

## Esmaltes e Engobes para Monoporosa

**Helder J. Oliveira<sup>1</sup> e João A. Labrincha<sup>2\*</sup>**

<sup>1</sup>*Quimicer Portugal, Esmaltes Cerâmicos, S.A.*

<sup>2</sup>*Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, CICECO,  
Universidade de Aveiro, 3800-193 Aveiro, Portugal*

\* e-mail: jal@cv.ua.pt

**Resumo:** O presente trabalho faz uma avaliação das principais diferenças entre os tipos de esmaltes e engobes utilizados em revestimentos cerâmicos do tipo monoporosa. As principais características nas etapas de moagem e aplicação dos esmaltes e engobes também são analisadas, visando à determinação dos parâmetros ótimos e também à identificação dos fatores causadores de defeitos.

**Palavras-chaves:** *esmalte, engobe, monoporosa, defeitos*

### 1. Introdução

A década de 50 determinou uma mudança fundamental no setor cerâmico, com a criação de empresas tecnologicamente desenvolvidas e de dimensão considerável e o declínio de unidades de aspecto artesanal. Em resultado destas transformações, assistiu-se à adoção de biqueima e monoqueima rápidas em detrimento da biqueima lenta e em fornos túnel. A crise energética mundial da década de 80 determinou a adoção preferencial da monoqueima rápida e a temperaturas relativamente baixas na fabricação de revestimentos porosos, designados vulgarmente por produtos de *monoporosa*<sup>1</sup>. A monoqueima rápida porosa é o resultado da aproximação do tempo real de queima ao tempo teórico mínimo necessário, para que ocorram todas as reações do processo cerâmico. Pode-se, desta forma, diminuir os tempos de aquecimento, durante algumas etapas do processo, assim como aumentar a velocidade de resfriamento, o que permite alcançar elevadas taxas de produção em tempos menores.

Uma das principais vantagens é a eficácia com que permite responder às exigências do mercado, que tendem para pedidos cada vez menores e variados. A versatilidade deste processo permite a possibilidade de se poder produzir pavimento ou revestimento, optando-se por produzir mais o produto que tiver maior procura comercial. Verifica-se ainda redução dos custos energéticos (só existe uma queima rápida), economia de mão de obra pois a maior parte do processo é mecanizado, utilização de materiais de baixo custo e soluções estéticas de elevado valor<sup>2</sup>.

A qualidade destes produtos passa por um bom acordo pasta-vidrado<sup>3</sup>, otimizado por uma camada intermediária bem desenvolvida, o que pode compensar diferenças mínimas entre os coeficientes de dilatação. É comum aplicar uma subcamada de engobe na peça, antes do vidrado, pois este vai atenuar as diferenças de composição entre dois corpos (suporte e vidrado) que se querem unidos, limitar os riscos de aparecimento de defeitos nos vidrados, mascarar a cor do suporte sempre que necessário, impermeabilizar a peça cerâmica a vidrar e permitir a aplicação de camadas de vidrado menos espessas, o que diminui o custo global<sup>4,5</sup>. Sobre o engobe aplicar-se-á o vidrado.

Durante a queima, a liberação de todo o dióxido de carbono gerado pela decomposição da pasta (em geral até aos 900 °C) é permitida devido ao amolecimento tardio do vidrado ( $\pm$  900-950 °C), o qual é compensado por uma fusão brusca, necessária devido ao curto tempo de maturação. Desta forma consegue-se obter produtos de qualidade com ciclos de queima da ordem dos 35-45' para formatos pequenos (15 × 15), (20 × 20) e 60-70' para formatos grandes (30 × 40), (30 × 60). Verificam-se ainda variações dimensionais inferiores a 1%<sup>6</sup>.

Em geral, os vidrados utilizados são do tipo<sup>5</sup>: opaco brilhante, cristalino ou transparente, mate acetinado e mate sedoso. A opacidade é conseguida pela adição de compostos que não fundem completamente, sendo mais ou menos intensa conforme o tamanho e o caráter dispersante das partículas adicionadas. Um vidrado mate contém, em geral, partículas opacificantes de tamanho reduzido à superfície, as quais quebram a refração espectral, enquanto que

uma cristalina envolve uma parte vítrea e um material cristalino que retarda a maturação da frita mas que acaba também por fundir completamente, e é geralmente brilhante e transparente.

## 2. Composição química

A Tabela 1 fornece composições químicas típicas dos diversos constituintes. Este tipo de vidrados contém sempre quantidades reduzidas de óxidos alcalinos. Comparando os vidrados opaco e cristalino verifica-se que as suas composições são aproximadamente iguais, sendo o óxido com variação mais significativa a zircônia, pois esta é opacificante, não sendo, por isso, adequada a um vidro que se pretende transparente. O engobe e os vidrados mate possuem também bastante zircônia, devido não só à opacidade, mas também à brancura que esta confere. O cálcio também vai ter um papel importante no grau de brancura. Os mates distinguem-se pelas quantidades de cálcio e zinco existentes, assim como pela existência de chumbo no sedoso. Sendo o engobe uma camada intermédia, entre o suporte e o vidro, vai ser constituído pelos materiais que compõem o vidro, mas com teores elevados em argila ou caulim.

## 3. Condições de Moagem

A moagem de vidrados é mais crítica que a das pastas, não só porque exige menos contaminações, mas também porque a própria granulometria dos vidrados deve ser melhor controlada, pois a eficiência desta etapa determina a velocidade de decomposição de alguns constituintes e a reatividade entre os vários componentes.

Geralmente a moagem é feita em moinho de bolas, sendo importante a estabilização dos tempos de moagem para a otimização do processo. Este tempo vai ser influenciado por vários fatores, como:

- Carga das bolas

O volume de bolas dentro do moinho deverá atingir 40 a 45% do seu volume aparente, sendo comum utilizar meios de moagem de três tamanhos diferentes (dependentes do tamanho inicial da partícula a moer), para garantir maior eficiência.

- Carga do material a moer

- Tempo de moagem

Depende da quantidade de água, aditivo e do tipo de material a moer.

Uma carga mal dimensionada, uma velocidade de rotação mal escolhida ou ainda o uso de bolas de tamanho inconveniente, podem não só originar má moagem, como também aquecer demasiadamente o moinho. Este aquecimento pode originar a decomposição dos aditivos orgânicos, favorecer a lixiviação de alguns compostos e acarretar desgaste excessivo ou mesmo estilhaçamentos das bolas e do revestimento interno (estilhaços das bolas podem provocar “pintas” no vidro cozido). A Tabela 2 indica condições de moagem otimizadas.

Após se atingirem as condições de descarga desejadas (densidade, viscosidade e resíduo), imprescindíveis para um vidro de qualidade, deverá ser feito imediatamente o seu peneiramento em tela inox e seguir-se-lhe-á uma etapa de repouso para extrair o ar da suspensão, na qual é fundamental existir uma agitação lenta e contínua.

Previamente ao transporte do vidro para a linha, este

**Tabela 1.** Composição química média (FRX) de vidrados e engobes para monoporosa e respectivos coeficientes de expansão térmica.

	Análise química (%)												$\alpha_{20-400\text{ }^{\circ}\text{C}}$ $\times 10^{-7}$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	ZnO	PbO	ZrO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P.R.	
<b>Engobe</b>	58,7	21,0	0,22	2,8	0,3	1,9	1,4	0,02	-	9,2	1,4	2,7	63,5 ± 1,5
<b>Opaco</b>	56,8	7,2	0,15	8,7	2,4	1,1	3,3	10,1	-	6,0	3,6	1,5	61,0 ± 1,5
<b>Cristalino</b>	59,6	8,5	0,16	10,5	1,6	1,0	4,2	9,0	-	2,3	2,3	1,5	61,5 ± 1,5
<b>Mate acetinado</b>	42,5	17,9	0,14	11,7	0,20	3,7	3,3	3,8	0,60	9,1	3,1	3,7	62,0 ± 1,5
<b>Mate sedoso</b>	39,9	19,0	0,13	9,6	0,20	2,8	2,5	5,3	4,1	8,3	3,3?	3,1	64,0 ± 1,5

**Tabela 2.** Condições de moagem ótimas de vidrados e engobes para monoporosa.

ADIT.	VID.	Condições de Moagem			
		Engobe (%)	Opaco (%)	Cristalino (%)	Mate (%)
CMC (Média viscosidade)		0,005-0,006	0,25	0,20	0,24-0,26
Defloculante		0,21-0,25	0,25-0,30	0,30-0,35	0,12-0,14
Conservante		-	0,04-0,06	0,04-0,06	0,04-0,06
Resíduo (#16000)		0,5-1,0	5,0-6,0	6,0-7,0	2,5-3,0

deverá ser convenientemente homogeneizado, peneirado e desferrizado.

#### 4. Condições de Aplicação

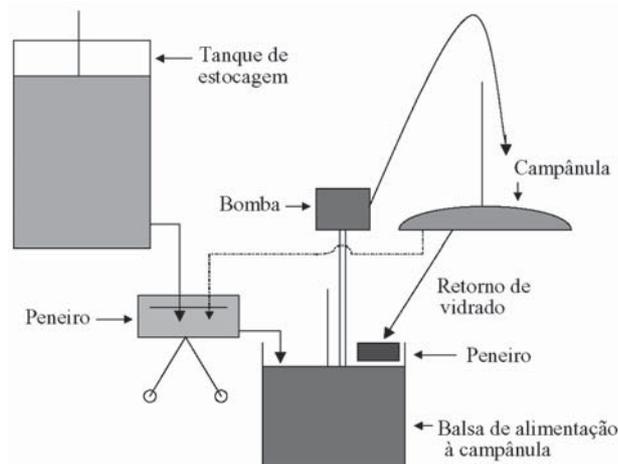
Os produtos descarregados do secador são vidrados e decorados após a eliminação dos pós, que entretanto se depositaram sobre a peça durante operações de beneficiamento, os quais poderiam originar defeitos no material queimado.

A aplicação de vidrados para monoporosa requer um ajuste refinado do dispositivo de vidragem (por exemplo, campânula – Fig. 1) e das características da pasta cerâmica seca (umidade residual e temperatura). A fim de uniformizar a superfície e para controlar adequadamente a formação da película de vidro, antes da primeira aplicação, a superfície é umidificada com um spray de água. O vidro e/ou engobe alimentado à campânula deverá ter uma agitação lenta, de maneira a manter homogênea a viscosidade em toda a suspensão. A distância entre campânulas deverá ser de 3 a 4 m. A Tabela 3 ilustra condições ótimas de aplicação de vidrados e engobe.

O transporte do vidro para a linha de esmaltação deverá ser feito através de um tanque que facilite o seu

**Tabela 3.** Definição das condições ótimas de aplicação de vidrados e engobe, por campânula.

Condições de Aplicação - Campânula (20x30)			
Tipo de vidrado	Densidade (g/l)	Viscosidade (s)	Peso (g)
Engobe	1870-1900	35-45	30
Opaco	1840-1860	60-70	60
Cristalino	1780-1800	50-60	60
Mate	1840-1860	35-45	60



**Figura 1.** Representação esquemática da aplicação de vidrados com campânula.

manuseamento, e deverá ser ajustado (viscosidade e densidade) neste mesmo tanque antes de ser colocado nas balsas. É importante que o vidro venha da zona de moagem em condições próximas das de aplicação.

#### 5. Queima

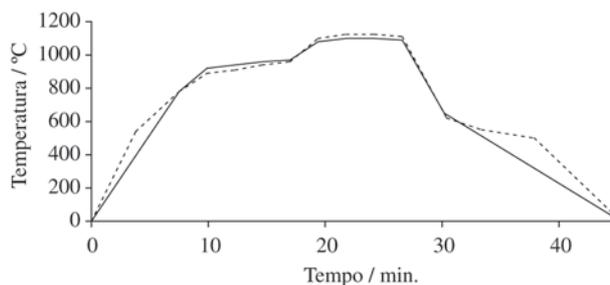
Durante a queima, ocorre um conjunto de transformações, que afetam o suporte e o vidro, dependentes da natureza químico-mineralógica das matérias-primas e da temperatura atingida. O conhecimento preciso e profundo da natureza dessas transformações, permite estabelecer a curva de queima mais conveniente para que sejam atingidos os objetivos fixados<sup>3,7</sup>.

A dinâmica da monoporosa é muito peculiar, dado que o suporte contém matérias carbonatadas cuja decomposição se deve compatibilizar com o desenvolvimento do vidro. Verifica-se nas curvas de queima típicas (Fig. 2) uma zona de pré-aquecimento onde inicialmente se dá a expulsão da umidade residual, seguida da decomposição dos minerais argilosos e queima da matéria orgânica, à medida que a temperatura aumenta. Entre 800 e 950 °C, aproximadamente, dá-se a decomposição dos carbonatos, zona em que existe um patamar para permitir a desgaseificação completa. Em seguida a temperatura aumenta até ao valor máximo, ocorrendo neste intervalo a decomposição dos produtos. Este patamar tem como função uniformizar a temperatura em toda a seção de carga do forno, assim como nas peças, o que vai permitir uma completa decomposição e desgaseificação de todos os produtos.

Terminada a queima, os produtos entram inicialmente numa fase de resfriamento rápido até aproximadamente 650 °C, seguindo-se um resfriamento mais lento devido à transformação do quartzo a 573 °C.

#### 6. Principais características

Para além das características expansivas, já indicadas na Tabela 1, outras propriedades relevantes para o bom desempenho dos vidrados são indicadas na Tabela 4 e confrontadas com valores normalizados. Em termos globais, pode dizer-se que os vidrados testados cumprem com os



**Figura 2.** Curvas de queima típicas em monoporosa.

**Tabela 4.** Propriedades de dois vidrados testados e comparação com valores normalizados para produtos de revestimento.

Propriedade	Norma	Valores Normalizados	Vidrados Testados	
			Mate	Cristalino
Dureza de Mohs	EN101	≥ 3	8-9	6-7
Resistência à Mancha	EN122	≥ Classe 2	Classe 2	Classe 1
Resistência a Ácidos	EN122	Classe B	Classe B	Classe AA
Resistência a Bases	EN122	Classe B	Classe B	Classe AA

requisitos necessários a aplicações em produtos de revestimento, merecendo ajuste posterior a resistência à mancha do vidrado mate. Esta relativa debilidade está provavelmente relacionada com a incompleta fusibilidade da camada vítrea, o que determina a formação de uma camada de impermeabilidade incipiente. A superior maturação do vidrado cristalino explica também a superior durabilidade química, tanto a ácidos como a bases.

## 7. Defeitos comuns

Frequentemente o forno não é o causador de defeitos, mas somente os evidência. Deve-se ter presente que muitos dos problemas que se observam à saída do forno não derivam de uma só fase operativa, mas são o resultado de características comportamentais das matérias-primas e de várias condições de operação imperfeitas, pelo que, para eliminar o defeito é primeiro necessário conhecer a causa, dado que esta nem sempre é evidente.

Na monoporosa os defeitos mais comuns são as bolhas, picado, enrolamento e fissuramento<sup>5</sup>.

As **bolhas** são um fenômeno indesejado mas, qualquer que seja a sua origem estão presentes em quase todos os vidrados, pelo que devem ser estritamente controladas e mantidas a níveis aceitáveis (quantidade e dimensões). Na maior parte dos casos podem ser ignoradas porque não são numerosas, têm pequeno diâmetro e pouca influência sobre a qualidade do vidrado se permanecerem inclusas no seu interior. A formação de bolhas é provocada por desgaseificações, as quais geralmente começam por originar um pequeno volume de gás que tende a juntar-se, durante a queima, originando bolhas maiores. Esta coalescência facilitará a saída de bolhas e minimizará o risco de opacificação por bolhas muito pequenas e abundantes.

Os gases que originam as bolhas têm várias origens:

- Decomposição da matéria orgânica presente na suspensão (CMC, por exemplo);
- Decomposição química de carbonatos, etc., durante o armazenamento da suspensão;
- Armazenamento insuficiente ou excessivo, especialmente em locais quentes, o que pode levar ao acúmulo de gases, pelas causas anteriores;
- Agitação demasiado vigorosa na tina do vidrado por vezes, devido a níveis de vidrado muito baixo;

- Intervalo demasiado longo entre a aplicação de camadas sucessivas de vidrado. Se as aplicações são controladas para se darem logo a seguir ao desaparecimento do brilho úmido da aplicação precedente, não há formação de bolhas;
- Decomposição e interação entre alguns componentes do vidrado e deste com o engobe ou suporte;
- Ar atmosférico que preenche os espaços do vidrado após secagem;
- Impossibilidade das bolhas formadas escaparem, devido à viscosidade elevada do vidrado;
- Espessura do vidrado demasiado elevada;
- Desgaseificação dos suportes porosos;
- O aumento da temperatura de queima diminui a tensão superficial, encorajando o crescimento de bolhas.

O **picado tipo poro** (ou picado de linha) consiste num conjunto de pequenas depressões na superfície do vidrado, semelhantes às que seriam provocadas por um alfinete. Estas depressões são causadas por:

A secagem do vidrado e/ou engobe não se dar uniformemente;

- Não uniformidade da temperatura de secagem do suporte;
- Má distribuição da água do spray;
- Diferentes pressões de prensagem e de granulometria ao longo da peça, o que origina densidades diferentes.

Um outro tipo de picado consiste numa rugosidade semelhante ao aspecto de **casca de ovo** ou **pele de laranja**, o qual pode ocorrer devido ao uso de vidrados com viscosidade demasiado elevada à temperatura máxima de queima, o que inibe o seu desenvolvimento completo.

O **picado fino** à superfície é devido ao excesso de fusibilidade ou sobremoagem do vidrado.

No **enrolamento** aparecem zonas não vidradas ou com espessura insuficiente, as quais se podem atribuir a um mau espalhamento do vidrado, o que pode resultar do estado do próprio suporte:

- Portador de eflorescências de sais solúveis que hajam migrado durante a secagem;
- Sujo com poeiras, óleo ou marcas de dedos, o que não permite a adesão de uma espessura de vidrado uniforme.
- Devido à textura superficial que o processo de conformação determina;

ou de fatores que influenciam a retração dos vidrados:

- Vidrado demasiado plástico (retraí mais que o suporte);
- Presença de materiais como o óxido de zinco caracterizado por uma ampla retração na fase de secagem
- Excesso de vidrado pode causar levantamento;
- Moagem excessiva, perda de coesão interna do vidrado devido à degradação de aditivos de moagem tipo CMC, o que origina má ligação do vidrado;
- Um vidrado fundido com uma tensão superficial excessivamente alta não está em condições de cobrir a superfície do suporte e portanto, pode deixá-lo descoberto;
- Vidrados que permanecem em repouso várias horas ou dias freqüentemente enrolam. A alteração é química e vai ser apressada pelo calor e possivelmente pela ação bacteriológica. Neste tipo de material o tempo de estocagem deve ser inferior a 48/72 horas.

A causa mais comum do **fissuramento** reside num valor de expansão térmica do vidrado superior ao do suporte (no resfriamento o vidrado contrai mais que o suporte, ficando submetido a forças de tração), o que origina pequenas fissuras perpendiculares à superfície do vidrado. Outras causas são:

- Camada de vidrado demasiado espessa;
- Camada intermediária mal conformada (reação entre pasta e vidrado deficiente);
- Resfriamento demasiado rápido, o que origina de-

feito tipo “cabelo” devido ao choque térmico. Para precaver esta situação deve-se utilizar uma curva de queima adequada.

O fissuramento pode-se dar tardiamente (fendilhamento tardio), devido à expansão por umidade do suporte, a qual pode ocorrer em dias, semanas ou até anos após a produção. Esta expansão por umidade depende das características superficiais das fases presentes e de como evolui a energia das ditas superfícies ao produzir a adsorção de água.

## Referências Bibliográficas

1. “Tecnología de la fabricación de azulejos”, ed. Asociación de Tecnicos Ceramicos, Castellon, Espanha, ES438, 1990.
2. Biffi, G. “La monocottura rapida porosa”, *Faenza Editrice*, 1982.
3. Fonseca, A.T. “Caracterização dilatométrica dos materiais cerâmicos”, Jornadas Técnicas do Cencal, Caldas da Rainha, Portugal, 1990.
4. Parmelee, C.W. “Ceramic Glazes”, 3ª ed., Cahners Books Comp., Inc., Boston, 1973.
5. Taylor, J.R.; Bull, A.C. “Ceramics Glaze Technology”, *Institute of Ceramics*, Pergamon Press, 1986.
6. Oliveira, H.J.; Labrincha, J.A.; Carvalho, S. “Ajuste das características de vidrados e engobes para revestimento de monoporosa”, *Keramika*, v. 239, n. 1-2, p. 18, 2000.
7. Jouenne, C.A. “Traité de Céramic et Matériaux Minéraux”, Editions Septima, Paris, 1990.