

Resistência ao Ataque Químico dos Esmaltes Mates Acetinados. Parte 2: Alternativas para o Desenvolvimento de Esmaltes Mates de Alta Resistência ao Ataque Químico

**Bruna Turino Rego, Fábio Gomes Melchiades,
Rodrigo Tognotti Zauber, Anselmo Ortega Boschi***

*Laboratório de Revestimentos Cerâmicos, Departamento de Engenharia de Materiais,
Universidade Federal de São Carlos,
Rod. Washington Luiz, Km 235, 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. Nesta segunda etapa do estudo, a partir de um conjunto de matérias-primas comumente utilizadas para a obtenção de vidrados mates e de uma formulação típica para este tipo de material, foram produzidas alterações controladas nas condições de processamento e na composição química do esmalte, avaliando-se a seguir os efeitos das alterações sobre as características microestruturais e a resistência química dos esmaltes obtidos. Objetivou-se aplicar os conceitos destacados e os resultados obtidos na primeira parte do estudo, para a obtenção de esmaltes mates de superfície mate acetinada de boa resistência química.

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

1. Introdução

Para esta segunda parte do trabalho, é de fundamental importância que se tenha em mente os resultados obtidos na primeira etapa¹, pois eles serviram como uma espécie de guia, indicando as características desejáveis e indesejáveis nos esmaltes mates acetinados, para que estes apresentem boa resistência química. Nesse sentido, segue um breve resumo dos resultados mais significativos obtidos anteriormente:

- As amostras de baixa resistência química apresentaram como fases cristalinas primordiais os silicatos e aluminossilicatos de cálcio (anortita, wolastonita, guelenita);
- Observou-se a presença de feldspato potássico exclusivamente nas amostras de baixa resistência química;
- As amostras de alta resistência química foram as únicas que apresentaram indícios de cristais de quartzo na microestrutura. Mulita (silicato de alumínio) e diopsídio (silicato de cálcio e magnésio) também foram fases cristalinas identificadas nas amostras de alta resistência química;
- Os cristais de silicatos de zircônio, de bário e de zinco foram encontrados tanto nas amostras que apresentaram baixa resistência química como nas amostras de elevada resistência química;
- As amostras de baixa resistência química apresentaram as concentrações mais elevadas de elementos alcalinos (sobretudo potássio) na matriz vítrea constituinte. Por sua vez, as amostras de boa resistência química apresentaram fases vítreas com elevada concentração de zinco, em detrimento dos elementos alcalinos; e
- A presença de sílica (SiO₂) na fase vítrea também está associada às amostras de boa durabilidade química.

2. Composição Inicial do Esmalte

O estudo foi desenvolvido a partir de uma composição de um esmalte mate acetinado, adequado para a fabricação de revestimentos

cerâmicos da classe BIIb por via seca, que apresentava boas características estéticas, porém baixa resistência química.

A Tabela 1 apresenta a composição do esmalte em questão, expressa em % em peso das matérias-primas utilizadas. Observa-se que o mesmo é constituído por cerca de 65% de frita e o restante por matérias-primas cruas. A frita utilizada é uma frita mate de cálcio, que contém bário em sua composição também. A Tabela 2 apresenta composição química percentual da frita.

Esta composição foi inicialmente caracterizada em laboratório após moagem em moinho periquito até a obtenção de teor de resíduo de 2,5% em peneira ABNT # 325 (abertura de 44 µm). Para a moagem realizada a úmido, foram incorporados os aditivos frequentemente utilizados em esmaltes cerâmicos, CMC e TPF, em proporções de 0,1 e 0,2% sobre a carga seca total, respectivamente.

A aplicação do esmalte foi realizada através de binil com abertura regulada em 0,4 mm sobre suportes de via seca previamente engobados. A suspensão de esmalte foi aplicada mediante ajuste prévio do tempo de escoamento em copo Ford nº 4 entre 40 e 60 segundos.

A queima dos corpos obtidos foi realizada em forno elétrico de ciclo rápido de laboratório, à temperatura máxima de 1060 °C, com ciclo de queima total de 30 minutos. Esta temperatura de queima no forno de laboratório corresponde à temperatura que confere ao suporte cerâmico utilizado cerca de 7,0% de absorção de água, que é o valor médio encontrado industrialmente para esta característica do produto em questão.

O esmalte obtido nestas condições apresenta após a queima a presença exclusiva de wolastonita como fase cristalina, como pode ser verificado através do difratograma apresentado na Figura 1. A wolastonita (silicato de cálcio) é uma fase cristalina tipicamente encontrada nos esmaltes mates de baixa resistência ao ataque ácido^{2,3}. A realização do teste de resistência ao ataque químico de acordo com os procedimentos descritos pela norma NBR 13818^{4,5}, com relação aos ácidos e bases de alta concentração, confere a classificação GHA

para o hidróxido de potássio e GHC para o ácido clorídrico 18%, confirmando os resultados esperados.

A partir desta composição e das condições de processamento descritas, estudou-se a seguir, alternativas para o aumento da resistência ao ataque ácido do esmalte em questão, sem causar prejuízos para as características do mesmo que já se encontravam adequadas, como o brilho, a textura, o estiramento, etc.

3. Efeitos das Condições de Processamento

Nesta etapa do trabalho, objetivou-se avaliar a influência de algumas variáveis do processo de fabricação sobre a resistência química do esmalte de composição descrita anteriormente. A intenção foi verificar os resultados que poderiam ser obtidos através de alterações simples nas condições de processamento, sem que fosse necessária a alteração da formulação do esmalte.

Inicialmente avaliou-se a influência do teor de resíduo de moagem do esmalte sobre a resistência química do mesmo. Para isso, o tempo de moagem foi alterado e as demais condições de processamento do esmalte foram mantidas constantes. A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos. Como pode ser verificado, o teor de resíduo em peneira ABNT #325 foi alterado de 1,7 até 8,0% e a resistência química dos esmaltes obtidos foi avaliada através do teste com solução de ácido clorídrico a 18% (alta concentração). Para todos os teores de resíduo testados, a resistência química do esmalte encontrada foi GHC, de acordo com a classificação descrita pela norma NBR 13818:1997⁵,

Tabela 1. Formulação do esmalte mate acetinado utilizado no estudo, expressa em % em peso de matérias-primas.

| Matérias-primas | Teor (%) |
|-----------------|----------|
| Frita A | 65,0 |
| Caulim | 10,0 |
| Quartzo | 10,0 |
| Feldspato | 10,0 |
| Wolastonita | 5,0 |

Tabela 2. Composição química da frita A, expressa em % em peso dos óxidos constituintes.

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | B ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | CaO | MgO | BaO |
|------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------|------------------|-------|------|------|
| 45,0% | 6,0% | 9,5% | 3,0% | 0,5% | 27,5% | 1,5% | 6,0% |

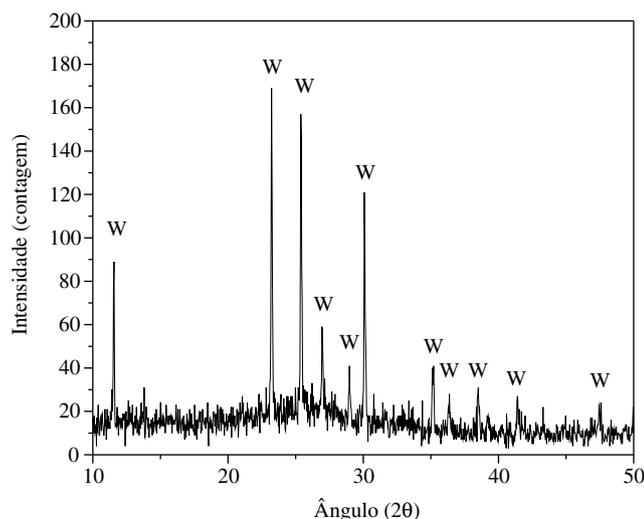


Figura 1. Identificação das fases cristalinas formadas no esmalte inicial, através da difração de raios X.

ou seja, não foram observadas alterações na resistência química do esmalte em função da variação do teor de resíduo do mesmo.

A seguir, os efeitos da temperatura de queima do produto sobre a resistência química do esmalte foram estudados. Para isso, o mesmo esmalte anteriormente descrito foi previamente preparado e aplicado sobre as mesmas condições mencionadas e a queima foi realizada em forno de laboratório (em ciclo de 30 minutos) em diferentes temperaturas máximas. Considerando que a temperatura de queima de 1060 °C no forno de laboratório utilizado é aquela que confere a absorção de água desejada no produto acabado, foram realizadas mais três outras queimas, variando-se a temperatura máxima do ciclo de queima: 1020, 1040 e 1080 °C.

Os resultados obtidos encontram-se expressos na Tabela 4. Observa-se novamente que o esmalte testado nestas condições também foi classificado como GHC em todos os casos. Todavia, visualmente observou-se que as amostras queimadas em temperaturas mais elevadas (1060 e 1080 °C) apresentaram deterioração menos visível na superfície após o ataque do que as amostras queimadas nas temperaturas mais baixas. Esse resultado, embora não seja suficiente para melhorar a classificação do produto de acordo com o procedimento descrito pela norma, é um indicativo da importância do controle das condições de queima para a resistência química do produto final. O aumento da temperatura de queima tende a reduzir a rugosidade da superfície do produto e com isso diminui a área de contato da superfície que permanece exposta aos agentes químicos, o que promove agressões menos visíveis na mesma.

4. Efeitos da Composição do Esmalte

Como as alterações das condições de processamento não foram suficientes para melhorar a classificação da resistência química do esmalte de acordo com a norma NBR 13818, na seqüência avaliou-se a influência da composição química do esmalte.

Tendo em mente os resultados da Parte 1 deste trabalho, procurou-se alterar as fases cristalinas formadas no esmalte, visto que a composição inicial apresentava após a queima exclusivamente wolastonita (silicato de cálcio) como fase cristalina. Os resultados anteriormente obtidos evidenciaram que os esmaltes mates com cristalizações de quartzo, silicatos e aluminossilicatos de magnésio são mais resistentes quimicamente que os silicatos e aluminossilicatos de cálcio (anortita e wolastonita). A fase vítrea rica em silício e com baixa concentração de elementos alcalinos também tende a contribuir para a durabilidade química.

Nesse sentido as formulações F1 a F5 apresentadas na Tabela 5 foram desenvolvidas em laboratório e processadas de acordo com as mesmas condições descritas anteriormente para a composição

Tabela 3. Influência do teor de resíduo de moagem do esmalte sobre a resistência ao ataque ácido de alta concentração.

| Teor de resíduo (%) | Resistência ao HCl 18% |
|---------------------|------------------------|
| 1,7 | GHC |
| 2,5 | GHC |
| 5,3 | GHC |
| 8,0 | GHC |

Tabela 4. Influência da temperatura de queima do produto sobre a resistência ao ataque ácido de alta concentração.

| Temperatura de queima (°C) | Resistência ao HCl 18% |
|----------------------------|------------------------|
| 1020 | GHC |
| 1040 | GHC |
| 1060 | GHC* |
| 1080 | GHC* |

*Deterioração da superfície consideravelmente menos visível.

inicial. Nesta etapa do estudo, manteve-se a frita A como única frita presente na formulação, sendo que as alterações de composição foram produzidas exclusivamente através da natureza e do teor de matérias-primas cruas da formulação.

A composição F1 foi desenvolvida com a simples alteração das proporções das matérias-primas presentes na composição inicial. Aumentou-se o teor de quartzo e caulim e reduziu-se os conteúdos de wolastonita e feldspato, com o objetivo de alterar parcialmente as fases cristalinas formadas sem causar prejuízos para a textura e o brilho do esmalte.

Nas composições F2, F3 e F4, foram adicionadas matérias-primas fontes de MgO, tais como a dolomita e o diopsídio. Essas matérias-primas foram introduzidas no lugar da wolastonita e de parte do feldspato presente na composição inicial. Na formulação F3 utiliza-se apenas dolomita como fonte de MgO, ao passo que na formulação F4 o diopsídio é a única fonte de MgO. A formulação F2 combina essas duas matérias-primas.

Por fim, a formulação F5 é, a exemplo da formulação F1, uma alteração mais simples da composição do esmalte de partida utilizado no estudo. A wolastonita é completamente eliminada da composição e o teor de quartzo é consideravelmente maior.

Os resultados obtidos com estas composições após a o processamento em condições padronizadas são apresentados na Figura 2 e na Tabela 6. Na Figura 2 encontram-se os difratogramas dos esmaltes queimados, onde são identificadas as fases cristalinas encontradas em cada uma das composições estudadas. Na Tabela 6, as fases cristalinas identificadas são resumidas e a resistência ao ataque químico de cada uma das composições em relação ao ataque da solução de HCl 18% é apresentada.

A observação dos difratogramas das diferentes composições indica que a wolastonita se apresenta como fase cristalina principal de todas as formulações, ainda que existam formulações que não contenham wolastonita como matéria-prima adicionada ao esmalte. Estes resultados indicam que a wolastonita é formada durante a queima pela frita A, de modo que a obtenção de um esmalte isento de wolastonita após a queima somente seria possível através da substituição da frita utilizada.

O diopsídio cristalizado em F2 e F3 se deve ao acréscimo de dolomita nas formulações, já que este não se manifestou após a queima em F4 como fase cristalina presente no esmalte. Todavia, as formula-

Tabela 5. Formulações de esmalte testadas.

| Matérias-primas | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 |
|-----------------|------|------|------|------|------|
| Frita A | 65,0 | 65,0 | 65,0 | 65,0 | 65,0 |
| Caulim | 12,0 | 13,0 | 15,0 | 15,0 | 14,0 |
| Quartzo | 15,0 | 12,0 | 10,0 | 10,0 | 18,0 |
| Feldspato | 5,0 | - | 3,0 | 3,0 | 3,0 |
| Wolastonita | 3,0 | - | - | - | - |
| Dolomita | - | 5,0 | 7,0 | - | - |
| Diopsídio | - | 5,0 | - | 7,0 | - |

Tabela 6. Fases cristalinas identificadas e resistência química frente ao HCl 18% das formulações testadas.

| Fases cristalinas | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 |
|-------------------------------|-------------|--------------|--------------|------------|------------|
| Wolastonita | Sim | Sim | Sim | Sim | Sim |
| Quartzo | Sim | Não | Não | Não | Sim |
| Diopsídio | Não | Sim | Provável | Não | Não |
| Mulita | Não | Não | Não | Não | Provável |
| Resistência ao HCl 18% | GHC* | GHC** | GHC** | GHC | GHB |

* Classe de resistência C, embora com ataque químico menos visível; ** Classe de resistência C, com deterioração da superfície bastante agressiva.

ções F2 e F3 foram aquelas que apresentaram maior deterioração da superfície após o teste de ataque químico, ainda que tenham formado diopsídio durante a queima. Esse resultado pode ser explicado através da composição da fase vítrea remanescente no esmalte. Como a fonte de MgO adicionada ao esmalte foi a dolomita, para formação de diopsídio durante a queima ocorre um empobrecimento da fase vítrea em SiO₂, o que a torna mais suscetível à agressão química dos reagentes ácidos⁶⁻⁸. Nesse sentido, entende-se que a utilização de dolomita como fonte de MgO não é uma alternativa interessante para esta tipologia de esmalte.

A introdução de diopsídio como matéria-prima na formulação (composição F4) no teor estudado não foi suficiente para garantir a formação de diopsídio dentre as fases cristalinas presentes no esmalte após a queima. Nesse caso, acredita-se que o diopsídio adicionado foi completamente solubilizado e incorporado na fase vítrea do esmalte, não produzindo o ganho de resistência química que se esperava.

As composições F1 e F5 apresentaram os melhores resultados de resistência química, dentre as composições estudadas. Nestas, cabe destacar a presença de quartzo cristalino na microestrutura dos esmaltes após a queima. O mesmo ocorre em maior proporção na composição F5, como pode ser verificado pelo incremento proporcional da área ocupada pelos picos de quartzo em detrimento dos picos de wolastonita nas difrações de raios X. Nesta composição, ainda se observa a provável presença de mulita, que também pode contribuir para o aumento da resistência ao ataque químico desta tipologia de esmalte.

A composição de melhor resultado frente ao ataque da solução de ácido clorídrico de alta concentração (composição F5) foi então avaliada quanto à resistência ao ataque químico dos demais agentes de ataque propostos pela norma NBR 13818. Os resultados obtidos por esta composição são apresentados na Tabela 7. Observa-se que a

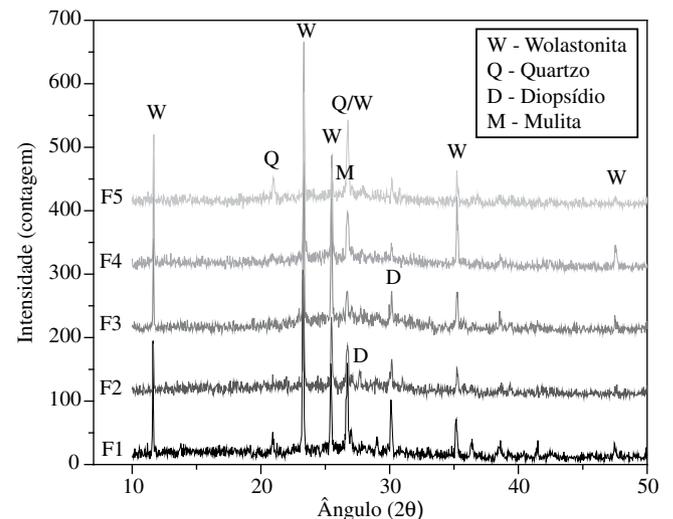


Figura 2. Identificação das fases cristalinas formadas nas formulações propostas, através da difração de raios X.

Tabela 7. Resistência ao ataque químico da composição F5 frente aos principais reagentes propostos pela norma NBR 13818.

| Solução de ataque | Classificação da resistência química |
|-------------------------------|--------------------------------------|
| Ácido cítrico 100 g/L | GLA |
| Ácido láctico 5% (v/v) | GHB |
| Ácido clorídrico 3% (v/v) | GLB |
| Ácido clorídrico 18% (v/v) | GHB |
| Hidróxido de potássio 100 g/L | GHA |

resistência ao ataque químico mínima especificada pela norma é atendida por essa composição em relação a todos os reagentes testados.

A fim de obter resultados ainda melhores, novas formulações foram elaboradas sempre com a frita A, incluindo outras matérias-primas até então não utilizadas nas composições mencionadas. Os testes foram efetuados incluindo óxido de zinco e silicato de zircônio, além de adições ainda maiores de dióxido de silício nas formulações. Todavia, nenhuma das composições obtidas apresentou combinação de resultados mais satisfatória que a formulação F5, analisando-se a resistência química, o brilho, a textura e transparência dos esmaltes obtidos.

5. Conclusões

A partir dos resultados obtidos é possível dizer que o conhecimento das características microestruturais é fundamental para a obtenção de esmaltes mates de boa resistência química. Nesta tipologia de produtos, onde se deve combinar a resistência química com o brilho e a textura necessária, as possibilidades de formulações tornam-se restritas e dificultam o desenvolvimento das composições. Industrialmente, muitas vezes os técnicos envolvidos no desenvolvimento dos esmaltes optam pelo método de formulação por tentativa e erro, sem conhecer efetivamente as características microestruturais dos esmaltes obtidos. Isso acaba refletindo no número de formulações a serem testadas e no tempo despendido para que sejam obtidas as formulações que atendam as características desejadas.

As informações obtidas na primeira parte deste estudo forneceram subsídios fundamentais para o desenvolvimento das formulações testadas. Nesta segunda parte do estudo, outras observações importantes merecem ser destacadas:

- A natureza das fases cristalinas obtidas no esmalte após a queima é altamente dependente das fritas utilizadas. No caso da frita utilizada neste estudo, todas as composições cristalizaram wolastonita em maior ou menor proporção, em virtude da utilização da frita A nas composições. A utilização de fritas de composições distintas é uma alternativa bastante interessante para o controle da microestrutura do esmalte, embora não tenha sido explorada neste trabalho;
- A cristalização de dióxido de silício se mostrou uma alternativa de difícil acesso nos esmaltes contendo a frita utilizada. Através da adição de dolomita é possível a obtenção de dióxido de silício, porém a fase vítrea se torna altamente suscetível ao ataque químico. A introdução do dióxido de silício como matéria-prima na formulação

também não foi eficaz, pois o mesmo foi dissolvido pela fase vítrea e não permaneceu como fase cristalina no produto final. A obtenção de cristais de quartzo no esmalte queimado foi a alternativa de maior eficácia encontrada para o sistema de formulação utilizado no trabalho;

- As variáveis de processamento estudadas (teor de resíduo e temperatura de queima) afetaram de maneira pouco significativa a resistência química dos esmaltes. Em especial, as temperaturas de queima mais elevadas trouxeram ligeiros ganhos de durabilidade, em virtude da superfície mais regular que produzem no esmalte; e
- Esmaltes mates acetinados de boas propriedades estéticas e de boa durabilidade química podem ser obtidos com custos relativamente baixos. A utilização de técnicas de caracterização para avaliações microestruturais facilita o desenvolvimento destes esmaltes.

Referências

1. Rego, B.T. et al. Resistência ao ataque químico dos esmaltes mates acetinados. Parte I: Características microestruturais de produtos comerciais. **Cerâmica Industrial**, v. 11, n. 4, p. 13-16, 2006.
2. 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.
3. Vane-Tempest, S. et al. Resistência química de las composiciones de esmaltes sin fritar, sometidas a cocción rápida, em soluciones com agentes de limpeza, ácidos o bases. In: VIII CONGRESO MUNDIAL DE LA CALIDAD DEL AZULEJO Y DEL PAVIMENTO CERAMICO. **Anais...** Castellón, 2004, pGI 165-174.
4. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13818**: Placas cerâmicas para revestimento. Especificação e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 1997, 78 p.
5. Menegazzo, A.P.; Soares, C.S.; Vargas, D.T. **Ensaio para certificação de revestimentos cerâmicos segundo norma NBR 13818**. São Paulo, SP: Centro Cerâmico do Brasil (CCB), Publicação interna, 1999.
6. Eppler, R.A.; Eppler, D.R. **Glazes and glass coatings**. Ohio: The American Ceramic Society, 2000. 332 p.
7. Newton, R.G. The durability of glass – a review. **Glass Technology**, v. 26, n. 1, p. 21-38, 1985.
8. 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.