

Desenvolvimento de Esmalte Brilhante para Porcelanato

Giovana Baldessar Zanardo^{a,b}, Fernando Marco Bertan^b,

Oscar Rubem Klegues Montedo^{a*}

^aUniversidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, Criciúma - SC, Brasil

^bColorminas Colorifício e Mineração Ltda, Criciúma - SC, Brasil

*e-mail: oscar.rkm@gmail.com

Resumo: O setor cerâmico mundial está cada vez mais competitivo, necessitando de produtos inovadores para suprir as exigências do mercado. Uma destas exigências está relacionada a revestimentos cerâmicos do tipo porcelanato esmaltado que apresentem elevado brilho, porém que não sejam tão suscetíveis ao risco. Este trabalho tem por objetivo a obtenção de um esmalte brilhante para porcelanato sem microferrugens e que apresente dureza superficial e brilho elevados. As composições para a obtenção do esmalte foram formuladas, moídas e aplicadas a binil em peças de porcelanato. Após o preparo e a aplicação, as composições foram queimadas a 1200 °C com ciclo total de 60 minutos. O melhor resultado foi obtido com a adição de quartzo a uma frita de alto brilho modificada. O esmalte que obteve as características estéticas desejadas foi submetido aos ensaios de dureza ao risco, dilatação térmica, ponto de amolecimento e ataque químico.

Palavras-chave: porcelanato, esmalte, resistência ao risco, alto brilho.

1. Introdução

O Porcelanato é um tipo de revestimento cerâmico obtido a partir de misturas controladas de matérias-primas, que passa por processos de transformações físico-químicas, tornando-se um corpo homogêneo, denso, vitrificado e com excelentes características técnicas, resultando em um produto com baixa absorção de água e elevado módulo de resistência à flexão¹. Segundo Heck², outras características importantes são a elevada resistência à abrasão, impermeabilidade, durabilidade, elevada resistência ao ataque químico, entre outras.

Devido a sua excelente aceitação do mercado, este produto vem sendo continuamente aprimorado. Neste processo evolutivo, o porcelanato esmaltado foi desenvolvido para se melhorar as características superficiais deste revestimento em relação ao porcelanato técnico (polido), como a redução da tendência ao manchamento. No porcelanato técnico, após polimento, a porosidade superficial é bem maior do que no porcelanato esmaltado, aumentando o desgaste e a impregnação de sujeira. Assim, a obtenção de um porcelanato esmaltado cuja superfície fosse brilhante pode ser bem aceita pelo mercado, pois existe a possibilidade de ser utilizado em ambientes até então não recomendados para produtos com alto brilho.

Um dos maiores desafios para o desenvolvimento do porcelanato esmaltado é a obtenção de uma superfície com elevado brilho sem a presença de microbolhas na superfície do esmalte. O conceito de brilho é muito importante, pois dá a conotação de limpeza e bem-estar aos ambientes. O principal agravante para a implantação desse novo conceito de porcelanato é a elevada temperatura de sinterização, sendo necessária a utilização de esmaltes com maior ponto de amolecimento e maior estabilidade na queima, ou seja, que suportem oscilações de temperatura durante o ciclo de tratamento térmico. Por essas e outras razões, o desenvolvimento de um esmalte com alto brilho para o porcelanato vem sendo um grande desafio, já que placas cerâmicas com superfícies brilhantes são mais suscetíveis ao risco, mesmo que possuam resistência à abrasão elevada.

Montedo e Oliveira³ apresentaram uma alternativa para a obtenção de revestimentos cerâmicos do tipo porcelanato com

elevado brilho superficial e elevada resistência ao risco. A solução apresentada envolvia a aplicação de uma camada de proteção à base de um material vitrocerâmico na forma de pontos circulares sobre a superfície vidrada do revestimento. Apesar dos bons resultados alcançados, esta solução requeria uma segunda queima.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar e desenvolver um esmalte brilhante para porcelanato, com uma superfície de alto brilho, e com resistência ao risco igual ou superior a 4 na escala Mohs.

2. Material e Métodos

Os materiais empregados neste trabalho com correspondentes análises químicas determinadas por fluorescência de raios X (espectrômetro de fluorescência de raios X Phillips PW 2400) são apresentados na Tabela 1. Foi selecionada uma frita transparente brilhante de uso comercial denominada de Frita A, que apresentava elevado ponto de amolecimento, possibilitando a utilização em temperaturas mais elevadas.

Seis composições de esmaltes foram preparadas utilizando-se a Frita A, caulim, feldspato A e feldspato B, para se avaliar o comportamento destes esmaltes a 1200 °C. Cada composição foi pesada com o auxílio de uma balança digital OHAUS TS 2 KS, de precisão centesimal e capacidade máxima de pesagem de 2 kg, e moída a úmido em moinho rápido de laboratório (tipo periquito) Servitech durante 7 minutos. O procedimento permitiu obter um esmalte com massa específica de 1,80 g.cm⁻³, tempo de escoamento de 46 segundos em copo Ford (abertura de 4 mm) e resíduo de 4 a 5% retido em malha 325 mesh ABNT. A seguir, os esmaltes obtidos foram aplicados em peças de porcelanato com o auxílio de um binil de abertura de 6 mm. Subsequentemente, as peças foram secadas devidamente em estufa de laboratório a 100 ± 5 °C e queimadas em forno de laboratório a rolos ICON a 1200 °C e ciclo de 60 minutos. Após a queima, as amostras foram submetidas à análise visual e por microscopia óptica (microscópio óptico Olympus, modelo SZX12) para se avaliar a presença de defeitos superficiais com o auxílio de grafite, como microferrugens.

Tabela 1. Composição química dos materiais empregados.

Materiais	Óxidos presentes (% em massa)										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	PF
Frita A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Corindon	0,01	98,9	0,01	0,01	0,30	0,10	0,01	0,04	0,10	0,01	0,50
Caulim	46,5	38,5	0,10	0,02	0,06	0,07	0,10	0,40	0,10	0,70	13,4
Feldspato A	60,4	22,6	0,01	0,01	10,8	0,40	0,04	0,10	0,06	5,00	0,70
Feldspato B	65,9	19,0	0,01	0,02	3,20	0,25	0,06	0,07	0,04	11,6	0,45
Alumina	0,04	99,0	0,01	0,01	0,50	0,04	0,01	0,04	0,07	0,02	0,30
Quartzo	99,3	0,20	0,05	0,01	0,01	0,03	0,01	0,05	0,01	0,02	0,30

O esmalte que apresentou melhor resultado foi selecionado e sua composição foi modificada com o objetivo de se reduzir as microferrugens e, sobretudo, aumentar-se a dureza superficial, sem, no entanto, reduzir-se o brilho superficial e a textura (estiramento). As novas composições foram elaboradas utilizando-se corindon, alumina e quartzo em diferentes percentuais. A escolha destas matérias-primas considerou algumas características particulares que ajudam no brilho, na estabilidade térmica, no estiramento e principalmente na resistência ao risco do esmalte. A metodologia utilizada para o preparo e aplicação das composições citadas foi a mesma utilizada para o preparo das composições anteriores. Cada peça foi avaliada esteticamente e com relação à dureza ao risco na escala Mohs, segundo a Norma NBR 13818, Anexo V⁴.

Com base nos resultados obtidos, duas formulações foram selecionadas para serem aplicadas em condições de produção. Os esmaltes foram preparados a partir destas composições com massa específica de 1,6 g.cm⁻³, tempo de escoamento de 46 segundos e resíduo de 4 a 5% retido em malha 325 mesh ABNT. Amostras destes esmaltes foram separadas para determinação da dilatação térmica e do ponto de amolecimento (P.A.) em dilatômetro BP Engenharia, modelo RB3000, com taxa de aquecimento de 5 °C/min na faixa de temperatura de 25 a 325 °C para dilatação e 25 a 1000 °C para P.A. Em seguida, o esmalte que apresentou a dilatação e o P.A. mais adequado para a queima de um porcelanato, foi aplicado com auxílio de uma pistola (Servitech, abertura de 2,5 mm e pressão de 4,5 kg.cm⁻²) em peça engobada de porcelanato, formato 45 × 45 cm, e com camada de aplicação de esmalte de 170 g.

Em seguida, a peça foi queimada em forno industrial SITI, modelo SM, em temperatura de 1200 °C e ciclo de 45 minutos. As peças queimadas foram avaliadas com relação às características estéticas (brilho e textura), brilho superficial (Byk modelo Spectro-Guide), dureza superficial na escala Mohs (NBR 13818, Anexo V⁴) e ataque químico (NBR 13818, Anexo H⁴).

3. Resultados e Discussão

Esmaltes brilhantes tradicionais que sinterizam a temperaturas inferiores a 1180 °C são elaborados utilizando-se cerca de 80 a 90% em massa de frita brilhante e o percentual restante de caulim e feldspatos. Entretanto, como já foi mencionado anteriormente, para se obter um esmalte com superfície brilhante em temperaturas elevadas, é necessário, além de fritas especiais, que sejam adicionadas matérias-primas cruas nas composições dos esmaltes para aumentar a estabilidade térmica durante a queima e evitar o surgimento de microferrugens, entre outros defeitos. Por outro lado, é desejável que a adição destas matérias-primas à composição do esmalte não reduza significativamente o brilho. Outro fator importante que deve ser levado em consideração na escolha destas matérias-primas é a influência no aumento da resistência ao risco do esmalte. Por isso, as matérias-primas foram selecionadas de forma a atender estes requisitos.

Tabela 2. Formulações empregadas.

Materiais	Composição (% em massa)					
	01	02	03	04	05	06
Frita A	79,5	74,5	69,5	79,5	74,5	69,5
Caulim	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Feldspato A	5,0	10,0	15,0	-	-	-
Feldspato B	-	-	-	5,0	10,0	15,0
Aditivos	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

A Tabela 1 apresenta os materiais (fritas e matérias-primas cruas) empregados no desenvolvimento deste trabalho e os correspondentes resultados de análise química. Com relação às fritas, as composições químicas foram omitidas por se tratar de fritas comerciais.

De acordo com os resultados das análises químicas apresentados na Tabela 1, os óxidos presentes no caulim, indicam tratar-se de um caulim bruto tradicional⁵. O mesmo pode-se afirmar para as demais matérias-primas, como são os casos dos feldspatos, porém beneficiados⁶. A alumina, o quartzo e o corindon também podem ser considerados de elevada pureza.

As formulações elaboradas a partir dos materiais apresentados na Tabela 1 são apresentadas na Tabela 2. Pode-se observar na Tabela 2 que as Formulações 01, 02 e 03 foram elaboradas adicionando-se feldspato A nas quantidades de 5, 10 e 15% em massa respectivamente, enquanto que as Formulações 04, 05 e 06 foram preparadas a partir das mesmas concentrações de Feldspato B.

A Figura 1 apresenta os resultados das micrografias superficiais obtidas por microscopia óptica das formulações contendo 5, 10 e 15% em massa de Feldspato A e Feldspato B.

Analisando a Figura 1, notamos a presença de microferrugens nas superfícies vidradas. Entretanto, as Formulações 01, 02 e 03 preparadas a partir do Feldspato A apresentaram maior incidência de microferrugens. Por outro lado, observa-se na Figura 1 uma redução gradativa da presença de microferrugens com o aumento do percentual do Feldspato B. A menor incidência de microferrugens nas formulações contendo Feldspato B deve ter ocorrido por ser menos fundente em relação ao Feldspato A. Na verdade, todas as formulações apresentaram microferrugens superficiais, portanto, a Formulação 05 foi a que apresentou menor incidência, sendo escolhida para a etapa seguinte do trabalho.

Assim, considerando os objetivos deste trabalho, a Formulação 05 foi reformulada. Para aumentar a dureza superficial e auxiliar nas características estéticas do esmalte, foram adicionados corindon, alumina ou quartzo à Formulação 05 nos percentuais mostrados na Tabela 3.

A Figura 2 mostra as micrografias superficiais das formulações contendo 10% em massa de corindon, alumina e quartzo.

Não foram observados defeitos superficiais, para o aumento empregado no microscópio (18×), assim como para as demais

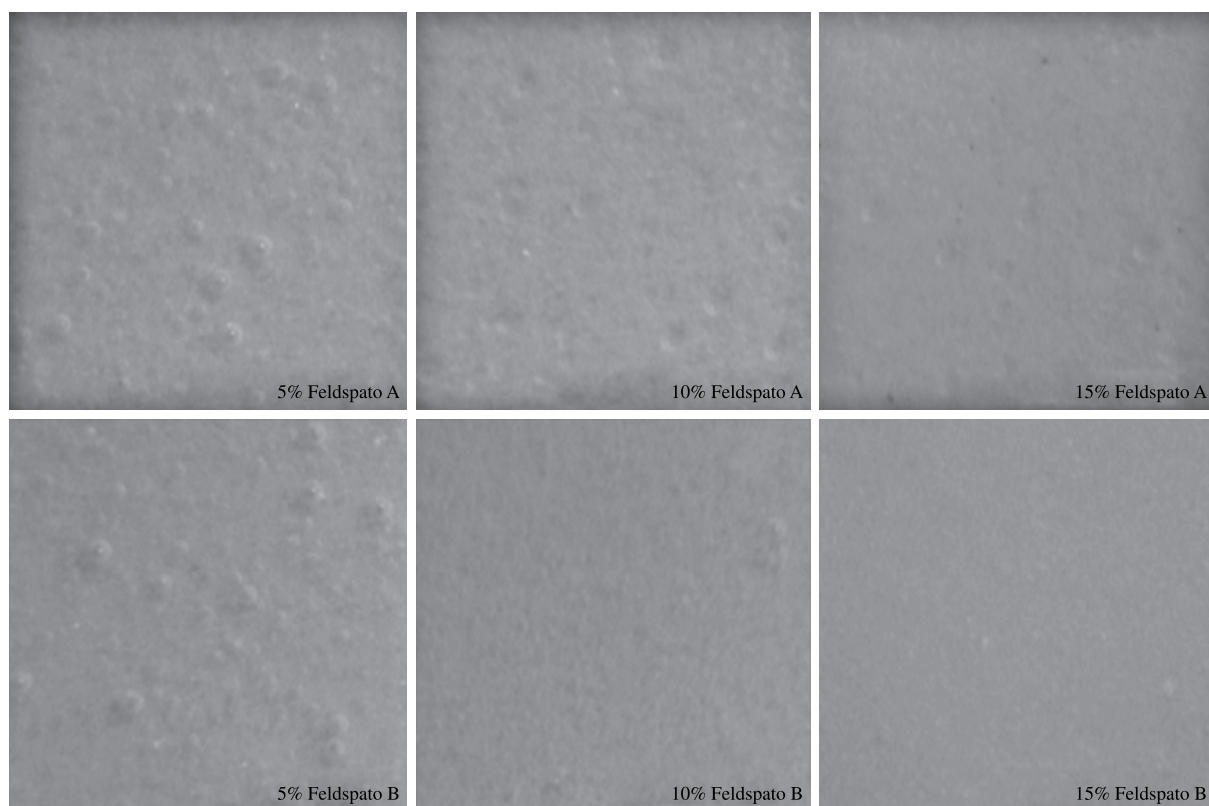


Figura 1. Micrografias superficiais das formulações com aumento de 18×, contendo 5, 10 e 15% em massa de Feldspato A e Feldspato B.

Tabela 3. Reformulações da Formulação 05.

Materiais	Composição (% em massa)								
	07	08	09	10	11	12	13	14	15
Frita A	69,5	64,5	59,5	69,5	64,5	59,5	69,5	64,5	59,5
Caulim	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Feldspato B	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Coríndon	5,0	10,0	15,0	*	*	*	*	*	*
Alumina	*	*	*	5,0	10,0	15,0	*	*	*
Quartzo	*	*	*	*	*	*	5,0	10,0	15,0
Aditivos	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

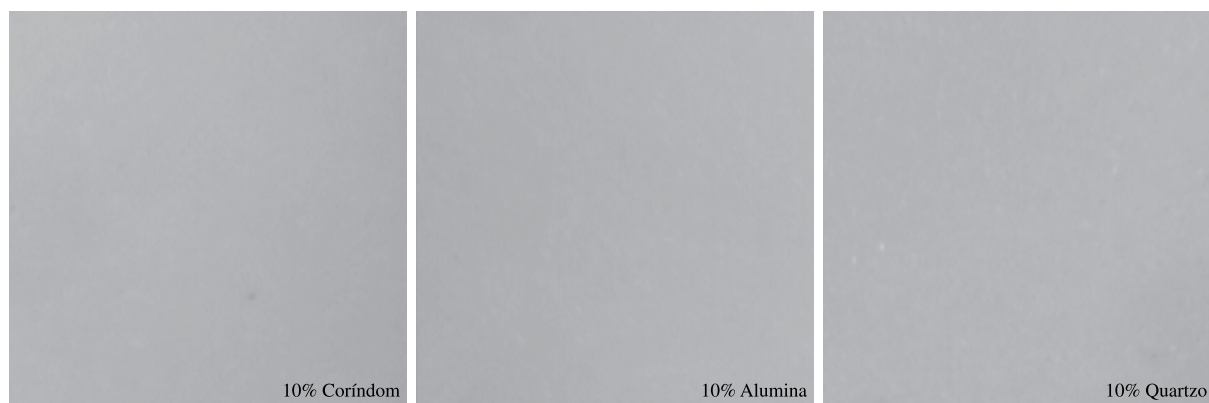


Figura 2. Micrografias superficiais das formulações com aumento de 18×, contendo 10% em massa de coríndon, alumina ou quartzo.

formulações. Entretanto, as Formulações 09, 12 e 15, contendo 15% em massa de coríndon, alumina e quartzo, respectivamente, não apresentaram um aspecto visual (textura) apreciável e foram rejeitadas.

Desta forma, as amostras que apresentaram as melhores texturas foram submetidas ao ensaio superficial de dureza ao risco. A Tabela 4 mostra os resultados de dureza Mohs e de brilho realizados nestas amostras.

A Tabela 4 mostra que, como seria de se esperar, os aditivos acrescentados à Formulação 05 provocaram a tendência de aumento da dureza ao risco e redução do brilho, já que os materiais adicionados são refratários. Entretanto, as formulações contendo alumina apresentaram dureza ao risco muito baixa, além dos baixos valores de brilho, e foram rejeitadas. A Formulação 13 apresentou dureza ao risco relativamente baixa para os objetivos deste trabalho, apesar do brilho apreciável, e também foi rejeitada. Assim, as Formulações 07, 08 e 14, que apresentaram brilho apreciável, superior inclusive ao apresentado pela Formulação 05 (sem aditivo), e dureza 5 na escala Mohs, foram selecionadas para avaliação mais criteriosa em relação a resistência ao risco.

A dureza ao risco Mohs é uma escala qualitativa e arbitrária, que varia de 1 para o mineral menos duro (talco) a 10 para o mineral mais duro (diamante), e representa a habilidade de um material riscar outro mais mole⁷. A resistência ao risco se dá pelo efeito provocado

no material testado, friccionando-se o mineral de dureza conhecida sobre a superfície desejada, conforme determinado pela norma NBR 13818, Anexo “V”⁴. Neste trabalho, os testes foram realizados com auxílio dos minerais fluorita, apatita e ortoclásio, com durezas 4, 5 e 6 na escala Mohs respectivamente. A Figura 3 mostra as micrografias

Tabela 4. Resultados de resistência ao risco e brilho.

Amostra	Aditivo	Dureza Mohs	Brilho (UB)
05	-	3	77,4
07	5% de coríndon	5	90,2
08	10% de coríndon	5	82,4
10	5% de alumina	3	79,4
11	10% de alumina	3	88,8
13	5% de quartzo	4	90,8
14	10% de quartzo	5	88,7

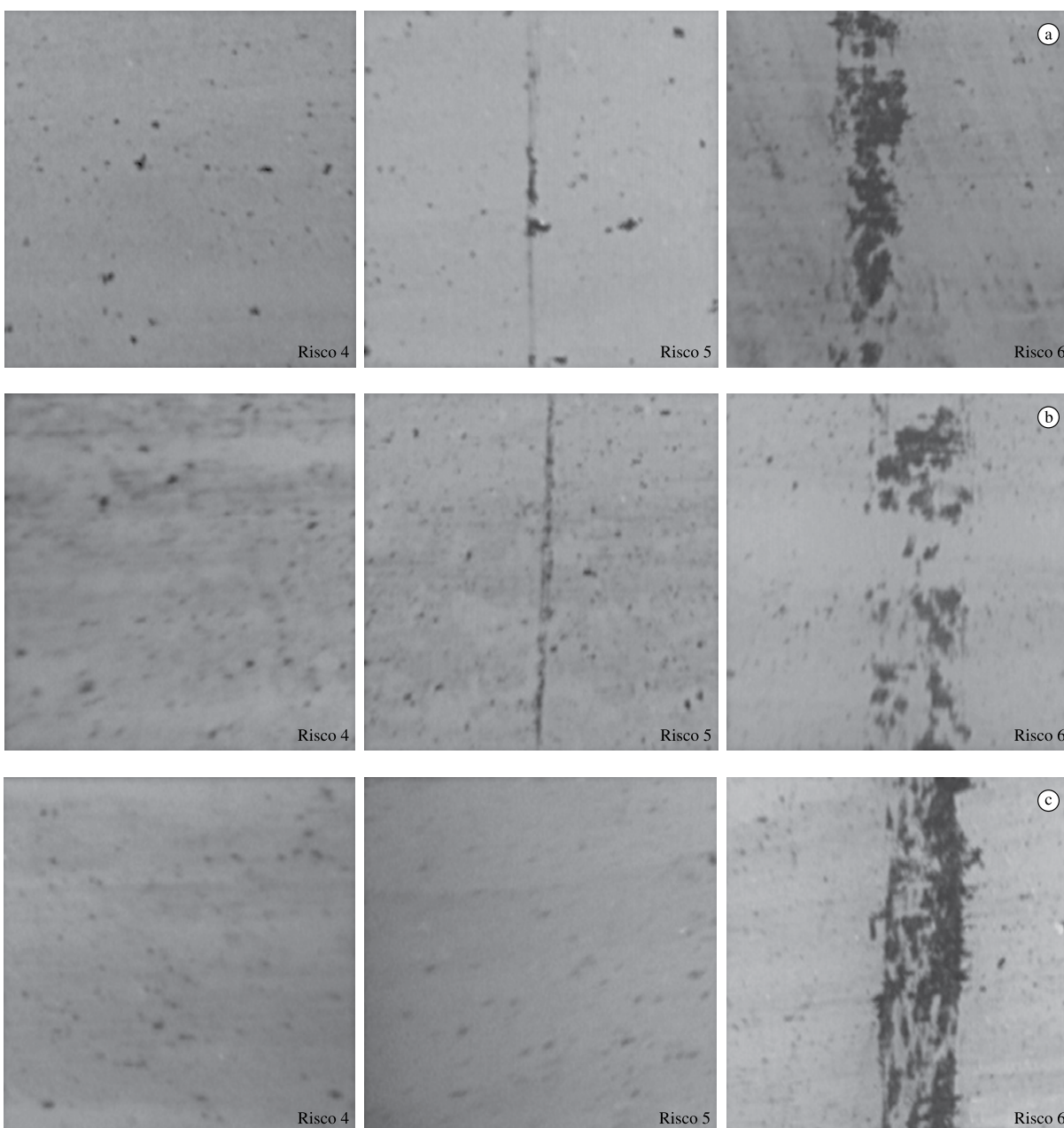


Figura 3. Micrografias superficiais das Formulações a) 07; b) 08; c) 14 com aumento de 18×, submetidas ao ensaio de dureza ao risco.

Tabela 5. Dilatação térmica e ponto de amolecimento.

	Formulação 14	Esmalte tradicional
Dilatação a 325°C ($\times 10^{-7}$ °C)	58	62
Ponto de Amolecimento (°C)	762	740

Tabela 6. Ataque químico.

Reagentes	Formulação 14	Esmalte tradicional
Ácido Clorídrico 18%	não atacou	não atacou
Ácido Cítrico 10%	não atacou	não atacou
Hidróxido de Potássio 10%	não atacou	não atacou

superficiais das Formulações 07, 08 e 14 submetidas ao ensaio de dureza ao risco.

Como se pode observar nesta figura, as amostras destas formulações não apresentaram risco superficial para o aumento empregado no microscópio óptico (18 $\times$), em relação ao mineral fluorita; entretanto, foi observado um leve risco com o emprego da apatita (Mohs 5) nas formulações contendo corindon (07 e 08), porém, não sendo observado a olho nu.

Por outro lado, a Formulação 14 com 10% em massa de quartzo não apresentou qualquer modificação superficial quando submetido ao risco pela apatita, para o mesmo aumento ao microscópio óptico. Com relação ao ortoclásio (Mohs 6), o risco observado foi mais acentuado (e visível a olho nu) nas amostras investigadas. Estes resultados estão em concordância com os valores obtidos na Tabela 4.

Assim, as Formulações 07, 08 e 14 foram classificadas como resistentes à apatita, dureza 5 na escala Mohs. As Formulações 07 e 08 apresentaram um leve risco quando submetidos ao risco de apatita.

De acordo com os resultados apresentados, somente a Formulação 14 foi aprovada para dar continuidade aos demais ensaios como dilatação térmica, determinação do ponto de amolecimento e determinação da resistência ao ataque químico (ácido e básico).

A Tabela 5 mostra os ensaios de dilatação térmica e ponto de amolecimento que foram realizados na Formulação 14 e no Esmalte Tradicional.

Tradicionalmente, o ensaio de dilatação térmica consiste em avaliar a expansão do material até a temperatura de 325 °C para se analisar a melhor combinação suporte/engobe/vidrado para se evitar defeitos após a queima, isto é, as dilatações do suporte, do engobe e do vidrado devem ser compatíveis entre si para permitir um bom acoplamento destas três camadas durante o resfriamento e evitar problemas como deformação, empeno e gretagem no produto. O suporte cerâmico empregado neste trabalho apresentou dilatação de 73×10^{-7} °C, enquanto que o engobe apresentou valor de 65×10^{-7} °C. Neste caso, seria recomendável que o vidrado apresentasse um valor de dilatação entre $58-62 \times 10^{-7}$ °C para se evitar problemas dimensionais no produto. Analisando-se os dados apresentados na Tabela 5, observa-se que a Formulação 14 apresenta valor de dilatação adequado para a combinação suporte/engobe empregada. Em relação ao P.A., não existe no mercado valor de referência para esmaltes brilhantes para porcelanato. Espera-se que um vidrado brilhante para este tipo de produto apresente um P.A. superior ao apresentado por um vidrado tradicional para monoqueima, conforme mostrado na Tabela 5. De acordo com os resultados apresentados, a

Formulação 14 pode ser empregada para obtenção de uma superfície vítrea em revestimento do tipo porcelanato esmaltado.

Como comentado anteriormente, a resistência ao ataque químico foi determinada seguindo o procedimento descrito na NBR 13818⁴. Entretanto, existe outra norma (ISO 10545.13) que define e estabelece o ataque químico como um dos ensaios mais importantes realizados em peças de revestimentos. Esta norma permite simular a resistência das superfícies cerâmicas, esmaltadas ou não, às condições mais severas de ataque com ácidos ou bases e, também, menos severas, tais como as produzidas por simulações de produtos de limpeza. A Tabela 6 apresenta os ensaios de ataques químicos realizados na Formulação 14 e no esmalte de uso tradicional em monoqueima.

Analisando a Tabela 6, pode-se observar que a Formulação 14 não sofreu qualquer degradação quando submetida à aplicação das substâncias ácidas e básicas definidas pela norma. Isso se deve ao nível de sinterização alcançado por esta formulação, que inclusive apresentou ausência de microfervuras visuais.

4. Considerações Finais

O desenvolvimento de um esmalte brilhante para o porcelanato vem sendo um desafio, já que se observam diversos fatores que dificultam a obtenção de uma superfície vítrea e isenta de microfervuras. Neste trabalho, a formulação de uma determinada frita cerâmica de alto brilho foi modificada para se aumentar a dureza ao risco, obtendo-se um esmalte adequado à aplicação em um porcelanato. Uma formulação contendo 10% em massa de quartzo adicionado à frita modificada não apresentou microfervuras aparentes e elevou a dureza ao risco de 3 para 5 na escala de Mohs, enquanto o brilho foi elevado de 77,4 para 88,7 UB. Além disso, os valores de dilatação e de ponto de amolecimento desta composição mostraram-se adequados à aplicação como esmalte para obtenção de um porcelanato esmaltado de alto brilho. Desta forma, conseguiu-se desenvolver uma tipologia de produto para ser aplicado em ambientes até então restritos para produtos brilhantes.

Agradecimentos

Os autores agradecem à empresa Colorminas Colorifício e Mineração Ltda pelo apoio dado ao desenvolvimento deste trabalho.

Referências

1. MOURA, C. B.; LOVATO, P. S. Análise da influência das variáveis cor e brilho na limpabilidade de porcelanatos. **Cerâmica Industrial**, v. 11, n. 4, p. 35-39, 2006.
2. HECK, C. Gres Porcelanato. **Cerâmica Industrial**, v. 1, n. 4/5, p. 21-24, 1996.
3. MONTEDO, O. R. K.; OLIVEIRA, A. P. N. Relação entre desgaste abrasivo superficial e brilho em porcelanato esmaltado. **Cerâmica Industrial**, v. 12, n. 5, p. 14-21, 2007.
4. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 13818** – Placas Cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaios. Rio de Janeiro: ABNT, 1997. 78 p.
5. BARBA, A. et al. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas**. 2. ed. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica, 2002. 291 p.
6. SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. Nefelina Sienito. In: CETEM. **Rochas & Minerais Industriais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM, 2005. p. 545-558.
7. CALLISTER, W. D. **Materials Science and engineering: an introduction**. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1997. 852 p.