Reformulação de Engobes Visando a Substituição de Zirconita

Paulo Sérgio Gonçalves¹, Marcelo Suster² e Ronaldo dos Santos Flor³

¹ Escola SENAI "Mário Amato", e-mail: psergiog@sp.senai.br

Resumo: A zirconita é amplamente utilizada nas composições de engobes cerâmicos em função de suas características de opacificação, atribuída a seu alto índice de refração, porém seu elevado preço sempre pesou negativamente nas planilhas de custo da fabricação de engobes. Alternativas mais baratas estão sendo estudadas por diversas fontes, porém os engobes continuam a custar caro ao ceramista.

Este presente trabalho propõe uma alternativa para a redução destes custos, através da minimização do teor da zirconita presente em composições de engobes cerâmicos, a partir da substituição parcial por alumina calinada tipo A-1 e outras matérias-primas. Esta substituição é feita a partir de um minucioso estudo de reformulação da composição do engobe, baseando-se nos seguintes aspectos: cor de queima do engobe, resistência à mancha do piso, curva reológica do engobe, coeficiente de dilatação, ponto de amolecimento do engobe e sua correlação com o coeficiente de dilatação da massa e ainda resistência a gretagem (teste de autoclave).

Este trabalho é composto por duas parte, nesta primeira são apresentados os resultados de ensaios tecnológicos aplicados a formulações de engobe com diferentes teores de zirconita e alumina, numa segunda parte serão investigados e discutidos os fundamentos dos mecanismos de opacificação da alumina e zirconita a partir de um estudo microestrutural das fases formadas nos engobes com estas diferentes matérias-primas.

Palavras-chaves: Revestimento cerâmico, engobe, alumina

Introdução

O engobe cerâmico é uma camada intermediária aplicada entre o biscoito (suporte) e o vidrado cerâmico. Sua principal função é opacificadora, ocultando a coloração do substrato cerâmico- o biscoito, preparando esta superfície para a aplicação do vidrado e decoração. Contudo, outras funções são atribuídas ao engobe: composto intermediário para atenuar as diferenças físico-químicas entre o biscoito e o vidrado, contribuindo positivamente para o acordo massa-vidrado; camada impermeabilizante, evitando os efeitos da penetração de umidade através do biscoito poroso.

Portanto, um engobe de qualidade deve ser opaco, apresentar a coloração mais branca possível, ser impermeável, compatível com o vidrado e o biscoito, e curva reologica adequada ao tipo de aplicação utilizada.

O efeito de opacificação é obtido comumente pelo emprego da zirconita, que por apresentar elevado índice de refração atua como um poderoso opacificante.. Além da zirconita, os engobes são formulados com argilas e caulins, responsáveis pela plasticidade do engobe e de grande influência em sua aplicação na linha de esmaltação, e ainda por elementos fundentes, tais como feldspatos e fritas cerâmicas que vão influir decisivamente em seu comportamento durante a queima.

Há diferenças entre formulações de engobes para aplicação em pisos e azulejos. Sendo que diferem principalmente pelo grau de impermeabilidade que requerem, pisos exigem um engobe mais impermeável.

Neste estudo, com o principal objetivo de abaixar o custo de fabricação de engobes, através da reformulação destes, procurou-se a redução do teor de zirconita, por ser um componente com grande peso sobre a planilha de custo,

² Alcoa Alumínio SA, e-mail: marcelo.suster@alcoa.com.br

³ Ferro Enamel do Brasil, e-mail: cacfeb@ferroenamel.com.br

que foi dada a partir do incremento de alumina calcinada tipo A-1 e aumento do uso de fritas zirconadas.

A alumina calcinada tipo A-1 atua como um elemento branqueador, que apesar de não ter as mesmas propriedades opacificantes da zirconita, atua como tal a partir da formação de barreiras à passagem da luz por efeito estérico de suas partículas.

A avaliação do sucesso da reformulação de um engobe deve ser realizada considerando seus efeitos sobre a refratariedade, a expansão térmica linear, a permeabilidade, a reologia e o grau de brancura do mesmo. Tais propriedades interferem diretamente sobre o resultado de opacificação do engobe, portanto, usou-se as propriedades do engobe padrão (teor maximizado de zirconita) como objetivo fixo de qualidade para as demais formulações de engobe, ou seja, os resultados das demais formulações foram todos comparados ao engobe padrão.

Metodologia empregada

- Formulou-se um engobe padrão (não contendo alumina) para piso com aplicação à disco, e outros alternativos, contendo alumina e outras matérias-primas como quartzo e agalmatolito, em substituição parcial à zirconita (vide tabela I);
- Moagem de cada composição até resíduo de 1% em peneira ABNT #325 (abertura de 44 μm);
- Aplicação sobre biscoitos de uma conceituada empresa do setor de pisos;
- Queima das peças à temperatura de 1150 °C, com um ciclo de queima de 40' em forno industrial.

Avaliação das propriedades das peças queimadas na ordem descrita abaixo:

- 1. Avaliação de tonalidade em relação ao padrão (alvura);
- 2. Avaliação de mancha de água em relação ao padrão (impermeabilidade);

- 3. Avaliação da textura;
- 4. Avaliação do acordo massa-vidrado;
- 5. Avaliação da curva dilatometrica;
- 6. Avaliação da curva reologica (aplicação a disco);
- 7. Assentamento ao "ar livre" por 30 dias.

Qualquer alteração na composição, em função dos resultados dos itens 2 a 7, necessariamente faz com que todas as propriedades anteriores sejam revistas.

Resultados

Discussão

Alumina Calcinada

A alumina calcinada tipo A-1 tem baixo grau de calcinação, o que lhe proporciona uma alta área superficial, logo uma alta reatividade. Suas partículas têm uma alta porosidade e um tamanho médio de cristais primários bastante pequeno, menor que 0,1 μ m, qualificando-a como agente opacificador, pois estas propriedades permitem um alto

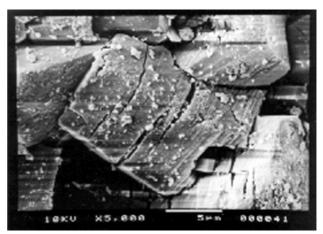


Figura 1. Micrografia da alumina calcinada tipo A-1.

Tabela 1. Formulações utilizadas.

Engobes Matérias primas	Padrão	Teste A	Teste B	Teste C	Teste D	Teste E	Teste F	Teste G
Argila Caulinítica (%)	30	30	30	30	30	40	35	27
Feldspato Ortoclásio (%)	25	25	25	25	25	25	25	25
Zirconita # 500 (%)	20	15	10	15	10	10	5	5
Frita Branca de Zr cs533 (%)	20	20	20	20	20	20	25	25
Caulim (%)	5	5	5	5	5	5	10	12
Alumina (%)	-	5	10					6,0
Quartzo	-	-	-	5	10	-	-	-
Carboxi Metil Celulose (CMC)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Tripolifosfato de Sódio (TPF)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

Tabela 2. Resultados.

Testes	Padrão	Teste A	Teste B	Teste C	Teste D	Teste E	Teste F	Teste G
Grau de opacidade	OK	ОК	+ opaco	- opaco	- opaco	- opaco	- opaco	OK
Grau de impermeabilidade	OK	Não impermeável	Não impermeável	Não impermeável	Não impermeável	OK	OK	OK
Dilatação °C $^{-1}$ X $^{10\text{-}7}$	65	62	60	67	70	64	64	64
Reologia/tempo de escoamento (s) Cop for-4	12	12	12	12	12	12,8	12,8	12

grau de dispersão de suas partículas no engobe, bem como o impedimento da passagem da luz.

Os resultados observados de opacificação dos engobes foram obtidos sobre peças recobertas com esmalte transparente, afim de se evidenciar o efeito de opacificação e a impermeabilidade.

Os melhores resultados das propriedades do engobe, com baixo teor de zirconita, foram obtidos quando se maximizou o teor de frita branca de zircônio e adicionou-se a alumina calcinada tipo A-1, pois estes dois componentes compensaram cada uma das propriedades da zirconita. A frita branca de zircônio contribui para a fusibilidade do engobe, bem como parcialmente para a opacificação e a alumina calcinada tipo A-1 regula esta fusibilidade, através de sua refratariedade, além de atuar como elemento opacificante, pelo impedimento estérico à passagem da luz. A presença de partículas de alumina forma uma barreira à passagem da luz e sua cor branca complementa este efeito de branqueamento e opacificação da zirconita.

A presença da alumina também contribui para compensar o aumento da quantidade de caulim à formulação, o qual também contribui para o aumento da fusibilidade do engobe. Desta forma a formulação "G" foi a que reproduziu as características do engobe padrão com fidelidade, e apresentou um teor de zirconita de apenas 6,5%, contra uma adição de também 6,5% de alumina.

Uma outra observação considera também a importância da pesquisa de outras matérias-primas naturais, que tenham a mesma propriedade compensação do efeito de opacificação proporcionado pela zirconita, como agalmatolito e quartzo, proporcionando uma cor de queima adequada ao produto em uso pela empresa.

Em casos em que é necessario a correção do coeficiente de dilatação do engobe, pode-se utilizar uma frita com alto coeficiente de dilatação apenas com este proposito, e/ou o uso de quartzo, que também tem um poder opacificante, em determinadas composições, mas que deve ser restringido em função da sua transformação alfa-beta à 573 °C. O

agalmatolito também poderá ser utilizado, mas dependerá da tonalidade do engobe em uso(padrão), pois tende a deixar o engobe com um tom amarelado (claro, dependendo da composição). A alumina A-1 deverá apresentar um resultado mais homogeneo independente da composição, mas o seu percentual dependerá do engobe em uso (padrão), pois o tende a deixar o engobe refratário.

A aplicação do engobe a disco necessitará do seu ajuste com o acerto de seu percentual plástico e do seu conteúdo de CMC, o qual já é largamente conhecido pelos ceramistas em nossas indústrias cerâmicas.

Conclusão

O processo de barateamento de formulações de engobes, através da redução do teor de zirconita, dá-se pela total reformulação deste, na qual dois componentes são de extrema importância para o êxito do trabalho: Maximização do teor de frita branca de zircônio e adição de alumina calcinada tipo A-1. A proporção entre cada componente deve ser testada caso a caso, pois as características particulares das outras matérias-primas: caulins, argilas, feldspatos, quartzo e etc. mudam esta relação entre adição de alumina e aumento do teor de frita.

Para se ter uma idéia de valores de redução de custo para um caso real de uma empresa, em empresas de piso com um consumo de 100 toneladas de engobe/mês esta redução poderá chegar a R\$ 20.000,00/mês e em monoporosa a R\$ 30.000,00/mês. Somente houver a necessidade de expor aos mercados ingleses, australianos e alemães é que há a necessidade de um engobe com um teor maximizado (além do normal) de zirconita, pois estes mercados são bem mais rigorosos em relação a impermeabilização e opacificação do engobe.

Mas tudo é uma questão de custo/benefício.

A nova formulação, portanto, atingiu o objetivo de redução de custo de fabricação do engobe e foi mostrado e discutida a metodologia para se chegar a tais resultados.