

Obtenção de Recobrimentos Vidrados Brancos e Lisos, para Pavimentos Cerâmicos, a partir de Fritas Isentas de Zircônio

J. Aparisi*, L.F. Sánchez* J.L. Amorós, A. Escardino**,
M.J. Orts** e S. Mestre****

* ESMALGLASS S.A.

** Instituto de Tecnología Cerámica.

Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas.

Universitat Jaume I. Castellón. España

Resumo: Os recobrimentos vidrados brancos, nas peças cerâmicas para pavimento fabricadas atualmente, podem ser obtidos a partir de uma mistura de fritas (em uma proporção normalmente inferior a 50%) e de agregados cristalinos naturais (zircônio, caulim, feldspatos, alumina, etc.).

Neste trabalho são apresentadas as características dos recobrimentos vidrados brancos obtidos a partir de uma mistura constituída exclusivamente por fritas (isentas de zircônio) e caulim. O índice de brancura Hunter, o brilho e demais características técnicas do recobrimento vidrado resultante são equiparáveis àquelas encontradas para os vidrados brancos para pavimento que se obtém atualmente partindo de misturas que contém porcentagens de zircônio da ordem de 10% e de fritas da ordem de 30-50%.

Palavras-chaves: *esmaltes, opacificação, zircônio*

1. Introdução

1.1 Características dos vidrados para pavimento obtidos por monoqueima.

De uma maneira geral, estes vidrados são obtidos através da aplicação de diferentes camadas de material por via úmida (gotejado, pulverização, serigrafia) ou por via seca (granilhas, aglomerados) sobre um esmalte base branco e opaco. Outros são constituídos por um esmalte base de cor e textura variável (mate, satinado, granular, rústico, semi-brilhante), de acordo com sua formulação. Em ambos os casos a superfície do vidrado nunca apresenta um brilho especular, uma vez que qualquer outra textura é mais adequada para conseguir as características que estes vidrados necessitam (resistência à abrasão, ao risco, ao deslizamento, etc.).

Na formulação de um esmalte base podem ser empregadas fritas de diferentes naturezas, em proporções variáveis (de 30 a 60%), e outros componentes que não sejam fritas (normalmente agregados cristalinos) de natureza e

características bastante diferentes, de acordo com a textura e propriedades do vidrado que se deseja obter. Alguns destes componentes, como os feldspatos, as nefelinas e o óxido de zinco, contribuem juntamente com as fritas para formar a matriz vítrea do esmalte. Por sua vez, outros, como o silicato de zircônio e a alumina, apenas se dissolvem na fase vítrea. Sua função é a de melhorar, dentro de certos limites, a resistência à abrasão do vidrado e, ainda, opacificar ($ZrSiO_4$) ou atuar como matificantes (Al_2O_3).

Outros componentes que são introduzidos frequentemente nestes vidrados são alguns minerais portadores de óxidos alcalino-terrosos (wollastonita e carbonatos de cálcio e/ou magnésio) que atuam como matificantes e contribuem para formar parte da matriz vítrea.

A tendência mais geral que se tem observado na evolução da elaboração destes vidrados pode ser resumida da seguinte forma:

- Redução do número de fritas empregadas para obter o esmalte base, o que simplifica a elaboração do vidrado.
- Introdução na formulação do esmalte base das no-

vas fritas que vão sendo desenvolvidas e aumento progressivo do conteúdo de fritas, o que melhora as propriedades do vidrado.

- Intenção de melhorar as propriedades do produto, adequando-o cada vez mais ao uso para o qual é destinado.

No que se refere a este último aspecto, ainda que atualmente já se disponha de vidrados de alta performance mecânica (resistência à abrasão e dureza elevadas), existe uma clara tendência para o desenvolvimento de novos vidrados que apresentem uma superfície mais lisa que os anteriores e que se comportem adequadamente ao longo do uso em aplicações de alto tráfego.

Para alcançar este objetivo, os vidrados devem ser isentos de porosidade aberta e apresentar uma baixa porosidade fechada, contendo uma elevada proporção de microcristais de elevada dureza, fortemente unidos (sem tensões de origem mecânica ou térmica) a uma matriz vítrea também dura e resistente.

1.2 Objetivo deste trabalho

O objetivo desejado, com o desenvolvimento deste trabalho, é o de obter recobrimentos vidrados brancos e lisos, brilhantes ou mates, para peças de pavimento cerâmico, isentos de zircônio, com propriedades técnicas análogas ou bastante próximas à dos vidrados atualmente existentes no mercado, utilizando como matéria-prima uma mistura constituída por uma ou várias fritas, e uma porcentagem de caulim compreendida entre 6-8% (isenta de outros agregados cristalinos).

1.3 Critérios para escolher a composição de uma frita a partir da qual se possa obter vidrados brancos e opacos.

Para que um vidrado seja opaco é necessário que ele esteja constituído por duas ou mais fases, vítreas ou cristalinas, com diferentes índices de refração. A opacidade, que se deve à interação da luz com um meio heterogêneo, será tão mais elevada quanto maior for a diferença entre os índices de refração das fases que constituem o meio. Em um vidrado com separação de fases líquidas imiscíveis, de uma forma geral, a diferença de composição entre as fases não é muito grande, pelo que tampouco podem ser seus índices de refração. Como consequência, uma maior opacidade pode ser obtida em um vidrado que contenha fases cristalinas dispersas em uma matriz vítrea, que se constitua em duas fases vítreas: uma contínua e outra dispersa, sempre que as fases cristalinas tenham um índice de refração suficientemente diferente do da fase vítrea que as contém. O número e tamanho das inclusões dispersas na matriz vítrea também afeta a opacidade. Quanto maior for a proporção da fase dispersa, e menor o tamanho das inclusões, maior será a opacidade, sempre que o tamanho das inclusões não seja menor que o comprimento de onda da luz

visível, caso em que o vidrado será transparente¹.

Com base nisto, para atingir o objetivo almejado, deve-se partir de uma frita em que, durante a queima de uma camada consolidada de partículas da mesma, seja produzida a devitrificação de uma ou várias fases cristalinas, de maneira a resultar em um vidrado heterogêneo constituído por cristais dispersos em uma matriz vítrea.

O índice de refração de um vidro depende de sua composição; na bibliografia são apresentadas equações que permitem sua estimativa¹. Entretanto, para o caso de vidrados cerâmicos, tem-se observado que o índice de refração da fase vítrea residual varia muito pouco em função da composição, oscilando entre 1,5 e 1,6, fato pelo qual quanto maior for a diferença entre o índice de refração da fase ou fases cristalinas e os valores acima indicados, mais elevada será a opacidade do vidrado resultante.

Por outro lado, levando-se em conta que se deseja obter vidrados brancos, na composição da frita de partida não deve haver a presença de íons cromóforos.

Da revisão bibliográfica realizada^{2,3} para localizar fases cristalinas de elevado índice de refração que não contenham íons corantes e que sejam compostas pelos óxidos que normalmente fazem parte da composição de fritas cerâmicas, foram obtidas as seguintes informações:

Os índices de refração mais elevados correspondem ao rutilo (2,61) e ao anatásio (ou octaedrita) (2,60), sendo o rutilo a fase estável em altas temperaturas (durante a queima o anatásio se transforma em rutilo), permanecendo assim em baixas temperaturas (no resfriamento, não volta a se transformar em anatásio), apresentando tonalidades amareladas, pelo que não é recomendável sua presença quando se deseja obter vidrados brancos.

O índice de refração do zircônio é também bastante elevado (2,01), e por isto é utilizado normalmente para a obtenção de vidrados cerâmicos brancos.

A fase cristalina seguinte às anteriores, pela ordem do índice de refração decrescente, é o esfênio ($\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, índice de refração: 1,91). As composições que contêm titânio apresentam tendência a amarelar.

A gahnita ($\text{ZnO.Al}_2\text{O}_3$) tem um índice de refração de 1,8. As fritas que devitrificam esta fase tem teores de ZnO elevados, e seu estudo foi objeto de um Projeto do I+D (órgão de fomento à pesquisa espanhol) que ainda não foi publicado⁴.

As demais fases cristalinas que podem ser formadas, em maior ou menor proporção, nos vidrados cerâmicos são: wollastonita ($\text{CaO}\times\text{SiO}_2$), willemita ($\text{ZnO}\times\text{SiO}_2$), anortita ($\text{CaO}\times\text{Al}_2\text{O}_3\times 2\text{SiO}_2$) e diopsídio ($\text{CaO}\times\text{MgO}\times 2\text{SiO}_2$). As três primeiras apresentam índices de refração entre 1,58 e 1,63 e normalmente são encontradas nos vidrados mate. O diopsídio tem um índice de refração de 1,67. Esta fase cristalina devitrifica com relativa facilidade e sua proporção e tamanho pode ser controlados através do ajuste da proporção de CaO e MgO na frita de partida e

da viscosidade da fase vítrea residual na temperatura de queima.

2. Materiais e Técnica Experimental

2.1 Materiais

Foram utilizados dois vidrados brancos para pavimento dentre os habituais na indústria: um brilhante (EB) e outro mate (EM), as misturas sólidas que originam estes dois vidrados. Da mesma forma, foram empregadas duas fritas preparadas para este trabalho, bem como as matérias-primas necessárias para obtê-las.

2.2 Procedimento

2.2.1 Preparação das fritas

As fritas analisadas foram obtidas por fusão das correspondentes misturas de matérias-primas em forno elétrico de laboratório. A temperatura de fusão foi de 1.500 °C. As duas fritas escolhidas para desenvolver o trabalho foram fundidas em forno semi-industrial.

2.2.2 Curvas de sinterização das misturas frita-caulim

Partindo das misturas frita-caulim, com a granulometria e proporção empregadas para a aplicação via úmida sobre suportes (8 g de caulim para cada 100 de frita), foram determinadas as curvas de sinterização. Para isto, foram conformados corpos-de-prova cilíndricos com as misturas através de prensagem, e submetidos à tratamento térmico, não-isotérmico, com velocidade de aquecimento constante e igual a 10 °C/min em um microscópio de calefação. A curva de sinterização foi obtida medindo-se a evolução das dimensões do corpo-de-prova em função da temperatura. Este ensaio também foi realizado para as misturas referentes aos vidrados propostos como padrão.

2.2.3 Preparação dos corpos-de-prova

Foram preparadas suspensões com as partículas de frita, misturando-se 100 g de fritas com 8 g de caulim, 0,2 g de tripolifosfato de sódio, 0,2 g de carboximetilcelulose e a quantidade de água necessária para obter um teor de sólidos de 70%. Estas misturas foram moídas em moinho de bolas até atingir um resíduo de aproximadamente 2% em peso em malha de 40 µm de abertura.

As suspensões foram aplicadas sobre suportes a verde para pavimentos, previamente recobertos com uma camada de engobe. As peças foram queimadas em forno elétrico de laboratório em temperaturas máximas da ordem das utilizadas industrialmente para este tipo de produto.

As fritas escolhidas, classificadas como ótimas, foram obtidas, então, em forno semi-industrial e foram utilizadas para vidrar suportes para pavimento, nos formatos comerciais, que foram queimados em forno piloto de rolos, com

o ciclo térmico adequado ao suporte utilizado.

2.2.4 Caracterização dos vidrados

Os vidrados obtidos foram caracterizados e suas propriedades determinadas para os vidrados obtidos em escala piloto, o que também foi feito para as composições eleitas como padrão a ser atingido: o vidro para pavimento branco brilhante (EB) e o branco mate (EM). A microestrutura dos vidrados foi observada com um microscópio eletrônico de varredura (MEV) dotado de um sistema de microanálise via dispersão de energia de raios-X (EDX). As fases cristalinas presentes nos vidrados foram identificadas através de difração de raios-X (DRX).

2.2.4.1 Coordenadas cromáticas.

Índice de brancura Hunter 60. Brilho.

Foram determinadas as coordenadas cromáticas e o índice de brancura Hunter 60 das superfícies vidradas, com o auxílio de um espectrofotômetro de refletância difusa. As condições de operação foram: iluminação padrão CIE e observador padrão CIE 2°. O brilho foi determinado com um reflectômetro no qual o ângulo de incidência da luz sobre a superfície vidrada era de 60°. Foram realizadas medidas em um número mínimo de cinco, extraindo-se a média do conjunto.

2.2.4.2 Dureza Mohs. PEI. Resistência ao desgaste por abrasão.

Foi determinada a resistência ao risco segundo a escala Mohs (UNE 67-101) e a resistência a abrasão de acordo com a norma ISO 10545-7.

A resistência ao desgaste por abrasão (R_p) dos vidrados foi obtida segundo um método⁴ baseado no PEI, proposto na norma EN 154. Para isto, a superfície do vidro foi previamente submetida a um certo número de rotações no abrasímetro e, na superfície desgastada, foi determinado o perfil da superfície com um rugosímetro. As medidas foram realizadas com um feixe de laser de 1 µm de diâmetro. Os perfis medidos com o rugosímetro varriam radialmente o círculo desgastado, compreendendo ainda parte da superfície original, em ambos extremos do círculo. A partir das variações do perfil, pode-se calcular a seção da zona desgastada, que pode ser relacionada com a perda de volume do material na mesma região.

Ao representar a perda de volume do material em função da intensidade da abrasão, expressa através do número de rotações do abrasímetro, obteve-se uma reta, sendo o valor da resistência ao desgaste por abrasão (R_p) calculado como a inversa do valor da inclinação desta reta.

2.2.4.3 Porosidade interna. Porosidade aberta. Capacidade de remoção de manchas.

A porosidade interna dos vidrados foi determinada a partir de seções transversais polidas dos mesmos, obser-

vadas a partir de um sistema de análise de imagens acoplado a um microscópio ótico, medindo-se a fração da superfície dos vidrados ocupada pelos poros. O resultado final foi expresso como porcentagem da secção transversal do vidrado correspondente aos poros.

A porosidade aberta dos vidrados foi estimada a partir da variação observada para a coordenada cromática L^* da superfície vidrada antes e depois de ser manchada com um pincel atômico preto e limpa a superfície esfregando um algodão umedecido em álcool até atingir L^* constante.

2.2.4.4 Resistência ao ataque por ácidos e álcalis.

A resistência dos vidrados ao ataque por ácidos e álcalis foi determinada segundo as normas ISO 10545-13 e UNE 67-122.

3. Resultados

Com o objetivo de comparar a qualidade dos vidrados (brilhante e mate) desenvolvidos neste trabalho, obtidos a partir de fritas isentas de zircônio, foram escolhidos dois vidrados brancos existentes no mercado, cujas características foram consideradas suficientemente representativas das propriedades médias deste tipo de recobrimentos: um vidrado branco mate de zinco (EM) e um vidrado branco brilhante de zircônio (EB).

3.1 Curvas de sinterização das misturas de matérias-primas utilizadas para obtenção dos vidrados EM e EB

Com a finalidade de conhecer o comportamento durante o tratamento térmico das misturas de partículas empregadas para a obtenção dos vidrados EB e EM foram determinadas suas curvas de sinterização em um microscópio de calefação. Os resultados são apresentados na Figura 1.

3.1.1 Vidrado EM

Na curva correspondente à mistura EM observa-se que a sinterização se inicia em 790 °C. A velocidade de densificação aumenta com a temperatura até 870 °C, temperatura em que começa a diminuir rapidamente até anular-se em 890 °C. O segmento horizontal que estas curvas apresentam⁶ coincide com a devitrificação de uma importante porcentagem de cristais que, para esta mistura, ocorre em temperaturas relativamente baixas. A formação e o crescimento dos cristais dão origem a uma mistura de elevada viscosidade, impedindo momentaneamente a eliminação dos poros e, portanto, a retração do corpo-de-prova.

Entre 1020 e 1060 °C, aproximadamente, ocorre uma expansão do corpo-de-prova (diminui a retração linear) que pode ser atribuída a uma diminuição da viscosidade da fase vítrea suficiente para permitir a expansão dos gases rema-

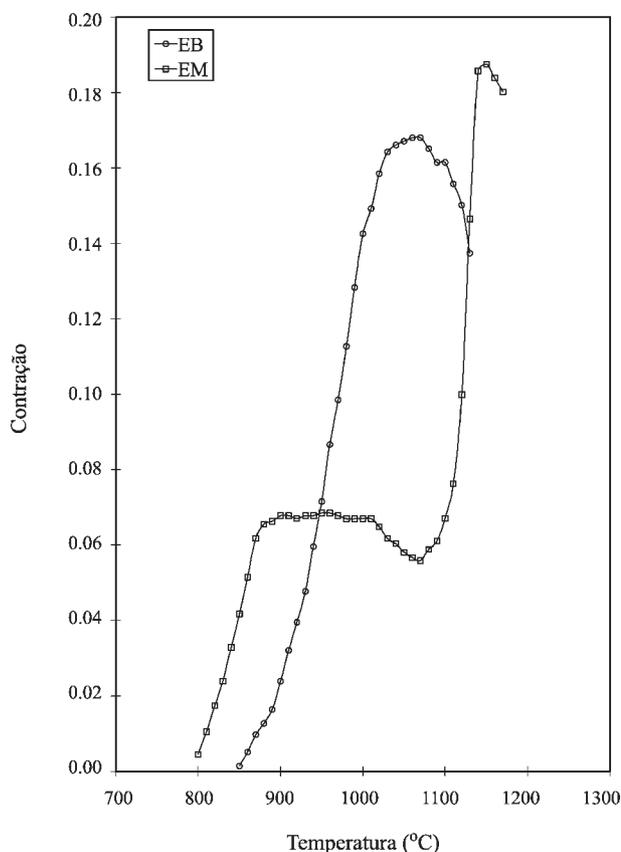


Figura 1. Curvas de sinterização das misturas referentes aos vidrados escolhidos como padrão.

nescentes aprisionados nos poros ou ao crescimento dos cristais. A partir de 1060 °C a sinterização é retomada, contraindo o corpo-de-prova em velocidade bastante elevada, o que se pode atribuir à dissolução parcial dos cristais formados no fundido, aumentando a quantidade de fase líquida que, à medida que vai tendo sua viscosidade diminuída, permite a eliminação dos poros.

A 1120 °C a retração deste corpo-de-prova é ainda muito baixa ($\cong 13-14\%$). Levando-se em conta que os dispositivos de medida de temperatura nos fornos industriais sempre marcam cerca de 15-20 °C acima dos dispositivos de fornos de laboratório (para se chegar ao mesmo resultado), pode-se justificar a porosidade fechada relativamente alta que no item 4.4.3 (Tabela 3) foi observada no vidrado EM.

3.1.2 Vidrado EB

A sinterização para a mistura que dá origem ao vidrado EB se inicia em cerca de 850 °C. A curva apresenta um primeiro segmento (850-900 °C) de inclinação menor, aumentando progressivamente a partir dos 900 °C.

Em um diagrama de ATD desta mistura verificou-se que a devitrificação (de zircônio) se dava entre 850 e 930 °C, sendo a maior taxa de cristalização em 900 °C. Esta

circunstância justifica a mudança de inclinação da curva descrita no parágrafo anterior. De fato, entre 850 e 900 °C estaria ocorrendo a devitrificação do zircônio [item 3.3.2 (i)] e a viscosidade aparente da frita mantém-se relativamente elevada, resultando em uma lenta contração^{6,7}. A partir de 900 °C a velocidade de formação dos cristais vai diminuindo, fazendo com que a inclinação da curva aumente cada vez mais, contribuindo também para este aumento a diminuição progressiva da viscosidade da fase vítrea residual à medida que aumenta a temperatura, ocasionando ainda a redução da porosidade interna por meio do fluxo viscoso desta fase.

A densificação máxima do corpo-de-prova ($\cong 0.17$) é atingida entre 1030-1080 °C, fato pelo qual o vidrado obtido a partir desta mistura, nas temperaturas em que geralmente operam os fornos industriais, deve apresentar uma porosidade interna baixa.

3.2 Curvas de sinterização das misturas caulim - frita selecionada

3.2.1 Fritas selecionadas

Da revisão bibliográfica, considerando a disponibilidade de matérias-primas, foi escolhido o sistema MgO-CaO-SiO₂ como base para a formulação de fritas que permitam obter vidrados brancos para pavimentos, brilhantes e mates, utilizando os ciclos de queima empregados habitualmente nas indústrias na obtenção deste tipo de produto.

Foram formuladas várias fritas, dentro do campo primário do diopsídio, a partir do diagrama ternário do sistema de óxidos escolhido. Com estas fritas foi estudado o efeito da adição de outros óxidos (B₂O₃, alcalinos, alcalino-terrosos e ZnO) sobre a cristalização e a sinterização. Foram desconsideradas as composições que desenvolveram fase cristalina em excesso, pois para formar a quantidade necessária de fase líquida para obter vidrados brilhantes era preciso dissolver os cristais, o que se verificava apenas em temperaturas muito superiores às máximas temperaturas empregadas nos ciclos de queima industriais para pavimento. Da mesma forma, foram descartadas as composições que selaram em temperaturas demasiadamente baixas, porque poderiam produzir bolhas nos vidrados resultantes.

Dentre as fritas preparadas em escala laboratorial foram selecionadas duas, baseadas no mesmo sistema de óxidos (MgO-CaO-SiO₂), de composições diferentes, que foram então fundidas em forno semi-industrial para a realização dos ensaios descritos neste trabalho, visto que pareciam conduzir a vidrados interessantes. Uma delas dá lugar a um vidrado brilhante e a outra a um vidrado semimate, sendo que, de agora em diante, serão denominadas IB e IM, respectivamente. A segunda apresenta uma maior proporção de MgO-CaO que a primeira.

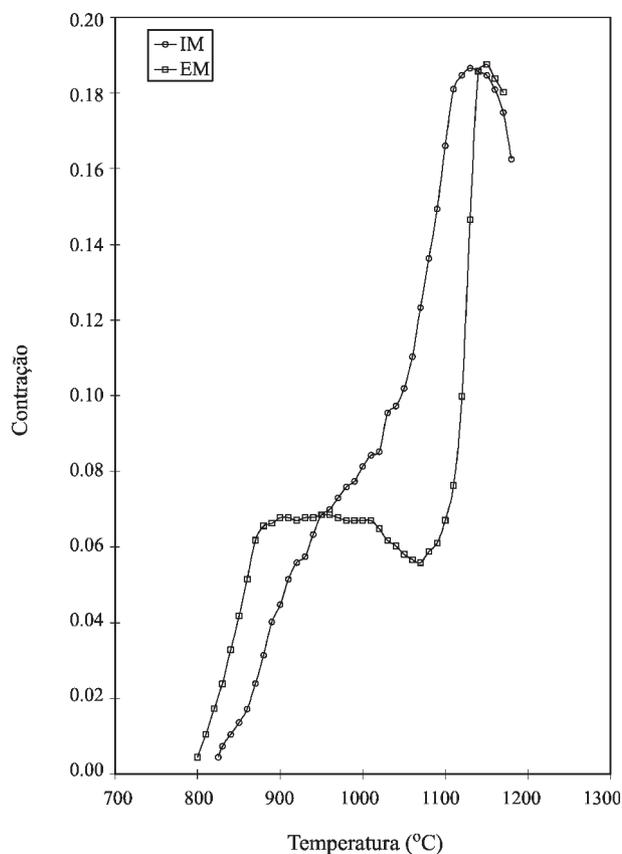


Figura 2. Curvas de sinterização das misturas que dão origem ao vidrado mate desenvolvido (IM) e ao vidrado proposto como modelo (EM).

3.2.2 Curvas de sinterização das misturas de caulim – frita selecionadas. Comparação com as correspondentes do item 3.1

3.2.2.1 Vidrado IM

Na Figura 2 são representadas as curvas de sinterização da mistura caulim – frita IM e da mistura EM (Figura 1), proposta como modelo. Ao comparar ambas representações se observa que a mistura IM começa a sinterizar em temperatura mais elevada ($\cong 810^\circ\text{C}$) que a mistura EM ($\cong 790^\circ\text{C}$), o que resulta em uma vantagem sob o ponto de vista do favorecimento da eliminação dos gases provenientes do suporte, que poderiam gerar bolhas. Entre 850 e 1000 °C a velocidade de sinterização é relativamente baixa, o que indica a ocorrência da formação e crescimento dos cristais de diopsídio, fato confirmado com um ATD da mistura. A partir de 1050 °C, a velocidade de sinterização aumenta, devido à diminuição da viscosidade da fase líquida residual, que facilita seu acesso aos poros, podendo também o aumento ser atribuído, em parte, ao fato de que os cristais formados começam a se dissolver.

Ao comparar as retrações apresentadas pelos corpos-

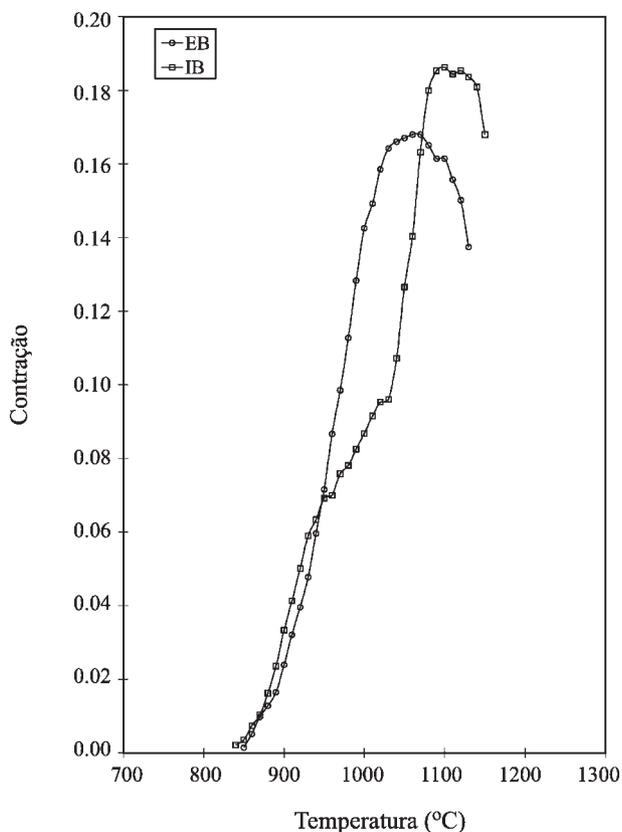


Figura 3. Curvas de sinterização das misturas que dão origem ao vidro brilhante desenvolvido (IB) e ao vidro proposto como modelo (EB).

de-prova a 1120 °C, temperatura que, conforme indicado anteriormente, pode representar de forma aproximada a temperatura máxima de queima em um ciclo industrial, pode-se inferir que, no caso do vidro IM, a viscosidade da fase vítrea será menor que a do vidro EM (a retração em IM é de 0.19 e em EM de 0.13), sendo que, a princípio, o primeiro deve ser mais brilhante e menos poroso que o segundo.

3.2.2.2 Vidrado IB

As curvas de sinterização das misturas que dão origem ao vidro brilhante desenvolvido (IB) e ao proposto como modelo (EB) são apresentadas na Figura 3. Conforme se pode observar, até aproximadamente 925 °C, o comportamento das duas misturas é similar. A partir desta temperatura e até uns 1025 °C a mistura IB sinteriza em uma velocidade muito menor que a mistura EB devido a que, nesta faixa, ocorre a cristalização de diopsídio. A cristalização de zircônio, que é a fase cristalina que devitrifica na frita EB, se desenvolve entre 850 e 930 °C, conforme indicado antes (item 3.1.2). Observa-se ainda que a retração máxima obtida para a mistura EB ocorre em temperatura menor que para a mistura IB.

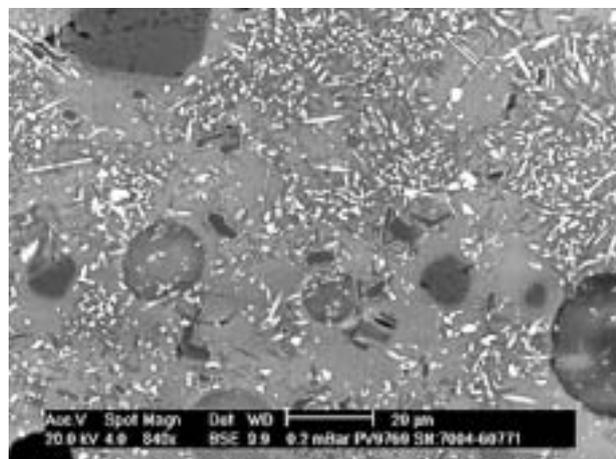


Figura 4. Secção do vidro EM.

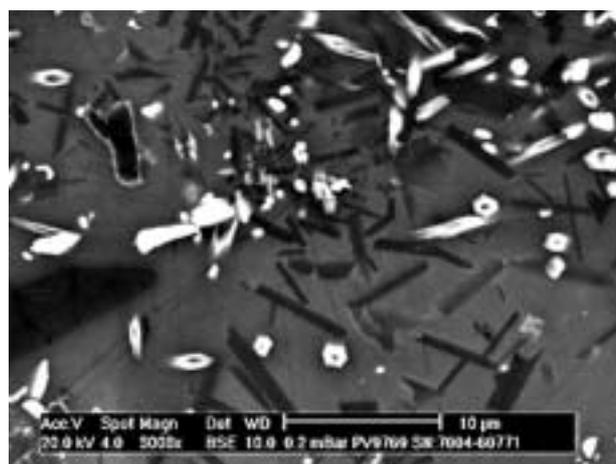


Figura 5. Secção do vidro EM.

3.3 Estudo através de MEV, EDX e DRX das fases cristalinas presentes nos vidrados propostos como modelo (EM e EB) e nos vidrados obtidos com as fritas selecionadas neste trabalho (IM e IB)

Com o emprego de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) provido de EDX foi observada a microestrutura e determinada a presença de elementos químicos majoritários em seções polidas dos recobrimentos vidrados obtidos a partir das quatro misturas de matérias-primas que estão sendo estudadas (EM; EB; IM e IB). A identificação das fases cristalinas presentes foi realizada através de difração de raios-X, realizada a partir de corpos-de-prova queimados utilizando o mesmo ciclo térmico empregado industrialmente para a obtenção das peças vidradas. Estes corpos-de-prova foram obtidos por colagem, a partir de uma suspensão aquosa das misturas iniciais mencionadas.

3.3.1 Vidrados mate

i) Vidrado EM

As micrografias das Figuras 4 e 5 correspondem à

secção polida do vidro EM. Nelas podemos observar cristais aciculares (forma de agulhas), brilhantes, de até 10 μm de comprimento, constituídos por Si/Zn, e outros, também aciculares, mais escuros que a matriz vítrea, de até 6 μm , formados por Al/Si/Ca. Também podem ser observadas partículas de zircônio, quartzo e alumina, fases que formavam parte da mistura sólida inicial e que não se fundiram durante a queima. O zircônio tem um tamanho de partícula inferior a 5 μm . O tamanho médio das partículas de quartzo é de 15-20 μm e suas extremidades são arredondadas, o que indica que ocorreu uma dissolução parcial da fase na massa fundida, durante a queima. Cabe assinalar que junto a várias partículas de quartzo existem poros, o que pode ser devido a que a dissolução parcial destas partículas resulta em um vidro de elevada viscosidade (rico em sílica), no qual permanecem aprisionadas bolhas. Finalmente, se observa que as partículas de alumina, de 5-10 μm , estão rodeadas por uma crosta de uns 0,5 μm de espessura, de tonalidade mais clara que o restante da partícula. Análise por EDX desta região constatou que era composta por Al/Zn.

As fases cristalinas identificadas neste vidro por DRX foram: willemita ($2\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$), anortita ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), zircônio (ZrSiO_4), quartzo (SiO_2) e alumina (Al_2O_3). Não foi detectada nenhuma fase cristalina de composição Al/Zn correspondente à crosta observada ao redor das partículas de alumina, provavelmente devido à baixa concentração da fase na amostra ensaiada, ou porque se trata de uma solução sólida de Zn na alumina.

ii) Vidrado IM

O aspecto do vidro (IM) pode ser observado nas Figuras 6 e 7. Neste vidro foram observados cristais de 1 a 5 μm , distribuídos de forma homogênea ao longo da matriz vítrea. Através de DRX foi comprovado que os cristais eram de diopsídio ($\text{MgO}\times\text{CaO}\times 2\text{SiO}_2$). Na Figura 6 pode ser observado que existem regiões de 10 a 30 μm sem cristais. Isto ocorre porque a cristalização do diopsídio é superficial^{8,9} e, uma vez que o ciclo térmico empregado foi rápido, não ocorreu formação de cristais no interior das partículas iniciais de frita que possuíam maior tamanho.

3.3.2 Vidrados brilhantes

i) Vidrado EB

A única fase cristalina presente no vidro proposto como modelo (EB) é o zircônio. Através de MEV (Figuras 8 e 9) foram observados cristais aciculares de silicato de zircônio de até 0,5x7 μm , juntamente com algumas partículas de zircônio que não fundiram provenientes da frita de partida. Estas partículas que não se fundiram têm formas irregulares, são da mesma tonalidade que os cristais aciculares e têm maior tamanho. Os cristais de zircônio se encontram dispersos em uma matriz vítrea que apresenta separação de fases líquidas imiscíveis (Figura 9). Neste

vidrado também aparecem regiões sem cristais, devido ao fato de que a cristalização do zircônio se dá preferencialmente a partir da superfície das partículas de frita originais¹⁰.

ii) Vidrado IB

As imagens das Figuras 10 e 11 correspondem ao vidro brilhante desenvolvido (IB). Seu aspecto é semelhante ao do vidro mate IM, com a diferença de que no vidro IB é observada uma menor proporção de fase cristalina e que os cristais de diopsídio são de menor tamanho (0,5-1 μm) que os observados no vidro IM.

3.4 Propriedades dos recobrimentos vidrados propostos como modelo e dos obtidos a partir das fritas selecionadas

3.4.1 Coordenadas cromáticas, índice de brancura Hunter, brilho

Na Tabela I são apresentadas as características ópticas determinadas nas superfícies dos recobrimentos vidrados de peças queimadas em forno piloto a rolo. Nos vidrados

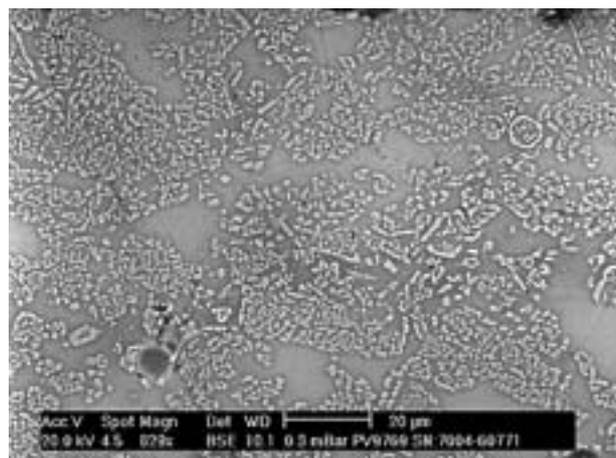


Figura 6. Secção do vidro IM.

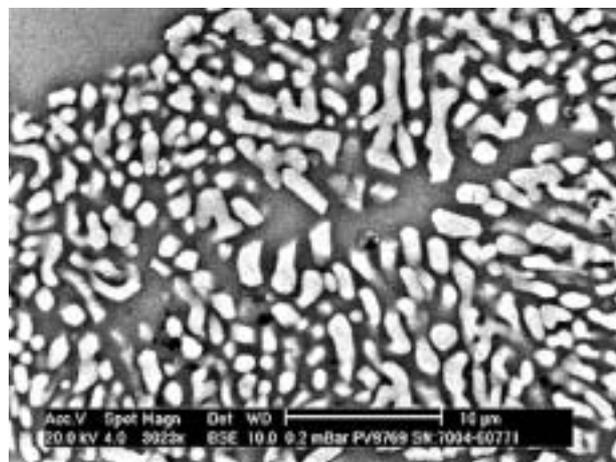


Figura 7. Secção do vidro IM.

mates observa-se que o índice de brancura e o brilho do vidroado IM são superiores aos do vidroado EM. A diferença de brilho entre estes vidrados pode ser associada às diferenças de tamanho das partículas de fases cristalinas que contém. De fato, ao comparar as Figuras 5 e 7 se verifica que os cristais de diopsídio do vidroado IM (Figura 7) são menores que os de anortita, willemita, quartzo, alumina e zircônio do vidroado EM (Figura 5).

No que diz respeito aos vidrados brilhantes verifica-se que os valores de brilho são parecidos (ligeiramente maior o do vidroado IB), porém o índice de brancura do vidroado EB é um pouco maior que o do vidroado IB. O índice de brancura depende das coordenadas cromáticas L^* e b^* e é tanto maior quanto maior o valor de L^* e menor o de b^* . O valor de L^* do vidroado EB é apenas dois pontos maior que o do vidroado IB, entretanto, as diferenças no valor da coordenada b^* (a do vidroado EB é negativa) conduzem a uma maior diferença no valor do índice de brancura Hunter. O fato de que para este vidroado a coordenada b^* seja negativa, ou seja, apresente um componente azul, provavelmente está associado à separação de fases vítreas observada na Figura 9¹¹.

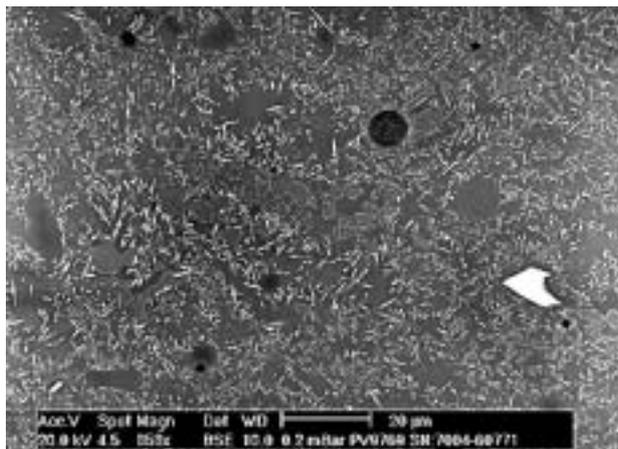


Figura 8. Secção do vidroado EB.

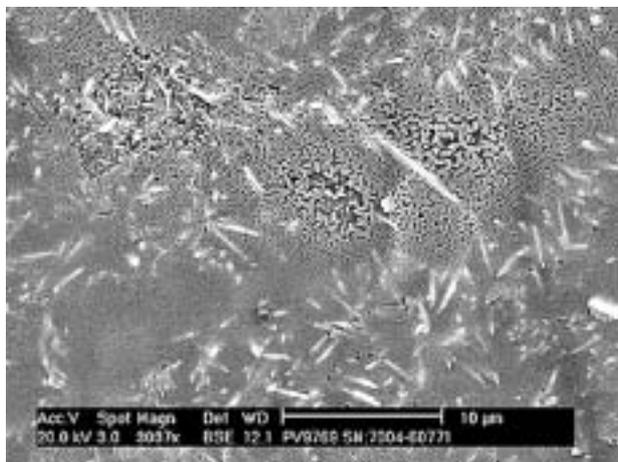


Figura 9. Secção do vidroado EB.

As diferenças de brancura e brilho existentes entre os vidrados IM e IB são justificadas pelas diferenças microestruturais evidenciadas no item 3.3, já que o vidroado IM contém mais cristais de diopsídio (maior brancura) e de maior tamanho (menos brilho) que o vidroado IB.

3.4.2 Dureza Mohs, resistência ao desgaste por abrasão, PEI

Na Tabela II são apresentados os valores de resistência ao risco referente à escala Mohs, resistência ao desgaste por abrasão (determinada por perda de massa através de um rugosímetro⁵) e a resistência à abrasão aferida de acor-

Tabela I. Coordenadas cromáticas, brancura e brilho dos vidrados desenvolvidos (IM, IB) e dos propostos como modelo (EM, EB).

Vidrado	L^*	a^*	b^*	Brancura Hunter 60	Brilho (60°)
EM	87.17	-0.63	0.95	81.1	40.7
IM	88.01	-0.57	0.44	83.6	50.8
EB	90.51	-0.65	-0.35	89.1	86.7
IB	88.62	-0.73	0.98	82.8	88.1

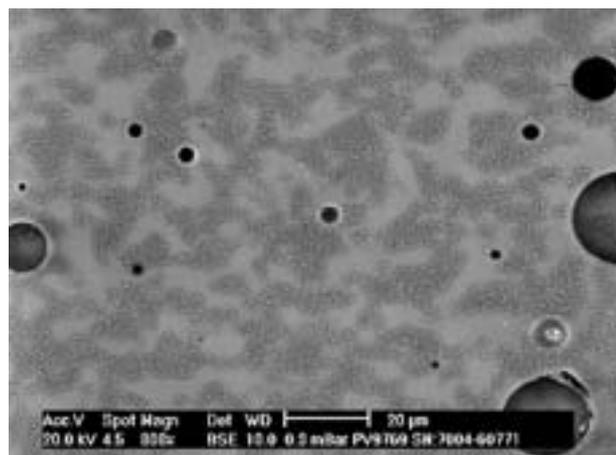


Figura 10. Secção do vidroado IB.

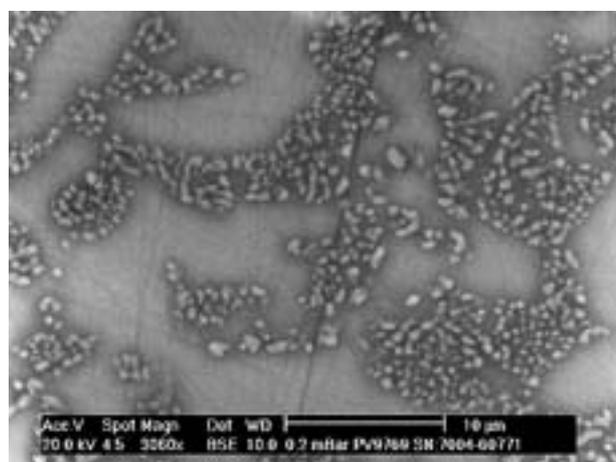


Figura 11. Secção do vidroado IB.

Tabela II. Resistência ao risco, ao desgaste por abrasão e à abrasão dos vidrados desenvolvidos (IM, IB) e dos propostos como modelo (EM, EB)

Vidrado	Mohs	Resistência ao desgaste por abrasão (rev. $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$)	Resistência à abrasão (ISO 10545-7)	
			Etapa Visível (rev.)	Classe
EM	4	1000	6000	4
IM	5	2200	>12000	5
EB	3	1600	>12000	5
IB	3	2000	>12000	5

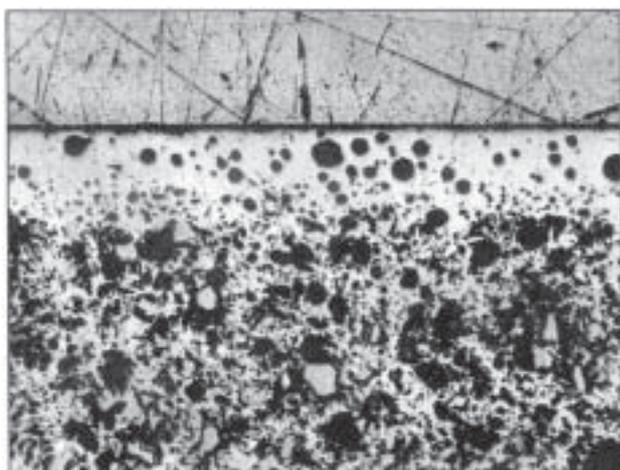


Figura 12. Secção polida do vidrado EM.

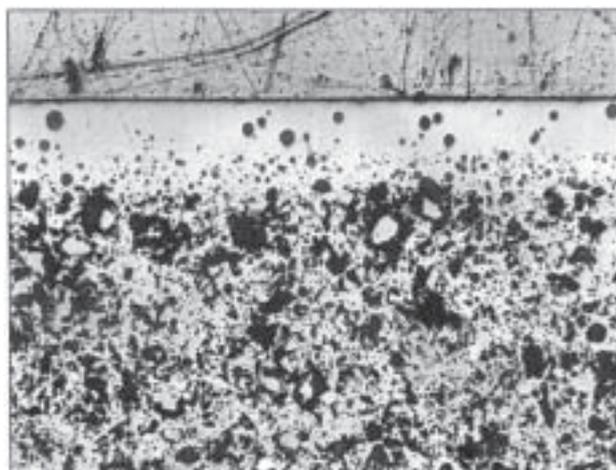


Figura 13. Secção polida do vidrado IM.

do com a norma ISO 10.545-7.

Como se pode ver, o vidrado mate (IM) obtido a partir da frita selecionada tem maior dureza Mohs que o vidrado mate (EM) proposto como padrão. Também possui maior resistência ao desgaste por abrasão, uma vez que a resistência ao desgaste (R_D) do vidrado IM é mais que o dobro da resistência do vidrado EM, a mesma coisa acontecendo com o número de revoluções necessárias para que o desgaste seja visualmente observado (norma ISO 10.545-7), o que significa uma melhora significativa do PEI.

No que diz respeito aos vidrados brilhantes, a dureza Mohs³ e os valores de R_D e PEI são da mesma ordem (cerca de 2000 e classe 5, respectivamente).

3.4.3 Porosidade fechada e aberta

A retenção irreversível de agentes manchantes em um vidrado está diretamente relacionada com a quantidade de poros abertos existentes em sua superfície. Como consequência, é fundamental determinar se os vidrados estudados, tanto os propostos como padrão como os desenvolvidos neste trabalho, têm poros superficiais. Da mesma forma, é preciso determinar a porosidade fechada ou porcentagem de bolhas que estes vidrados contém, uma vez que este valor está relacionado com a capacidade potencial de retenção irreversível de agentes manchantes quando os vidrados são desgastados.

No que diz respeito à porosidade aberta da superfície,

ao aplicar o teste descrito no item 2.2.4.3, foi detectada apenas uma diferença muito pequena ($\Delta L^*=0.25$) entre a coordenada L^* , da superfície antes do manchamento e após a limpeza (limpeza realizada após o manchamento) no caso do vidrado EM. Para os outros três vidrados, os valores de ΔL^* são desprezíveis (variam entre 0.04 para IM e 0.01 para EB). Convém destacar que para um valor de ΔL^* de 0.25 não se detecta visualmente nenhum tipo de manchamento. É preciso recorrer a um microscópio estereoscópio para captar algum microporo que reteve a tinta preta do pincel atômico.

Na Tabela III são apresentados os valores obtidos para a porosidade fechada, expressos como porcentagem da secção transversal dos vidrados representada por poros (bolhas). Também neste caso, o vidrado IM possui melhores características que o vidrado EM proposto como modelo. A porosidade fechada do vidrado EM (11,5%) é praticamente o dobro da do vidrado IM (5,8%). Visualmente, a diferença pode ser avaliada comparando as Figuras 12 e 13.

Quanto aos vidrados brilhantes, a porosidade fechada do vidrado IB (3,7%) tem um valor muito bom (ver Figura 15) por tratar-se de um vidrado de uma peça para pavimento, já que estes vidrados, nas peças de produção industrial, podem apresentar porosidades fechadas compreendidas entre 3,7 e 8,0%, exceto os obtidos a partir de uma única fritada de zircônio e caulim (vidrado EB) que possuem

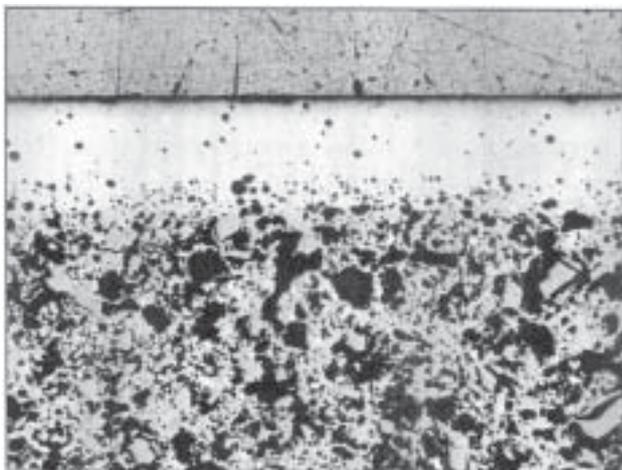


Figura 14. Secção polida do vidrado EB.

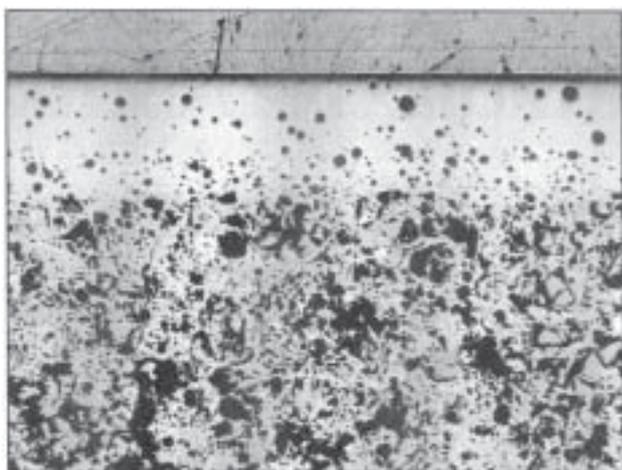


Figura 15. Secção polida do vidrado IB.

Tabela III. Porosidade fechada e resistência aos agentes químicos dos vidrados desenvolvidos (IM, IB) e dos propostos como modelo (EM, EB)

Vidrado	Porosidade Fechada (% da secção referente aos poros)	Resistência aos agentes químicos		
		UNE-67-122-85 HCl	ISO 10545-13 KOH	
EM	11.5	B	A	GLB
IM	5.8	AA	A	GLA
EB	1.7	AA	AA	GLA
IB	3.7	AA	A	GLA

uma porosidade interna da ordem de 1,3 a 1,7% (Tabela III), que é muito baixa, conforme se pode observar na imagem da Figura 14 (as quatro imagens das figuras 11 a 14 têm o mesmo aumento).

3.4.4 Resistência ao ataque com ácidos e álcalis

Os resultados obtidos a partir dos ensaios descritos nas normas UNE 67-122-85 e ISO 10545-13 são apresentados na Tabela III.

Como se pode observar, o vidrado mate IM obtido a partir da frita desenvolvida possui melhor resistência ao ataque com ácidos e melhor resposta à norma ISO citada que o vidrado mate EM proposto como modelo.

O vidrado IB possui valores de resistência ao ataque com HCl e referentes à norma ISO idênticos ao do vidrado padrão EB, sendo um pouco mais sensível ao ataque com álcalis, ainda que a classificação atingida (A) esteja dentro dos limites admissíveis.

4. Conclusões

Foram obtidas, em forno semi-industrial, duas fritas isentas de zircônio, de diferente composição, baseadas no sistema de óxidos $MgO-SiO_2-CaO$ que, misturadas com 8% em peso de caulim, permitem a obtenção de um vidrado branco mate (IM) e outro brilhante (IB) para pavimento.

A análise morfológica (MEV), com EDX e DRX, evidencia que a fase cristalina que devitrifica e é responsável pela opacidade e brancura do vidrado resultante, em ambos vidrados (IM e IB), é o diopsídio.

O índice de brancura, o brilho, a porosidade aberta e fechada, a dureza Mohs, a resistência ao desgaste por abrasão e a resistência ao ataque químico (ácidos e álcalis) são melhores para o vidrado mate IM desenvolvido que para o vidrado EM proposto como modelo, que é um vidrado branco mate de zircônio.

O vidrado brilhante IB desenvolvido neste trabalho, comparado com o vidrado branco brilhante proposto como modelo (obtido a partir de uma frita de zircônio), possui um pouco mais de brilho, um índice de brancura um pouco menor, idêntica dureza Mohs e a mesma resistência ao desgaste por abrasão. Tem uma porosidade interna um pouco maior, ainda que mais baixa ou da mesma ordem que a da maioria dos vidrados para pavimento existentes no mercado e uma resistência aos agentes químicos comparável a do vidrado brilhante proposto como modelo.

5. Referências Bibliográficas

1. Navarro, J.M.F. *El Vidrio*. 2ª. Ed. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1991.
2. Klein, C.; Hurlbut, C.S. *Manual de Mineralogía*. 4ª. Ed. Barcelona: Reverté, 1996.
3. Nickel, E.H.; Nichols, M.C. *Mineral Reference Manual*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991.
4. Obtaining Smooth Ceramic Glazes with Improved Wear Resistant and Hardness. EC RTD Project CR100191/BRE20395.
5. Ibañes, M.J.; Escardino, A.; Lemus, R. De, et al. *Variación de la Rugosidad y el Brillo de Recubrimientos Vidriados con la Intensidad del Desgaste Producido con un Abrasímetro Normalizado*. En: IV Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico (QUALICER). Castellón, 1996, p. 749-751.
6. Escardino, A. *Vidriados Cerámicos de Naturaleza*

- Vitrocristalina*. En: IV Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico (QUALICER). Castellón, 1996, p. 91-112.
7. Amorós, J.L.; Orts, M.J.; Gozalbo, A., et al. *Evolución de la Porosidad de Esmaltes Durante la Cocción. Mecanismo y Cinética de la Sinterización*. En: IV Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico (QUALICER). Castellón, 1996, p. 115-136.
 8. Feliu, C. *Estudio Cinético de la Desvitrificación de Dióxido de Silicio en Fritas Basadas en el Sistema de Óxidos SiO₂-MgO-CaO*. Castellón: Universitat Jaume I, Departamento de Ingeniería Química, 1996. Tesis doctoral.
 9. Omar, A.A.; Salman, S.M.; Mahmoud, M.Y. *Phase Relations in the Diopside-Anortite-Akermanite System*. *Ceram. Int.*, 12, 53-59, 1996.
 10. Moreno, A. *Estudio de la formación de fases cristalinas en vidriados blancos de circonio: factores que influyen sobre su índice de blancura*. Castellón: Universitat Jaume I, Departamento de Ingeniería Química, 1994. Tesis Doctoral.
 11. Aparici, J.; Nuñez, M.V.; Moreno, A., et al. *Separación de fases en vidriados de monococción porosa*. EN: II Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico (QUALICER). Castellón, 1992, p. 255-273.