

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DIEGO TEODORO DE SOUZA

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE UTILIZAÇÃO UM ESMALTE CERÂMICO DE
BAIXA TEMPERATURA PARA SETOR ARTÍSTICO**

**LONDRINA
2023**

DIEGO TEODORO DE SOUZA

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE UTILIZAÇÃO UM ESMALTE CERÂMICO DE
BAIXA TEMPERATURA PARA SETOR ARTÍSTICO**

**FEASIBILITY SUTUDY OF USING A LOW TEMPERATURE CERAMIC ENAMEL
FOR THE ARTISTIC SECTOR**

Trabalho de conclusão de curso de graduação, apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais do Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais (DAEMA) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador(a): Prof. Dr. Márcio Florian.

LONDRINA

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

DIEGO TEODORO DE SOUZA

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE UTILIZAÇÃO UM ESMALTE CERÂMICO DE
BAIXA TEMPERATURA PARA SETOR ARTÍSTICO**

Trabalho de conclusão de curso de graduação,
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia de Materiais do
Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais
(DAEMA) da Universidade Tecnológica Federal do
Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 18 de outubro de 2023

Marcio Florian

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Londrina

Pollyane Márcia de Souto

Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Londrina

Luiz Eduardo de Carvalho

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina

LONDRINA

2023

Dedico este trabalho à minha Mãe,
Por ser uma mulher única.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho de conclusão de curso é o resultado de um processo de formação que exigiu esforço, disciplina e aprendizado. Por isso, quero reconhecer a contribuição de todas as pessoas que me auxiliaram e me apoiaram de alguma forma nesse percurso.

Em particular, agradeço à minha mãe, que me proporcionou as condições necessárias para a realização deste trabalho, me ensinou valores e me deu amor. Ela é o meu referencial.

Agradeço também aos meus amigos, que me acompanharam nos momentos de estudo e de descanso, me encorajaram nos momentos de desafio e me alegraram nos momentos de descontração. Eles são a minha rede de apoio.

Agradeço aos meus professores, que me forneceram o seu conhecimento, me esclareceram as minhas dúvidas e me estimularam com seus exemplos. Eles são os meus orientadores, não somente acadêmicos, mas em diversas vezes, para a vida.

Agradeço à minha família, que sempre confiou em mim, me deu suporte emocional e financeiro e me recebeu com carinho. Eles são a minha estrutura.

Agradeço também ao Instituto Federal do Paraná *campus* Londrina por realizarem o ensaio de fluorescência de raios X, que foi essencial para a caracterização dos materiais utilizados neste trabalho.

Agradeço ao Laboratório Multiusuário do *campus* Londrina da Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelas análises realizadas, que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos, o meu sincero agradecimento.

*“Não há mal que sempre dure, não existe
felicidade eterna.”*

(Clarice Salmazo, 1956).

RESUMO

A indústria cerâmica é uma grande consumidora de energia e a queima de esmaltes cerâmicos é uma parte importante nesse processo. No setor de decoração, onde os custos de energia podem ter um impacto considerável na viabilidade econômica do negócio, existe uma necessidade de desenvolver esmaltes cerâmicos que possam ser processados em temperaturas mais baixas do que os esmaltes comercializados atualmente, o que levaria a uma redução no gasto energético. Durante o estudo, a composição do esmalte de referência foi determinada por Fluorescência de raios X (FRX) e então uma nova formulação foi proposta e sintetizada. Ambos os esmaltes foram aplicados em suportes cerâmicos pré-queimados e caracterizados, comparando suas propriedades térmicas e estéticas em diferentes faixas de temperatura de queima. Foram utilizadas técnicas como Dilatometria (DIL) para verificar as temperaturas de amolecimento, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para analisar o acoplamento dos esmaltes com os suportes cerâmicos e a formação homogênea dos vidrados, Difração de Raios X (DRX) para verificar presença de fases, além da Microscopia Óptica (MO) para avaliar as características estéticas. O desempenho da amostra proposta não atingiu o nível desejado, principalmente devido ao problema de gretamento e bolhas. A busca por uma formulação de esmalte cerâmico com características ideais continua sendo um desafio, e futuras pesquisas podem considerar a otimização dos componentes da formulação, ajustes nas temperaturas de queima e refinamentos nas técnicas de aplicação para alcançar os resultados almejados.

Palavras-chave: esmalte cerâmico. caracterização. gretamento. eficiência energética

ABSTRACT

The ceramic industry is a large consumer of energy and the burning of ceramic glazes is an important part of this process. In the decoration sector, where energy costs can have a considerable impact on the economic viability of the business, there is a need to develop ceramic glazes that can be processed at lower temperatures than glazes currently sold, which would lead to a reduction in spending. energy. During the study, the composition of the reference enamel was determined by X-ray Fluorescence (XRF) and then a new formulation was proposed and synthesized. Both glazes were applied to pre-fired ceramic supports and characterized, comparing their thermal and aesthetic properties in different firing temperature ranges. Techniques such as Dilatometry (DIL) were used to verify the softening temperatures, Scanning Electron Microscopy (SEM) to analyze the coupling of the glazes with the ceramic supports and the homogeneous formation of the glazes, X-ray Diffraction (XRD) to identify the presence of amorphous phase, in addition to Optical Microscopy (OM) to evaluate the aesthetic characteristics. The performance of the developed sample did not reach the desired level, mainly due to the problem of cracking and bubbles. The search for a ceramic glaze formulation with ideal characteristics remains a challenge, and future research may consider optimizing formulation components, adjusting firing temperatures, and refining application techniques to achieve the desired results.

Keywords: ceramic glaze. characterization. cracking. energy efficiency

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 – Diferenciação de material vítreo para cristalino em relação a sua transição de fase.	20
Figura 2 – Inserção de sódio em uma estrutura de um vidro de SiO ₂	21
Figura 3 – Exemplo de curvas de dilatação térmica de vidro e suporte	27
Figura 4 – Metodologia proposta no trabalho	28
Figura 5 – Corpos de prova após aplicação de esmalte.....	31
Figura 6 – Dilatometria dos esmaltes de referência e proposto.....	38
Figura 7 – Corpo de prova a) esmalte proposto e b) esmalte de referência queimado a 700°C	39
Figura 8 – Esmalte proposto queimado a 800°C	40
Figura 9 – Corpo de prova a) esmalte proposto e b) esmalte de referência queimado a 1200°C	40
Figura 10 – Corpo de prova queimado a 700°C a) esmalte proposto, b) região de transição entre esmalte proposto e esmalte de referência e c) esmalte de referência	41
Figura 11 – Corpo de prova do esmalte proposto queimado a 800°C a) 10x b) 40x	42
Figura 12 – Corpo de prova queimado a 1200°C - 40x a) esmalte proposto b) esmalte de referência	43
Figura 13 – Esmalte de referência queimado a 700°C, 1000x	44
Figura 14 – Esmalte de referência queimado a 1200°C, 250x	45
Figura 15 – Esmalte proposto queimado a 700°C, 250x	46
Figura 16 – Esmalte proposto queimado a 800°C, 250x	47
Figura 17 – Esmalte proposto queimado a 800°C, 595x	48
Figura 18 – Difractometria de raios X do esmalte proposto e de referência.....	49

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos óxidos	22
Tabela 2 – Composição do esmalte de referência por FRX	35
Tabela 3 – Pureza e fabricante dos reagentes	36
Tabela 4 – Composição matérias-primas do esmalte proposto	36

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CMC	Carboximetil celulose
DIL	Dilatometria
DRX	Difração de raios X
FRX	Fluorescência de raios X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia ótica
UTFPR	UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	Graus <i>celsius</i>
T_f	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_{tr}	Temperatura de transformação do vidro
T_{am}	Temperatura de amolecimento do vidro
α	Coefficiente linear de dilatação térmica
δ	Coefficiente volumétrico de dilatação térmica
ΔC	Varição da contração entre esmalte e biscoito
L_s	Comprimento corpo cerâmico pré-queima
L_q	Comprimento corpo cerâmico pós-queima
mm	Milímetro
g	Gramma
SiO_2	Dióxido de Silício
Fe_2O_3	Óxido de Ferro III
B_2O_3	Trióxido de Boro
Al_2O_3	Óxido de Alumínio
B_2O_3	Trióxido de Boro
ZnO	Óxido de Zinco
CaO	Óxido de Cálcio
TiO_2	Dióxido de Titânio
ZrO_2	Dióxido de Zircônio
SnO_2	Dióxido de Estanho
BaO	Óxido de Bário
Na_2O	Óxido de Sódio
K_2O	Óxido de Potássio
P_2O_5	Pentóxido de Fósforo
SrO	Óxido de Estrôncio
PbO	Óxido de Chumbo
CuO	Óxido de Cobre II
Na_2CO_3	Carbonato de Sódio
K_2CO_3	Carbonato de Potássio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Objetivo geral	17
1.2	Objetivos específicos	17
1.3	Justificativa	17
2	REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1	Esmaltes cerâmicos	19
2.2	Classificação dos óxidos	22
2.2.1	Vitrificantes	23
2.2.2	Fundentes	23
2.2.3	Estabilizadores	23
2.2.4	Opacificantes	23
2.2.5	Corantes	24
2.3	Processamento	24
2.4	Propriedades	25
2.4.1	Transparência e opacidade	25
2.4.2	Fusibilidade	26
2.4.3	Acoplamento térmico	26
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	28
3.1	Metodologia do trabalho	28
3.2	Estudo da composição do esmalte de referência por FRX	29
3.3	Formulação do esmalte proposto	29
3.4	Síntese do esmalte proposto	30

3.5	Aplicação dos esmaltes nos suportes cerâmicos queimados	30
3.5.1	Prensagem dos suportes	30
3.5.2	Aplicação dos esmaltes	31
3.6	Queima dos esmaltes	31
3.7	Caracterização	32
3.7.1	Dilatometria (DIL)	32
3.7.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	32
3.7.3	Microscopia ótica (MO)	33
3.7.4	Difração de raios X (DRX)	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1	Estudo da composição química dos esmaltes	35
4.1.1	FRX no esmalte de referência	35
4.1.2	Formulação do esmalte proposto	36
4.2	Caracterização dos esmaltes processados	37
4.2.1	Características térmicas dos esmaltes (DIL)	37
4.2.2	Análise visual da queima dos esmaltes	39
4.2.3	Análise por microscopia ótica (MO)	41
4.2.4	Análise do acoplamento suporte/esmalte por MEV	43
4.2.4.1	<u>Esmalte de referência</u>	44
4.2.4.2	<u>Esmalte proposto</u>	45
4.2.5	Análise de formação de fases por DRX	48
4.3	Viabilidade energética	49
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	51
	REFERÊNCIAS	52

1 INTRODUÇÃO

Ao traçar um paralelo entre as diferentes técnicas de aplicação dos esmaltes cerâmicos e sua história, é possível observar a evolução e diversificação dessa técnica ao longo do tempo.

Inicialmente, no período mesolítico, 10 mil anos atrás, humanos primitivos usavam suas mãos para misturar, modelar e decorar objetos feitos de argila como matéria-prima. Ao longo das eras, diversas civilizações, como egípcios, assírios, babilônios, gregos, romanos, chineses e europeus aprimoraram as técnicas, revestindo seus artefatos cerâmicos com uma variedade de cores, texturas e efeitos, criando assim uma ampla gama de expressão criativa que permitiu a demonstração de sua cultura e história também nessa arte.

Atualmente, a queima de esmaltes cerâmicos é uma etapa crítica do processo de produção e pode representar uma parcela significativa do consumo de energia, tendo um impacto em sua viabilidade econômica. Por isso, este trabalho busca desenvolver uma formulação de esmalte cerâmico que possa ser utilizado em temperaturas mais baixas que suas versões comerciais atuais. Para isso, foi realizada uma análise em uma amostra comercial para estudar sua composição e suas propriedades físicas e proposta uma nova formulação que foi sintetizada visando ser energeticamente mais eficiente.

Nesta pesquisa, o foco está na redução da temperatura de processamento dos esmaltes cerâmicos, especificamente para os setores artístico e de decoração, visando torná-los mais eficientes energeticamente. Utilizando técnicas avançadas de análise, foram examinadas minuciosamente as características do esmalte proposto, identificando possíveis aprimoramentos que poderiam torná-los mais eficientes. Para exemplificar a viabilidade energética desses esmaltes, dados detalhados foram coletados de uma empresa do setor, Ateliê Asa Design Ltda, que utiliza um forno de indução de 14 kW de potência para queimar peças cerâmicas de 3 Kg a 28 Kg, levando em consideração a complexidade geométrica das peças e os desafios no controle da matéria-prima.

1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver e caracterizar uma formulação de esmalte cerâmico (proposto) para que este tenha um desempenho similar ao esmalte de referência, mas com uma temperatura de queima mais baixa com intuito de se obter melhor eficiência energética no processo de queima dos esmaltes.

1.2 Objetivos específicos

Para alcançar esse objetivo geral, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar a formulação do esmalte de referência por FRX e propor uma nova composição de esmalte.
- Sintetizar a composição do esmalte proposto e aplicar, ambos os esmaltes, em suportes cerâmicos pré-queimados.
- Verificar as temperaturas de amolecimento dos esmaltes por DIL;
- Verificar o acoplamento dos esmaltes com os suportes cerâmicos e formação de uma homogeneidade dos vidrados por MEV;
- Verificar a presença de fases nos esmaltes por DRX;
- Observar as características estéticas dos esmaltes por inspeção visual e MO;

1.3 Justificativa

A busca por esmaltes com temperaturas de queima mais baixas não é algo recente na história humana. Há mais de 2500 anos, na China, já era produzido placas cerâmicas de revestimento recobertas com esmaltes à base de chumbo (OLIVEIRA, 2000).

O problema dessa composição é seu alta toxicidade devido ao óxido de Chumbo (PbO). Porém, segundo Vittel (1978), é possível um esmalte com desempenho parecido e queimado a baixas temperaturas utilizando-se fundentes alcalinos, como carbonato de cálcio, potássio e sódio, que após calcinação se transformarão em óxidos. (VITTEL, 1978).

Assim, levando em consideração essas informações, se faz necessário o desenvolvimento de uma composição de esmalte de baixa temperatura, que não seja tóxico e que apresente um bom acabamento quando comparado com esmaltes comerciais que apresentam maior temperatura de queima, buscando assim, melhorar a eficiência energética do processo.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Esmaltes cerâmicos

Entre 3000 a.C. e 500 d.C., civilizações mediterrâneas do oriente médio, como egípcios, assírios e babilônios começaram a revestir seus artefatos cerâmicos com esmaltes de aspecto vítreo e policromático, devido a sua composição de quartzo e óxidos metálicos (OLIVEIRA, 2000).

Concomitantemente na China, por volta de 500 a.C., placas cerâmicas de revestimento com baixa temperatura de queima eram produzidas com esmaltes à base de chumbo e opacificadas com estanho, cujo desenvolvimento seguiu paralelamente aos esmaltes bem mais conhecidos de porcelanas e outras argilas de alta-queima. Seus artefatos cerâmicos sempre foram peças centrais nas principais rotas de comércio do mundo (OLIVEIRA, 2000).

No Brasil, durante a colonização portuguesa, entre os séculos XVI e XIX a técnica dos esmaltes cerâmicos foi influenciada pela arquitetura ibérica e ganhou destaque nas fachadas revestidas de cerâmica e nos azulejos. Nesse contexto, os esmaltes eram utilizados para criar padrões ornamentais, cenas figurativas e representações simbólicas, adicionando beleza e sofisticação aos edifícios (OLIVEIRA, 2000).

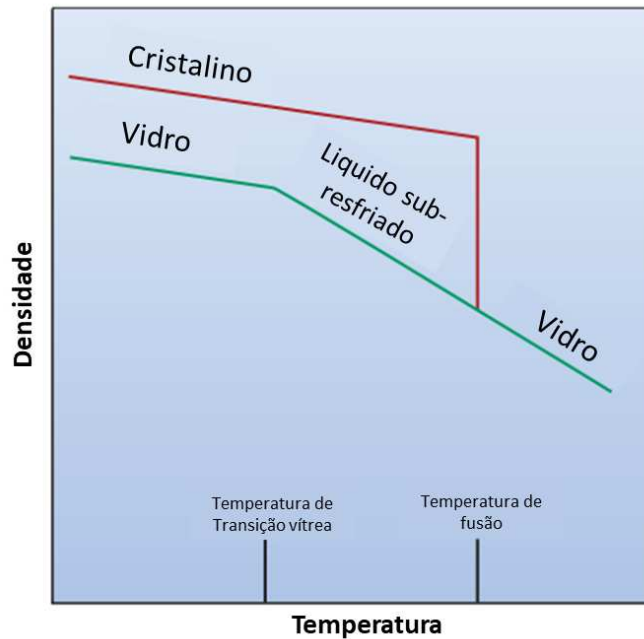
Atualmente, os esmaltes cerâmicos continuam a ser utilizados como um meio de expressão artística. A variedade de cores, texturas e efeitos oferecidos pelos esmaltes permite uma ampla gama de expressão criativa (OLIVEIRA, 2000).

Esmaltes são misturas de matérias-primas naturais e produtos químicos que, quando aplicados à superfície do corpo cerâmico e queimados, formam uma camada vítrea delgada e contínua. Essa camada tem como objetivo impermeabilizar o suporte cerâmico, melhorar a resistência mecânica e propriedades estéticas (como brilho, cor e textura), entre outros fatores. As composições dos esmaltes são inúmeras e sua formulação depende das características do corpo cerâmico, das características finais do esmalte e da temperatura de queima (DAVIM et. al, 2008).

De acordo com ASKELAND e WRIGHT (2010, p.583), essa camada vítrea é formada por um material metaestável que endureceu durante o resfriamento e se tornou rígido sem cristalizar. Ele se assemelha a um líquido sub-resfriado de certa forma. Abaixo da temperatura de transição vítrea T_g , a taxa de contração de volume

ao esfriar é reduzida e o material pode ser considerado um “vidro” em vez de um “líquido sub-resfriado”. A junção de tetraedros de sílica ou outros grupos iônicos produz uma estrutura sólida, mas não cristalina, na Figura 1 é verificar a diferença entre o material cristalino e o vidro.

Figura 1 – Diferenciação de material vítreo para cristalino em relação a sua transição de fase.

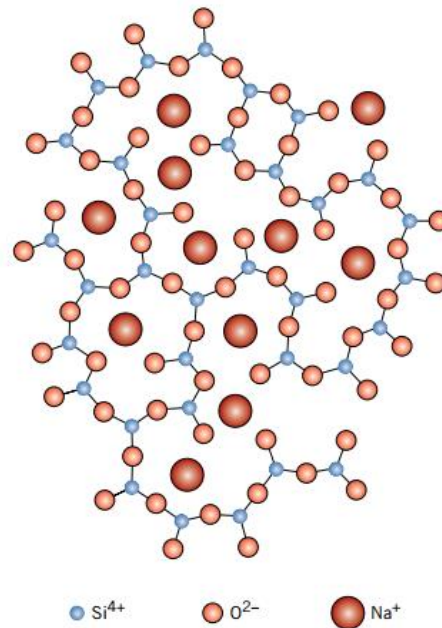


Fonte: Adaptado de Askeland (2010)

Materiais cristalinos apresentam uma temperatura de fusão, ou seja, uma temperatura fixa para sua mudança de estado. Já nos materiais amorfos, como o caso dos esmaltes, não existe uma temperatura de fusão, mas sim transição vítrea, onde se diferencia do material cristalino por ter uma faixa de temperatura de ocorrência e não uma temperatura específica (ASKELAND, 2010).

Segundo o Jornal A Matéria da Universidade Federal de São Carlos, os vidros são materiais amorfos, compostos por silicatos não cristalinos que contêm outros óxidos, como CaO , Na_2O , K_2O e Al_2O_3 , que influenciam suas propriedades. Eles não têm uma temperatura de fusão fixa, mas sim uma faixa de temperaturas na qual o material gradualmente amolece. Com o resfriamento a partir do fundido, um vidro se torna continuamente mais viscoso; não existindo uma temperatura definida na qual o líquido se transforma em um sólido. A Figura 2 apresenta a inserção de sódio em uma estrutura de um vidro de SiO_2 .

Figura 2 – Inserção de sódio em uma estrutura de um vidro de SiO₂.



Fonte: Callister, (2014)

Além disso, os vidros por não possuírem uma temperatura de transição vítrea fixa, pois além de depender da composição e taxa de resfriamento do material. Quanto mais rápido o material for resfriado, maior será a temperatura de transição vítrea. De acordo com o site Material Properties, “o vidro é um sólido amorfo (não cristalino), geralmente é formado pela solidificação de um fundido sem cristalização” (A MATERIA, 2023).

Mecanicamente, os esmaltes se assemelham a sólidos, mas sua estrutura é mais semelhante a líquidos. Eles são definidos como “corpos amorfos obtidos de uma massa fundida”. Os esmaltes são obtidos pela fusão de substâncias capazes de formar vidro e depois resfriados, passando de uma estrutura cristalina para uma amorfa ou mistura das duas fases (PRACIDELLI, 2008).

Os vidrados não têm um ponto de fusão determinado, ao contrário dos sólidos cristalinos. Isso ocorre porque diferentes quantidades de energia são necessárias para romper os diferentes tipos de ligações que formam a rede. Enquanto os sólidos cristalinos têm um ponto de fusão determinado, os vidrados têm um intervalo de amolecimento. À medida que a temperatura aumenta, as ligações são progressivamente rompidas ou enfraquecidas (NORTON, 1975).

Essa característica dos esmaltes está relacionada à sua composição química. De acordo com Pracidelli (2008), inclui uma estrutura vítrea, formada por unidades estruturais que não se repetem a distâncias regulares. A unidade básica pode ser um

tetraedro Si-O ou um triângulo B-O, que são formadores de rede. Também inclui elementos modificadores de rede, que ocupam os interstícios da rede e enfraquecem as ligações, diminuindo a energia necessária para rompê-las. Isso afeta propriedades como fusibilidade, resistência mecânica e estabilidade da rede (PRACIDELLI, 2008).

As propriedades dos esmaltes também dependem das condições de aplicação e de fatores relacionados ao processo de fabricação. Algumas propriedades físico-químicas desejáveis incluem impermeabilidade, dureza, resistência a agentes químicos e manchas, e resistência mecânica e térmica. Também são importantes propriedades relacionadas à aplicação, como viscosidade do material fundido, fusibilidade entre os limites de temperatura estabelecidos e homogeneidade na superfície. Além disso, as propriedades estéticas como brilho, opacidade, transparência, cor e textura são importantes para o resultado do produto. A seleção de matérias-primas é feita com base nas propriedades desejadas do produto acabado e compatibilidade com as etapas do processo de fabricação (PRACIDELLI, 2008).

2.2 Classificação dos óxidos

De acordo com Norton (1975), os óxidos utilizados nos esmaltes cerâmicos são classificados de acordo com a Tabela 1:

Tabela 1 – Classificação dos óxidos

Óxido	Classificação	Efeito nas propriedades do esmalte
SiO ₂	Vitrificante	Formação da matriz vítrea
PbO	Fundente	Redução do ponto de fusão, aumento do brilho
CaO	Fundente	Redução do ponto de fusão, aumento da opacidade
Al ₂ O ₃	Estabilizador	Aumento da estabilidade
ZrO ₂	Estabilizador/Opacificante	Melhora a durabilidade, aumento da opacidade
K ₂ O	Fundente	Redução do ponto de fusão, aumento do brilho
P ₂ O ₅	Fundente	Redução do ponto de fusão, cor
Fe ₂ O ₃	Corante	Cor
SrO	Estabilizador/Opacificante	Aumento da durabilidade, aumento da opacidade
TiO ₂	Opacificante/Corante	Aumento da opacidade, cor
ZnO	Fundente/ Corante	Redução do ponto de fusão, cor
CuO	Corante	Cor
Na ₂ O	Fundente	Redução do ponto de fusão, aumento do brilho

Fonte: Autor (2023)

2.2.1 Vitrificantes

De acordo com Pereira (2021), o vitrificante é o principal ingrediente do esmalte, podendo totalizar mais de 50% de sua composição. É um componente formador de vidro encontrado em areias, argilas e cinzas de madeira. Exemplos de sílica incluem argila, caulim e quartzo.

2.2.2 Fundentes

O fundente é um material que reduz a temperatura de fusão da sílica, que é por volta de 1700°C. Exemplos de fundentes incluem feldspato, nefelina sienita, fritas alcalinas, bórax e carbonatos de sódio, cálcio e magnésio (PEREIRA,2021).

2.2.3 Estabilizadores

O estabilizador de rede tem a função de estruturar a fase amorfa e aumentar a viscosidade do esmalte para evitar que escorra da superfície da peça. Ele também torna o esmalte refratário. Exemplos incluem óxido de alumínio, caulins e argila, óxido de titânio e zircônia. De acordo com Pracidelli (2008), os estabilizadores de rede tendem a diminuir a devitrificação, diminuir a temperatura de fusão do material e aumentar a viscosidade. Eles também podem diminuir o coeficiente de dilatação térmica. O principal estabilizador de rede é a alumina (Al_2O_3) (PRACIDELLI, 2008).

2.2.4 Opacificantes

Os opacificantes são óxidos adicionados ao esmalte cerâmico com o objetivo de torná-lo opaco. Segundo Assis (2008) esses compostos atuam impedindo a passagem da luz e conferindo ao material esse caráter.

Os opacificantes são essenciais para produzir esmaltes cerâmicos opacos. Os mais comuns são óxido de estanho, dióxido de titânio e óxido de zircônio. O óxido de estanho é o mais opaco, enquanto o dióxido de titânio e o óxido de zircônio são mais resistentes ao calor e aos produtos químicos. A escolha do opacificador depende da aplicação específica (ASSIS, 2008).

2.2.5 Corantes

Corante cerâmico é todo material que dá cor a um esmalte ou massa cerâmica, incluindo assim, tanto os pigmentos e tintas, como aqueles que reagem parcialmente com o meio (quase todos) e, cuja coloração devesse, em parte, aos elementos cromóforos (elementos de transição ou terras raras) dissolvidos que atuam como tinta. (STEFANI, 1997).

Segundo Pracidelli (2008), possuem função de coloração, sua cor pode mudar de acordo com a quantidade de elétrons no orbital de valência do metal. Entre os elementos mais comuns destacam-se:

- Vanádio – amarelo e azul.
- Cromo – verde, rosa, marrom, preto e vermelho.
- Manganês – marrom, violáceo, púrpura e preto.
- Ferro – cinza, amarelo, verde, vermelho e preto.
- Cobalto – azul, cinza e preto.
- Níquel – vermelho e verde.

2.3 Processamento

A fabricação de produtos cerâmicos no setor artístico normalmente é realizada por duas queimas, na qual a primeira queima é reservada exclusivamente à base cerâmica, normalmente argila, promovendo suas principais propriedades mecânicas, e a segunda queima é destinada à fixação do esmalte que foi aplicado à peça. Com isso, é possível obter um maior controle de produção, obtendo peças cerâmicas com características desejadas (VENTURI, 1986).

Cerâmicas convencionais esmaltadas têm sido obtidas pelos processos de biqueima e monoqueima. Na biqueima, as peças passam por dois tratamentos térmicos distintos, sinterização e esmaltação, permitindo maior controle sobre o processo e resultando em peças mais resistentes, embora demande mais tempo e energia devido às duas queimas necessárias (FERNANDES et al., 2013).

Por outro lado, a monoqueima sinteriza tanto o suporte cerâmico quanto o vidrado em um único processo, economizando energia ao evitar uma segunda queima, mas apresenta desafios como a fragilidade das peças antes do forno devido à alta absorção de água pela argila crua esmaltada e possíveis problemas nos

esmaltes. Estudos comparativos indicam que a microestrutura sinterizada em ciclos rápidos é semelhante à da queima lenta, mas peças submetidas a esta última apresentam melhor resistência mecânica e densidade aparente (FERNANDES et al., 2013).

2.4 Propriedades

As propriedades dependem da composição química, das condições de aplicação e dos fatores pertinentes ao processo, como temperatura de sinterização, ciclo de queima, atmosfera do forno, entre outras. As propriedades desejáveis nos esmaltes podem ser em 3 tipos: propriedades físico-químicas, estéticas e de aplicação (EPPLER, 2002).

De acordo com Eppler (2002), as propriedades físico-químicas afetam diretamente a aplicação do produto e as variáveis inerentes ao processo fabril. Entre essas propriedades estão a resistência mecânica, resistência térmica, resistência aos agentes químicos, resistência a manchas, resistência à abrasão e impermeabilidade.

Ainda dentro de propriedades físico-químicas, destacam-se aquelas primordiais para que haja boa interação entre esmalte e o suporte, essas propriedades são as de aplicação do esmalte no suporte, dentre elas: viscosidade do material fundido, fusibilidade dentro dos limites de temperatura estabelecidos, tensão superficial, reologia da suspensão, granulometria, entre outros. Já as propriedades estéticas condicionam a estética do produto, como brilho, opacidade, cor, textura e transparência (PRACIDELLI, 2008).

2.4.1 Transparência e opacidade

A transparência é uma característica óptica crucial em vidrados, influenciando sua estética e propósito decorativo. O efeito opaco ocorre devido à presença de fases cristalinas ou poros dispersos na fase vítrea, levando à dispersão da luz. Para alcançar opacidade, são necessárias matérias-primas que levem à devitrificação, formando fases cristalinas insolúveis ou parcialmente solúveis na matriz vítrea. O grau de opacidade depende dos índices de refração das fases, do número, tamanho e forma das partículas dispersas, e da espessura do vidrado. Materiais opacos refletem a luz incidente, enquanto materiais transparentes permitem a passagem da luz, refletindo apenas uma pequena parte (ASSIS, 2008).

2.4.2 Fusibilidade

A fusibilidade indica a fluidez do vidro durante a temperatura de maturação, quando as fases cristalinas sólidas se dissolvem completamente na fase vítrea, formando uma cobertura homogênea na superfície da peça cerâmica. Durante a maturação, ocorrem várias etapas, incluindo sinterização das partículas de frita, amolecimento progressivo, distribuição uniforme sobre o suporte e solidificação (EPPLER, 2002).

As fases de fusão, desde a formação dos primeiros líquidos até a fusão total dos componentes cristalinos e o estado de fluidez, dependem da composição química do vidro. Quanto menor a temperatura de fusão da primeira fase líquida, mais rápida é a fusão, sendo influenciada pela granulometria dos materiais e pelo gradiente de temperatura aplicado (PRACIDELLI, 2008).

2.4.3 Acoplamento térmico

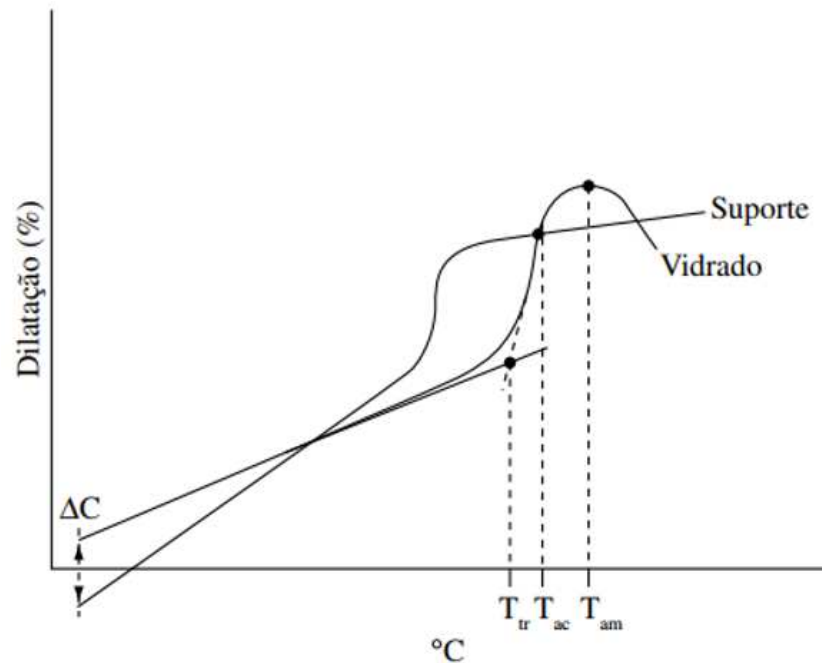
Segundo Pracidelli (2008) o acordo entre as diferentes expansões térmicas do esmalte e do corpo cerâmico é uma propriedade que deve ser analisada com afinco, uma vez que a ausência desse acordo provocará lascamento ou gretamento na peça final.

Acima da temperatura de amolecimento do esmalte, não se desenvolvem tensões, pois o esmalte acompanha os movimentos do corpo cerâmico. No entanto, durante o resfriamento, podem se desenvolver tensões de tração e compressão devido a diferentes coeficientes de dilatação entre o esmalte e o suporte (PRACIDELLI, 2008).

Pracidelli (2008) diz que a resistência do esmalte a essas tensões depende de suas propriedades mecânicas. Se o coeficiente de dilatação do esmalte for maior que o do suporte, pode ocorrer tração e gretamento. Se for menor, pode ocorrer compressão e lascamento do acabamento. Este último defeito é menos frequente na monoqueima devido à melhor interface entre esmalte e suporte. Sendo assim, é importante que o coeficiente de expansão térmica do esmalte seja menor que o da base para evitar o gretamento.

Observam-se exemplos de dilatação térmica entre o esmalte e o suporte na Figura 3.

Figura 3 – Exemplo de curvas de dilatação térmica de vidrado e suporte



Fonte: Pracidelli, (2008)

Sendo, ΔC a diferença de contração entre o vidrado/suporte, T_{tr} é a temperatura de transformação do vidrado, T_{ac} é a temperatura de acoplamento entre vidrado/suporte e T_{am} é a temperatura de amolecimento do vidrado.

Quando o ΔC é positivo o esmalte está sob tração, e essas tensões serão responsáveis pelo gretamento do material. Quando a temperatura cai abaixo da temperatura de acoplamento (T_{AC}), o esmalte deixa de ser viscoso e passa a se comportar como um sólido. Isso pode resultar em curvaturas nas peças queimadas devido às diferenças de contração. Além disso, à medida que a temperatura de queima da peça cerâmica aumenta, sua dilatação diminui ligeiramente (PRACIDELLI, 2008).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

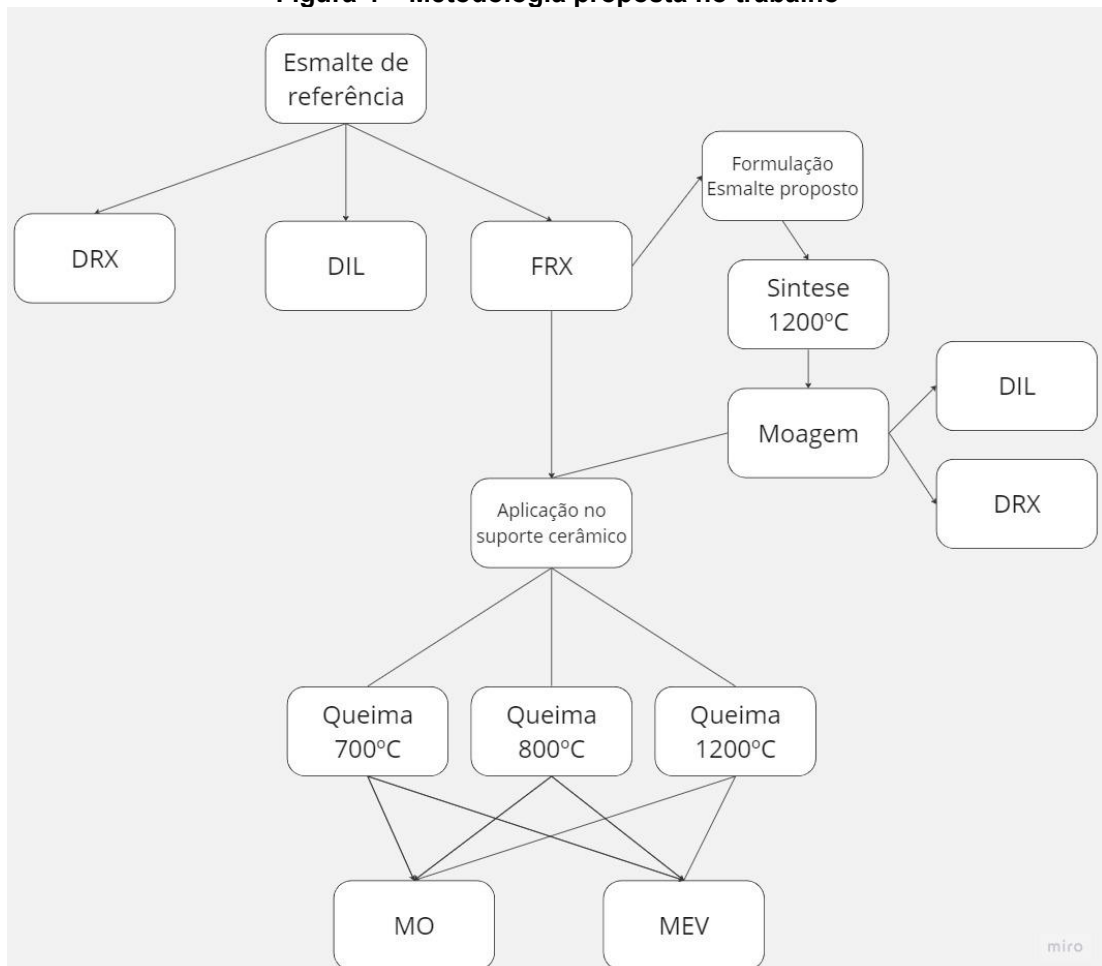
3.1 Metodologia do trabalho

O desenvolvimento do esmalte proposto foi realizado a partir da análise do esmalte de referência para identificar sua composição e suas características físicas. Com essas informações e baseado na literatura, foi determinada a composição do esmalte, que então foi sintetizado e caracterizado.

Para fins de comparação e análise, foram queimadas amostras em 700°C, 800°C e 1200°C.

O fluxograma apresentado na Figura 4 mostra as etapas que foram adotadas neste estudo.

Figura 4 – Metodologia proposta no trabalho



Fonte: Autor (2023)

3.2 Estudo da composição do esmalte de referência por FRX

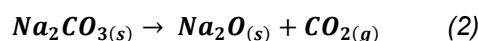
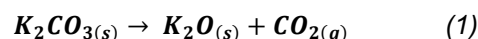
Segundo Bertin (1975), a técnica de fluorescência de raios X, é uma técnica analítica multidisciplinar, capaz de determinar elementos químicos com número atômico Z mínimo 12, por meio dos raios X característicos elementos que se encontram em uma amostra. Neste método, a amostra analisada é bombardeada com um feixe de raios X que interage com os átomos da amostra, excitando os elétrons das camadas mais interiores das espécies atômicas. A complementação dos vazios resultantes é realizada por elétrons mais periféricos, provoca a emissão de raios X específicos dos átomos que constituem a espécie analisada.

A análise de fluorescência de raios X teve como principal objetivo analisar a amostra do esmalte de referência, identificando assim os componentes e então comparar com a literatura, baseando assim os óxidos a serem utilizados na síntese do esmalte proposto. A análise foi realizada no Instituto Federal do Paraná, campus Londrina, sendo o equipamento utilizado Espectrômetro de Fluorescência de raios X por Dispersão em Energia (EDXRF), marca Shimadzu, modelo EDX- 7000.

3.3 Formulação do esmalte proposto

A temperatura de trabalho do esmalte é influenciada pelo tipo e quantidade de óxidos presentes em sua composição. Em geral, esmaltes com maior concentração de fundentes possuem uma temperatura de trabalho mais baixa, enquanto esmaltes com maior concentração de intermediários ou formadores de vidro possuem uma temperatura de trabalho mais alta. Um esmalte com alta concentração de fundentes, como Na_2CO_3 e K_2CO_3 , terá uma temperatura de trabalho baixa e conseqüentemente derreterá e fluirá a uma temperatura relativamente menor, tornando-o fácil de se espalhar na superfície da cerâmica.

As reações (1) e (2) a se referem a estes carbonatos.



Segundo MASOUD (2022), a variação mássica do K_2CO_3 ao ser calcinado por volta dos 1250°C é de aproximadamente 12%, devido à perda de gás carbônico. Já Heda (1995) comenta que pode variar entre 12% e 15% para o K_2CO_3 e o Na_2CO_3 . Já

os demais óxidos aqui utilizados estão em sua forma mais estável para essa faixa de temperatura.

Por isso, pode ser mais suscetível a craqueamento ou fissuras em altas temperaturas. Por outro lado, um esmalte com alta concentração de formadores de vidro, como SiO_2 e B_2O_3 , será forte e durável e menos propenso a rachar ou craquelar em altas temperaturas. Em geral, um esmalte com essas características é uma boa escolha para um esmalte de baixa temperatura. Será fácil de aplicar e será forte e durável. No entanto, pode ser mais suscetível a craqueamento ou fissuras em altas temperaturas (NORTON, 1975).

3.4 Síntese do esmalte proposto

Após a pesagem das matérias-primas, elas foram queimadas no forno Nabertherm, LT 02-16, localizado no Centro de Inovações da UTFPR, Campus Londrina (laboratório de cerâmicas - B002) com rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1250°C onde permaneceu por 2 horas e a amostra foi vertida em água para a fragilização. Depois de seco, o material foi prensado em uma prensa uniaxial, no intuito de diminuir o tamanho de partículas por compressão. Em seguida, foi passado em peneira de 50 mesh para homogeneizar os tamanhos de partículas e remover partículas maiores que poderiam dificultar sua fusão e dispersão durante a aplicação.

3.5 Aplicação dos esmaltes nos suportes cerâmicos queimados

3.5.1 Prensagem dos suportes

Para que o esmalte fosse aplicado, foi confeccionado corpos de prova em argila vermelha disponível no laboratório de Cerâmicas (B002). A composição da massa foi 10g argila vermelha em pó e 5% em peso de adição de água para cada corpo de prova.

A prensagem foi realizada por três minutos a uma pressão de 3 toneladas, no equipamento da marca Skay, com capacidade de 30 toneladas para conformação disponível no laboratório de Cerâmica (B002).

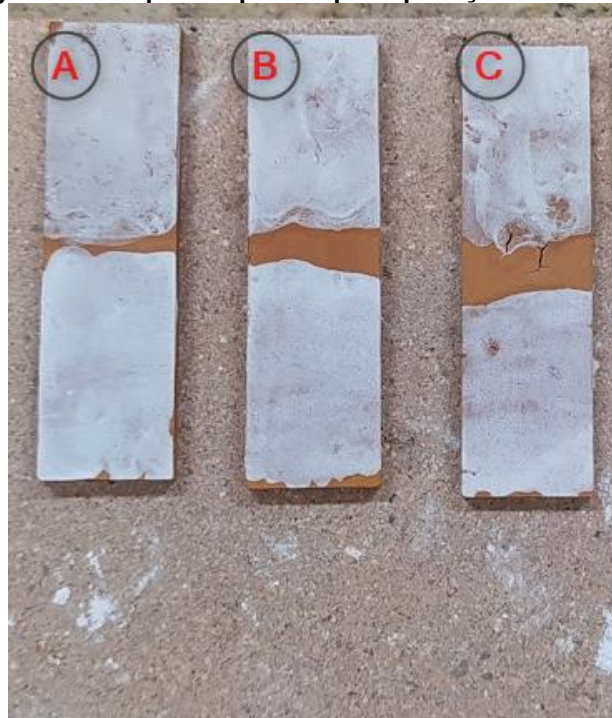
Em seguida, os suportes foram queimados a 900°C por uma hora.

3.5.2 Aplicação dos esmaltes

Para a dispersão do esmalte foi utilizada a formulação de 40g de esmalte, 1g de CMC e 30g de água destilada. Tais proporções foram dosadas e misturadas em um béquer de 50ml com bastão de vidro e aplicadas na superfície das peças em argilas prensadas com auxílio de um pincel.

A Figura 5 exibe os corpos de prova após a aplicação do esmalte.

Figura 5 – Corpos de prova após aplicação de esmalte.



Fonte: Autor (2023)

A mesma dispersão utilizada para o esmalte proposto foi utilizada para o esmalte de referência. Na Figura 5 é observado ambos os esmaltes aplicados já em seu suporte cerâmico, na parte superior o esmalte proposto e na parte inferior o esmalte de referência.

3.6 Queima dos esmaltes

Os corpos de prova com o esmalte já aplicado foram queimados a 700°C para a amostra A, 800°C para a amostra B e 1200°C para a amostra C.

Os suportes com o esmalte foram processados em forno Nabertherm, LT 02-16 com rampa de 10°C/min até a temperatura de 700°C, 800°C e 1200°C,

permanecendo em temperatura máxima programada por 1h respectivamente para cada suporte.

3.7 Caracterização

Algumas técnicas foram utilizadas para caracterizar o esmalte proposto como dilatométrica (DIL), microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX). Essas técnicas permitiram uma análise detalhada das propriedades do esmalte proposto e apresentaram informações importantes para o desenvolvimento deste trabalho.

3.7.1 Dilatometria (DIL)

A dilatométrica é uma técnica de análise que mede a variação dimensional de um material em função da temperatura. Essa técnica é importante para determinar o coeficiente de expansão térmica dos materiais, que é um parâmetro que influencia na resistência mecânica e na compatibilidade entre a massa e o esmalte cerâmico. O método consiste em “medir a alteração do comprimento ou da espessura da amostra, enquanto ela é aquecida e resfriada de forma controlada”. A partir desses dados, é possível calcular o coeficiente de expansão térmica médio ou instantâneo do material em diferentes faixas de temperatura (SILVA, 2007).

Para este processo, utilizou-se o dilatômetro de marca Netzsch, modelo DIL 402 Classic (Expedis) localizado no Centro de Inovações da UTFPR, Londrina.

Esta análise tem como objetivo mapear a temperatura de amolecimento do esmalte de referência e o proposto. Os parâmetros utilizados na dilatométrica foram: variação de 25°C até 1000°C com uma taxa de 5°C/min.

Foi adicionado do esmalte em pó com 5% de umidade em matriz metálica e prensado a 2 toneladas por 2 minutos, na qual ao atingir 30% de variação dimensional o ensaio é finalizado.

3.7.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é um tipo de microscopia em que um feixe de elétrons focalizado varre a superfície da amostra, interagindo com a

matéria e gerando diferentes tipos de sinais que podem oferecer informações sobre a morfologia e composição química do material (MALISKA, UFSC).

A área é varrida por um fino feixe de elétrons que interage com a superfície da amostra e como consequência surgem os elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X, fótons, etc (MALISKA, UFSC).

A técnica de MEV permite alcançar aumento muito superior ao da microscopia óptica, podendo atingir até 900 000 vezes (MALISKA, UFSC).

Esta análise teve como objetivo comparar as características dos esmaltes de referência e proposto, com foco na porosidade e na interface entre o esmalte e o corpo cerâmico. Como o esmalte e o suporte cerâmico são materiais não condutores elétricos, foi utilizada deposição de ouro para permitir a passagem do feixe de elétrons pela amostra para visualizar as imagens. O procedimento foi realizado no laboratório multiusuário da UTFPR Londrina usando um microscópio eletrônico TESCAN VEGA.

3.7.3 Microscopia ótica (MO)

A microscopia estereoscópica é um tipo de microscopia que usa duas lentes para criar uma imagem tridimensional do objeto em estudo. Este tipo de microscopia é frequentemente usado na ciência dos materiais para estudar a estrutura dos materiais (SMITH,2010).

Como afirma Smith (2010), “A microscopia estereoscópica é uma ferramenta poderosa para entender a estrutura dos materiais”. No caso de esmaltes cerâmicos, a microscopia estereoscópica pode ser usada para estudar a presença de quaisquer defeitos e a ligação entre o esmalte e o substrato cerâmico. A presença de defeitos pode afetar a resistência e durabilidade do esmalte. A ligação entre o esmalte e o substrato cerâmico pode afetar a adesão do esmalte ao substrato.

O objetivo deste procedimento é observar o acabamento das amostras, sua textura, brilho, cor, bolhas, gretamento e a união entre esmalte e sua base cerâmica.

Para a obtenção das imagens presente no trabalho foi utilizado um estereoscópio da marca ESTEREOSCÓPIO TRINOCULAR – PHYSIS, com uma magnificação de 10x a 40x, no laboratório (B003) na UTFPR Londrina.

3.7.4 Difração de raios X (DRX)

Segundo Callister e Rethwisch (2012), “a difração de raios X é uma técnica utilizada para determinar a estrutura cristalina de um material”.

No contexto dos esmaltes, Pracidelli (2008) esclarece que estes são materiais amorfos ou uma mistura de amorfos e cristalinos. Portanto, ao se observar a estrutura de um esmalte através da difração de raios X, caso não seja identificadas as características típicas de materiais cristalinos, isto indica fortemente que o esmalte possui uma característica amorfa, como esperado.

Para realizar a análise de DRX, uma amostra do esmalte é colocada no feixe de uma fonte de raios X. Os raios X interagem com os átomos na amostra, fazendo com que eles se espalhem em diferentes direções. Os raios X espalhados são então identificados por um detector e o padrão resultante é usado para determinar a estrutura cristalina da amostra (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

A difração de raios X (DRX) foi utilizada para analisar a presença ou não de fases cristalinas nos esmaltes. A parametrização da DRX utilizada foi 2θ - 20° a 80° com um tamanho de passo de $0,1^\circ/s$ e uma largura de fenda de 0,2 mm. O equipamento utilizado é o Difratorômetro de Raios X (D2 Phaser, Bruker), presente no laboratório multiusuário da UTFPR Londrina.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo da composição química dos esmaltes

4.1.1 FRX no esmalte de referência

A análise de FRX na amostra de esmalte de referência apresentou a seguinte composição, apresentado na Tabela 2:

Tabela 2 – Composição do esmalte de referência por FRX

Resultado Quantitativo		
Reagente	% (massa)	Função
SiO ₂	54,39%	Vitrificante
PbO	23,14%	Fundente
CaO	9,31%	Fundente
Al ₂ O ₃	7,04%	Estabilizador
ZrO ₂	3,10%	Estabilizador
K ₂ O	1,13%	Fundente
P ₂ O ₅	0,78%	Vitrificante
Fe ₂ O ₃	0,39%	Cor
SrO	0,28%	Cor
TiO ₂	0,21%	Cor
ZnO	0,20%	Cor
CuO	0,04%	Cor

Fonte: Autor (2023)

Na análise do esmalte de referência, observa-se que ele apresenta formadores de fase vítrea, fundentes, estabilizadores de rede (intermediário) e corantes.

De modo geral, temos para cada tipo de material as seguintes frações em sua composição:

- Vitrificantes – 55,17%
- Fundentes – 33,58%
- Estabilizador – 10,14%
- Corantes – 1,12%

Na composição do esmalte de referência, é possível observar a presença de Óxido de Silício e Alumínio e Zircônio, que têm característica refratária, além de serem os principais vitrificantes e estabilizadores de rede. Vale notar também que o principal

fundente utilizado é o Óxido de Chumbo, extremamente tóxico. Em função disso, no esmalte proposto ele não é utilizado.

4.1.2 Formulação do esmalte proposto

Com intuito de se substituir o Óxido de Chumbo como fundente, e seguindo a literatura, foi utilizado carbonatos alcalinos na formulação do esmalte proposto.

Para sintetizar o esmalte proposto foram utilizados os seguintes reagentes conforme Tabela 3.

Tabela 3 – Pureza e fabricante dos reagentes

Reagente	Marca	Pureza (%)
Óxido de Boro	Merck Millipore	99,0
Óxido de Silício	PARC - Technologie BLVD	99,0
Carbonato de Sódio Anidro	J. T. Baker	99,0
Óxido de Cálcio	Labsynth	99,0
Óxido de Ferro III	Vetec Química Fina Ltda	99,0
Carbonato de Potássio	Sigma - Aldrich	99,0
Óxido de Alumínio	Imerys	99,5

Fonte: Autor (2023)

A elaboração do esmalte foi baseada nas características que suas matérias-primas podem conferir ao vidro. A composição do esmalte proposto está disposta na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição matérias-primas do esmalte proposto

Reagentes antes da fusão		Reagentes após da fusão		
Reagente	Massa(g)	Reagente	Massa(g)	Função
SiO_2	50,00	SiO_2	50,00	Vitrificante
Na_2CO_3	25,64	Na_2O	14,99	Fundente
K_2CO_3	7,33	K_2O	4,99	Fundente
CaO	10,00	CaO	10,00	Fundente
Fe_2O_3	2,00	Fe_2O_3	2,00	Cor
B_2O_3	10,00	B_2O_3	10,00	Vitrificante
Al_2O_3	8,00	Al_2O_3	8,00	Estabilizante
Soma	112,97	Soma	99,98	

Fonte: Autor (2023)

O cálculo estequiométrico foi realizado no intuito de obtenção de 112g dos óxidos antes da queima e próximo de 100g de material pós queima, isso se deve ao fato da utilização de carbonatos de sódio e de potássio que durante a queima liberam CO_2 durante a calcinação.

Na formulação do esmalte proposto, para garantir que a temperatura de fusão fosse diminuída, foi sugerido uma nova formulação, visando diminuir a quantidade de óxidos refratários em sua composição, substituindo o óxido de chumbo por carbonato de cálcio e potássio. Dessa forma, a composição ficou com as seguintes características.

- Vitrificantes – 60%
- Fundentes – 30%
- Estabilizante – 8%
- Corantes – 2%

Ao analisar a escolha dos óxidos para a formulação do esmalte, observa-se que o SiO_2 é o principal formador de vidro. Ele tem um alto ponto de fusão e, por isso, aumenta a temperatura de processamento do esmalte. O B_2O_3 também é vitrificante, porém como apresenta uma temperatura de fusão menor que da sílica, colabora na diminuição da temperatura geral do esmalte, fazendo parte da estrutura dos tetraedros de sílica. O Na_2CO_3 , o K_2CO_3 e o CaO são fundentes que diminuem o ponto de fusão do esmalte, facilitando sua fusão e aplicação. O Al_2O_3 é um estabilizante de rede que ajuda no aumento da resistência mecânica e durabilidade do esmalte. O Fe_2O_3 é um corante que pode dar ao esmalte vermelha, amarela ou marrom, dependendo da temperatura de queima. (NORTON, 1975)

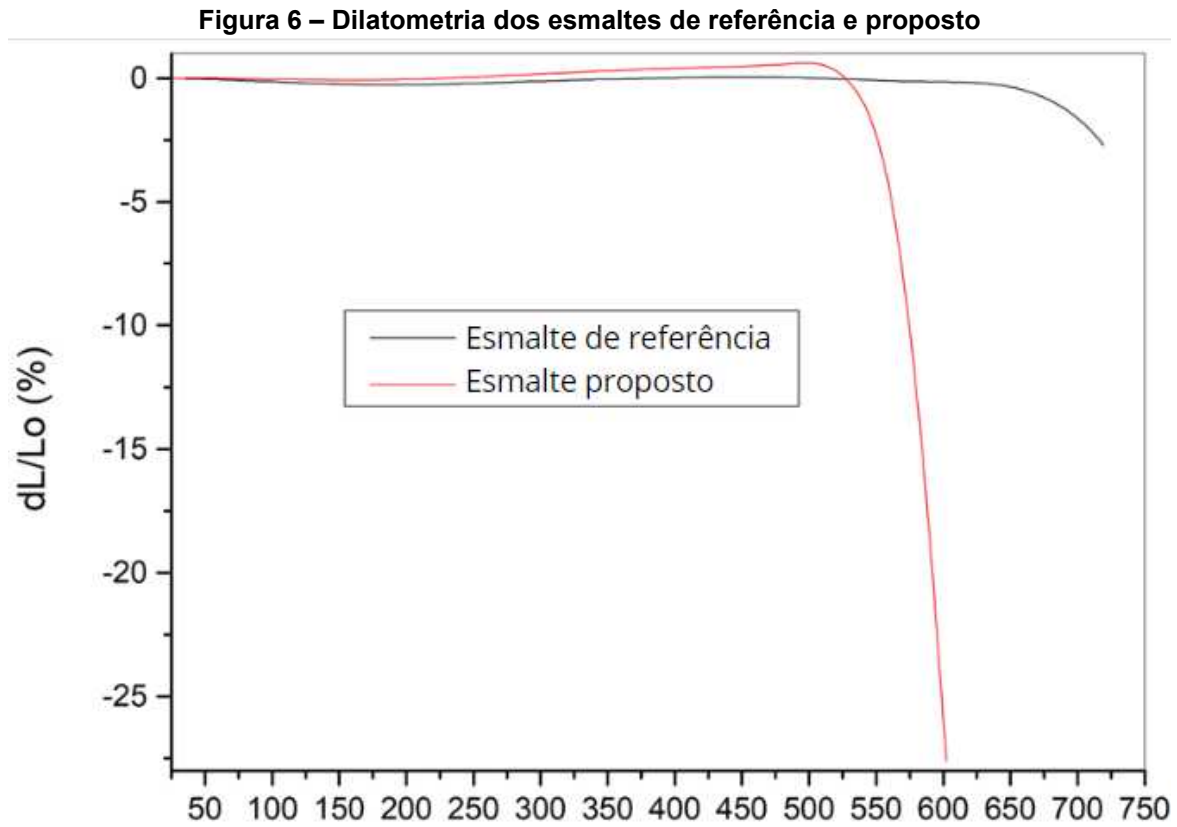
Depois, essa mistura foi queimada a 1250°C por duas horas. O produto dessa queima foi então cominuído a fim de se obter o esmalte como um pó fino de fácil dispersão em meio líquido, para ser então aplicado ao suporte.

4.2 Caracterização dos esmaltes processados

4.2.1 Características térmicas dos esmaltes (DIL)

O principal objetivo da dilatometria neste trabalho é identificar a temperatura de início do amolecimento dos esmaltes.

Na Figura 6 é apresentado o gráfico de dilatometria dos esmaltes de referência e proposto.



No caso do esmalte de referência, essa temperatura é de 630°C. Levando em consideração que sua temperatura de processamento é de 1200°C, conclui-se que o início de sua fusão ocorre a, aproximadamente, 47,5% de sua temperatura de processamento.

Já o esmalte proposto, apresenta o início da fusão em 505°C. Ao estimar um comportamento semelhante ao do esmalte de referência, onde o início do amolecimento representa aproximadamente 47,5% da temperatura de processamento, é possível inferir que a temperatura de processamento do esmalte proposto pode ser de 745°C. Assim, para melhor entendimento sobre a fusibilidade do esmalte proposto, são definidas as temperaturas de processamento a 700°C e 800°C com intuito de observar a evolução da formação do vidrado.

4.2.2 Análise visual da queima dos esmaltes

Na Figura 7 é apresentado o corpo de prova queimado a 700°C, o esmalte proposto *a)* apresentou o início da fusão, porém há regiões ainda não fundidas e em *b)* o esmalte de referência não apresentou nenhum indício de amolecimento, mantendo a aparência da aplicação.

Figura 7 – Corpo de prova a) esmalte proposto e b) esmalte de referência queimado a 700°C



Fonte: Autor (2023)

Como o esmalte de referência foi desenvolvido para ser queimado a 1200°C, quando queimado a 700°C, é esperado que este não possua um desempenho bom, como é possível observar na Figura 7 *b)*, onde é possível notar um aspecto áspero, sem a formação de vidrados em sua superfície. Já o esmalte proposto, desenvolvido em caráter exploratório para vitrificar numa faixa de temperatura mais baixa, apresenta na Figura 7 *a)* um aspecto de início de vidrado, com seu brilho característico, apesar de possuir pontos ainda sem fundir.

Na Figura 8, é possível observar a fusão completa do esmalte proposto queimado a 800°C, apresentando características mais próximas do ideal segundo a literatura, isto é, quantidade mínima de bolhas, aspecto brilhoso e vidrado, com certa transparência esperada pela ausência de opacificantes em sua formulação. Observa-se também certo nível de gretamento, que evidencia o desacordo entre as dilatações térmicas do suporte cerâmico e o esmalte.

Figura 8 – Esmalte proposto queimado a 800°C



Fonte: Autor (2023)

Na Figura 9 é possível visualizar as amostras queimadas a 1200°C.

Figura 9 – Corpo de prova a) esmalte proposto e b) esmalte de referência queimado a 1200°C



Fonte: Autor (2023)

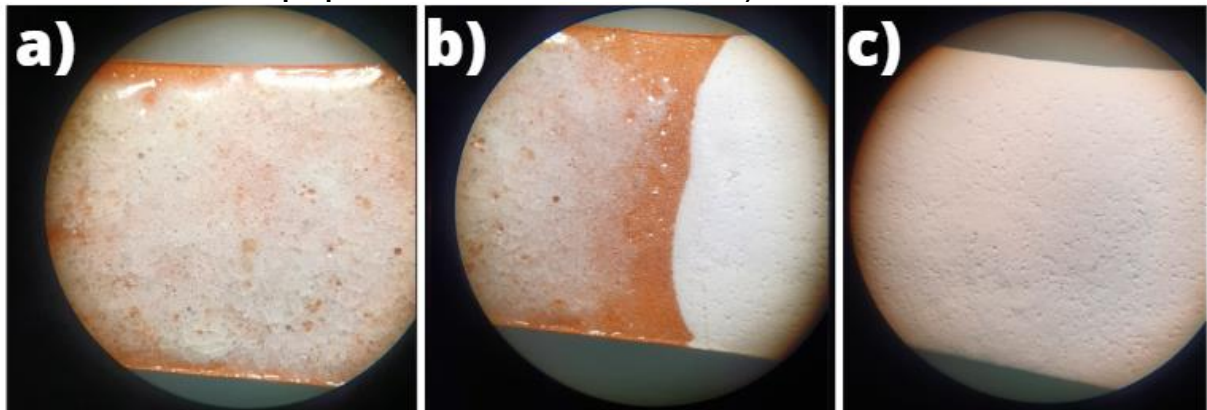
Na Figura 9 a), o esmalte proposto apresenta gretamento acentuado devido à diferença das expansões térmicas do esmalte e do suporte, além de apresentar uma presença acentuada de bolhas, visíveis no canto esquerdo do corpo de prova, o que evidencia uma temperatura de processamento muito acima da projetada para o esmalte proposto. Essas bolhas, ainda podem ser causadas por outros motivos, como má dispersão do vidro, aplicação incorreta do esmalte e volatilização de gases residuais.

Já o esmalte de referência, observado na Figura 9 b) apresenta opacidade e pouco gretamento em comparação com o esmalte proposto, além de certa presença de bolhas, que também pode ser relacionada com a aplicação incorreta do esmalte no suporte cerâmico e tempo insuficiente de queima no forno.

4.2.3 Análise por microscopia ótica (MO)

A partir da microscopia ótica foi possível observar as bolhas presentes no esmalte proposto, e ainda detalhes do material com o problema de gretamento, conforme observado na Figura 10.

Figura 10 – Corpo de prova queimado a 700°C a) esmalte proposto, b) região de transição entre esmalte proposto e esmalte de referência e c) esmalte de referência



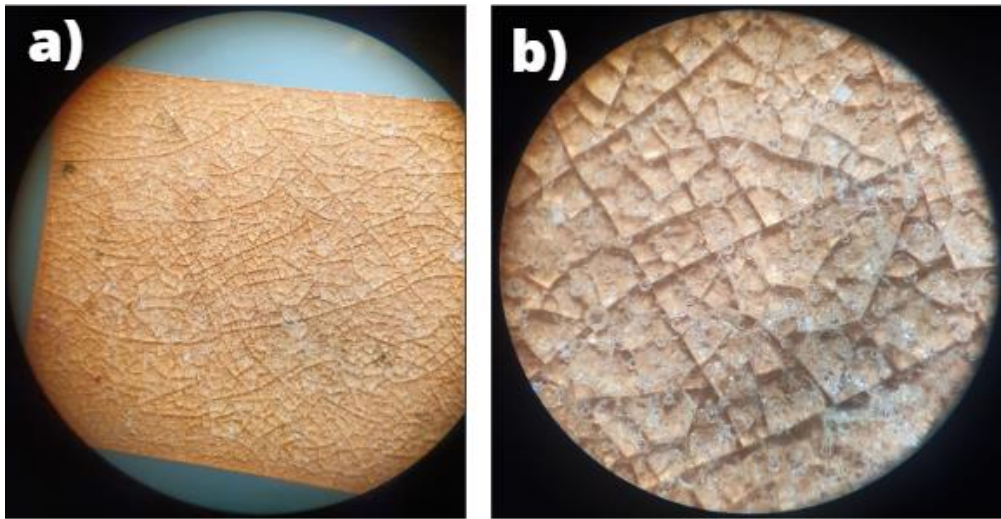
Fonte: Autor (2023)

Após a queima a 700°C, o esmalte proposto apresenta o aspecto brilhoso que é característico dos vidrados, porém há uma presença acentuada de bolhas, com algumas regiões ainda não fundidas totalmente e apresenta leve gretamento.

Já para o esmalte de referência, por apresentar tanto temperatura de amolecimento (a partir de 750°C) quanto temperatura de processamento (1200°C) maiores do que a temperatura dessa queima (700°C), é observada a aparência rugosa e sem brilho esperada que indica que a vitrificação ainda não se iniciou.

Na Figura 11, o esmalte proposto queimado a 800°C apresenta uma quantidade menor de bolhas do que quando queimado a 700°C. Isso se deve ao fato que em temperaturas maiores o esmalte é menos viscoso, facilitando a saída dos gases provenientes da degradação do CMC durante o processamento. Além disso, o esmalte proposto queimado a 800°C também apresenta maior gretamento quando comparado a sua queima de 700°C devido a diferente contração entre esmalte e suporte cerâmico.

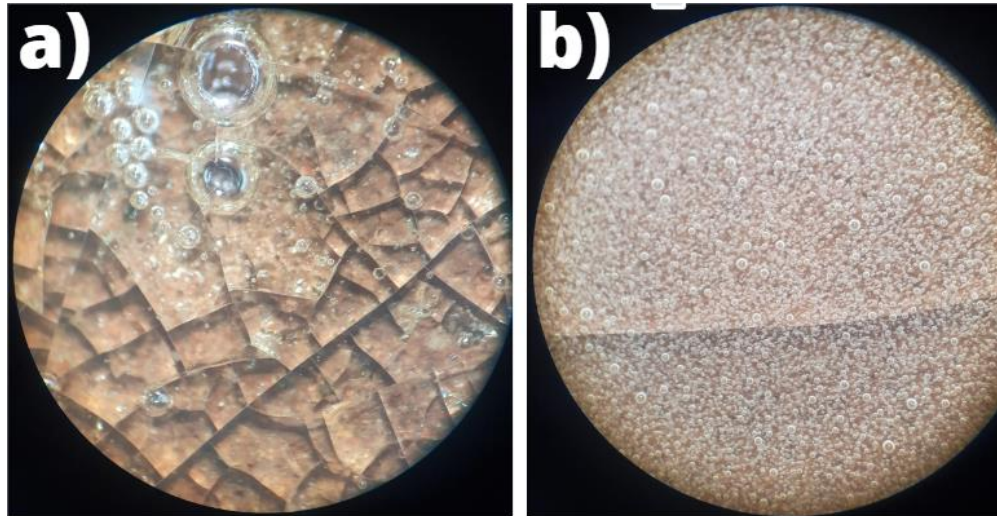
Figura 11 – Corpo de prova do esmalte proposto queimado a 800°C a) 10x b) 40x



Fonte: Autor (2023)

A Figura 12 mostra o esmalte proposto e o esmalte de referência queimados a 1200 °C. A presença de gretamento no esmalte proposto é mais evidenciada por causa da baixa quantidade de óxidos estabilizadores de rede, como a alumina que teve sua quantidade modificada por também ser refratária, impactando na temperatura de processamento. Durante o resfriamento, a estrutura vítrea não consegue suportar as diferenças de contração entre vidro e suporte, a presença de trincas na imagem indica isso.

Figura 12 – Corpo de prova queimado a 1200°C - 40x a) esmalte proposto b) esmalte de referência



Fonte: Autor (2023)

As bolhas presentes no esmalte de referência podem ter ocorrido devido a um tempo de queima inferior ao necessário para que houvesse permeabilidade total dos gases.

A presença de bolhas observadas em todas as peças esmaltadas, podem ter outras origens, como por exemplo, superfície mal preparada, aplicação de uma camada de esmalte muito espessa e tempo insuficiente de queima. As mais prováveis aqui sendo aplicação de camada de esmalte muito espessa e superfícies mal preparadas, pois a liberação de carbonatos presentes na matéria prima do esmalte proposto já ocorreu em sua etapa de síntese e no de referência também.

Sobre a temperatura, o esmalte proposto queimado a 1200°C apresenta sinais de fervura como a maior quantidade de bolhas, visíveis na Figura 9. O esmalte de referência mesmo sendo processado em sua temperatura correta também apresenta bolhas. Isso aponta para as origens relacionadas com o mal preparo da camada de esmaltação, deixando-a muito espessa, ou ainda tempo insuficiente de queima.

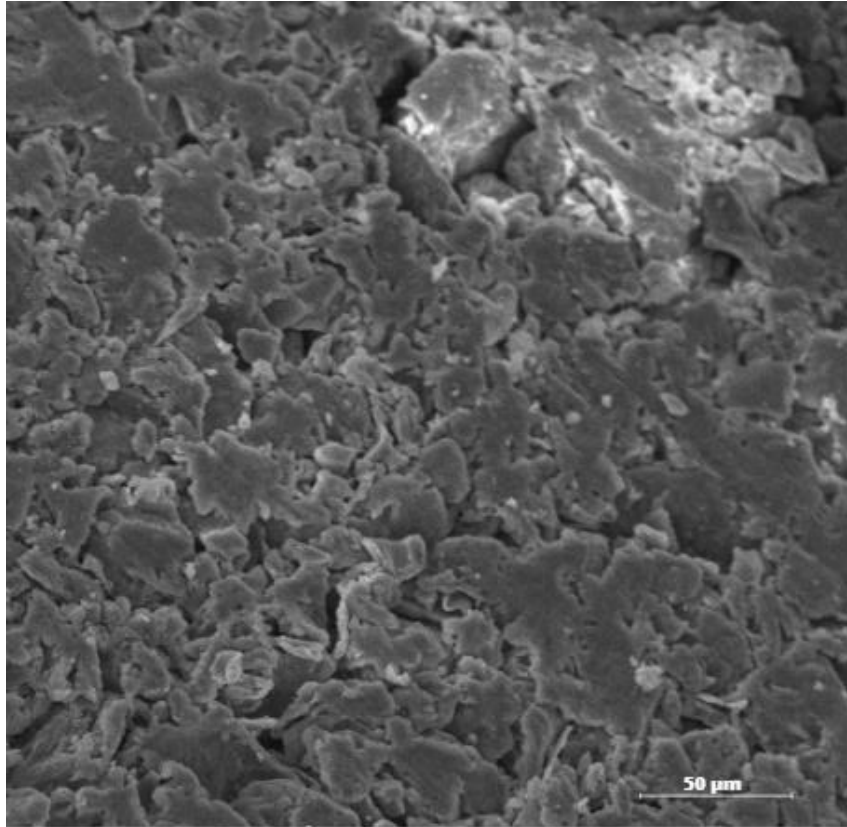
4.2.4 Análise do acoplamento suporte/esmalte por MEV

Para comparação, foram analisadas imagens do esmalte de referência à 700°C e 1200°C e do esmalte proposto a 700°C e 800°C.

4.2.4.1 Esmalte de referência

A Figura 13 exibe o esmalte de referência queimado a 700°C.

Figura 13 – Esmalte de referência queimado a 700°C, 1000x

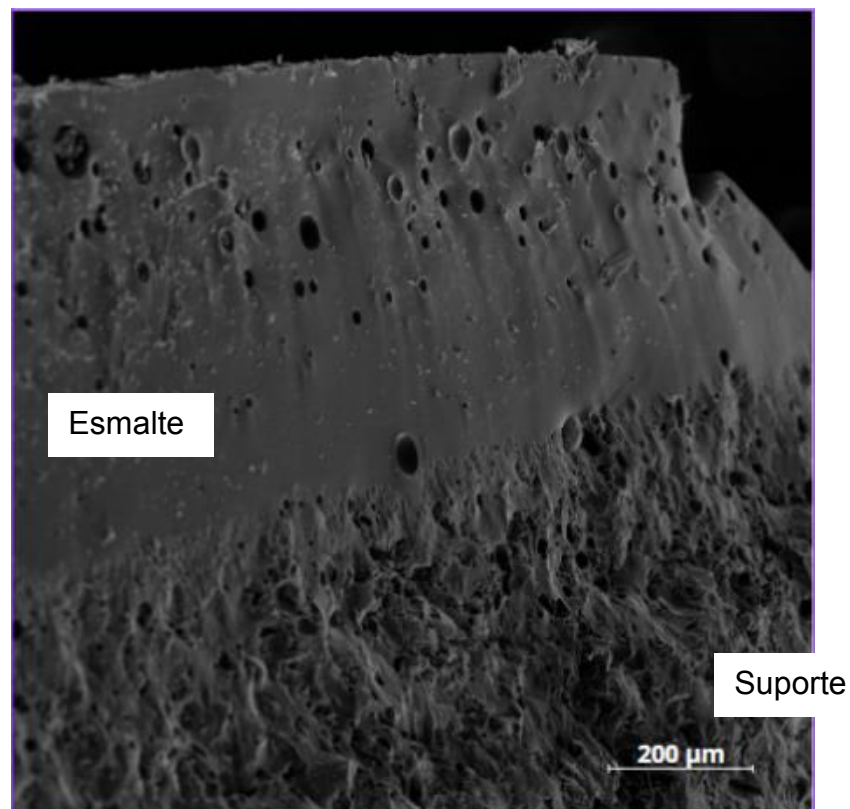


Fonte: Autor (2023)

O esmalte de referência não apresentou fusão, portanto não são observadas as características vidradas pertinentes a um esmalte. Esse comportamento é esperado, pois o material não foi desenvolvido para ser queimado a essa temperatura.

Na Figura 14 é possível observar o esmalte de referência queimado a 1200°C.

Figura 14 – Esmalte de referência queimado a 1200°C, 250x



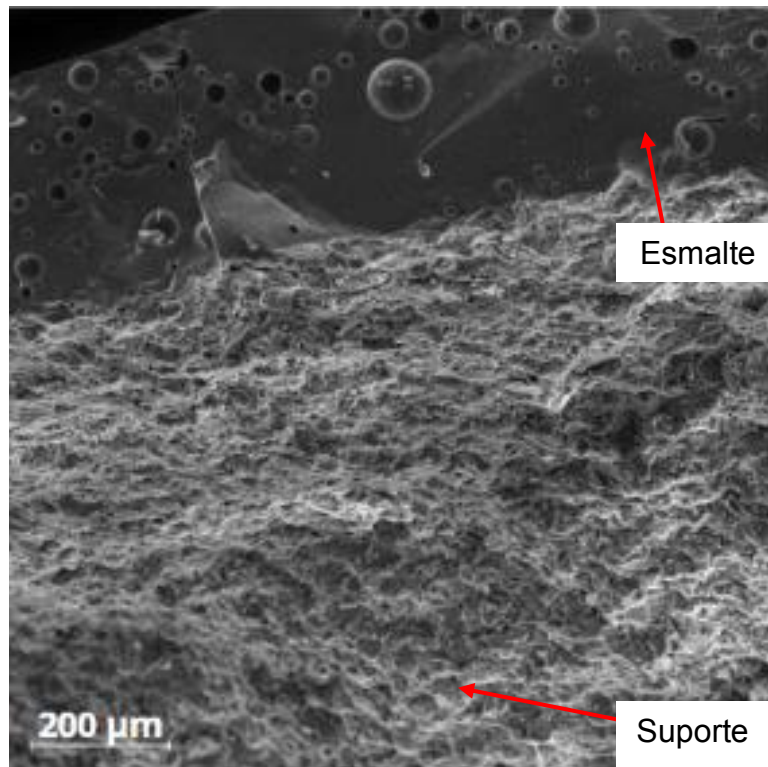
Fonte: Autor (2023)

Na Figura 14 é possível observar o esmalte de referência fundido apresenta uma estrutura homogênea, boa adesão ao suporte com aproximadamente 570 µm, com presença de bolhas.

4.2.4.2 Esmalte proposto

A Figura 15 exhibe esmalte proposto queimado a 700°C com aspecto de vidrado e bolhas.

Figura 15 – Esmalte proposto queimado a 700°C, 250x

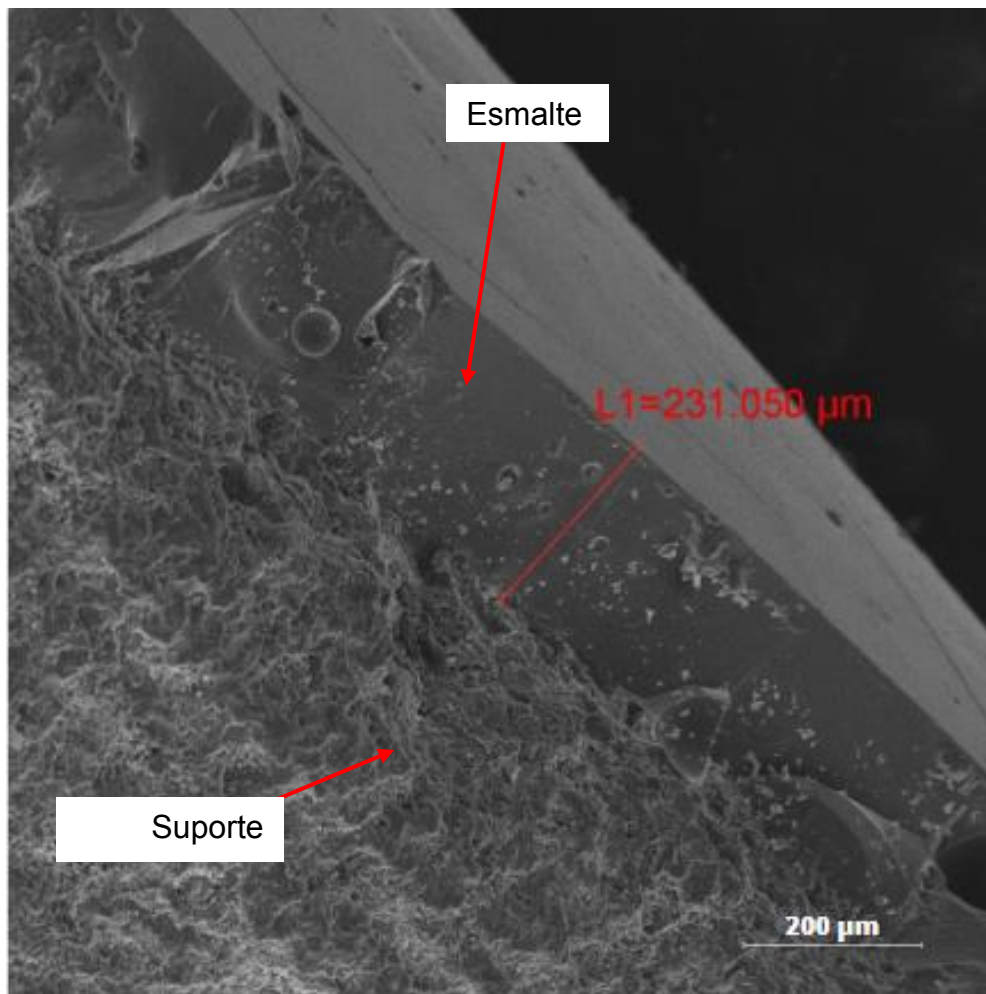


Fonte: Autor (2023)

Na Figura 15 é observado que esmalte proposto apresentou uma fase vidrada homogênea, boa ancoragem com o corpo cerâmico. A presença das bolhas é atribuída à queima em menor temperatura, devido ao esmalte ter uma viscosidade elevada, dificultando o escape dos gases gerados durante a queima.

Na Figura 16 é possível observar o esmalte proposto queimado a 800°C.

Figura 16 – Esmalte proposto queimado a 800°C, 250x

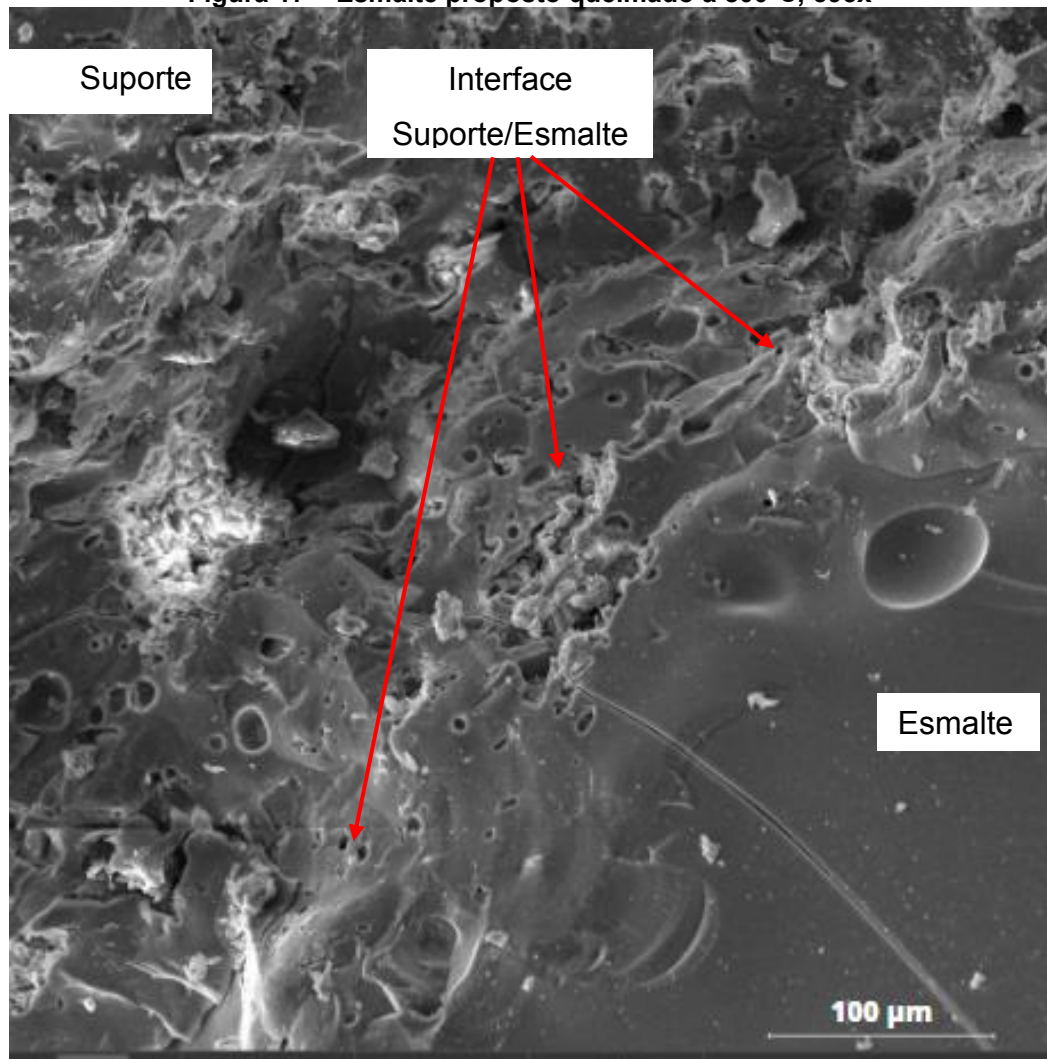


Fonte: Autor (2023)

Na Figura 16, o vidro apresentou espessura de aproximadamente 231,05 µm. A diminuição das bolhas é atribuída à queima em temperatura maior, reduzindo a viscosidade do esmalte e permitindo o escape dos gases gerados durante a degradação do CMC no processamento.

Na Figura 17 é possível observar o esmalte proposto queimado a 800°C, com magnificação de 595x.

Figura 17 – Esmalte proposto queimado a 800°C, 595x



Fonte: Autor (2023)

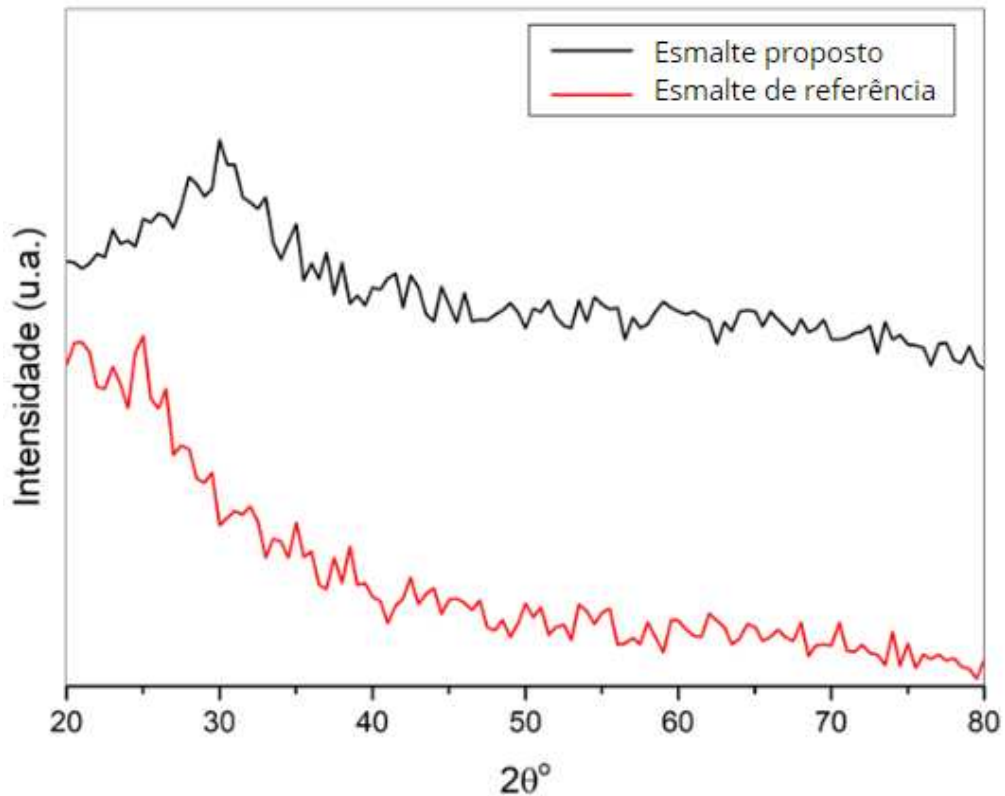
A Figura 17 evidencia a interface suporte/esmalte. A interface suporte/esmalte não apresenta uma linha divisória clara, indicando boa adesão do esmalte ao suporte cerâmico. A trinca visível confirma isso, pois o gretamento observado sugere que o esmalte está sob tração, conforme Pracidelli(2008).

A direção da trinca, perpendicular à interface esmalte/suporte, demonstra a forte adesão entre eles, pois trincas nessa orientação indicam que a adesão é suficiente para prevenir a separação na interface. Em materiais frágeis, trincas ocorrem perpendicularmente à tensão de tração aplicada.

4.2.5 Análise de formação de fases por DRX

A Figura 18 exibe o difratograma de raios X do esmalte de referência e esmalte proposto.

Figura 18 – Difratometria de raios X do esmalte proposto e de referência



Fonte: Autor (2023)

Pela análise de DRX dos esmaltes, não foram observados picos cristalinos e sim uma banda entre a região de 20 a 30 θ° que representa o material em estado amorfo, como é esperado de um vidrado. Isso aponta para o sucesso de obtenção de um esmalte somente com fase amorfa, sem presença de fases cristalinas.

4.3 Viabilidade energética

Ainda que o esmalte proposto não apresente todas as características ideais de um esmalte, o esmalte proposto apresenta uma menor temperatura de processamento do que o esmalte de referência necessitando de uma menor quantidade de energia durante o processo e, portanto, é mais eficiente energeticamente.

Para fins de comparação do consumo energético entre o esmalte proposto e o de referência, apresenta-se a seguir um consumo simples de energia elétrica baseado no forno da marca Stecno modelo SI280 de 14KW potência. utilizado pelo Ateliê da Asa Desing Ltda, Curitiba, Paraná, Brasil. O tempo de 2h é o tempo mínimo

utilizado pelo ateliê para queimar suas peças, uma vez que o tempo máximo pode chegar a 12 horas. O tempo de queima é definido pela massa e geometria da peça.

$$\textit{Consumo} = \textit{Potência} * \textit{Tempo}$$

$$\textit{Consumo}_{1200^{\circ}\text{C}} = 14 \text{ KW} * 2\text{h} = 28 \text{ Kwh}$$

$$\textit{Consumo}_{800^{\circ}\text{C}} = 9,30 \text{ KW} * 2\text{h} = 18,6 \text{ Kwh}$$

$$\textit{Eficiência energética} = \frac{\textit{Consumo}_{800^{\circ}\text{C}}}{\textit{Consumo}_{1200^{\circ}\text{C}}} = \frac{18,6\text{Kwh}}{28\text{Kwh}} \times 100 = 66,42\%$$

Isso equivale a uma redução energética durante a etapa de esmaltação e queima de 33,57%.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo teve como objetivo principal o desenvolvimento e a caracterização de uma nova formulação de esmalte cerâmico com características estéticas similares ao esmalte de referência, porém com uma menor temperatura de processamento, visando melhor eficiência energética no processo de queima dos esmaltes. Para alcançar esse objetivo, foi estudada a composição do esmalte de referência por meio de análise por fluorescência de raios X (FRX) e proposta uma nova composição de esmalte. Em seguida, sintetizadas e aplicadas ambas as formulações de esmalte em suportes cerâmicos pré-queimados.

Durante o estudo, os esmaltes de referência e proposto foram caracterizados, comparando suas propriedades em diferentes faixas de temperatura de queima. Técnicas como DIL foi empregada para verificar as temperaturas de amolecimento, sendo do esmalte de referência 700°C e do proposto 505°C; MEV para analisar o acoplamento dos esmaltes com os suportes cerâmicos e a formação homogênea dos vidrados, identificando bom acoplamento e boa homogeneidade de fase vítrea; DRX para identificar a presença de fase amorfa, que foi confirmada; além de inspeção visual e MO para avaliar as características estéticas, o esmalte proposto apresentou brilho característico de vidrados e alta transparência, mas também gretamento e bolhas.

O desempenho da amostra desenvolvida ainda não atingiu o nível desejado, principalmente devido a gretamento e bolhas. A busca por uma formulação de esmalte cerâmico com características ideais continua sendo um desafio. A otimização dos componentes da formulação, ajustes nas temperaturas de queima e refinamentos nas técnicas de aplicação podem ser considerados em pesquisas futuras para alcançar os resultados almejados.

REFERÊNCIAS

Ateliê Asa Design Ltda. (CNPJ: 03.702.764/0001-17), Curitiba, PR.

ASKELAND, Donald R.; WRIGHT, Wendelin J. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. 6. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010. p. 583

ASSIS, A. C. **Opacificadores para esmaltes cerâmicos**. Revista da Sociedade Brasileira de Cerâmica, 32(2), 145-154. 2008.

BERTIN, E.P. **Principles and practice of X-Ray Spectrometric Analysis**, Plenum Press, Londres, p. 1079, 1975.

CALLISTER JR., William D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

DAVIM, L.F; OLIVEIRA, H. J. C.; FERNADES, M. H. V. **Desenvolvimento de Novos Esmaltes de Alta Temperatura para Vitrocerâmicos de Grês Porcelanato**. Cerâmica Industrial, v. 13, 2008.

EPPLER, RICHARD A. **Selecionando Matérias-Primas para Esmaltes**. Cerâmica Industrial, v.7(6) 14-18p., 2002.

FERNANDES, J.P., GUNNEWIEK, R. F.; SOUTO, P.M.; KIMINAMI, G. A. **Monoqueima de porcelanas esmaltadas em forno de micro-ondas**. Cerâmica **59**. 545-550p. 2013.

HEDA, P. K. et al. **A Method of Assessing Solid State Reactivity Illustrated By Thermal Decomposition Experiments on Sodium Bicarbonate**. Thermochemica Acta, v. 269-270, p. 405-417, 1995.

[Explicando a matéria] Materiais amorfos (vidros). <JORNAL A MATÉRIA> Disponível em <https://www.jornalamateria.ufscar.br/news/explicando-a-materia-materiais-amorfos-vidros>. Acesso em: 29 jun. 2023.

MATERIAL PROPERTIES. **Vidro | Densidade, Capacidade de Calor, Condutividade Térmica**. Disponível em: <https://material-properties.org/pt-br/vidro-densidade-capacidade-de-calor-condutividade-termica/> .Acesso em: 29 jun. 2023.

MALISKA, Ana Maria. **Microscopia Eletrônica De Varredura**. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Santa Catarina. Disponível em: https://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf. Acesso em: 19 jun. 2023

MASOUD, N. et al. **Shedding Light on Solid Sorbents: Evaluation of Supported Potassium Carbonate Particle Size and Its Effect on CO₂ Capture from Air**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 61, n. 1, p. 1-8, 2022.

OLIVEIRA, A. P. N. **Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos**. Cerâmica Industrial. v.5 (6).37-47p., 2000.

PEREIRA, Larissa Ribeiro. **Esmalte Cerâmico De Baixa Temperatura: A Elaboração De Uma Paleta De Cores**. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Artes Visuais) - Instituto de Artes, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2021. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/36507/1/EsmalteCer%c3%a2micoBaixa.pdf>

PRACIDELLI, SEBASTIÃO. **Estudo dos Esmaltes Cerâmicos e Engobes**. Cerâmica Industrial, v.13. 8-20p,2008.

SMITH, R. G. **Stereoscopic microscopy for materials science**. Cambridge:Cambridge University Press, 2010.

STEFANI, R. **Pigmentos Cerâmicos de Cromo-Estanho**. Tese de Doutorado, São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 1997.

VENTURI,V. **Tecnologia Ceramica – Le piastrelle**. Faenza: Faenza Editrice, 1986.

VITTEL, Claude. **Cerámica (Pastas y vidriados)**, Editorial Parainfo, 1978, Madrid, España. ISBN: 9788428309707