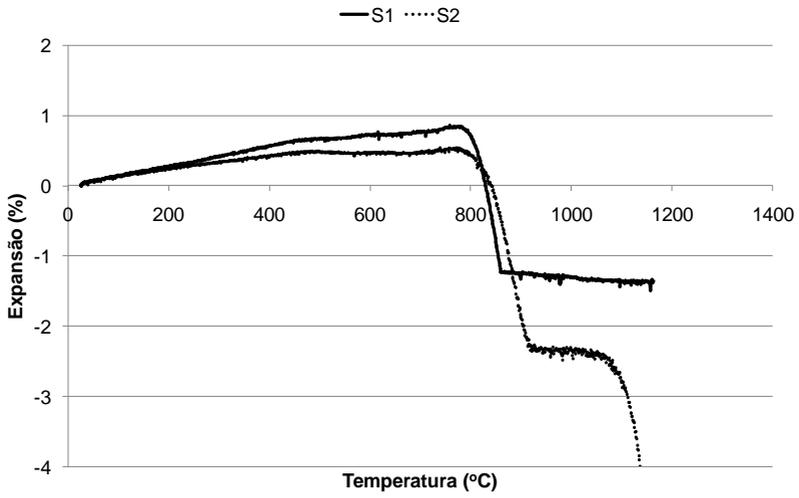
O comportamento térmico dos engobes N1 e N2 pode ser observado no gráfico da Figura 28. O engobe N1 por não conter frita em sua composição apresenta um comportamento semelhante às composições do suporte, sendo inclusive mais refratário. Este resultado está de acordo com o desempenho observado nos ensaios de Fleximetria Térmica. O conjunto M2N1 apresentou menor evolução das curvaturas pelo fato das curvas serem mais próximas em relação ao conjunto M1N1. Por outro lado o engobe N2, por apresentar mais frita em sua composição apresenta maior sinterização entre 900 e 1050 °C e uma redução na taxa de sinterização entre 1050 e 1150 °C que sugere alguma cristalização. A maior variação dimensional do engobe N2 em relação ao N1 é compatível com o melhor desempenho de N2 nos ensaios de Fleximetria Térmica.

Figura 28 - Expansão térmica engobe N1 *versus* N2



A Figura 29 apresenta o resultado de expansão térmica dos esmaltes S1 e S2. O esmalte S1 apresenta um patamar a partir de aproximadamente 870 °C. A decomposição da dolomita e provável cristalização de wolastonita mantém este esmalte com maior tamanho em relação a S2, que por sua vez funde após aproximadamente 1050 °C. Esse comportamento justifica o melhor desempenho de S2 em relação a S1 nos ensaios de Fleximetria Térmica.

Figura 29 - Expansão térmica esmalte S1 versus S2



## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho investigou-se um tipo de defeito de planaridade em revestimentos cerâmicos, que interfere significativamente no desempenho estético do produto. O objetivo principal foi avaliar o emprego de Fleximetria Térmica como método capaz de prever o surgimento do defeito em escala laboratorial. Para isso, o problema foi estudado primeiramente em escala industrial e os produtos foram caracterizados por meio de Fleximetria Térmica.

Para o suporte, os desvios de planaridade tiveram início entre 900 e 950 °C, devido ao início da formação da fase vítrea proveniente dos argilominerais. Mecanicamente, as alterações na curvatura foram observadas a partir do momento que o comportamento do material passou a ser plástico-viscoso. Por esta razão, peças não esmaltadas apresentaram a tendência de curvatura negativa por ação da força gravitacional. Este comportamento é crescente, em módulo, com o aumento da temperatura. Para as peças engobadas e esmaltadas, a evolução da curvatura depende da diferença de comportamento mecânico entre as camadas. Quando ocorrem curvaturas positivas o material atinge um valor máximo positivo.

A origem do defeito de planaridade estudado está relacionada com curvaturas positivas. Quanto maior a curvatura máxima positiva, maior a tendência de ocorrência do defeito. As curvaturas negativas não são as maiores responsáveis pelo defeito devido ao fato das peças estarem relativamente bem apoiadas aos rolos e o tempo de queima ser baixo.

Todas as camadas interferem no surgimento das curvaturas positivas. Qualitativamente, para minimizar o problema é recomendável manter certa rigidez do suporte até uma faixa de temperatura onde o engobe e o esmalte tenham viscosidade baixa, a ponto de não serem capazes de produzir curvaturas positivas.

O modelo de Timonshenko adaptado ao regime viscoso pôde ser empregado para uma análise qualitativa dos resultados, mas para ser realmente empregado precisa ser estudado de forma mais apropriada.

A dilatometria óptica mostrou-se um método capaz de indicar comparativamente as composições com maior e menor potencial para desenvolvimento de curvaturas no regime plástico viscoso. Por outro lado as variações dimensionais observadas por meio desta técnica é consequência de três fatores simultaneamente: expansão térmica, sinterização e viscosidade, não sendo possível neste momento distinguir qual delas apresenta efeito mais relevante.

As variações de curvatura são observadas na faixa de temperatura onde ocorrem simultaneamente fenômenos de: sinterização, fusão, expansão térmica e redução da viscosidade da fase líquida. Essas variáveis, associadas ao fato das camadas serem assimétricas, de espessuras e materiais diferentes tornam o arranjo complexo.

A Fleximetria Térmica mostrou-se um método útil no estudo deste fenômeno, podendo ser empregada em futuros trabalhos, com o objetivo de melhor compreensão dos mecanismos envolvidos. Recomenda-se o uso da Fleximetria Térmica como técnica para avaliar a compatibilidade entre suporte, engobe e esmalte nos casos onde os defeitos de planaridade precisam ser solucionados industrialmente.

## REFERÊNCIAS

AMORÓS, J. L.; NEGRE F.; BELDA, A.; SÁNCHEZ, E. **Mejora de la estabilidad dimensional de piezas de grés porcelánico através de la medida en continuo de la humedad de los soportes prensados.** Recopilatorio Qualicer 1990-2006. Castellón. v. 1, p. 397-414. 2004. CD-ROM.

AMORÓS, J. L.; NEGRE F.; BELDA, A.; SÁNCHEZ, E. **Acordo esmalte-suporte (II): expansão térmica de suporte e esmaltes cerâmicos.** Revista Cerâmica Industrial. São Paulo, v. 2, n. 1/2, p. 8-16, 1997.

AMORÓS, J. L.; NEGRE F.; BELDA, A.; SÁNCHEZ, E. **Acordo esmalte-suporte (I): A falta de acordo como causa do empenamento.** Revista Cerâmica Industrial. São Paulo, v. 1, n. 04/05, p. 6-13, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13817:** placas cerâmicas para revestimento – Classificação. Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13818:** placas cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaios. Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15463:** placas cerâmicas para revestimento – Porcelanato. Rio de Janeiro, 2007.

BARBOSA JR., J.C. **Controle da distribuição de tamanho de partículas cerâmicas no processamento de pavimentos cerâmicos.** 1997. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

BERNARDIN, A. M; MEDEIROS, D. S.; RIELLA, H. G. **Pyroplasticity in porcelain tiles.** Materials Science and Engineering: A, v. 427, n. 1–2, p. 316-319, 2006.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters.** New York, 1978.

BRISTOT, V. M. **Controle de temperatura de secadores de revestimentos cerâmicos alimentados com gás natural.** 2002. 109f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

CALLISTER JR., W. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**, 5ª edição, LTC - Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2002.

CANTAVELLA, V; BANNIER, J. **Delayed curvature and residual stresses in porcelain tiles.** Journal of the European Ceramic Society, v. 33, n. 3, p. 493-501, 2013.

CANTAVELLA, V.; SÁNCHEZ, A.; AMORÓS, J. L.; JARQUE, J. C. **Curvaturas diferidas en gres porcelánico. Análisis y medida de los factores que intervienen.** Recopilatorio Qualicer 2008b. Castellón. v. 2, p. 207-224. 2008. CDROM.

CANTAVELLA, V.; MORENO, A.; MEZQUITA, A.; JARQUE, J. C.; BARBERÁ, J.; PALANQUES, A. **Evolución de las tensiones y curvaturas en soportes porosos durante El enfriamiento.** Recopilatorio Qualicer 2008a. Castellón. v. 3, p. 241-255. 2008. CD-ROM.

CANTAVELLA, V. S. **Simulación de la deformación de baldosas cerámicas durante la cocción.** 1998. 354f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universitat Jaume I de Castelló, Castellón, 1998.

CARGNIN, M. **Modelagem e simulação do efeito da curva de queima sobre a retração linear de revestimentos cerâmicos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

CORRÊA, K. **Propriedades mecânicas e microestruturais de porcelanatos submetidos a diferentes tempos de sinterizações.** 2007. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2007.

DAL BÓ, M. **A Influência das Características do Engobe na Curvatura Central das Placas Cerâmicas.** 2011. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

DE NONI JR., A. **Modelagem matemática aplicada ao controle dimensional de placas cerâmicas de monoqueima processadas por via úmida.** 2005. 92f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

DE NONI JR., A. **Estudo das propriedades mecânicas de porcelanato através da avaliação de tensões residuais microscópicas e macroscópicas originadas durante a etapa de resfriamento do ciclo de queima.** 2007. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

DONDI, M.; ZANELLI, C.; RAIMONDO, M. GUARINI, G. **The vitreous phase of porcelain stoneware: Composition, evolution during sintering and physical properties.** Journal of Non-Crystalline Solids, v. 357, n. 16–17, p. 3251-3260, 2011.

DONDI, M., RAIMONDO, M; ZANELLI, C.; GUARINI, G., FABBRONI, R., CORTESI, T. **Process of pyroplastic shaping for special-purpose porcelain stoneware tiles.** Ceramics International, v. 35, n. 5, p. 1975-1984, 2009.

DONDI, M., CAVALCANTE, P. M., ERCOLANI, G., GUARINI, G., MELANDRI, C., RAIMONDO, M., ROCHA, E. **The influence of microstructure on the performance of white porcelain stoneware.** Ceramics International, v. 30, n. 6, p. 953-963, 2004.

ESCARDINO, A.; GARCÍA-TEN, J.; SORIANO, M. **Descomposición de carbonatos en piezas de revestimiento poroso durante la cocción. Influencia de la temperatura.** Recopilatorio Qualicer 1990-2006. Castellón. v. 1, p. 27-29. 2000. CD-ROM.

FERRARI, K. R. **Transformações das matérias-primas do suporte durante a queima de revestimento cerâmico.** Revista Cerâmica Industrial. v. 5, n. 2, p. 53-58, 2000.

GIMÉNEZ, S.; JARQUE, J. C. **Estudio a escala piloto de la influencia de las variables de cocción sobre la curvatura de baldosas elaboradas por monococción.** Recopilatorio Qualicer 1990-2006. Castellón. v. 1, p. 40-43. 2000. CD-ROM.

ISO. **ISO 13006:** Ceramic Tiles. The International Standards. Ed. Int. CERLabs. 1998.

GILSON, J. W. **The Development of a cone 3 Fast fire Sanitaryware Body,** M. S. Thesis, Alfred University, 1982.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics,** Wiley-Interscience, 2º ed, New York, 1976.

MARINO, L. F. B.; BOSCHI, A. O. **A expansão térmica dos revestimentos cerâmicos parte IV: Efeitos da adição de dolomita.** Cerâmica Industrial. v. 5, n. 1, p. 43-47, 2000.

MARINO, L. F. B.; BOSCHI, A. O. **Expansão térmica de materiais cerâmicos parte II: Efeito das condições de fabricação.** Cerâmica Industrial. v. 3, n. 3, p. 23-33, 1998b.

MELCHIADES, F. G.; ROVERI, C. D. R.; SOTÉRIO, J.; SILVA, L. L.; BOSCHI, A. O. **Controle dimensional e do formato de revestimentos cerâmicos. Parte I: dimensões.** Cerâmica Industrial. v.6, n.5, p. 28-33, 2001a.

MELCHIADES, F. G.; ROVERI, C. D. R.; SOTÉRIO, J.; SILVA, L. L.; BOSCHI, A. O. **Estabilidade das dimensões e do formato de revestimentos cerâmicos. Parte II: Formato.** Cerâmica Industrial. v. 6, n. 6, p. 11-17, 2001b.

MELCHIADES, F. G.; BARBOSA, A. R. D.; BOSCHI, A. O. **Relação entre a Curvatura de Revestimentos Cerâmicos e as Características da Camada de Engobe.** Cerâmica Industrial. v. 6, n. 5, p. 29-33, 2000.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments.** 2. ed. New York: John Wiley and Sons, 1984.

NAVARRO, J. E. E.; ALBARO, J. L. A.; FUSTER, M. M. **Tecnología de La Fabricación Cerámica. Secado y Cocción.** In: Universidade de Valencia. Tecnología Cerámica. v. 4, p. 490-790, 1985.

OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D.: **Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos.** 1ª. Ed. EdUFSC, Florianópolis, 2011.

PETERSON, M; BERNARDIN, A. M; KUHNEN, N. C; RIELLA, H. G.: **Evaluation of the Steger method in the determination of ceramic-glaze joining.** Materials Science and Engineering: A, v. 466, n. 1–2, p. 183-186, 2007.

RESTREPO, J. J., DINGER, D. R. **Controle da deformação pirolástica em massas de porcelanas triaxiais usando a análise dilatométrica.** Ceramic Engineering, Clemson University, Clemson, SC, USA, 2003.

RIBEIRO, M. J. P. M; ABRANTES, J. C. C. **Moagem em moinho de bolas: Estudo de algumas variáveis e otimização energética do processo.** Cerâmica Industrial. v. 6, n. 2, p. 7-11, 2001.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas,** Editora Edgar Blücher Ltda. v. 2, p. 506, 1992.

SACMI.: **Tecnologia ceramica aplicatta.** Imola. v. 2. 2003.

SANCHEZ, E; GARCÍA-TEN, J; SANZ, V; MORENO, A. **Porcelain tile: Almost 30 years of steady scientific-technological evolution.** Ceramics International, v. 36, n. 3,p. 831-845, 2010.

SHU, Z., GARCIA, J., MONFORT, E., AMOROS, J. L., ZHOU, J., WANG, Y. X. **Cleaner production of porcelain tile powders. Fired compact properties.** Ceramics international, v. 38, n. 2, p. 1479-1487, 2012.