

## AVALIAÇÃO DE ENGOMBES NO APARECIMENTO DA MANCHA DE ÁGUA EM REVESTIMENTOS CERÂMICOS

M.V.C. Monte(1); N. B. Lima(1); A.A. Aguiar;(1) R.R. Oliveira(1); A.P.M. Menegazzo (2).  
Av. Lineu Prestes 2242 - Cidade Universitária – São Paulo SP  
marciavaleria@usp.br  
IPEN-CNEN/SP; CCB- CITEC

### RESUMO

*O fenômeno mancha d'água é um problema típico da indústria brasileira de revestimentos cerâmicos, caracterizado por apresentar variação na tonalidade da superfície esmaltada da peça cerâmica quando em contato com a água. O engobe é utilizado entre outros motivos para suavizar o fenômeno mancha d'água. O trabalho teve como objetivo estudar a microestrutura as fases cristalinas que ocorrem após a queima em dois engobes com diferentes composições de partida. Para isso foram realizados ensaios de caracterização, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), análise química, porosidade aparente, mantendo as mesmas condições de queima.*

Palavras-chave: engobe, mancha d'água, microestrutura

### INTRODUÇÃO

O setor de revestimento cerâmico é um ramo importante da economia brasileira representado por 117 unidades industriais, produzindo pisos, azulejos, pastilhas entre outros produtos, seguindo sua tendência de crescimento, hoje o Brasil é o terceiro produtor mundial de revestimentos cerâmicos após a China e Espanha. <sup>(1)</sup>

Os principais pólos produtores estão concentrados em quatro regiões principais: a região de Criciúma, no estado de Santa Catarina; a região da Grande São Paulo, a região de Mogi Guaçu e a região de Santa Gertrudes, ambas no interior do estado de São Paulo. Juntas, essas regiões respondem por cerca de 90% da produção doméstica.

O Estado de São Paulo possui o maior parque industrial de placas cerâmicas para revestimento, representando cerca de 60% da produção nacional, onde se

destaca o pólo cerâmico de Santa Gertrudes/Cordeirópolis que contribui atualmente com aproximadamente 45% do total da produção, ou seja, algo em torno de 21,3 milhões de m<sup>2</sup>/mês utilizando quase que exclusivamente o processo via seca. A indústria nacional de revestimentos cerâmicos gera cerca de 25mil empregos diretos e 200 mil empregos indiretos. <sup>(1)</sup>

Estudos realizados pelo Centro Cerâmico do Brasil – CCB demonstraram que os produtos produzidos por via seca, em sua maioria fabricada no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes/Cordeirópolis, apresentaram uma grande evolução das propriedades técnicas nos últimos anos, tais como com diminuição de absorção de água, aumento de propriedades mecânicas, boa resistência ao ataque químico, entre outros. <sup>(2,4)</sup>

Estes mesmos estudos<sup>(4)</sup> demonstraram que, embora os produtos produzidos apresentassem uma melhora significativa da qualidade, ainda existe uma patologia muito freqüente nestas tipologias de produtos que pode colocar em risco toda a evolução tecnológica até então alcançada. Esta patologia refere-se à resistência à mancha d'água, característica esta que vem gerando muitas reclamações por parte dos consumidores finais e como a Norma Brasileira de placas cerâmicas não contempla esta característica, a decisão se é um defeito ou não fica a cargo do bom senso das empresas, juízes, advogados.

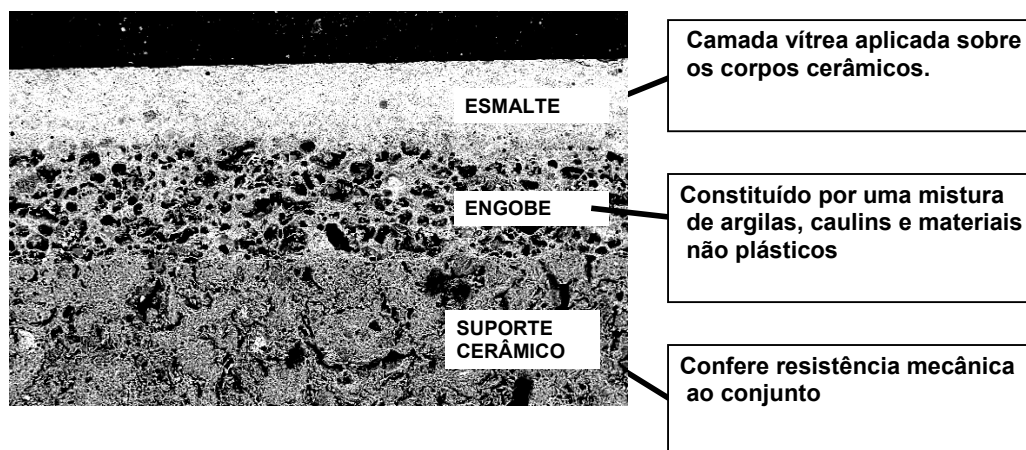
O termo mancha d'água refere-se a um fenômeno bastante comum em revestimentos cerâmicos, que consiste na mudança de tonalidade da superfície esmaltada da peça quando em contato com a água, em geral, sua origem está associada a diversos fatores, dentre eles destacam-se o fato da peça ter sido umedecida antes do assentamento, a água oriunda da composição da argamassa, a exposição dos revestimentos ao ambiente, entre outros. <sup>(3)</sup>

Essa alteração na tonalidade da superfície do revestimento cerâmico pode ser permanente ou temporária, podendo desaparecer com a secagem e recuperando assim suas características originais.

Como a tendência ao aparecimento da mancha d' água está relacionada à permeabilidade e opacidade do engobe no produto final, é necessário o

conhecimento da sua microestrutura e características, a fim de evitar o aparecimento da patologia. <sup>(3)</sup>

A figura 1 apresenta a microscopia eletrônica de varredura de um revestimento cerâmico, produzido por via seca, dentre as camadas constituintes destaca-se a camada de engobe que tem por principais funções ocultar a cor do suporte cerâmico, eliminar possíveis imperfeições superficiais do suporte, suavizar o fenômeno da mancha d' água.



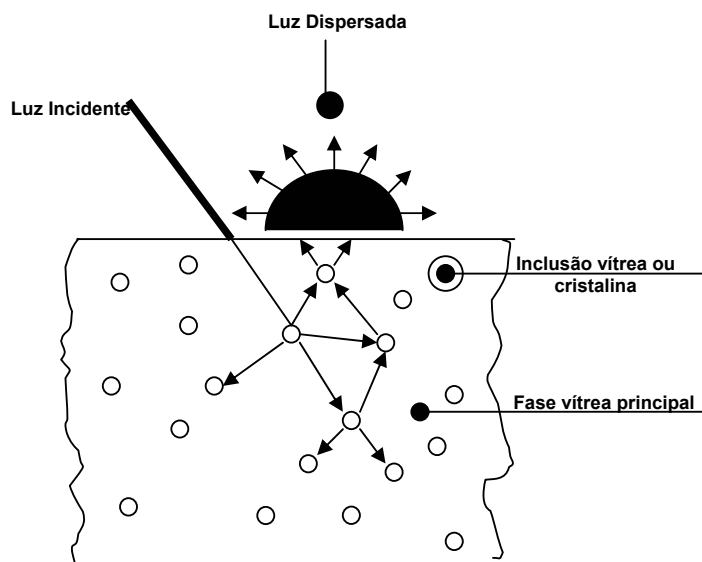
**Figura 1.** Imagem ilustrativa, obtida através de um microscópio eletrônico de varredura, das camadas que compõem o revestimento cerâmico.

A opacificação em um vidro é produzida como uma conseqüência da difusão, reflexão e refração da luz incidente ao chocar-se com microheterogeneidades dispersas na fase vítrea, que podem ser partículas, gotas de natureza vítrea ou bolhas<sup>(5)</sup>. A Fig. 2 apresenta a ilustração do fenômeno descrito. Assim, para se obter vidrados opacos, interessa conseguir uma microestrutura em que se tenham partículas dispersas no interior da fase vítrea e que cumpram as características descritas. Para isso, pode-se utilizar produtos que promovam uma devitrificação produzindo fases cristalinas de propriedades adequadas, ou produtos insolúveis ou parcialmente solúveis na fase vítrea do esmalte que, por este motivo, permaneçam no estado cristalino no vidro final, resultando sua opacificação. <sup>(5)</sup>

Atualmente, o opacificante mais utilizado é o silicato de zircônia ou zircão, que substituiu completamente ao óxido de estanho devido, entre outros motivos, ao seu menor preço; embora o aspecto final do vidro não seja o mesmo utilizando um ou

outro óxido. O zircão é também um mineral refratário que se dissolve pouco na fase vítrea e devitrifica com facilidade durante o resfriamento, resultando em um tamanho de partícula inferior àquele de partida, o que aumenta seu rendimento.<sup>(5)</sup>

Por fim, o óxido de titânio é um opacificante que, apesar de normalmente utilizado para esmaltes sobre suportes metálicos, não é tão empregado para esmaltes cerâmicos devido à tonalidade amarelada que confere ao vidrado.<sup>(5)</sup>



**Figura 2.** Ilustração do fenômeno de opacificação.<sup>(5)</sup>

## OBJETIVO

O objetivo do trabalho foi identificar as diferenças microestruturais de dois tipos de engobes produzidos com diferentes composições.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados dois engobes comerciais cujas composições químicas são apresentadas na tabela I. As diferentes composições dos engobes foram escolhidas visando à adição de materiais refratários com melhores índices de refração e que mantivessem a fase vítrea e grau de porosidade adequado.

Foram confeccionadas pastilhas de 10mm de diâmetro, contendo aproximadamente 0,50g de engobe, as pastilhas foram nomeadas C e D, e tiveram suas massas medidas e densidade a verde calculada por método geométrico.

As pastilhas foram queimadas no forno industrial da empresa participante na temperatura de 1125°C, num ciclo de queima de 25 minutos. A densidade final da pastilha foi obtida por densidade hidrostática através da seguinte equação:(A)

$$D = \frac{M_s}{(M_u - M_i)} \quad (A)$$

Sendo:

D = densidade hidrostática (em g/cm<sup>3</sup>)

M<sub>s</sub> = massa seca (em g);

M<sub>u</sub> = massa úmida (em g);

M<sub>i</sub> = massa imersa (em g)

Foram realizadas medidas de difração de raios X do pó e da pastilha para identificação dos materiais de partida e do produto final resultante.

A análise química semi-quantitativa foi realizada pela técnica de fluorescência de raios X, utilizando o método de parâmetros fundamentais em espectrômetro da Rigaku, modelo RIX 3000.

As medidas de difração de raios X foram realizadas em difratômetro Multiflex da Rigaku, com monocromador de grafite e radiação CuK<sub>α</sub>.

A análise microestrutural foi efetuada em microscópio eletrônico de varredura Phillips, modelo XL30, acoplado com análise elementar por energia dispersiva.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Análise Química

Os resultados da análise química semi-quantitativa realizada pela técnica de fluorescência de raios X, utilizando o método de parâmetros fundamentais, são apresentados na tabela I, das amostras em pó e após queima em forno industrial a rolo na temperatura de 1125°C, num ciclo de queima de 25 minutos.

**Tabela I** – Resultados da análise química obtidas por fluorescência de Raios X

<i>Engobe C</i>		<i>Engobe D</i>	
Elemento	Composição %	Elemento	Composição %
Si	42,4 ± 0,50	Si	52,1 ± 0,50
Ca	22,6 ± 0,50	Ca	28,0 ± 0,50
Al	8,80 ± 0,50	Mg	12,8 ± 0,50
Mg	8,00 ± 0,50	Al	5,50 ± 0,30
K	5,80 ± 0,50	Na	3,80 ± 0,30
Pb	4,70 ± 0,50	K	3,60 ± 0,30
Zr	3,50 ± 0,50	Fe	2,00 ± 0,30
Zn	2,40 ± 0,50	Pb	0,48 ± 0,05
Fe	1,80 ± 0,50	Zn	0,15 ± 0,05
Rb	< 0,05	Sr	< 0,05
		Zr	0,05

Os resultados de difração de raios X do engobes antes da queima (amostra C e D pó) são apresentados na tabela II e na figura 3. Os resultados indicam que o engobe C apresenta zirconita que é reconhecido como bom opacificante e reduz o coeficiente de dilatação. Teores exagerados de zirconita tornam o engobe exageradamente refratário e, conseqüentemente a tendência a formação de mancha d'água aumenta (Melchiades). Ambos engobes apresentam quantidade significativas de quartzo, que tem a função de regular a fundência, aumentar a expansão térmica e em grandes quantidades obtêm-se vidrados mais refratários. Deve ser utilizado em proporções de até no máximo de 20% para evitar gretamento. As matérias primas fonte de cálcio e magnésio (Talco, diopsídio e dolomita) são usadas como fundentes secundários em altas temperaturas, pois melhoram a aderência ao suporte e aumenta a viscosidade do fundido. A caulinita é importante para controle da brancura e refratariedade quando queimados. São de baixa plasticidade e aderência e de contração baixa durante secagem e queima.( Pracidelli)

A diferença mais importante entre os engobes é a presença da zirconita, que pelo seu alto índice de refração, reduz a possibilidade de visualização da mancha d'água.

**Tabela II.** Composição Química dos engobes C e D – forma pó

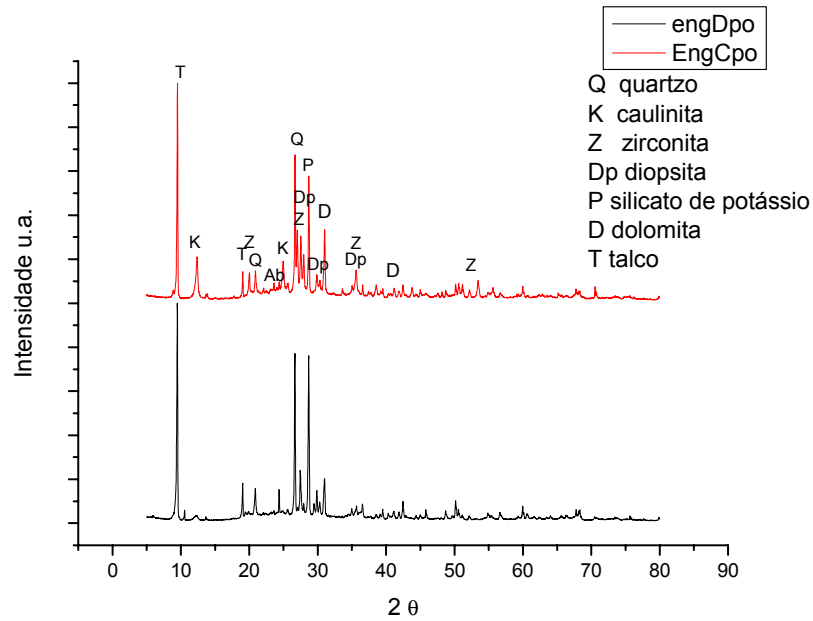
<b>Engobe C – pó</b>	<b>Engobe D – pó</b>
Quartzo	Quartzo
Caulinita	Dolomita
Dolomita	Diopsita
Diopsita	Talco
Talco	
Zirconita	

**Tabela III.** Composição Química dos engobes C e D – forma pastilha

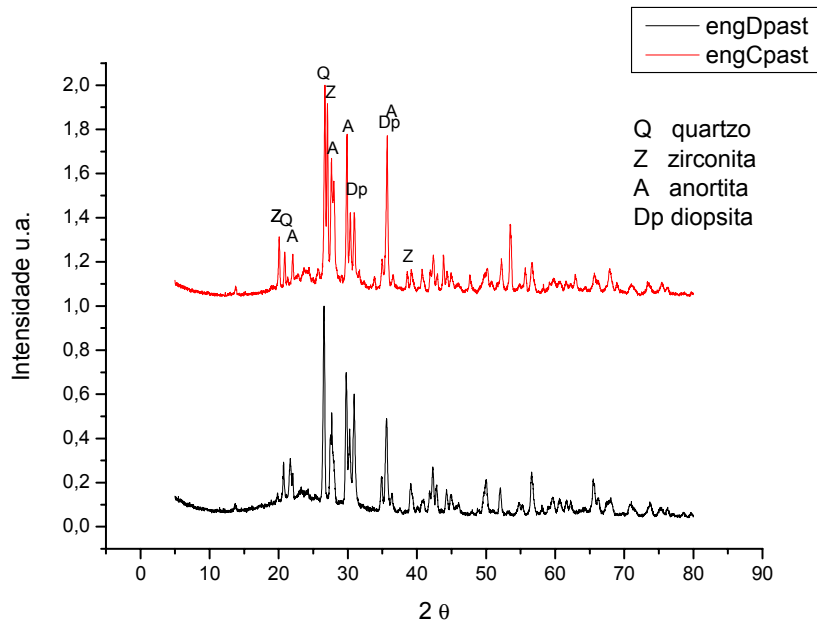
<b>Engobe C – pastilha</b>	<b>Engobe D – pastilha</b>
Quartzo	Quartzo
Diopsita	Diopsita
Anortita	Silicato de Magnésio
Zirconita	Silicato de Potássio
Silicato de Potássio	

Os resultados de difração de raios X dos engobes após a queima (amostra engCpast e engD past) são apresentados na tabela III e ilustrado nas figuras 4 e 5.

Após a queima a amostra C apresenta quartzo, zirconita, anortita e diopsita, enquanto que a amostra D não apresenta zirconita como era esperado. Também é observada fase amorfa em ambas as amostras (elevação do background em torno de  $2\theta = 24^\circ$ ) devida à queima dos componentes vitrificantes. A diferença dos componentes de partida não se mostrou relevante para a formação da composição final após a queima, excetuando a presença da zirconita. Nesta observação não foi considerado a concentração de cada componente.



**Figura 4.** Espectro de difração de raios X dos pós de engobes C e D antes da queima, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ .



**Figura 5.** Espectro de difração de raios X das pastilhas de engobes C e D após a queima, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ .



Os engobes devem possuir densidade adequada para controlar a porosidade e a dilatação deve ser adequada para evitar tensões excessivas na interface entre engobe/ esmalte e engobe/suporte cerâmico.

Para tanto foram medidas as densidades a verde e a densidade após a queima das amostras dos engobes C e D.

A valores determinados da densidade a verde das pastilhas engC e engB foram  $2,09\text{g/cm}^3$  e  $2,12\text{g/cm}^3$  respectivamente. A tabela IV apresenta a densidade dos engobes C e D após a queima.

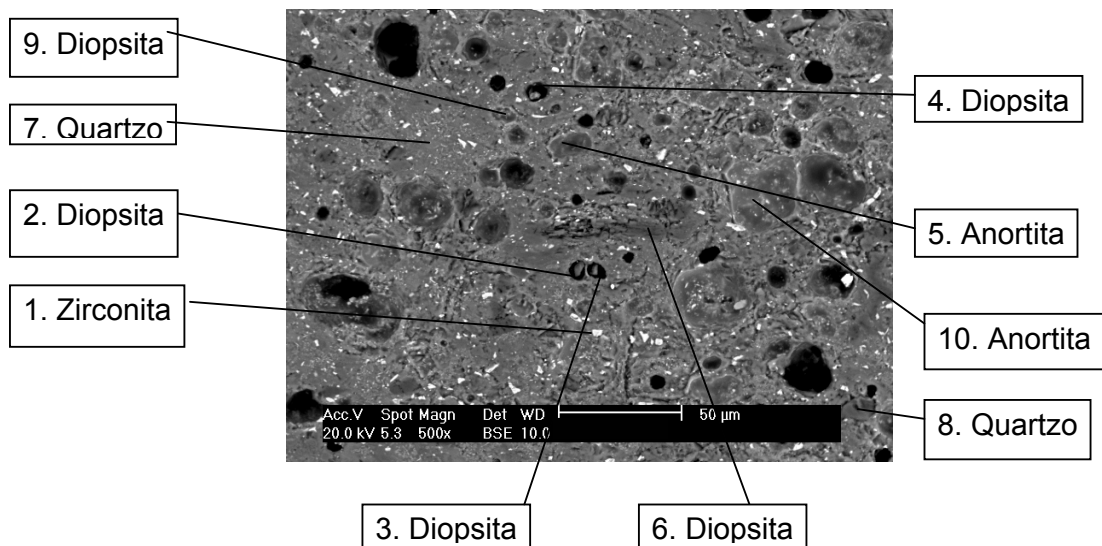
**Tabela IV** - A tabela apresenta os resultados obtidos de densidade a verde para eng C e eng D

Amostra	Massa Seca Ms (g)	Massa Imersa Mi (g)	Massa Úmida Mu (g)	Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )
C	0,43	0,26	0,45	2,16
D	0,38	0,23	0,41	2,09

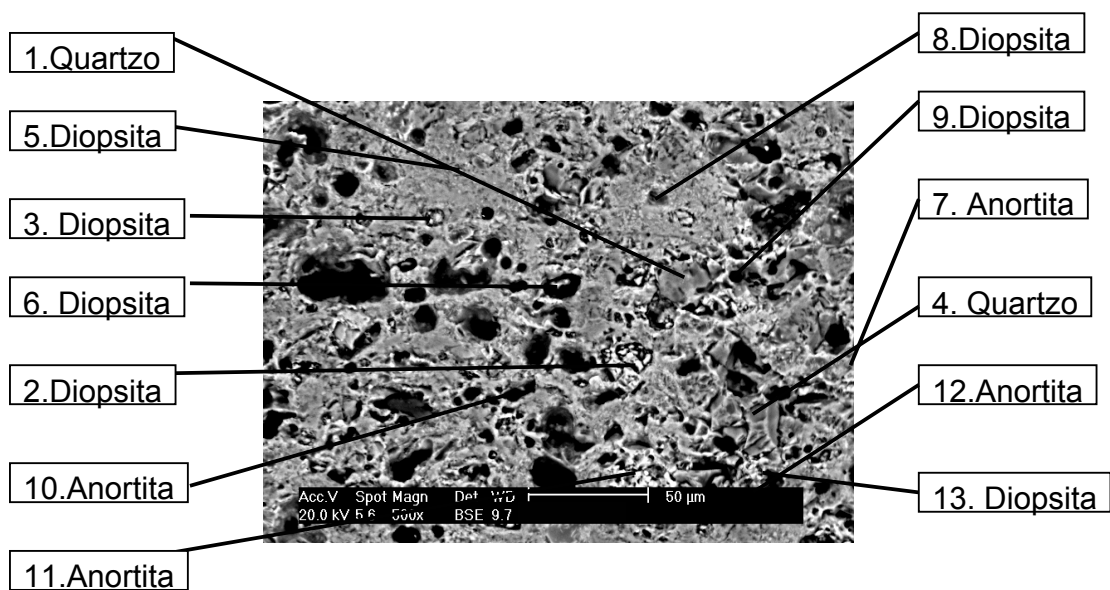
São apresentadas a seguir as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de engobes após queima avaliando a distribuição e forma dos compostos formados ( quartzo, diopsita, zirconita e anortita).

A micrografia apresentada na figura 6 apresenta a microestrutura da amostra engC após a queima. A quantidade de poros é relativamente menor se comparada com a distribuição e quantidade de poros apresentada na figura 1. Este resultado é esperado uma vez que a pastilha foi prensada (necessário para o manuseio) antes de ser queimada, enquanto que o engobe apresentado na figura 1, preparado industrialmente, é disperso sobre o suporte cerâmico.

A matriz apresentada na figura 6 é formada por quartzo cristalino e quartzo vitrificado em forma de botão. Junto com o quartzo vitrificado encontramos anortita. A diopsita aparece em forma de partículas localizadas nos poros formados durante a queima. A zirconita são as partículas claras que aparecem bem distribuídas na microestrutura. Estes partículas não apresentam uma forma particular variando a forma desde partículas esféricas até partículas agulhadas.



**Figura 6.** Microscopia eletrônica de varredura da pastilha do engobe C após a queima em forno industrial, numa temperatura de 1125°C, num ciclo de queimas de 25 minutos.



**Figura 7.** Microscopia eletrônica de varredura da pastilha do engobe D após a queima em forno industrial, numa temperatura de 1125°C, num ciclo de queimas de 25 minutos.

A micrografia apresentada na figura 7 apresenta a microestrutura da amostra engD após a queima. A quantidade de poros é relativamente maior do que a apresentada na figura 6 e menor se comparada com a apresentada na figura 1. Este resultado também é evidenciado nos resultados de densidade apresentados na tabela IV, onde a densidade do engobe C é maior do que a densidade do engobe D.

A matriz também é formada por quartzo cristalino e quartzo vitrificado em forma de botão. Junto com o quartzo vitrificado encontramos anortita. Além disto é possível perceber a formação de veios que interligam a matriz. Estes veios são ricos em anortita e quartzo. A diopsita também aparece em forma de partículas localizadas nos poros formados durante a queima.

## CONCLUSÕES

A variação na formulação de partida ( do tipo de fritas, feldspatos, argilas etc..) dos engobes não alteram significativamente as fases formadas.

Variação na formulação de partida causa diferenças na microestrutura do engobe relacionadas a porosidade e formação de veios de anortita e sílica.

A zirconita adicionada ao engobe C se apresenta finamente dispersa na microestrutura, condição necessária para ser bom opacificante.

A diopstita se apresenta na matriz como partículas pequenas, embora maiores do que a zirconita, e geralmente incrustadas nos poros causadas pela queima.

## REFERÊNCIAS

1. Catálogo Informativo sobre o Panorama da Indústria Cerâmica Brasileira: Cerâmica do Brasil – **ANFACER**, 2007.
2. Melchiades, F.G.; Romachelli, J.C; Boschi A.O A Mancha d'água em Revestimentos Cerâmicos: Defeito ou Característica? **Revista Cerâmica Industrial**, v.8, n.4, p. 7-10, 2003.
3. Melchiades, F.G.; Romachelli, J.C; Boschi A.O A Mancha d'água em

revestimentos cerâmicos: contribuição para o desenvolvimento de um método de medida **Revista Cerâmica Industrial**, v.5, n.4, p. 21-25, 2000.

4. PASCHOAL, J.O.A; MENEGAZZO, A. P. M.; QUINTEIRO, E.; CARIDADE, M.; SILVA, N. G.; GIBERTONI, C. - ***Pesquisa sobre as características das matérias-primas e sua relação com as propriedades e microestrutura dos produtos acabados das indústrias cerâmicas de revestimento do Estado de São Paulo***”, Relatório final de Projeto de Auxílio Individual à Pesquisa encaminhado à FAPESP, junho/2005

5. SANCHES, E. - Matérias-Primas para a Fabricação de Fritas e Esmaltes Cerâmicos - **Revista Cerâmica Industrial**, v.2, n.4, p. 32-40, 1997.

## **EVALUATION OF ENGOBES IN THE APPEARANCE OF THE STAIN OF WATER IN CERAMIC COATINGS**

### **ABSTRACT**

*The phenomenon stain of water is a typical problem of the Brazilian ceramic coating industry, characterized for presenting variation in the tonality of the enamelled surface of the ceramic part when in contact with the water. The engobe is mainly used to avoid the stain water phenomenon. The work has as objective to study the microstructure and crystalline phase that occurs after burning two engobes with different compositions. The characterization of the samples was carried out using scanning electron microscopy (MEV) X-ray diffraction (XRD), chemical analysis and density determination, keeping the same conditions of burning.*

Key-words: engobes, *stain of water*, *microstructure*