

Evolução da Composição de Vidrados Mates para Pavimento de Grés Porcelânico: Substituição de ZnO

Helder J. C. Oliveira^a, João António Labrincha^{b*}

^aQuimiCer Portugal S.A.

^bDept. de Eng Cerâmica e do Vidro, da Universidade de Aveiro/CICECO

*e-mail: jal@cv.ua.pt

Resumo: O presente trabalho mostra a evolução da composição de vidrados cerâmicos para pavimento de grés porcelânico, substituindo na sua composição as fritas ricas em ZnO/CaO e ZnO/PbO, por fritas de BaO/ZnO e BaO/CaO, com o objectivo de desenvolver vidrados mates transparentes de textura sedosa, com melhor rendimento cromático, iguais ou melhoradas características mecânicas e durabilidade química e que dispensem o uso de engobe. A substituição do óxido de zinco foi também motivada por razões económicas, dado o aumento de preço registado nos últimos anos, surgindo o BaO como alternativa. Os novos vidrados mates transparentes são particularmente interessantes em produtos de grés porcelânico de massa corada, normalmente designados como grés porcelânico esmaltado, com realce do aspecto natural/orgânico.

Palavras-chave: fritas, vidrados cerâmicos, pavimentos de grés porcelânico, substituição de ZnO.

1. Introdução

Na obtenção de produtos rústicos de grés porcelânico vidrado, é corrente o uso da aplicação tipo “jet”, pressurizando a suspensão de vidrado em pistolas ou em cabine de discos, criando gotas mais ou menos finas pelo ajuste do espaçamento inter-alhetas ou do diâmetro do furo. Podem assim aplicar-se de camadas de menor espessura e facilita-se o espalhamento do vidrado sobre o suporte, mesmo que este contenha relevos de prensagem. Para o caso de suportes corados em grés porcelânico vidrado, é importante utilizar vidrados mates transparentes de textura sedosa, que permitam a eliminação da aplicação de engobe^{1,2}.

A utilização de vidrados mates e transparentes directamente sobre o suporte cerâmico, permite a obtenção de superfícies e tonalidades adequadas à criação de produtos rústicos ou orgânicos, do tipo pedras, “cottos”, “travertinos”, madeiras, etc, aplicadas sobre suporte de massa de cor uniforme, obtida por adição de corantes bem dispersos na barbotina, ou a partir de um atomizado neutro corado à posteriori pela incorporação de corantes de massa misturados em torre tecnológica antes da prensagem, ou ainda por adição de atomizados ou escamas de diferente coloração, prensados em processo de dupla carga³.

Por **mate** entende-se vidrado constituído por material cristalino disperso na matriz vítrea. A formação da superfície mate está associada à presença de cristais de índice de refração diferente da matriz vítrea. Podem criar-se diferentes graus de opacidade/matização ou efeitos opalescentes⁴.

Os métodos utilizados para induzir a presença de cristais no vidrado são: i) saturação da parte vítrea com uma ou mais espécies de material cristalino; e ii) indução da separação de compostos cristalinos a partir da fase vítrea (desvitrificação) durante a cozedura. Este processo ocorre durante o arrefecimento e o facto de se praticarem ciclos térmicos cada vez mais curtos não permite obter texturas mates estáveis⁴. O resíduo de moagem do vidrado, a superfície específica, dimensão e concentração de cristais adicionados, são parâmetros que influenciam a textura final dos vidrados. É comum trabalhar com resíduos entre 1 e 2% ao peneiro de 325 mesh (= 45 µm)^{1,2}.

Os compostos mais utilizados para a obtenção de vidrados mates são a alumina, titânia, wollastonite, óxido de zinco e actualmente o óxido de bário. No caso dos vidrados mates de zinco, as fritas caracterizam-se por conterem elevada concentração de ZnO e moderado teor de CaO. O aspecto mate da superfície destes vidrados é causado

pela sobressaturação da fase vítrea naqueles óxidos, separando-se em verdadeiras unidades cristalinas formadas por Willemite (Zn_2SiO_4 , de estrutura tetraédrica), Gahnite ($ZnAl_2O_4$, de estrutura espinela) e/ou Hardystonite ($2CaO \cdot ZnO_2 \cdot SiO_2$)⁵.

A presença de zinco nas fritas e vidrados aumenta o intervalo de maturação do vidrado, a estabilidade da textura obtida, principalmente nos vidrados transparentes brilhantes (ou cristalinas) de monoporosa, muito ricos em frita e cozidos em ciclos rápidos. Além disso desempenha acção opacificante e contribui para minorar o aparecimento de picado à superfície, para além de aumentar o brilho e conferir ao vidrado o aspecto de profundidade. Nos vidrados mates, o ZnO potencia a desvitrificação, dando origem a superfícies de aspecto sedoso. Favorece a opacidade e a brancura porque cristaliza de forma difusa e bem desenvolvida⁶.

Em termos gerais o papel do zinco nos vidrados é compatível com a sua acção modificadora de rede: aumenta a tensão superficial do vidrado, diminui o coeficiente de dilatação térmica, reduz a resistência ao desgaste por abrasão, reduz a resistência química, especialmente aos ácidos e sobretudo quando sua quantidade relativa é elevada, diminui a temperatura de amolecimento, aumenta a fusibilidade a alta temperatura e diminui a viscosidade do fundido, encurtando o intervalo de fusão. Se utilizado em concentrações elevadas em vidrados transparentes, favorece o aparecimento dos designados “veios de boro”, de opacidade leitosa e tom anilado⁷. Quando não completamente dissolvido nos vidrados, o ZnO hidrolisa facilmente em contacto com a água, alterando as propriedades reológicas (aumento de viscosidade) da suspensão e dificultando a sua aplicação, para além de favorecer o aparecimento de fissuras ou enrolamento após cozedura.

A adição do ZnO na composição dos vidrados efectua-se mediante o uso de fritas cerâmicas ricas nesse óxido. A Tabela 1 mostra os principais tipos de fritas base usadas na indústria cerâmica contendo óxido de zinco na sua composição⁷. A Tabela 2 detalha composições típicas de fritas utilizadas na formulação de vidrados mate¹.

O efeito matizante das fritas ajusta-se pelo tamanho das partículas de ZnO adicionadas, por alteração do grau de dissolução na fase vítrea e do grau de desvitrificação durante o arrefecimento. A textura garantida pelos vidrados mates opacos, do tipo acetinado, é devida à presença de ZnO/CaO. No caso de se querer obter texturas mates

Tabela 1. Principais fritas tipo, usadas na indústria cerâmica contendo ZnO na sua composição e teor ponderal deste óxido^[7].

Frita de base	ZnO (% ponderal)
Cristalina/monoporosa	4-8
Opaco de zircónio	4-10
Transparente brilhante/grés	3-8
Fundente sem PbO	2-8
Mate de ZnO	20-35
Mate de TiO ₂	2-4

Tabela 2. Composição química (ponderal) de fritas tipo, utilizadas na formulação de vidrados mates de ZnO/CaO, ZnO/PbO, BaO/ZnO e BaO/CaO^[11].

Óxidos	ZnO/CaO	ZnO/PbO	BaO/ZnO	BaO/CaO
SiO ₂	47	22	48	48
B ₂ O ₃	3	3	2	3
Al ₂ O ₃	6	4	13	6
K ₂ O	2	1	2	3
Na ₂ O	5	7	1	6
ZnO	12	33	11	-
BaO	-	-	13	16
CaO	10	4	10	18
MgO	8	-	-	-
PbO	-	26	-	-
ZrO ₂	7	-	-	-

sedosas, torna-se necessária a utilização de fritas mates fundentes contendo ZnO/PbO.

A subida do preço do óxido de zinco (Set/04 = 1,2 €/kg e Set/07 = 2,79 €/kg) originou a procura de alternativas de menor preço. Um bom compromisso entre propriedades e preço parece ser conseguido com o uso de BaO⁷. É introduzido na forma de carbonato (BaCO₃) e reage de forma intensa com a sílica, mesmo a baixa temperatura. O uso de fritas de bário permite obter vidrados mates e transparentes, com um maior rendimento no desenvolvimento da cor final, ou seja, utilizando menor quantidade relativa de corante, uma vez que se minimiza ou anula a opacidade inerente aos vidrados mates de ZnO/CaO^{1,8}. A acção moderadamente fundente a baixa temperatura é assegurada pelo boro e pela correcta ponderação de elementos alcalinos ou alcalino-terrosos, suprimindo-se o uso de PbO, com vantagens ambientais óbvias.

2. Procedimento Experimental

Os vidrados, com as designações A e B, foram formulados e compostos de acordo com as proporções indicadas na Tabela 3. Os componentes crus ou não fritados foram fornecidos pela quimiCer Portugal e tinham grau de pureza de nível comercial (acima de 95%).

Após pesagem dos diferentes componentes, preparou-se uma suspensão (35% de água) à qual se adicionou 0,25% de CMC e 0,2% de tripolifosfato de Na, para ajustar o comportamento reológico^{9,10}. As moagens foram efectuadas em moinho rápido de laboratório, tipo MMS, durante 40 minutos para os vidrados de grés porcelânico, para atingir um resíduo de 1% ao mesmo peneiro.

Uma fracção reduzida das suspensões foi seca e caracterizada: comportamento térmico (ATD/TG) e dilatométrico, fases cristalinas (difração de raios X), distribuição granulométrica (dispersão laser) e área específica (BET).

As suspensões, moidas e peneiradas, foram desferrizadas manualmente, por recurso a uma barra magnética, e aplicadas à cacharreta, sobre engobe de produção (padrão) de grés porcelânico, com ajuste da densidade (1840 g/L) e da viscosidade (40-45 segundos em taça

Tabela 3. Composições dos vidrados formulados a partir das fritas indicadas.

Matérias-primas (% ponderal)	Designação do vidrado	
	A	B
Frita ZnO/CaO	30,0	-
Frita PbO/ZnO	10,0	-
Fritas BaO/ZnO e BaO/CaO	-	42,0
Feldspato de sódio	-	20,0
Wollastonite	20,0	-
Alumina	13,5	10,0
Silicato de zircónio 5 µm	12,0	-
Dolomite	-	10,0
Sílica (farinha)	5,5	6,0
Óxido de Zinco	3,0	-
Caulino	9,0	12,0

Ford Ø 4 mm). As peças vidradas foram cozidas em forno de rolos, à temperatura máxima de 1180-1200 °C num ciclo de 60 minutos de duração.

A caracterização da morfologia e microestrutura dos vidrados aplicados foi estudada por microscopia electrónica de varrimento (MEV/EDS). Foram analisadas superfícies vidradas tal como são processadas e recobertas por carbono para obter uma superfície perfeitamente condutora.

A durabilidade ou resistência química dos vidrados foi aferida em meio ácido e básico, de acordo com a norma ISO 10545-13¹¹ e tal como se descreveu a propósito das fritas. Contudo, ensaiaram-se meios agressivos adicionais, também preconizados pela norma: i) ácido clorídrico 3 e 18% v/v; ii) ácido cítrico 100 g/L; iii) ácido láctico 5% v/v; e iv) hidróxido de potássio 30 g/L.

A resistência à abrasão foi determinada com peças vidradas e serigrafadas de grés porcelânico, de acordo com a norma ISO 10545-7¹¹, utilizando um abrasímetro MMS. A determinação da resistência à abrasão das peças vidradas é feita por rotação a diferentes revoluções (600/900/2100/12000 rpm) predefinidas no controlador, com uma carga abrasiva padronizada (esferas de aço com diâmetro 5/3/2/1 mm + 3,0 g de corundo de grão # 80 mesh) e 20 mL de água destilada, sobre a superfície de prova. Após abrasão, a análise do desgaste é feita por comparação visual da peça submetida ao ensaio contra uma peça não abradida. A classificação final da resistência da superfície vidrada das peças, depois de limpas em água corrente (podendo também usar-se HCl 3% v/v) e secas (estufa ± 110 °C), é feita de acordo com o método PEI, que traduz o número de rotações sem sinais de desgaste.

3. Resultados

As Figuras 1 e 2 mostram espectros de difracção de raios X dos vidrados aplicados e cozidos.

As fases cristalinas identificadas após cozedura correspondem aos constituintes crus mais refractários, como a alumina, o quartzo e o zircão. O vidrado mate transparente B possui ainda um feldspato do tipo ortoclase, K₂Ba₂Na(Si,Al)₄O₈, resultante da reacção do feldspato sódico inicial com alguns óxidos reactivos: Na₂O, K₂O, BaO. No vidrado A as fases maioritárias são o componente opacificante (silicato de zircónio - ZrSiO₄), que se pretende insolúvel, o feldspato sódico-cálcico (Na,Ca)(Si,Al)₄O₈ e a alumina. No vidrado A a wollastonite adicionada parece reagir ou dissolver-se. O mesmo parece acontecer com o óxido de zinco, por certo devido à dissolução na rede vítrea.

A Figura 3 mostra as curvas dilatométricas dos dois vidrados. A Tabela 4 mostra os coeficientes de expansão térmica e as temperaturas de amolecimento, estimados a partir daquelas curvas.

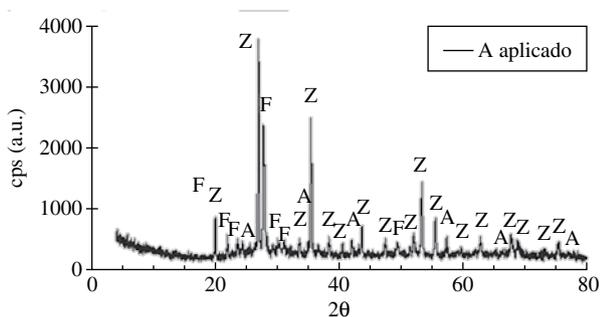


Figura 1. Difractograma de raios X do vidrado mate acetinado A. Abrevia-turas: F = feldspato; Z = zircão; e A = alumina.

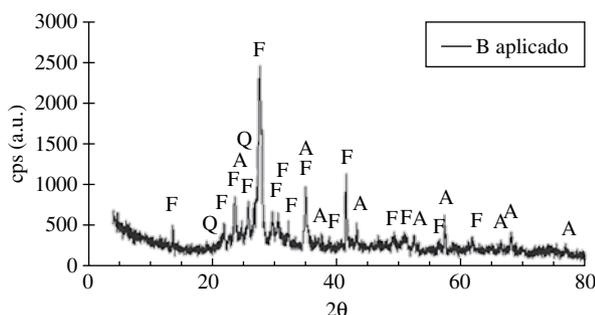


Figura 2. Difractograma de raios X do vidrado mate transparente B. Abre-via-turas: Q = quartzo; A = alumina; e F = feldspato.

Os valores dos coeficientes de dilatação dos vidrados são muito semelhantes. Através da análise das curvas dilatométricas, é fácil verificar que o vidrado B, formulado com base nas fritas de BaO/ZnO e BaO/CaO, apresenta temperatura de amolecimento superior, devido ao alto conteúdo em frita mate transparente, rica em alumina e, por isso, dura. No vidrado A torna-se difícil estimar um valor exacto da temperatura de amolecimento, já que o comportamento dilatométrico traduz uma retracção faseada, com início por volta dos 730 °C mas depois suspensa entre cerca de 850 e 940 °C. Este comportamento é característico de vidrados que contêm PbO¹². A existência deste patamar tende a potenciar defeitos decorrentes de um menor ajuste dilatométrico com o suporte cerâmico, de excessiva deformação do vidrado (resultante do excesso de fusibilidade) e de dificuldades de desgasificação de componentes da pasta. Neste caso particular, são mais frequentes as ocorrências de “coração negro”.

A utilização das novas fritas mates transparentes, contendo BaO/ZnO e BaO/CaO, mais duras e refractárias, resultou num benefício em termos de maior estabilidade durante a cozedura, com reflexos positivos no controlo da planaridade das peças cerâmicas. Além disso, observa-se melhoria da qualidade superficial do produto final e minimização da ocorrência de defeitos de picado e coração negro, em virtude de permitirem uma mais completa e atempada desgasificação.

A Figura 4 mostra as diferenças em termos de opacidade e transparência dos dois vidrados cozidos em paralelo, à temperatura de 1190/1200 °C. Resulta evidente a superior transparência do vidrado B, tendo textura mais sedosa.

Esta característica não resulta tão evidente na análise de imagens de microscopia electrónica de varrimento (MEV, Figura 5), uma vez que todos os vidrados têm características matizantes. Assim, em vez de um aspecto vítreo homogéneo, típico de vidrados transparentes brilhantes, as imagens revelam microestruturas de elevada heterogeneidade, com presença de fases cristalinas bem destacadas embebidas numa fase vítrea. O zircónio é claramente detectado na análise ele-

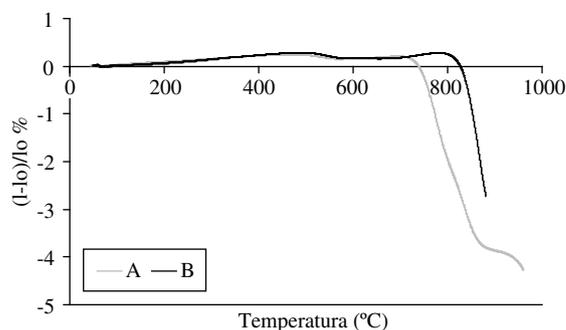


Figura 3. Curvas dilatométricas dos vidrados estudados.

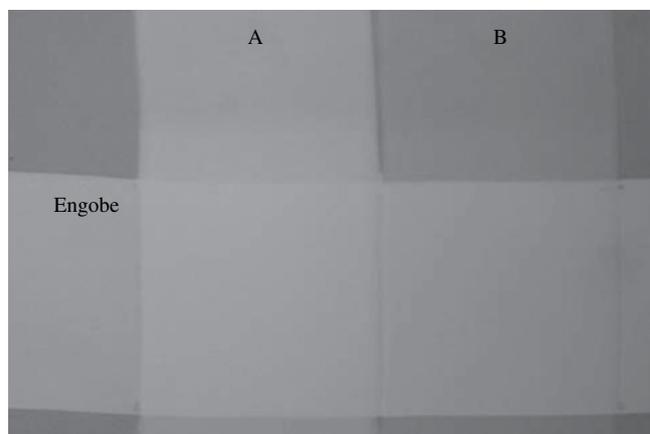
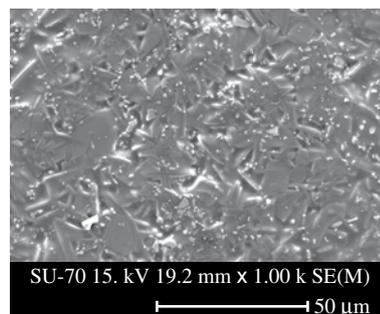
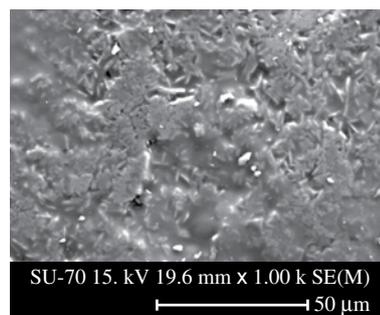


Figura 4. Vidrados A e B, aplicados em paralelo à “cacharreta” sobre engobe ou directamente sobre chacota, após cozedura a 1190/1200 °C.



(b)



(a)

Figura 5. Microestruturas (MEV) dos vidrados A (a) e B (b).

Tabela 4. Coeficientes de expansão térmica ($\pm 2,0$), determinados entre 50 e 400 °C (CET) e temperaturas de amolecimento (± 20 °C) dos vidrados em estudo, estimados a partir das curvas dilatométricas.

Vidrados	A	B
CET ($\times 10^{-7}$ °C ⁻¹)	64,1	64,8
T _{amolecimento} (°C)	735-937	820

mentar por EDS no caso do vidro A. Esta análise confirma também as diferenças relativas nos teores de Zn e Ba entre os vidrados aonde se promoveu a substituição de fritas à base de óxido de zinco/cálcio por outras à base de óxido de bário/cálcio.

A Figura 6 mostra os ensaios de resistência química, efectuados de acordo com a norma ISO 10545-13. Os vidrados suportaram, sem qualquer sinal de degradação, os ataques ácidos e básico, tal como se resume na Tabela 5.

Submeteram-se ainda as peças acabadas de grés porcelânico ao desgaste por abrasão¹¹, utilizando o vidro mate transparente B corado em tons de cinza, castanho, branco sujo e bege. A zona abradida foi ligeiramente marcada a tracejado. De acordo com o método PEI as peças de cor cinza e castanho foram classificadas como PEI-III (900 rotações), enquanto que as de cor branco sujo e bege pertencem à classe PEI-IV (2100 rotações). Para as cores escuras o efeito de abrasão e o desgaste da superfície vidrada é ligeiramente mais evidente, não sendo no entanto visível o aparecimento de porosidade aberta (Figura 7).

A nível de processo produtivo e de gestão de stocks é de salientar a vantagem em trabalhar com um só vidro mate transparente e, a partir dele, formular vidrados com diferentes (e desejados) graus de opacidade, mediante a adição (4-8% em peso) de silicato de zircónio 5 µm, ou maticidade, através da adição (2-4 % em peso) de alumina micronizada (34 µm). Em produtos de grés porcelânico de massa corada, a vidragem a jet e/ou por disco faz-se directamente sobre a peça cerâmica, dispensando-se o uso de engobe. Desta forma evita-se alterar a cor conferida pelo suporte, sendo prioritária a utilização de vidrados mates transparentes.

A decoração serigráfica de peças de aspecto rústico, por via seca e mediante a utilização de atomizados e/ou microgranilhas, assegura a sua eficaz incorporação no suporte de massa corada, tanto em baixo como em alto-relevo. Resulta um produto final de aspecto mais natural/orgânico, ou seja, esteticamente valorizada (Figura 8). A Figura 9 mostra peças acabadas de produtos rústicos/orgânicos, de relevo tipo pedra e escovado. Nestas, limpa-se o excedente em cor dado por spray, através da aplicação por máquina de escovado ou “cepilhado”. O acabamento das peças, através da aplicação a disco e/ou “jet” de vidrados mates transparentes, não origina alteração da cor e do efeito final, sendo bem visível o contraste cromático e a correcta leitura de baixo e alto-relevo. Demonstra-se assim melhoria estética associada ao uso dos vidrados mates transparentes neste tipo de produtos.

Finalmente, fez-se uma avaliação de custos dos vidrados por m² de aplicação, à campânula ou por jet, em peças de formato 30 x 30 cm, comparando as composições à base das fritas ZnO/CaO (usada no vidro A), com as novas formulações à base das fritas ZnO/BaO (vidro B). O preço de engobe foi considerado igual a 0,18 €/kg. A Tabela 6 mostra esses valores.

Resulta evidente a redução dos custos com a utilização das novas composições dos vidrados mate à base das fritas BaO/ZnO e BaO/CaO, sendo a maior redução verificada em produtos rústicos de grés porcelânico de massa corada. Este facto está associado à dispensa de uso de engobe, mas também à redução da quantidade (gramagem) de vidro por m².

Tabela 5. Resultado da resistência química ao ataque ácido e básico dos vidrados.

Agente agressivo	A	B
Ácido clorídrico	GLA-GHA	GLA-GHA
Ácido cítrico	GLA	GLA
Ácido láctico	GHA	GHA
Hidróxido de potássio	GLA	GLA

4. Conclusões

A introdução de novas fritas à base de BaO e ZnO tornou possível a resolução do problema do elevado custo/Kg de vidro, devido à procura excessiva do ZnO e conseqüente aumento de preço. Foram criadas formulações alternativas de vidrados com características mates e transparentes, resistentes ao ataque químico de ácidos e bases, com comportamento dilatométrico compatível com os substratos cerâmicos e menos susceptíveis ao surgimento de defeitos durante

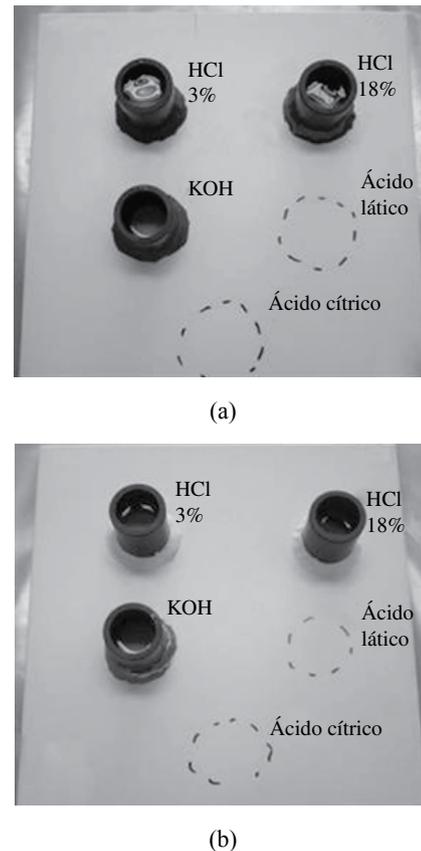


Figura 6. Ataque químico, ácido e básico, sobre os vidrados a) A; e b) B.

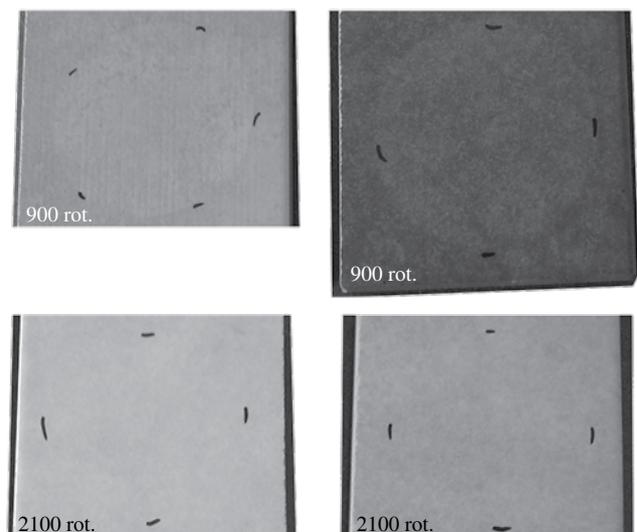


Figura 7. Peças de grés porcelânico submetidas à abrasão de acordo com a norma ISO 10545-7.

Tabela 6. Estimativa de custos de aplicação de vidrados, à campânula ou por jet, em peças de grés porcelânico de 30 x 30 cm.

Vidrado			
Aplicação à campânula	Custo unitário (€/kg)	Quantidade vidrado (Kg/m ²)	Custo engobe + vidrado (€/m ²)
A	0,69	0,52	0,054 + 0,36 = 0,41
B	0,35	0,52	0,054 + 0,18 = 0,23
Aplicação a jet	Custo Unitário (€/kg)	Quantidade vidrado (Kg/m ²)	Custo Vidrado (€/m ²)
B	0,35	0,28	0,098

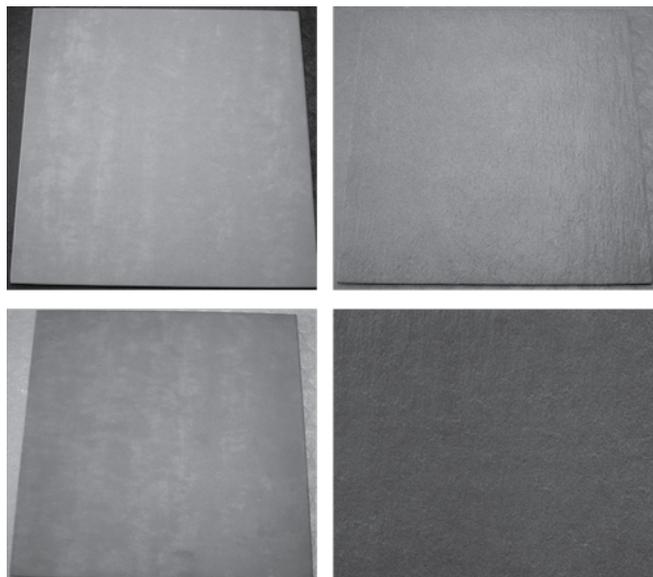


Figura 8. Peças rústicas de grés porcelânico, com vidrados mates transparentes corados de acordo com a coloração da massa e/ou suporte.

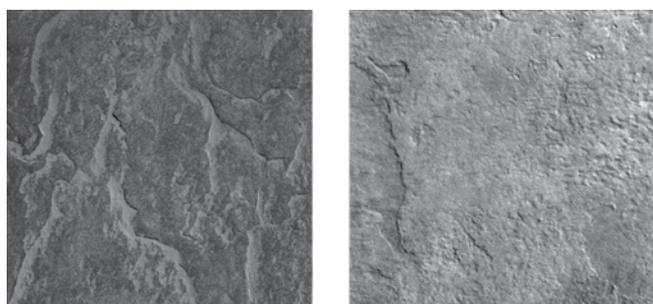


Figura 9. Peças rústicas “cepilhadas” e vidradas com mate transparente.

o pré-aquecimento e cozedura do material, resultantes de deficiente desgasificação. Além disso, permitiram suprimir o uso de PbO e apresentarem superior estabilidade dimensional, em particular em termos de planaridade.

Estas novas composições de vidrados permitiram a criação de produtos rústicos de grés porcelânico com aspecto mais próximo do natural/orgânico e superior valor estético, obtendo-se uma leitura

mais evidente dos relevos utilizados e melhor desenvolvimento da cor directamente sobre o suporte de massa corada. A sua utilização dispensa o recurso a engobe, sem afectar o aspecto mate de textura sedoso e/ou seca, com redução de custos totais/kg de vidrado utilizado por m².

Finalmente, são de realçar as vantagens em termos da gestão de stocks, uma vez que as novas soluções permitem trabalhar com um único vidrado mate em produção, a partir do qual facilmente se podem obter vidrados mates e opacos, por adição de agentes opacificantes/matizantes, como são o silicato de zircónio e a alumina.

Referências

- Oliveira H.J.C. **Dados técnicos**. quimiCer Portugal S.A.
- Bou, E.; Fernanda Gazulla, M.; José Orts, M.; Sánchez, E.; Sanz, V.; Viciano, F. **Manual para el control de la calidad de materias primas empleadas en la preparación de los vidriados cerámicos**. Instituto Tecnología Cerámica-AICE, 2000.
- Galindo, R.G. **El molde en la fabricación de la baldosa cerámica**. Castellón: Ed. Macer, 2002.
- Tozzi, N. **Smalti Ceramici, Considerazioni Teoriche e Pratiche**. Faenza: Faenza Editrice S.p.A., 1992.
- Rincón, J. M.; Carda, J.; Alarcón, J. **Nuevos productos Y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos**. Castellón: Faenza Editrice Ibérica S.L., 1992.
- Biffi, G. **La monocottura rapida porosa: problemi e prospettive**. Faenza: Faenza Editrice S.p.A., 1971.
- Sánchez Muñoz, L.; Carda, J.; Cordoncillo, E. **Collección Enciclopedia Cerámica Castellón**. Tomo 1-3, Castellón: Faenza Editrice Ibérica, S.L., 2001.
- Pérez Algora, E. **Apuntes de esmaltes y colores cerámicos**. Castellón: Ed. Instituto de Formacion Profesional nº 2, 1991. ISBN: 84-7890-481-6.
- Andreola, F.; Pozzi, P.; Romagnoli, M. Reología de suspensiones de esmaltes cerámicos para monococción: estudio de la influencia de los aditivos utilizados. **Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio**, v. 38, n. 3, p. 209-213, 1999.
- Rodrigo Moreno, B. **Reología de suspensiones cerámicas**. Madrid: Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas-CSIC, 2005, ISBN: 84-00-08322-9.
- Ceramic tiles: the ISO International Standards**. Ed. Int. CERLabs, European Network of National Ceramic Laboratories, 1993.
- Amorós Albero, J.L.; Beltrán Porcar, V.; Blasco Fuentes, A.; Enrique Navarro, J.E.; Escardino Benlloch, A.; Negre Medall, F. **Defectos de fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos**. Univ. de València: Ed. AICE-ITCE, 1991.