

Vidrados para Pavimentos e Revestimentos Cerâmicos Evolução e Perspectivas: Parte I

José Luis Amorós Albaro

Instituto de Tecnologia Cerâmica (ITC). Universitat Jaume I. Castellón

Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE). Castellón

Resumo: Durante os últimos trinta anos, as características técnicas e estéticas dos vidrados cerâmicos que recobrem os pisos e azulejos, os procedimentos de preparação das fritas e dos esmaltes, as técnicas de aplicação destes materiais sobre um suporte cerâmico, cru ou queimado, e o ciclo de queima a que o vidrado é submetido, sofreram e ainda vem sofrendo uma grande evolução.

Nesta exposição, objetiva-se apresentar a íntima relação entre as características da superfície esmaltada e do processo de fabricação. São analisados e discutidos os diferentes tipos de esmaltes, seus processos de preparação e as técnicas de esmaltação, bem como sua evolução durante os últimos anos. São propostas duas linhas de atuação para o desenvolvimento de novos esmaltes e são descritas algumas técnicas de recobrimento de superfície, atualmente utilizadas em outros setores.

Palavras-chaves: vidrados, fritas, composição química

1. Introdução

A indústria de revestimentos cerâmicos experimentou uma profunda transformação tecnológica durante os últimos trinta anos, tanto no que se refere ao processo de fabricação, como nas características do produto acabado. Porém, muitos destes avanços, como a implantação da monoqueima, inicialmente na produção de pisos e posteriormente na produção de azulejos, além da progressiva redução do ciclo de queima, não teriam ocorrido se não tivessem sido desenvolvidos esmaltes apropriados.

Analogamente, o elevado grau de utilização que os revestimentos cerâmicos esmaltados tem conseguido, também não teria sido possível se as características técnicas e estéticas da superfície vidrada não fossem adaptadas para diferentes aplicações.

Para conseguir estes objetivos foi necessário desenvolver novas fritas e esmaltes, melhorar seu processo de fabricação, incorporar novas técnicas e equipamentos à linha de esmaltação e estabelecer sistemas de controle cada vez mais rigorosos, tanto no que se refere às matérias primas como ao processo de fabricação.

Neste trabalho, objetiva-se apresentar a íntima relação entre as características da superfície esmaltada e do processo de fabricação. São analisados e discutidos os dife-

rentes tipos de esmaltes, seus processos de preparação e as técnicas de esmaltação, bem como sua evolução durante os últimos anos. São propostas duas linhas de atuação para o desenvolvimento de novos esmaltes e são descritas algumas técnicas de recobrimento de superfície, atualmente utilizadas em outros setores.

2. Relação entre as Características da Superfície Vidrada e o Processo de Fabricação

As propriedades de uma superfície vidrada, assim como as de qualquer produto cerâmico, dependem, além das características físico-químicas dos materiais de partida, do desenvolvimento de cada uma das etapas que intervêm em seu processo de produção (Figura 1). Demonstra-se que a incorreta realização de qualquer uma das etapas do processo (fusão, moagem, etc.) afeta não somente o desenvolvimento das posteriores (esmaltação e queima), como também as características do produto intermediário (porosidade, permeabilidade da camada de esmalte seco) e as características do produto final (porosidade interna, etc.). Em consequência, a produção de revestimentos deve ser considerada como um conjunto de etapas interconectadas que progressivamente vão transformando matérias primas em produto acabado. Este diagrama básico do processo de fabricação de materiais cerâmicos é tradu-

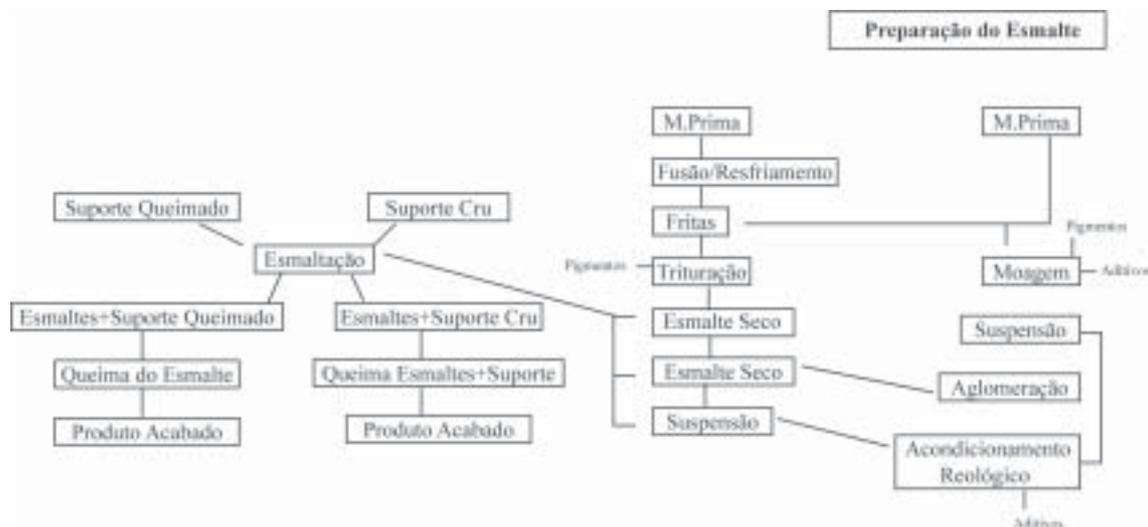


Figura 1. Diagrama do processo de fabricação de pavimentos e revestimentos esmaltados.

zido em uma série de considerações mais concretas de grande interesse:

i) A alteração, voluntária ou fortuita, de qualquer variável do processo que modifique as características do material resultante de uma operação (fusão, suspensão, camada de esmalte aplicada, etc.) irá alterar o desenvolvimento das etapas posteriores e muito provavelmente as características do produto acabado.

ii) Todas as variáveis de operação do processo devem ser controladas estritamente, visto que todas afetam as características do produto acabado.

iii) Uma superfície vidrada de boa qualidade só pode ser obtida partindo-se de uma formulação adequada e realizando-se corretamente cada uma das etapas segundo um procedimento previamente estabelecido.

3. Esmaltes de Pisos e Azulejos

3.1 Considerações sobre sua formulação

O material que durante a operação de esmaltamento é aplicado, em uma ou várias camadas sucessivas, sobre um suporte, cru ou queimado, é constituído por vários componentes (fritas, aditivos, etc.). Cada um dos quais tem uma missão concreta seja para a correta realização de uma ou de várias etapas do processo, seja para conferir determinadas características técnicas e estéticas à superfície acabada. A seleção destes componentes e a proporção em que participam na formulação de cada uma das camadas aplicadas, deve ser determinada tendo em conta ambas finalidades.

A otimização de uma formulação geralmente torna-se complicada pois muitos dos componentes que melhoram algumas das características do produto (brilho, textura, etc.) são prejudiciais para outras (dureza, resistência ao ataque ácido). Conseqüentemente, a formulação ótima é aquela que se comporta mais adequadamente ao longo de todo o

processo de fabricação e confere ao vidrado resultante as características técnicas e estéticas requeridas.

3.1.1. Características que determinam a composição do vidrado

Entre os requisitos (Figura 2) mais importantes que uma formulação deve atender, podem ser destacados os seguintes:

i) Intervalo de maturação adequado

Durante a queima do esmalte se desenvolvem uma série de transformações físicas (sinterização, transformações de fases) e reações químicas (dissoluções de componentes, separação de fases imiscíveis, cristalizações), que determinam as propriedades técnicas e o aspecto da superfície vidrada. Para que a superfície vidrada possua as características desejadas não é apenas imprescindível que nas temperaturas e ciclos de queima utilizados, a porosidade do vidrado seja mínima e que as transformações anteriormente citadas ocorram na extensão necessária, mas também que todas as propriedades do vidrado não se modifiquem ao se alterar ligeiramente a temperatura de queima. Isto se traduz na existência de valores de viscosidade, tensão superficial e quantidade de fases líquidas na temperatura de queima adequados e na pequena variação destes mesmos valores com a mudança da temperatura de queima^{1,2}.

ii) Expansão térmica adequada

Se as curvas de expansão térmica do vidrado e do suporte queimados são bastante diferentes, durante o resfriamento da peça no forno se desenvolvem tensões entre ambas camadas que se traduzem em curvaturas ou até em gretamento ou lascamento do vidrado. Em razão dos vidrados cerâmicos serem mais resistentes aos esforços de compressão do que aos esforços de tração, só devem ser



Figura 2. Requisitos que determinam a composição de um esmalte.



Figura 3. Características da superfície vidrada que definem as aplicações de um revestimento cerâmico.

empregados vidrados que possuam coeficientes de expansão ligeiramente inferiores ao do suporte, para que desta forma o vidrado permaneça submetido a esforços de compressão. No mais, nesta condição, retarda-se ou impede-se a possibilidade do gretamento retardado, causado pela expansão por umidade do suporte e/ou pela contração que experimenta a camada de argamassa em contato com o revestimento esmaltado.

iii) Reatividade apropriada com o suporte

Durante a queima, o esmalte deve reagir com a superfície do suporte (ou com o engobe e este último com o suporte) para gerar uma camada intermediária de união⁴. Esta interação é imprescindível para evitar o gretamento e o lascamento. Por outro lado, uma reatividade excessiva entre ambas camadas pode deteriorar a qualidade do recobrimento.

iv) Idoneidade para o processamento a cru

Para conseguir suspensões estáveis com as características reológicas requeridas por cada tipo de aplicação e para que a camada formada durante a esmaltação tenha as propriedades adequadas (adesão, permeabilidade, porosidade, etc.) é imprescindível, além do uso dos aditivos

reológicos correspondentes, que a relação entre plásticos (argilas, caulins)/ não-plásticos seja idônea. No mais, tanto os componentes fritos como os não fritos devem ser totalmente insolúveis em água. A solubilidade em água, ainda que em menor extensão, altera consideravelmente as condições reológicas da suspensão e, com isso, seu comportamento durante a esmaltação e a queima.

v) Características técnicas e estéticas

O aspecto (brilhante, mate, opaco, transparente) e as propriedades técnicas da superfície vidrada são características que, ainda que sejam afetadas pelas etapas de aplicação e queima do esmalte, dependem consideravelmente da composição de partida.

Estas características são, definitivamente, aquelas que determinam a utilização de uma superfície esmaltada para os diferentes usos (Figura 3).

vi) Disponibilidade de matérias primas

O custo das matérias primas utilizadas para a elaboração dos esmaltes não deve ser elevado para que o produto se torne competitivo. No mais, é imprescindível a homogeneidade e a constância da qualidade no fornecimento das matérias primas.

vii) Adequação ao processo de monoqueima rápida

Para que a superfície esmaltada não resulte deteriorada por microbolhas provocadas por desprendimentos gasosos procedentes do suporte e para facilitar a oxidação interna das peças e evitar, com isso, o defeito de coração negro^{5,6}, o vidrado deve impermeabilizar a superfície do suporte (temperatura de selamento) em temperaturas nas quais as reações de decomposição dos minerais argilosos e carbonatos, bem como a oxidação da peça, já tenham sido completadas.

Ao comparar os termogramas (Figura 4) de um suporte de biqueima queimado e saturado de umidade, com um suporte de monoqueima de baixa porosidade e outro de monoqueima porosa se verifica que, com exceção do suporte previamente queimado, os restantes apresentam desprendimentos gasosos em temperaturas elevadas. De fato, a decomposição dos carbonatos no suporte de monoqueima porosa não se completa até temperaturas próximas a 900 °C e na composição de grãos, acima de 800 °C.

3.1.2. Efeito da composição sobre as propriedades do vidrado

Uma análise e discussão exaustiva da influência exercida por cada um dos óxidos da composição de um vidrado que intervém sobre a composição deste durante a queima ou sobre as características do produto acabado (dureza, expansão térmica, etc.) seria longa e tediosa, de tal modo que não é o objetivo deste estudo. Incluindo o caso mais favorável, quando se trata de esmaltes fritados, a análise seria complicada e deveria ser realizada agrupando-se por famílias de composição similar, já que, em geral, o efeito exercido por cada óxido sobre algumas das propriedades citadas anteriormente depende, dentre outros fatores, da composição global do sistema. Obviamente, se o esmalte não é fritado, além das limitações anteriores, outros fatores tais como a natureza mineralógica dos componentes e suas características físicas (tamanho de partícula,

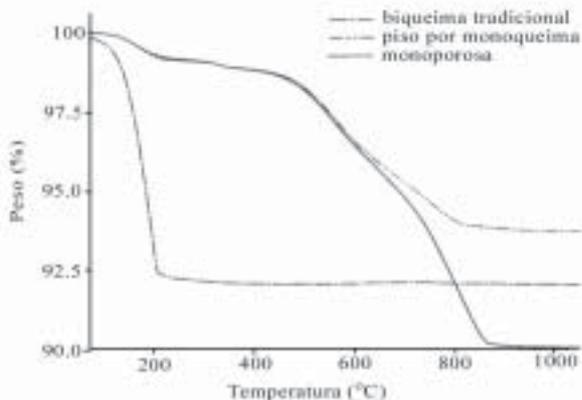


Figura 4. Termogramas de diferentes suportes.

etc.) complicam ainda mais esta análise.

No entanto, visando analisar as composições de esmalte e sua evolução, a seguir descreve-se brevemente o efeito de certos óxidos fundentes, que são muito utilizados nos esmaltes, sobre algumas das propriedades do vidrado.

Na Figura 5 representa-se para um esmalte fritado de elevado conteúdo de SiO_2 , o efeito produzido pela substituição de 10% de sílica por um óxido fundente, sobre a variação da viscosidade do esmalte fundido com a temperatura. As curvas desta figura foram estimadas por meio da correlação de Bremond⁷.

Comprova-se que ainda que a substituição de sílica por qualquer um destes óxidos reduz a temperatura de maturação do vidrado ($\log \eta = 3-4$), a variação da viscosidade com a temperatura varia de um óxido para outro, o que afeta consideravelmente o comportamento do vidrado durante a queima. De fato, observa-se que a substituição de sílica por óxidos alcalinos e PbO reduz a viscosidade do vidrado original em todo intervalo de temperatura (o comportamento do B_2O_3 é similar), o CaO e o ZnO só causam a diminuição em temperaturas próximas à temperatura de maturação do vidrado, visto que em temperaturas mais baixas, causam o aumento da viscosidade. O reduzido intervalo de fusão que possuem os vidrados com elevada proporção de CaO e ZnO, com temperaturas de selamento elevadas e temperaturas de maturação similares aos dos vidros com alto conteúdo em B_2O_3 , Na_2O , K_2O e PbO, é a razão fundamental que justifica o emprego destes vidrados para monoqueima porosa, como se verá posteriormente.

O efeito que exercem os óxidos anteriormente mencionados sobre o coeficiente de expansão térmica (α), módulo de elasticidade (E), índice de refração (n) e tensão superficial no esmalte fundido (σ) pode ser observado na Tabela I. Nesta, encontram-se detalhados os fatores da contribui-

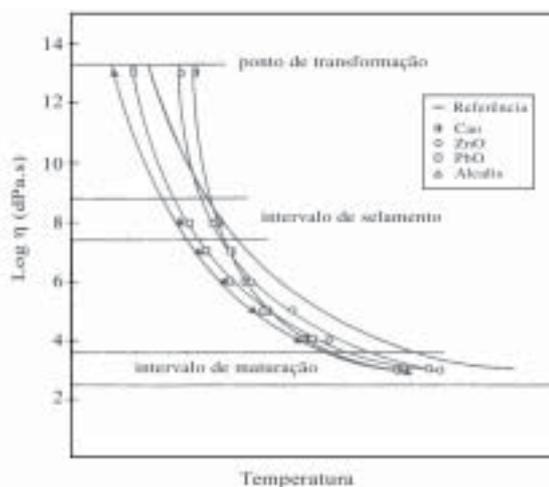


Figura 5. Variação da viscosidade de um vidro com a temperatura. Efeito de alguns óxidos fundentes.

Tabela I. Fatores aditivos para o cálculo das propriedades de vidrados.

Oxido	$\alpha^i \times 10^8$ ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	E_i (Kbar)	σ_i (mN/m)	$n_i \times 10^4$
PbO	13.00	4.6	1.2	0.0179
CaO	16.6	7.0	4.8	0.0177
ZnO	6.00	5.2	4.7	0.0168
Na2O	33.33	6.1	1.5	0.0159
K2O	28.33	4.0	0.1	0.0155
B2O3	0.33	—	0.8	—

$\alpha = \sum \alpha_i \cdot p_i$ — Rango 20-100 $^{\circ}\text{C}$ - Winkelmann-Schott

$E = \sum \alpha_i \cdot p_i$ — Winkelmann-Schott

$\sigma = \sum \sigma_i \cdot p_i$ — a T = 900 $^{\circ}\text{C}$ - Dietzel

$n = \sum n_i \cdot p_i$ — Dietzel

p_i — % em peso

ção de cada óxido sobre cada uma das propriedades mencionadas anteriormente, admitindo que as mesmas podem ser consideradas aditivas. Esta suposição foi comprovada experimentalmente, dentro de certos limites, para esmaltes de natureza exclusivamente vítrea^{8,9}.

Com respeito às demais propriedades do vidro, como a dureza ou a resistência química, está perfeitamente claro que uma substituição de um óxido formador (SiO_2 , Al_2O_3) ou de um óxido estabilizador de rede (ZrO_2 , TiO_2) por qualquer dos óxidos fundentes anteriormente mencionados traz danos a estas propriedades dos vidrados. Estabelecer comparações entre eles torna-se extremamente complicado. No entanto, em termos gerais admite-se que os vidrados de alto conteúdo em chumbo são mais fracos que os formulados com alcalinos e estes, por sua vez, são de menor dureza que aqueles que contêm como fundentes óxidos alcalinoterrosos e ZnO¹⁰. O comportamento frente aos ácidos que são esperados para estes vidrados é muito similar ao descrito anteriormente¹¹.

Ao comparar o efeito que exerce cada um dos óxidos sobre as características analisadas comprova-se que, em geral, a introdução na composição do vidro é justificada por melhorias no comportamento durante a fusão ou por alguma das propriedades finais resultantes, por outro lado, são sempre prejudiciais para outras. Conseqüentemente, para a formulação de um vidro recorre-se a soluções de compromisso que otimizem globalmente o comportamento do esmalte durante seu processamento e as propriedades do produto resultante, sendo para isso necessário utilizar misturas complexas de óxidos.

3.2 Composições

O alto grau de diversificação, tanto estético como técnico, que progressivamente vem alcançando a superfície

vidrada dos pavimentos e revestimentos, as distintas técnicas de queima que tem sido implantadas, junto com a necessidade de adaptar cada vidro a composição e variáveis de fabricação de cada suporte, são as causas que justificam a elevada quantidade de composições que são formuladas.

Por isso, considera-se mais apropriado analisar e discutir as composições e sua evolução, de forma generalizada, classificando os esmaltes em grupos baseados no processo de queima a que serão submetidos e no uso a que se destinam no produto acabado. Deste modo, a seguir iremos nos referir a:

- Esmaltes para revestimento por monoqueima;
- Esmaltes para revestimento por biqueima tradicional;
- Esmaltes para revestimento por biqueima rápida;
- Esmaltes para pavimento por monoqueima rápida.

Por outro lado, ainda que a maioria das superfícies vidradas são obtidas mediante aplicação (a seco, a úmido ou por serigrafia) de diferentes materiais, neste tópico iremos nos referir fundamentalmente à composição do denominado esmalte base ou camada base, geralmente aplicado por via úmida. Para isso, teve-se em conta não apenas a participação majoritária desta camada, como também que a partir de uma mesma base, combinando ou modificando as restantes aplicações, são obtidos diferentes vidrados.

Deste modo, dentro de cada grupo de esmaltes, por razões de simplicidade, iremos nos referir geralmente às bases que são ou tem sido mais utilizadas.

3.2.1 Esmaltes de revestimento

As bases mais empregadas para conseguir estes vidrados têm sido os esmaltes transparentes (cristalinos) e os opacos (brancos fundamentalmente), ambos brilhantes. Na atualidade, cerca de 90% dos vidrados de revestimento fabricados são elaborados aplicando serigrafias sobre estas bases. Estes esmaltes estão compostos por uma ou várias fritas em que se misturam aditivos necessários para

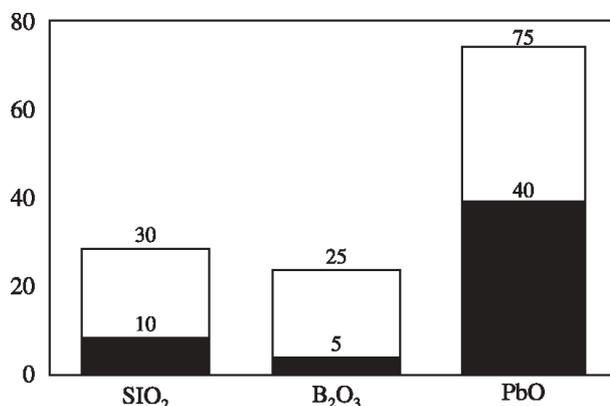


Figura 6. Fritas de borossilicato de chumbo. Intervalo de composições (% em peso).

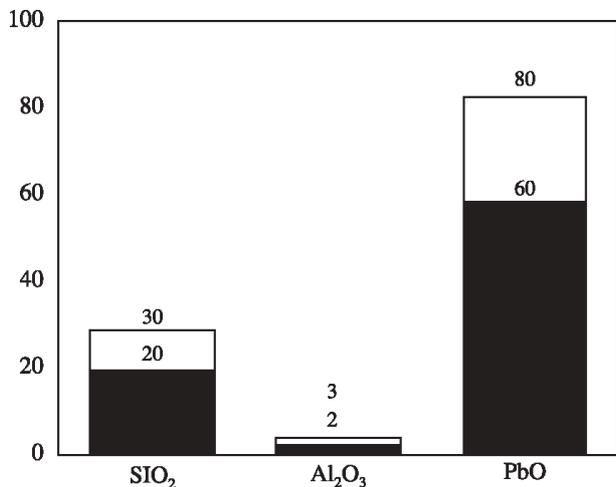


Figura 7. Fritas de silicato de chumbo. Intervalo de composições (% em peso).

Tabela II. Vantagens e desvantagens do óxido de chumbo frente a outros fundentes.

Vantagens	Desvantagens
- Fundente enérgico, similar aos alcalinos. Porém aporta aos vidrados uma menor expansão térmica.	- Elevada volatilidade em temperaturas superiores a 1150°C.
- Confere aos vidrados um amplo intervalo de maturação.	- Diminui a dureza dos vidrados.
- Confere baixa tensão superficial ao vidrado e alto índice de refração, o que favorece o estiramento, o brilho e o rendimento da cor da superfície esmaltada.	- Os vidrados são altamente solúveis em meio ácido.
- Reduz a tendência à cristalização superficial dos vidrados	- Toxicidade das matérias primas e algumas fritas.

colocá-las em suspensão e posterior aplicação, geralmente a campana.

3.2.1.1 Esmaltes de revestimento para biqueima tradicional

A princípio foram utilizadas fritas de alto conteúdo de chumbo devido, por um lado, a antiga utilização deste óxido¹² e, por outra, às vantagens (Tabela II) que este apresentava em relação aos outros fundentes para conseguir vidrados em que a dureza não é uma característica fundamental e que são queimados em baixas temperaturas (aproximadamente 950 °C) por meio de ciclos lentos.

Entre as fritas de mais elevado conteúdo em chumbo é necessário ressaltar os silicatos e borossilicatos de chumbo (Figuras 6 e 7). Estas, devido a sua elevada reatividade (são as fritas mais fundentes), foram amplamente utilizadas durante a década de 70 para possibilitar efeitos decorativos, tais como as “serigrafias reativas”, “azul elétrico”, “efeito pergaminho”.

Progressivamente, tentou-se reduzir o conteúdo em chumbo dos vidrados, devido fundamentalmente a sua

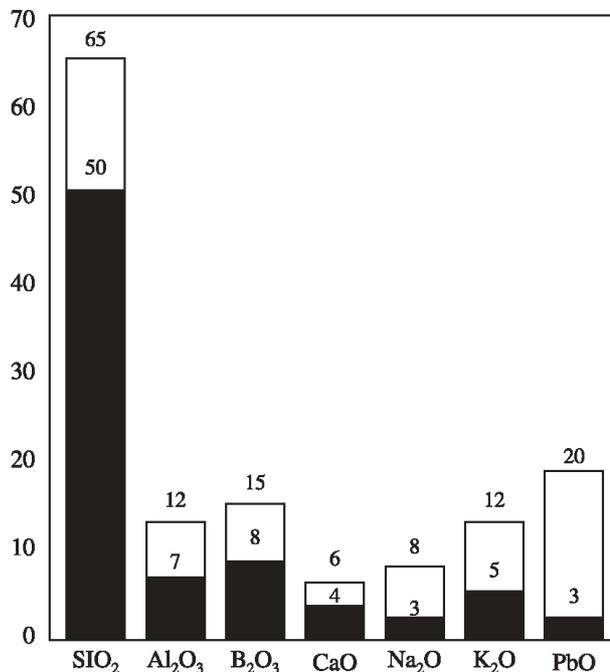


Figura 8. Cristalinhas borácicas com óxido de chumbo. Intervalo de composições (% em peso).

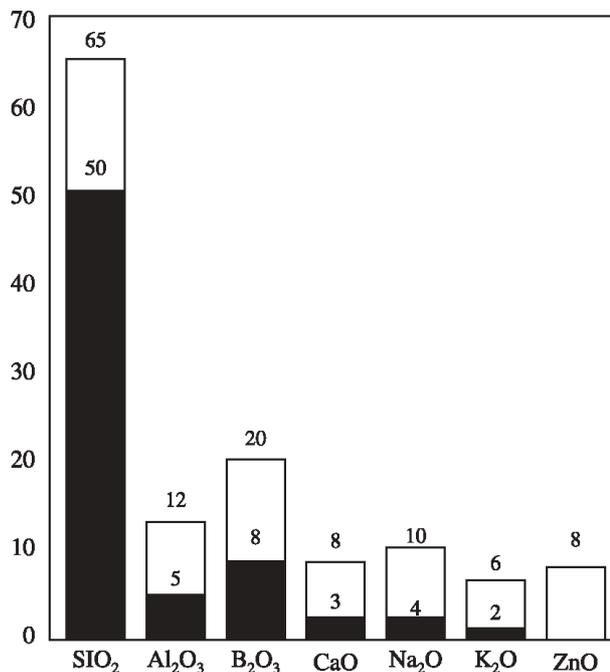


Figura 9. Fritas transparentes sem chumbo. Intervalo de composições (% em peso).

toxicidade, substituindo este fundente por óxidos de boro, alcalinos e alcalinos terrosos. Nas Figuras 8 e 9 representa-se o intervalo de composições das fritas transparentes, com e sem chumbo, que atualmente se empregam como

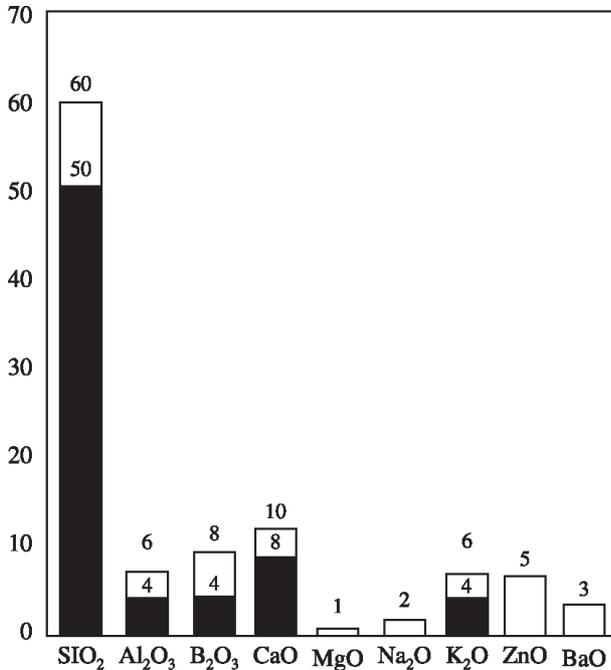


Figura 10. Cristalinas de bi-queima rápida. Intervalo de composições (% em peso).

esmalte base para revestimento.

Os esmaltes opacos, que foram os mais utilizados em décadas anteriores^{13,14}, vem sendo obtidos desde os anos 60 através de fritas de zircônio. Seu intervalo de composições é similar ao das fritas transparentes antes mencionadas, com um conteúdo de óxido de zircônio compreendido entre 8 e 14% em peso. A opacidade obtida durante a queima do vidrado, ocorre principalmente pela cristalização de silicato de zircônio que previamente encontrava-se dissolvido na frita durante a fusão¹². As fritas de zircônio substituíram totalmente os esmaltes opacos obtidos adicionando-se na moagem óxido de estanho sobre as fritas transparentes¹³, bem como os esmaltes obtidos a partir de fritas com elevado conteúdo de arsênio e flúor¹⁴.

3.2.1.2. Esmaltes de revestimento para biqueima rápida

Estes esmaltes, ao serem queimados com ciclos de queima reduzidos (30-50 min), dispõem de períodos de maturação extremamente curtos (2-4 min). Em consequência, as fritas utilizadas devem amolecer em temperaturas moderadas e apresentar baixas viscosidades após o amolecimento na máxima temperatura de queima (aproximadamente 1050 °C). Para conseguir estes objetivos foram utilizados, de princípio, como fundentes majoritários óxidos alcalinos (Na₂O e K₂O) e B₂O₃. Mais recentemente incrementou-se a proporção de óxidos alcalinoterrosos (fundamentalmente CaO) e de ZnO em detrimento dos óxidos alcalinos (principalmente Na₂O).

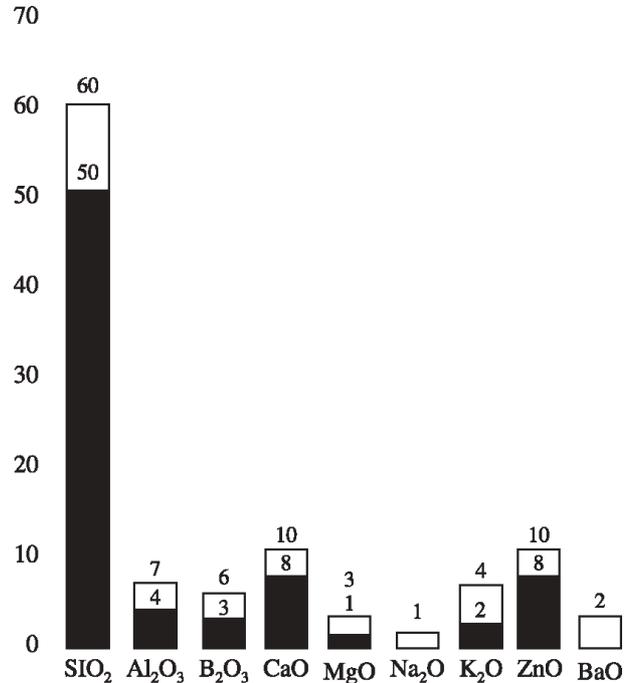


Figura 11. Cristalinas de monoqueima porosa. Intervalo de composições (% em peso).

Na Figura 10 representa-se o intervalo de composições de fritas transparentes de biqueima rápida (cristalinas) que se utilizam atualmente. Para conseguir esmaltes opacos são empregadas fritas de composição muito similar às transparentes, com porcentagens em óxidos de zircônio compreendidas entre 8 e 14%.

3.2.1.3. Esmaltes de revestimentos para monoqueima

Conforme mencionado anteriormente (item 3.1.1), o desprendimento de CO₂ procedente da decomposição dos carbonatos do suporte durante a queima rápida, implica que o selamento do esmalte cru (temperatura em que o esmalte torna-se impermeável) seja superior à temperatura em que a reação mencionada ocorra completamente e que a fusão e a maturação da frita se realize em um período de tempo extremamente reduzido.

Para cumprir ambos requisitos é imprescindível utilizar como fundentes majoritários óxidos alcalinoterrosos (principalmente CaO) e ZnO em proporções elevadas já que, como observado anteriormente, sua introdução na formulação de uma frita, além de aumentar sua temperatura de selamento, proporciona uma viscosidade suficientemente baixa na temperatura de queima para que a maturação se complete rapidamente (Figura 11). Obviamente, a porcentagem de óxidos alcalinos e de B₂O₃ neste tipo de frita deve ser menor que nas de bi-queima rápida e bi-queima tradicional, devido ao fato que estes fundentes, assim como o PbO, diminuem a temperatura de selamento.

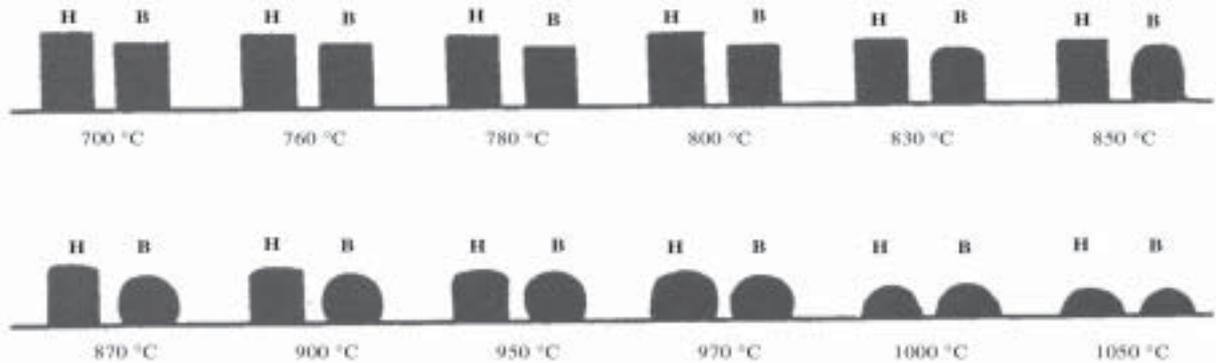


Figura 12. Diagramas de fusão de um esmalte de biqueima tradicional (B) e de monoqueima porosa (M).

Na Figura 12 representa-se o diagrama de fusão de uma frita de monoqueima porosa (M) e de uma de bi-queima tradicional (B). Comprova-se que, ainda que na máxima temperatura ensaiada as duas fritas apresentem a mesma fluidez, o intervalo de fusão da monoqueima porosa é muito mais reduzido.

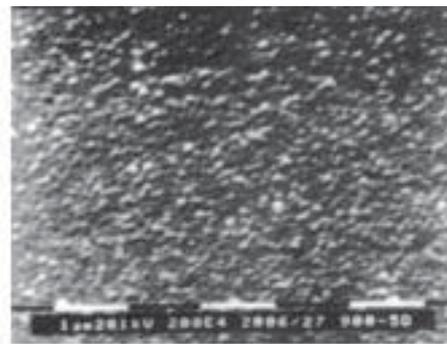
Um dos principais inconvenientes do emprego destas composições para obter vidrados transparentes deriva da tendência que estes sistemas vítreos tem de se separar em líquidos imiscíveis durante a queima, o que pode ocasionar problemas de tonalidade no produto acabado¹⁵.

De fato, ao estudar a evolução das coordenadas cromáticas de vidrados de diferente composição modificando o ciclo térmico de resfriamento, comprovou-se que, em todos os casos, as citadas mudanças de coloração estão associadas a um crescimento e/ou coalescência de fases imiscíveis separadas por nucleação. Assim, comprovou-se que a coloração do vidrado final depende consideravelmente do ciclo térmico empregado (Figura 13).

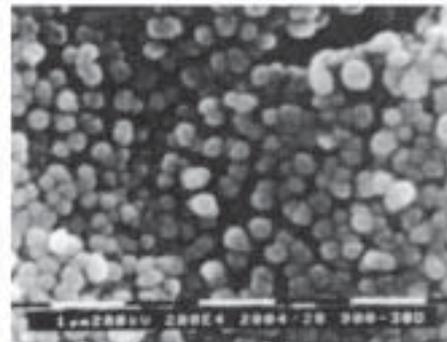
No mais, ao determinar a influência que a composição das fritas exerce sobre a velocidade em que se desenvolve a citada transformação e sobre a coloração resultante do vidrado, constatou-se que ainda que se tenha objetivado desenvolver fritas com baixa tendência a mudar de coloração por pequenas alterações do ciclo de resfriamento, pequenas variações na composição da frita alteram consideravelmente este comportamento.

O anteriormente citado é um claro expoente de que para conseguir bons vidrados por monoqueima porosa é imprescindível estabelecer sistemas de controle ainda mais estreitos do que aqueles necessários para esmaltes destinados a outras técnicas de queima. Este controle não deve ser aplicado apenas na elaboração da frita, mas também na aplicação e na queima do esmalte. De fato, em muitas ocasiões o desenvolvimento destas duas últimas etapas é inclusive mais determinante sobre a qualidade do produto final que as características da própria frita.

Com relação aos vidrados opacos de monoqueima porosa, comprova-se que, sob mesmo conteúdo de óxido de



Tratamento térmico: 10 min à 1050 °C.
Transparente



Tratamento térmico: 10 min à 875 °C.
Tonalidade azul

Figura 13. Microestrutura de um vidrado de monoqueima porosa com imiscibilidade líquida.

zircônio em sua formulação, em geral são mais opacos que os esmaltes resultantes do emprego de outras composições com menor proporção de óxidos alcalinoterrosos e ZnO. Este aumento da opacidade com o incremento na composição dos citados óxidos deve-se à separação de fases líquidas imiscíveis que se desenvolve durante a queima destes sistemas vítreos (Figura 14).

Por outro lado, convém ressaltar que o desenvolvimento muito recente deste tipo de fritas tem repercutido possivelmente na formulação de outros vidrados tanto de re-

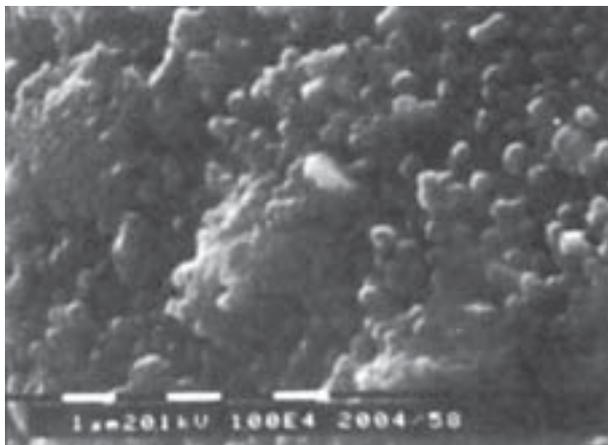


Figura 14. Vidrado opaco de monoqueima porosa.

vestimento como de pavimento.

3.2.2. Esmaltes de pavimento para monoqueima

Conforme indicado anteriormente, as características da superfície vidrada (Figura 3) determinam as utilizações de um pavimento cerâmico para aplicação em diferentes ambientes, em função do deterioramento superficial que sofre. Em consequência foram desenvolvidos e seguem se desenvolvendo, vidrados com propriedades mecânicas e químicas que, ainda que superiores às requeridas para os revestimentos, são muito diferentes de um vidrado a outro.

Em geral, estes vidrados são obtidos aplicando-se diferentes camadas de material por via úmida (gotejados, pulverizados, serigrafia) ou por via seca (granilhas, aglomerados) sobre um esmalte branco e opaco. Outros estão constituídos por um esmalte base de cor e textura muito variável (mate, satinado, granular, rústico, semibrilhante) segundo sua formulação. Em ambos os casos, a superfície do vidrado nunca apresenta brilho especular, já que qualquer outra textura é mais adequada para conseguir as características requeridas para estes vidrados (resistência à abrasão, ao gretamento, ao deslizamento, etc.).

A princípio, na formulação de um esmalte base são empregadas fritas de diferente natureza em proporção variável (de 30 a 60%) e outros componentes não-fritados de natureza e características muito distintas segundo a textura e propriedades do vidrado que se deseja obter.

Alguns destes componentes não-fritados, como os feldspatos, as nefelinas e o óxido de zinco, contribuem junto com as fritas para formar a matriz vítrea do esmalte. Por outro lado, outros, como o silicato de zircônio e o coríndon, apenas se dissolvem na fase vítrea, melhoram dentro de certos limites a resistência à abrasão do vidrado e opacificam ($ZrSiO_4$) ou atuam como matificantes (Al_2O_3).

Outros componentes que se introduzem frequentemente nestes vidrados são o anatásio, que além de ser um matificante, exerce um efeito positivo sobre as proprieda-

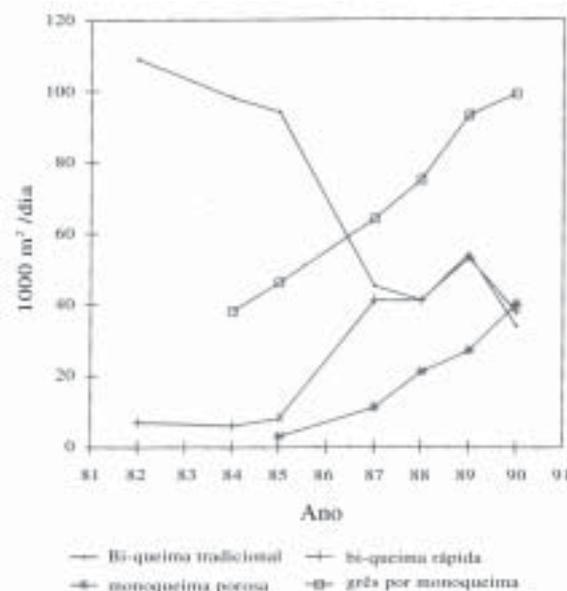


Figura 15. Evolução da produção de revestimentos cerâmicos na Espanha (segundo ASCER).

des mecânicas e químicas do vidrado, e minerais portadores de óxidos alcalinoterrosos (wolastonita e carbonato de cálcio e/ou magnésio) que atuam como matificantes e também contribuem a formar parte da matriz vítrea.

A tendência mais geral que se tem seguido na elaboração destes vidrados se resume na seguinte:

- Redução do número de bases, o que simplifica a elaboração do vidrado.
- Introdução na formulação do esmalte base de fritas de bi-queima rápida ou monoqueima e aumento do conteúdo de fritas, que melhora as propriedades do vidrado.
- Incorporação de novas técnicas de decoração (aplicações a seco).
- Diversificação no produto, adequando cada vez mais ao uso a que se destina.

No que se refere a este último aspecto, ainda que na atualidade já se disponha de vidrados de boas propriedades mecânicas (resistência à abrasão e dureza elevadas), há uma clara tendência a conseguir novos vidrados que apresentem uma superfície mais lisa que os anteriores e que se comportem adequadamente durante seu uso em zonas de trânsito elevado.

Para alcançar este objetivo os vidrados devem estar isentos de porosidade (interna e externa) e conter uma alta proporção de microcristais de elevada dureza fortemente unidos (sem tensões de origem mecânica ou térmica) a uma matriz vítrea também dura e resistente. Na atualidade nosso Instituto está realizando investigações nesta direção, mediante projetos tanto estatais como em parcerias com empresas, e os resultados que tem sido obtidos são muito promissores.

3.3. Consumo específico

A partir da evolução experimentada na produção de revestimentos esmaltados na Espanha (Figura 15) pode-se analisar a tendência que o consumo de cada um dos esmaltes descritos anteriormente tem apresentado.

Em linhas gerais observa-se um aumento progressivo na produção de pavimentos e revestimentos por monoqueima desde a implantação desta tecnologia. Não obstante, em 1990 o incremento da produção de pavimentos foi muito mais reduzido que o de revestimentos porosos por monoqueima.

A produção de revestimentos por biqueima tradicional, que havia sofrido uma redução considerável com a implantação da biqueima rápida e da monoqueima porosa, apresenta um aumento puntual em 1989, experimenta um evidente retrocesso.

Com respeito a produção de revestimentos por biqueima rápida se observa que desde 1988 sua evolução é paralela com a de revestimentos tradicionais.

3.4. Algumas considerações sobre o desenvolvimento de novos esmaltes e sobre a melhora dos atuais

As grandes evoluções observadas durante os últimos anos na investigação, no desenvolvimento e na fabricação de novos materiais de natureza exclusivamente vítrea ou vitrocrystalina, com propriedades mecânicas, químicas e óticas excelentes^{16,17}, devem repercutir positivamente no campo dos esmaltes cerâmicos.

A princípio, a aplicação imediata, tanto das tecnologias

de fabricação como das composições empregadas na elaboração destes materiais, não pode ser transferida imediatamente (por razões econômicas ou técnicas) para a produção de esmaltes. Porém, comprovou-se que alguns destes experimentos, como a elaboração de esmaltes vitrocerâmicos e/ou certos sistemas vítreos com grande tendência à cristalização, podem ser utilizados desde que convenientemente adaptados, para conseguir bons esmaltes de pavimento^{18,19}.

Por outro lado, os conhecimentos gerais para a elaboração destes materiais vítreos ou vitrocrystalinos mais avançados, devem ser aproveitados para o desenvolvimento de novos vidrados e/ou para melhorar os atuais. Nesta linha de atuação, devem se enquadrar as metodologias de estudo, as técnicas experimentais e os conhecimentos disponíveis a respeito de transformações como a separação de fases, a nucleação, o crescimento cristalino, etc.

Um bom exemplo dos fatos anteriormente expostos é o estudo realizado sobre a separação de fases em vidrado de monoqueima porosa¹⁵.

A incorporação de técnicas experimentais (rugosímetro) reservadas a outros materiais, para o estudo da variação sofrida pela textura superficial de um vidrado abrasionado, também deve ser incorporada dentro desta linha de atuação²⁰.

Em resumo, a adaptação das composições e/ou procedimentos de fabricação de materiais vítreos e vitrocrystalinos especiais e o aproveitamento dos conhecimentos gerados para sua elaboração são duas linhas de trabalho muito promissoras para o desenvolvimento de novos esmaltes e para melhorar os atuais.