

Resistência ao Ataque Químico dos Esmaltes Mates Acetinados. Parte 1: Características Microestruturais de Produtos Comerciais

**Bruna Turino Rego, Fábio Gomes Melchades,
Rodrigo Tognotti Zauberger, Anselmo Ortega Boschi***

*Laboratório de Revestimentos Cerâmicos, Departamento de Engenharia de Materiais,
Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luiz, Km 235,
CEP 13565-905, São Carlos - SP
e-mail: daob@power.ufscar.br

Resumo: Os revestimentos cerâmicos de superfície mate acetinada apresentam boas características técnicas e comercialmente têm ocupado cada vez mais espaço no mercado consumidor. A maior deficiência desta tipologia de produto é a susceptibilidade ao ataque químico, especialmente nos produtos queimados em ciclos de queima rápidos. O presente artigo traz uma breve revisão a respeito dos conceitos envolvidos com a resistência química dos esmaltes mates. A seguir, apresenta os resultados de um estudo onde diferentes produtos comerciais de superfície mate acetinada foram caracterizados quanto à resistência ao ataque químico. Nesta etapa do trabalho, objetivou-se relacionar a resistência química com as características microestruturais dos produtos testados e, a partir de então, identificar quais fatores podem conduzir à obtenção de produtos mates de boa resistência química. Na última parte do estudo, foram efetuadas alterações de composição e das condições de processamento em um esmalte mate acetinado que apresentava baixa resistência química, com o intuito de aplicar os conceitos destacados nas etapas anteriores do estudo para a obtenção de produtos mates de boas características estéticas e elevada resistência química.

Palavras-chave: *resistência ao ataque químico, esmaltes mates, fases cristalinas, formulação de esmaltes*

1. Introdução

Os revestimentos cerâmicos esmaltados de superfície mate acetinada têm encontrado boa aceitação no mercado, sobretudo externo. Nos últimos anos, observou-se também uma maior aceitação desta tipologia de produto no mercado interno brasileiro, tradicionalmente dominado pelos revestimentos brilhantes.

Os esmaltes mates acetinados apresentam textura e brilho típicos que os diferenciam dos mates tradicionais. A baixa rugosidade superficial é a principal característica deste tipo de produto. Do ponto de vista produtivo, esta tipologia de esmalte também apresenta propriedades bastante interessantes, como a boa estabilidade frente às variações de temperatura de queima e os coeficientes de expansão térmica médio-baixos, os quais facilitam o acoplamento com o suporte cerâmico.

Todavia, os esmaltes mates acetinados apresentam alta sensibilidade ao ataque químico^{1,2}, especialmente em relação aos reagentes ácidos. Estudos recentes³ realizados pelo Centro Cerâmico do Brasil (CCB) indicam também que a resistência química dos revestimentos cerâmicos fabricados atualmente no país é um dos itens que os produtores encontram maior dificuldade em atender as especificações da norma.

Nesse sentido, os objetivos do presente trabalho são identificar as razões pelas quais os revestimentos de superfície mate acetinada são atacados quimicamente, bem como fornecer subsídios para o desenvolvimento de esmaltes mates de alta resistência química, sem prejuízo para as demais propriedades de interesse do produto. Levando em conta que boa parte da produção desta tipologia de produto é destinada ao mercado externo, considera-se ainda mais relevante que os mecanismos de ataque químico desta tipologia de produto sejam estudados e utilizados para o desenvolvimento de produtos de qualidade superior.

2. O Ataque Químico nos Esmaltes Mates

Os esmaltes mates⁴ se diferenciam dos esmaltes transparentes brilhantes em virtude do desenvolvimento de fases cristalinas em seu interior durante a etapa de queima na fabricação dos revestimentos cerâmicos. Desse modo, o produto acabado é constituído por uma matriz de natureza vítrea, que apresenta fases cristalinas dispersas em seu interior. O tamanho dos cristais formados depende do tratamento térmico produzido durante a queima e geralmente oscila entre 1 e 15 µm. A Figura 1 apresenta a microestrutura de um esmalte de superfície mate acetinada, observada através do microscópio eletrônico de varredura (MEV). Observa-se a presença de inúmeros cristais distribuídos em meio à matriz vítrea que constitui o produto. Além das fases vítreas e cristalinas, é importante destacar a presença da interface, a qual geralmente apresenta composição química diferente da fase vítrea. Normalmente determinados elementos químicos presentes na matriz vítrea são seletivamente utilizados para a formação das fases cristalinas, gerando um empobrecimento dos elementos mencionados na região de interface. Como boa parte dos cristais formados nesta tipologia de produto são silicatos, normalmente observa-se que a interface entre o cristal e o vidro é mais pobre em SiO₂ que a fase vítrea remanescente.

Considerando que os esmaltes mates são constituídos por três fases distintas (vítreas, cristalinas e interfaces), deve-se analisar caso a caso, qual destas fases é primordialmente atacada, no caso dos produtos susceptíveis à agressão química, observando que todas elas podem ser atacadas por reagentes distintos (Figura 2).

No caso das fases vítreas, os mecanismos de degradação química já foram estudados detalhadamente, tendo em vista que os mesmos princípios utilizados para analisar a corrosão de vidros^{5,6} e de esmaltes

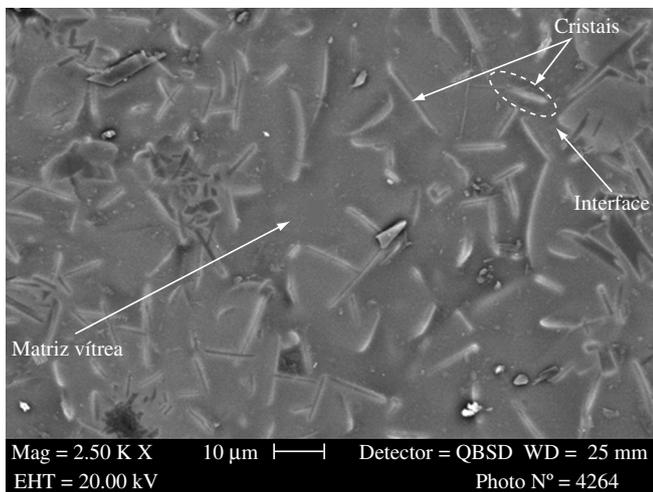


Figura 1. Micrografia obtida no MEV da superfície de um esmalte mate acetinado.

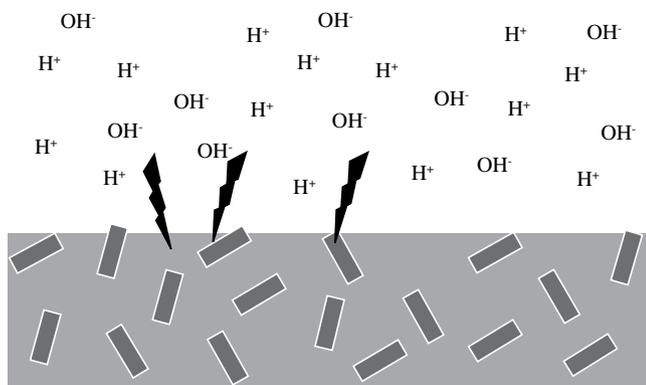


Figura 2. Representação esquemática dos mecanismos de ataque químico nos esmaltes mates.

transparentes brilhantes são válidos. De uma forma geral, pode-se dizer que os vidros pobres em formadores de rede (sobretudo SiO_2) e ricos em modificadores de rede (elementos alcalinos e alcalinos terrosos) são aqueles mais susceptíveis ao ataque ácido. Por sua vez, vidros extremamente ricos em formadores de rede são mais susceptíveis ao ataque alcalino. O mecanismo⁵ de ataque inicia com a lixiviação dos elementos alcalinos da matriz vítrea para a solução de ataque. No lugar dos álcalis extraídos, íons H^+ provenientes da solução de ataque são transferidos para a superfície do vidro. Em virtude das diferenças de tamanho entre os íons alcalinos e os íons H^+ , a matriz vítrea é tracionada e ocorre o microtrincamento da superfície do esmalte. A Figura 3 apresenta uma imagem obtida no microscópio eletrônico de varredura da superfície de um esmalte brilhante após o ataque químico promovido por uma solução de ácido clorídrico.

No entanto, o que diferencia os esmaltes mates dos esmaltes brilhantes é a presença de fases cristalinas dispersas ao longo da matriz vítrea. A exemplo do que ocorre com as fases vítreas, também existem fases cristalinas que são mais facilmente degradadas quimicamente do que outras. Do ponto de vista químico, se um esmalte mate pudesse ser obtido através da formação de cristais de quartzo apenas, teríamos esmaltes de excelente durabilidade. No entanto, a matização das superfícies geralmente depende da formação de outras fases cristalinas. Os cristais mais corriqueiramente encontrados nos esmaltes mates são os silicatos e aluminossilicatos de cálcio, magnésio e bário, tais como a wolastonita, a anortita, a clinoenstatita, a forsterita e a celsiana.

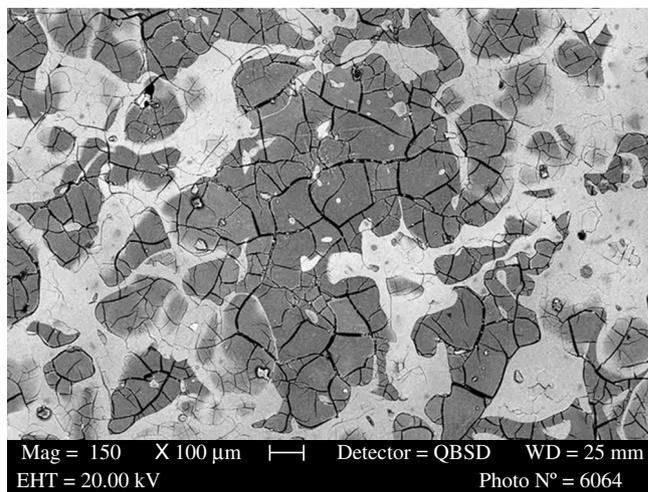


Figura 3. Micrografia obtida no MEV da superfície de um esmalte brilhante atacado quimicamente.

Importante ressaltar que existem duas maneiras distintas de se obter fases cristalinas nos esmaltes mates: através da formação de cristais a partir da matriz vítrea durante a etapa de queima do revestimento cerâmico e através da adição de fases cristalinas na formulação do esmalte, que não chegam a ser dissolvidas pela fase vítrea na queima e permanecem inertes na microestrutura do esmalte. Por essa razão, muitas vezes são encontrados cristais de quartzo, silicato de zircônio, feldspatos e nefelinas nos esmaltes queimados.

Os trabalhos^{7,8} publicados a respeito da influência das fases cristalinas sobre a resistência ao ataque químico de esmaltes mates indicam que além do quartzo, a presença de silicatos e aluminossilicatos de magnésio tende a ser favorável para a obtenção de produtos de boa durabilidade química. As fases cristalinas de cálcio (wolastonita, anortita, guelenita, etc) são interessantes para a obtenção dos efeitos estéticos destes esmaltes, porém geralmente não conferem boa resistência química aos esmaltes.

Por fim, a interface⁸ vidro-cristal também deve ser considerada. Na verdade, deve ser compreendida como uma fase vítrea, que apresenta composição química modificada em virtude do processo de cristalização ocorrido na vizinhança. Em muitos casos, conforme já mencionado, a cristalização de silicatos torna a composição química da interface mais pobre em SiO_2 e a torna mais susceptível ao ataque ácido.

3. Microestrutura e Resistência Química de Produtos Comerciais

Para a realização do estudo, inicialmente foram selecionados 11 produtos comerciais de tipologia mate acetinada em lojas de revenda. Foram incluídas amostras de produtos de diferentes fabricantes, de massa clara e vermelha, fabricados por via úmida e por via seca.

Todas as amostras foram testadas quanto à resistência ao ataque químico, seguindo os procedimentos de ensaio e análise descritos pela norma NBR 13.818:1997¹. Após a análise dos resultados, verificou-se que existem no mercado produtos extremamente resistentes ao ataque químico e produtos que são atacados por praticamente todos os reagentes mencionados na norma. A Tabela 1 apresenta os resultados das cinco amostras selecionadas para a continuidade do estudo. As amostras 8 e 11 apresentaram resistência química boa para praticamente todos os reagentes testados. As amostras 4 e 5, por sua vez, foram atacadas por todos os reagentes, sendo apenas o ataque produzido pelo NH_4Cl menos incisivo que os demais. Por fim, a amostra 1 apresentou comportamento intermediário entre as demais

citadas, cabendo ressaltar sua relativa resistência química frente os reagentes ácidos e a baixa resistência ao ataque alcalino.

A partir dos resultados de resistência química dos produtos selecionados, procurou-se estabelecer relação entre o comportamento dos esmaltes com suas características microestruturais. Para isso, foram identificadas as fases cristalinas presentes bem como a composição química média da matriz vítrea de cada uma das cinco amostras anteriormente citadas. A identificação das fases cristalinas foi realizada através do ensaio de difração de raios X da superfície dos esmaltes mates. A composição química da matriz vítrea foi estimada através de microanálises de energia dispersiva no microscópio eletrônico de varredura, que permite a realização de análises semiquantitativas de regiões pontuais selecionadas das amostras.

Obviamente, não se espera que a partir destes dois resultados se tenha uma caracterização microestrutural detalhada dos esmaltes. Informações importantes como a fração volumétrica ocupada pelas fases cristalinas, o tamanho médio e a área superficial ocupada pelos cristais, bem como a natureza das interfaces matriz vítrea – cristal, não são avaliadas através das técnicas utilizadas no trabalho para a análise microestrutural dos esmaltes. Contudo, as análises utilizadas no estudo podem ser realizadas com relativa facilidade e fornecer

informações importantes para a compreensão das diferenças fundamentais existentes entre os esmaltes mates em questão.

As Tabelas 2 e 3 apresentam os resultados obtidos a respeito das fases cristalinas presentes e das composições químicas das matrizes vítreas de cada uma das amostras selecionadas para esta parte do estudo.

A análise comparativa realizada entre os produtos selecionados indica diferenças significativas entre as fases cristalinas presentes em cada uma das amostras. São encontrados diversos silicatos e aluminossilicatos de cálcio (Anortita, Guelenita, Wolastonita), outros silicatos contendo magnésio (diopsídio), zinco e bário, além do silicato de zircônio. Outras amostras apresentaram ainda quartzo, mulita e feldspato.

Visando compreender as diferenças existentes entre as amostras de alta resistência química (amostras 8 e 11) e de baixa resistência química (amostras 4 e 5), através das fases cristalinas presentes, as seguintes constatações podem ser efetuadas:

- As amostras de baixa resistência química apresentam como fases cristalinas primordiais os silicatos e aluminossilicatos de cálcio;

Tabela 1. Resistência ao ataque químico frente a diferentes reagentes de produtos comerciais selecionados para o trabalho.

Resistência química	Amostra 1	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 8	Amostra 11
NH ₄ Cl	GA	GB	GB	GA	GA
Ácido láctico	GHA	GHC	GHC	GHA	GHA
Ácido cítrico	GLB	GLC	GLC	GLA	GLA
HCl 3%	GLB	GLC	GLC	GLA	GLA
HCl 18%	GHB	GHC	GHC	GHB	GHA
KOH Baixa Conc.	GLC	GLC	GLC	GLA	GLA
KOH Alta Conc.	GHC	GHC	GHC	GHA	GHA

Tabela 2. Fases cristalinas identificadas por difração de raios X nos esmaltes mates dos diferentes produtos comerciais selecionados.

Fases cristalinas	Amostra 1	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 8	Amostra 11
Silicato de zircônio	Sim	Não	Sim	Sim	Sim
Quartzo	Não	Não	Não	Provável	Sim
Anortita	Sim	Não	Sim	Não	Provável
Guelenita	Não	Sim	Não	Não	Não
Wolastonita	Não	Sim	Não	Sim	Não
Diopsídio	Não	Não	Não	Não	Sim
Silicato de Ca e Zn	Sim	Sim	Sim	Sim	Provável
Silicato de Ba	Não	Provável	Não	Provável	Não
Mulita	Não	Não	Não	Provável	Não
Feldspato	Não	Sim	Sim	Não	Não

Tabela 3. Composições químicas das matrizes vítreas analisadas semiquantitativamente por MEV-EDS dos esmaltes mates dos diferentes produtos comerciais selecionados.

Composição química fase vítrea	Amostra 1	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 8	Amostra 11
Si	38	46	38	38	49
Al	8	9	11	8	8
Fe	-	-	-	-	4
Ca	11	13	9	12	10
Mg	-	-	1	-	1
Na	-	1	1	1	2
K	3	5	5	2	2
Zn	23	23	11	11	20
Ba	-	3	6	8	-
Cr	-	-	-	-	3

- Observa-se a presença de feldspato potássico exclusivamente nas amostras de baixa resistência química;
- As amostras de alta resistência química são as únicas que apresentam indícios de cristais de quartzo na microestrutura;
- A amostra 8 (boa resistência química) é a única que apresenta indícios de mulita na microestrutura;
- A amostra 11 (boa resistência química) é a única que possui diopsídio (silicato de cálcio e magnésio) dentre as fases cristalinas identificadas; e
- Os silicatos de zircônio, de bário e de zinco são encontrados tanto nas amostras que apresentam baixa resistência química como nas amostras de elevada resistência química.

A análise comparativa realizada entre as composições químicas das matrizes vítreas das amostras (Tabela 3) permite estabelecer as seguintes conclusões:

- As amostras de baixa resistência química apresentam as concentrações mais elevadas de elementos alcalinos (sobretudo potássio) na matriz vítrea constituinte;
- As amostras de alta resistência química (em especial a amostra 11) possuem baixa concentração de potássio, com concentrações elevadas de zinco;
- O teor de silício mais elevado dentre as amostras analisadas corresponde ao da amostra 11 (elevada resistência química);
- Os teores de Ba, Ca e Al são muito semelhantes entre as amostras e não podem ser relacionados com a resistência química apresentada pelas mesmas; e
- Os elementos ferro e cromo identificados na amostra 11 estão associados aos corantes utilizados para a decoração dos produtos.

4. Conclusões Parciais

Os resultados obtidos indicaram a existência de uma grande diversidade nos produtos comerciais avaliados. Existem produtos constituídos por fases cristalinas e vítreas distintas, que apresentam resistências químicas consideravelmente diferentes. Foram encontradas amostras de produtos comerciais pertencentes à classe máxima de resistência química para todos os reagentes descritos na norma, enquanto outros apresentaram a mínima resistência química para todos os reagentes também. A solução de ácido clorídrico de alta concentração (18%) é o reagente mais agressivo para os produtos de superfície mate acetinada.

As análises microestruturais indicaram diferenças sensíveis entre as amostras analisadas. De uma forma geral, pode-se dizer que a presença de cristais de quartzo, mulita e diopsídio favorecem a resistência química dos esmaltes. Por sua vez, a presença de feldspato potássico dentre as fases cristalinas, bem como o elevado teor de potássio na composição da fase vítrea tende a conferir baixa resistência química aos esmaltes. A presença de óxido de zinco na fase vítrea, bem como o conteúdo de sílica elevado favorece a obtenção de produtos de maior durabilidade química.

Após a conclusão desta etapa do estudo é possível dizer que a natureza das fases cristalinas e a composição das fases vítreas podem ser utilizadas como indicadores para nortear o desenvolvimento dos esmaltes mates, ainda que sejam análises comparativas e relativamente simplistas. Na segunda parte do estudo, as conclusões desta primeira etapa serão aplicadas para o desenvolvimento de esmaltes mates de superfície acetinada, de elevada resistência química.

Referências

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13.818**: Placas cerâmicas para revestimento. Especificação e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 1997, 78 p.
2. Menegazzo, A. P.; Soares, C. S.; Vargas, D. T. **Ensaio para certificação de revestimentos cerâmicos segundo norma NBR 13818**. Centro Cerâmico do Brasil (CCB), Publicação interna, São Paulo, SP, 1999.
3. Menegazzo, A. P., et al. La industria brasileña de baldosas cerámicas: calidad y evolución tecnológica. In: **Anais do VII Congresso Mundial de la calidad del azulejo y del pavimento ceramico**. Castellón, 2004, pGI 307-321.
4. Eppler, R. A.; Eppler, D. R. **Glazes and glass coatings**. The American Ceramic Society, Ohio, 2000, 332 p.
5. Newton, R. G. The durability of glass – a review. **Glass Technology**, v. 26, n. 1, p. 21-38, 1985.
6. Ohta, H; Suzuki, Y. Chemical durability of glasses in the systems SiO₂-CaO-Na₂O-R_mO_n. **Ceram. Bull.**, v. 57, n. 6, p. 602-604, 1978.
7. Escardino, A., et al. Interação entre camadas de esmalte durante a queima: resistência química dos vidrados resultantes. **Cerâmica Industrial**, v. 7, n. 5, p. 7-19, 2002.
8. Vane-Tempest, S. et al. Resistência química de las composiciones de esmaltes sin fritar, sometidas a cocción rápida, em soluciones com agentes de limpieza, ácidos o bases In: **Anais do VIII Congresso Mundial de la calidad del azulejo y del pavimento ceramico**. Castellón, 2004, pGI 165-174.