

Placas Cerâmicas Antiderrapantes Obtidas pela Técnica de Jato de Tinta: Resistência ao Ataque Químico

**Javier Cabedo^a, Susana Carmena^a, Manolo Mateu^a,
Carlos Gil^b, Adriana Belda^c, Vicente Sanz^{c*}**

^aEndeka Ceramics, S.A.U., Vall d'Alba, Castellón, España

^bKeros Cerámica, S.A., Nules, España

^cInstituto de Tecnología Cerámica, AICE, Universitat Jaume I, Castellón, España

*e-mail: vsanz@itc.uji.es

Resumo: Neste trabalho placas cerâmicas antiderrapantes e lisas foram obtidas pela incorporação de nanomateriais estruturados com uma geometria similar à observada na superfície de alguns animais, segundo um ordenamento hierarquizado. As nanoestruturas foram incorporadas na etapa anterior à queima sendo adicionadas a vidrados projetados para desenvolver estas estruturas durante a queima. Para deposição, foram usadas as técnicas de impressão por rolos de silicone e jato de tinta. Foram formuladas suspensões cerâmicas com as características necessárias para que fossem aplicadas pelos dois métodos de deposição e com composição química adequada para que as placas apresentem característica antiderrapante e com máxima resistência ao ataque químico. As propriedades técnicas e estéticas das placas obtidas foram adequadas ao uso. A resistência ao escorregamento foi avaliada pelos testes de pêndulo (UNE ENV 12633:2003) e de rampa (DIN 51130) e a resistência química segundo a norma UNE EN ISO 10545-13, tendo sido obtidos valores de USRV>45 (Classe 3) e GHA, respectivamente. Estes resultados foram obtidos sem prejuízo das características de resistência às manchas e ao desgaste e nem das características estéticas, como cor e brilho.

Palavras-chave: nanotecnologia, decoração, jato de tinta, antiderrapante.

1. Introdução

Uma das características técnicas que as placas cerâmicas para revestimento devem apresentar é a resistência ao escorregamento, sobretudo as placas destinadas a pisos de alto tráfego¹⁻³. Os tratamentos antiderrapantes convencionais consistem em aumentar a rugosidade superficial das placas pela incorporação de partículas de componentes de elevada dureza como quartzo ou alumina, embebidas em uma matriz vítrea que atua como um cimento. Outros tratamentos que também conferem características antiderrapantes consistem no ataque químico da superfície ou em efetuar micro perfurações na superfície das placas.

A Figura 1 mostra o aspecto de placas cerâmicas convencionais de caráter antiderrapante, nas quais esta característica foi obtida pela aplicação de vidrados contendo componentes de alta dureza segundo uma geometria determinada.

Em geral, os métodos disponíveis para obtenção de placas cerâmicas antiderrapantes alteram significativamente a aparência superficial das mesmas, tanto esteticamente pela mudança de textura, perda de brilho, marcas de decoração, etc., como tecnicamente pela maior facilidade de manchas, maior tendência ao ataque por agentes químicos, etc.

Existe na natureza um grande número de animais, como alguns insetos, salamandras⁴ (Figura 2) e rãs⁵ (Figura 3), que para aderirem às superfícies desenvolveram almofadas adesivas de material não compacto e em forma de espumas ou fibras dispostas espacialmente em uma ordem hierárquica, com paredes finas ou fibras de dimensões decrescentes à medida que se aproxima da superfície exterior. Isto permite ao animal agarrar-se ou desprender-se das superfícies durante sua locomoção.

As almofadas adesivas dos dedos da rã da árvore formam um desenho hexagonal com microestruturas de 10 µm separadas por canais de 1 µm, que são subdivididas em ordenamentos de nanopilares

de 300-400 nm de diâmetro (Figura 3). Esta estrutura permite ao animal drenar os fluidos da superfície de contato durante seu movimento e restabelecer um contato forte e seco sobre superfícies úmidas.

Há vários grupos de pesquisa que, a partir do estudo dos mecanismos de adesão da natureza⁶, chegaram a obter estruturas artificiais e pequenos protótipos que as imitam^{7,8} (Figura 4). São exatamente estes tipos de estruturas artificiais que foram projetadas e aplicadas sobre as placas cerâmicas com objetivo de se obter as propriedades antiderrapantes.

Na literatura foram encontradas diferentes formas de preparar superfícies antiderrapantes, sendo a mais comum a aplicação superficial, em etapas anteriores à queima, de materiais inorgânicos de uso comum no processo cerâmico^{3,9,10} (aluminas, fritas em forma de granilhas que devitrificam componentes de elevada dureza, etc.), que geram uma superfície com protuberâncias de elevada dureza e caráter antiderrapante. A literatura também descreve a criação de micro relevos superficiais por ataque químico, a laser ou partículas abrasivas e a aplicação de partículas antiderrapantes em etapas posteriores à queima pelo emprego de um ligante polimérico. Nestes casos o tamanho das partículas aplicadas era superior a 200 µm. Outros trabalhos apresentam patentes que utilizam distintas suspensões coloidais de alumina e outros hidróxidos de alumínio¹¹.

Neste trabalho foram utilizadas diversas matérias-primas cerâmicas com reduzido tamanho de partícula (entre 0,5 e 15 µm), a partir das quais foram desenvolvidas tintas antiderrapantes com características adequadas para serem utilizadas por rolos de silicone e jato de tinta, sendo estudada sua compatibilidade com diferentes bases de aplicação, bem como a resistência química e capacidade antiderrapante das placas resultantes.



Figura 1. Placas antiderrapantes de produção industrial.

2. Experimental

Foram selecionadas matérias-primas cerâmicas para preparação de tintas antiderrapantes a serem aplicadas por rolos de silicone e por jato de tinta, Tabela 1.

As tintas para aplicação por rolo de silicone foram obtidas a partir dos vidrados M1 e M2, que foram moídos por via úmida e secos por atomização. Os pós obtidos foram misturados com um veículo serigráfico adequado para manter as suspensões estáveis e com as propriedades necessárias para a técnica de aplicação.

As tintas para aplicação por jato foram preparadas segundo um processo de dispersão e moagem dos materiais sólidos no meio orgânico selecionado, acondicionadas convenientemente com os aditivos necessários. Foi utilizado um moinho de micro bolas de câmara única e recirculação externa, constituído de uma câmara de moagem na qual se introduzia o material a ser moído, previamente disperso no meio, e as bolas de moagem (microesferas), e um rotor

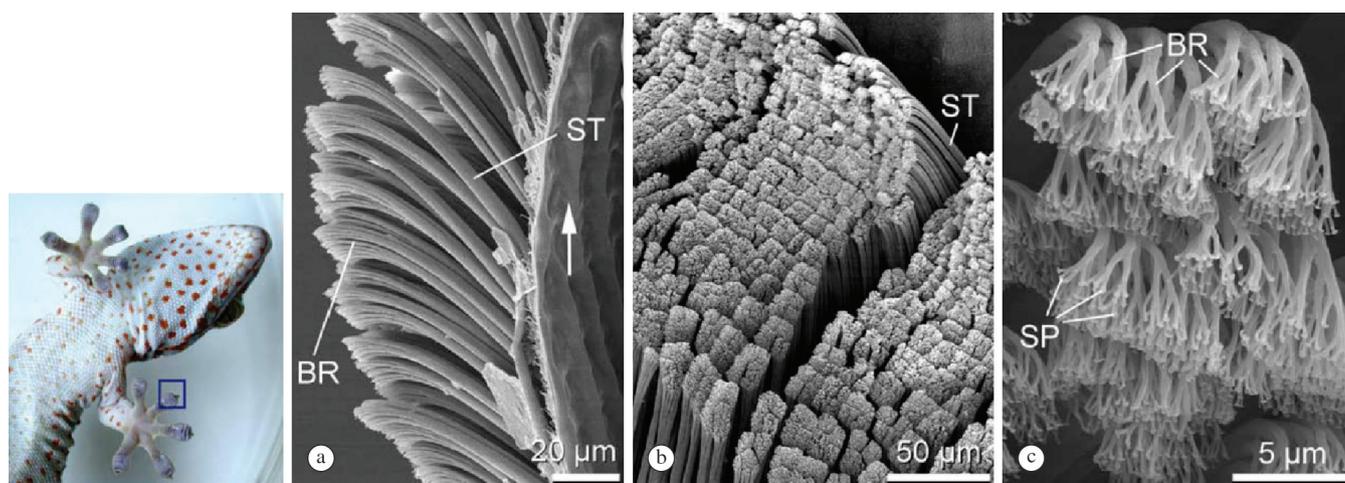


Figura 2. Vistas das estruturas adesivas, hierarquizadas das pegadas de uma salamandra: a) e b) MEV das filas de fibras em diferentes aumentos, c) MEV das ramificações menores. Um dedo contém centenas de milhares de setas (ST) e uma seta contém centenas de espátulas (SP), as quais se ramificam finamente na extremidade (BR).

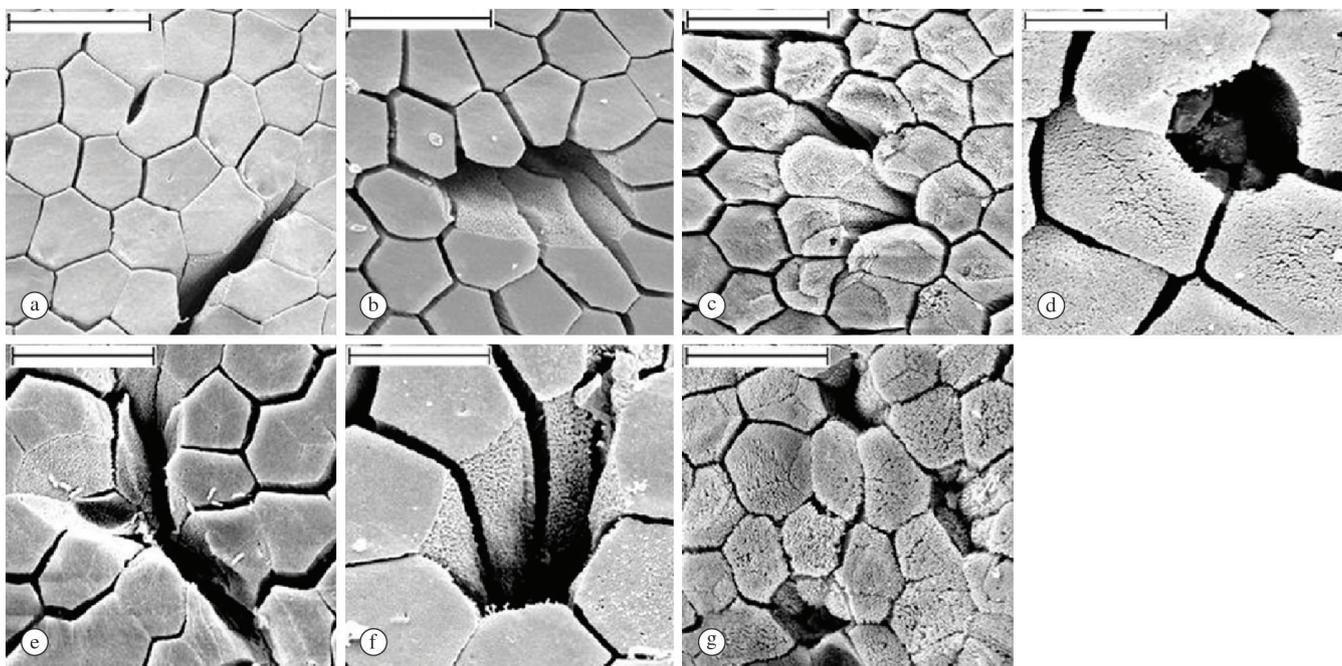


Figura 3. Estruturas típicas de almofadas adesivas encontradas em diferentes tipos de rãs: a), b), c) e g) barra de 25 µm, d) e f) barra de 12,5 µm.

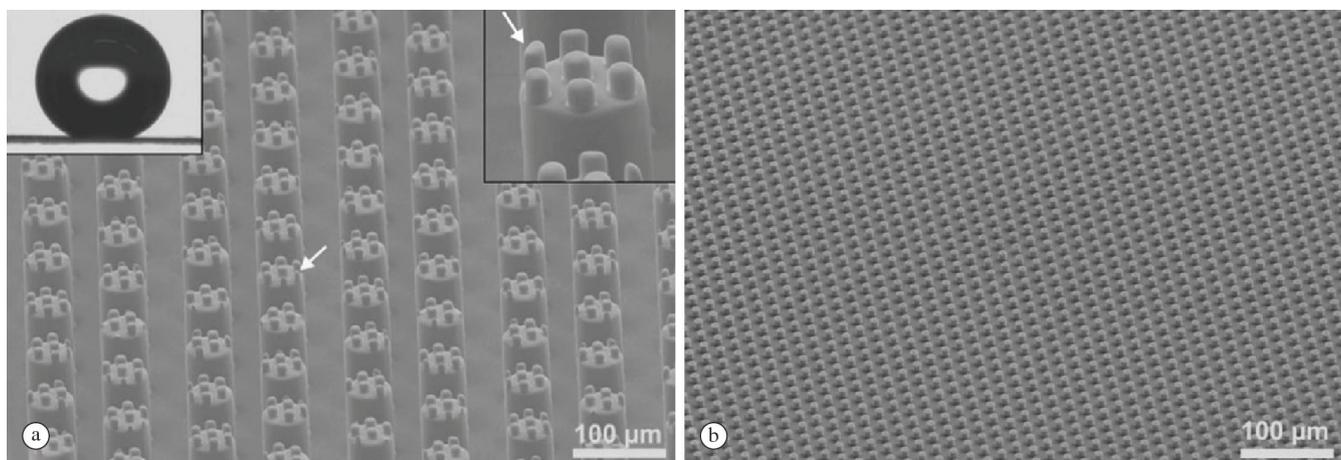


Figura 4. Imagens de MEV de pilares de PDMS fabricados segundo diferentes estruturas espaciais: a) disposição hierárquica, b) disposição regular dos pilares finos.

Tabela 1. Materiais selecionados para preparação das tintas antiderrapantes.

Referência	Descrição	D90 (µm)	D50 (µm)	D10 (µm)
SL1	Aluminossilicato tipo 1	43		
SL2	Aluminossilicato tipo 2	13		
AL1	Alumina tipo 1	2,2		
AL2	Alumina tipo 2	0,59	0,23	0,09
Q1	Quartzo tipo 1	10	3	
M1	Vidrado com 40% SL1 + 60% fundente	22,3	8,1	2,2
M2	Vidrado com 60% SL1 + 40% fundente	21,6	7,9	2,2

conduzia as microesferas a uma elevada velocidade periférica, produzindo assim choques no material, com objetivo de reduzir progressivamente seu tamanho por efeitos de impactos múltiplos e cisalhamento.

Foram preparadas duas séries distintas de tintas antiderrapantes, que diferiam fundamentalmente quanto à natureza dos componentes inorgânicos. Também foram preparados diferentes teores de sólidos e diferentes proporções de veículos e aditivos. As composições da parte inorgânica das tintas são detalhadas nas Tabelas 2 e 3. Na primeira série também é indicado o teor em sólidos (CS) de cada tinta. Na segunda este teor permaneceu constante em 40%.

As tintas antiderrapantes foram caracterizadas utilizando-se o protocolo padrão de caracterização estabelecido para cada tipo de tinta, sendo determinadas as seguintes propriedades: viscosidade, tensão superficial, tamanho de partícula e estabilidade quanto à sedimentação. Quando as propriedades eram adequadas para cada técnica de deposição, as tintas eram aplicadas sobre placas cerâmicas de grés porcelânico.

As peças foram preparadas com vidrados de base da Endeka (B1 e B2), sobre os quais foi aplicado o material antiderrapante pelas técnicas de rolo de silicone, pulverização simulando jato de tinta (pulverização da tinta sobre o vidro cru a uma gramatura de 14 g/m²) e jato de tinta (diretamente pelo cabeçote de impressão de laboratório).

No caso das peças obtidas com a aplicação do material antiderrapante por rolo de silicone, foi utilizado um modelo com um desenho geométrico que mantinha certas proporções entre os canais cobertos (picos) e os canais de aplicação (vales), de acordo com o especificado na literatura sobre superfícies bioinspiradas.

Todas as peças foram queimadas na empresa Keros e foram caracterizadas quanto a sua resistência ao escorregamento pelos métodos do pêndulo e da rampa (DIN 51130), resistência ao ataque químico (parte 8 da norma UNE EN ISO 10545-13: 1998). A determinação da resistência às manchas e facilidade de limpeza foi

Tabela 2. Primeira série de tintas antiderrapantes para aplicação por jato de tinta.

Tinta	CS (%)	Antiderrapante
TIAN 5	30	M2
TIAN 6	30	SL1
TIAN 7	30	AL1
TIAN 8	30	AL2
TIAN 17	40	85% SL1 + 15% Q1
TIAN 20	40	SL2
TIAN 22	40	75% SL2 + 20% Q1
TIAN 24	40	75% AL1 + 20% Q1

executada segundo um procedimento próprio, mais restritivo que o ensaio normalizado.

Algumas peças que apresentavam ataque químico foram estudadas do ponto de vista microestrutural. Foram cortadas amostras das placas, tanto das regiões não atacadas quanto das submetidas ao ataque por HCl 18% (v/v), e estas foram analisadas pelo sensor de elétrons retro espalhados de um microscópio FEG ESEM Quanta 200 da FEI. O sinal de elétrons retro espalhados dá informações sobre a topografia e composição das amostras. O sinal é tão mais intenso quanto maior é o número atômico da amostra, de forma que as regiões mais claras mostram elementos mais pesados (contraste de composição).

3. Resultados Obtidos

3.1. Material antiderrapante aplicado por rolo de silicone

Os resultados obtidos para as peças com vidro aplicado por rolo de silicone e queimadas em um ciclo de queima de grés porcelânico são apresentados nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 3. Segunda série de tintas antiderrapantes para aplicação por jato de tinta.

Antiderrapante	TIAN40	TIAN41	TIAN42	TIAN43	TIAN44	TIAN45	TIAN46
AL1	90	80	70	60	50	40	30
Q1	10	20	30	40	50	60	70

Tabela 4. Resultados para a resistência ao escorregamento determinada pelo método do pêndulo (UNE-ENV 12633) e da rampa (DIN 51130) e resistência ao ataque químico (UNE EN ISO 10545-13) para aplicação por rolo de silicone.

Amostras		Resistência ao escorregamento		Resistência ao ataque químico		
MP tinta	Vidrado base	Rd (USRV)	Rampa	Reagente	Resultado	Classificação
M1	B1	65	R12	HCl 18% (v/v)	Modificação de aspecto	GHB (V)
M2	B1	71			Modificação de aspecto	GHB (V)
M1	B2	63			Sem efeito visível	GLA* (V)
M2	B2	70			Sem efeito visível	GLA* (V)

*As amostras apresentam uma ligeira alteração de cor; não se considera ataque químico segundo a norma UNE EN ISO 10545-13. (V) Classificação visual.

Tabela 5. Resultados para retenção de sujeira e facilidade de limpeza.

Referência	ΔE			
	Retenção	Limpeza 1	Limpeza 2	Limpeza 3
1P	3,8	0,9	0,8	0,7
2P	14,9	11,5	9,4	9,4
3P	9,6	6,6	5,4	5,3
4P	19,3	12,5	11,8	11,7

Pelos resultados da Tabela 4 comprova-se que, para um mesmo vidrado base, é obtida uma maior resistência ao escorregamento segundo o método do pêndulo com a tinta preparada com a matéria-prima M2, que leva maior proporção de partículas antiderrapantes, resultando assim em um maior caráter antiderrapante.

A resistência ao ataque químico das amostras é melhor para aquelas com o vidrado base B2, devido provavelmente à natureza deste vidrado, formulado com maior proporção de materiais vítreos e menor proporção de materiais de natureza cristalina. Não foram observadas diferenças significativas com relação à formulação do material antiderrapante.

Na Tabela 5 comprova-se que as amostras 2P e 4P formuladas com o material M2 apresentam maior retenção de sujeira e menor facilidade de limpeza, devido provavelmente a esta formulação conter maior proporção de partículas antiderrapantes.

3.2. Resultados da caracterização topográfica das amostras atacadas quimicamente

A Figura 5 mostra as micrografias das amostras das peças preparadas com os mesmos vidrados de base (B1 e B2) e um mesmo material antiderrapante, tanto na peça original quanto na atacada. O vidrado da amostra preparada com a base B2 era constituído por abundante fase vítrea, com adição de partículas de quartzo, pigmento e zirconita, além de cristais de aluminossilicato de bário. O vidrado base B1 apresentava elevada proporção de cristais devitrificados de aluminossilicato de bário e não apresentava partículas de quartzo. Além disto, ambas as amostras apresentavam partículas de SL1, procedentes da tinta antiderrapante.

O ataque ácido foi produzido, em ambos os casos, sobre a matriz vítrea que circunda os cristais de aluminossilicato de bário, sendo a região mais escura. Se o ataque é mais severo (caso da amostra com base B1) são observadas regiões nas quais os íons alcalinos e alcalino-terrosos são removidos, resultando a sílica e os cristais inicialmente imersos no vidro atacado. Nas regiões com menos cristais devitrificados a região vítrea não parece ter sido atacada. No entanto, o vidro situado junto a estes cristais foi atacado, provavelmente devido ao enriquecimento local em álcalis como consequência da cristalização da fase Si-Al-Ba.

Em geral, o ataque da base B1 é muito mais severo que o da B2, que continha quartzo como matéria-prima, sendo provável que a dissolução parcial do quartzo durante a queima tenha gerado um líquido fundido rico em sílica, que no resfriamento gera uma matriz vítrea mais silícica, e consequentemente menos suscetível de ser atacada por ácidos.

A interação, durante a queima, entre os diversos componentes utilizados para decorar as placas cerâmicas (vidrado base, serigrafia, etc.), dá lugar a vidrados com uma estrutura muito heterogênea, e assim o ataque químico também não é homogêneo e pode produzir uma corrosão seletiva da superfície vidrada¹². Conhecendo-se o mecanismo de ataque é possível introduzir na composição final (neste caso, nas tintas) algum componente que aumente a resistência química da superfície, o que foi realizado em etapas posteriores ao presente trabalho.

3.3. Materiais antiderrapantes desenvolvidos para jato de tinta

A Tabela 6 mostra os resultados da caracterização das amostras de grés porcelânico obtidas pela aplicação da primeira série de tintas antiderrapantes preparadas com diferentes materiais sobre o vidrado base B1.

Observa-se que todas as peças apresentam boa resistência ao escorregamento, embora as peças onde o material antiderrapante foi aplicado por pulverização apresentam valores mais altos para esta propriedade. Porém, para a resistência ao ataque químico, somente a tinta TIAN22 apresentou valor GHA.

Estudando-se detalhadamente a tinta TIAN22, formulada com SL2 e Q, deduz-se que o quartzo deve ser o responsável pela melhora significativa da resistência química, como também foi comprovado no item 3.2, porém com um resultado pior para a resistência ao escorregamento.

A Tabela 7 mostra os resultados de resistência química e resistência ao escorregamento das amostras preparadas com a segunda série de tintas antiderrapantes, aplicadas sobre a mesma base B1.

Comprova-se que à medida que se aumenta a proporção de quartzo na tinta há uma melhora na resistência química das placas cerâmicas e uma piora progressiva da resistência ao escorregamento. O equilíbrio na composição que resulta em uma boa resistência química com boa resistência ao escorregamento é obtido para a composição TIAN43, que parece adequada para esta base e poderia ser estendida para outras bases de mesma natureza.

Porém, também foi constatado que com outros tipos de base com maior teor de fase vítrea, que se mostram inalteradas frente à ação do ácido clorídrico, podem ser utilizadas tintas com 100% de componentes antiderrapantes tipo AL1 ou AL2, sem a presença de Q em sua composição.

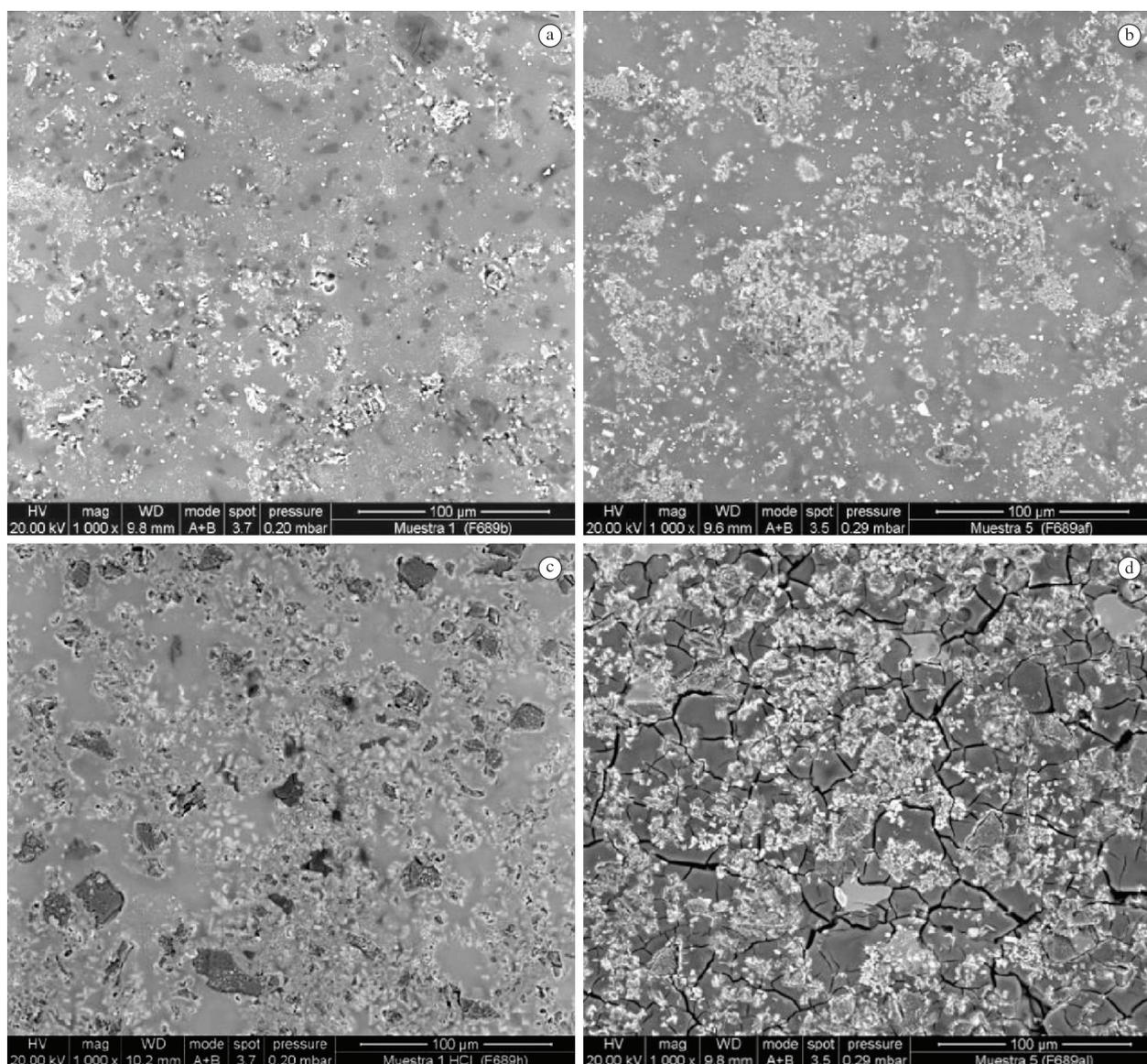


Figura 5. Micrografias das amostras preparadas com diferentes vidrados de base, porém com mesmo desenho e mesmo teor de material antiderrapante, analisadas em regiões análogas: a) base B2 original; b) base B1 original; c) base B2 atacada com HCl 18%; d) base B1 atacada com HCl 18%.

Tabela 6. Resultados para a resistência ao escorregamento determinada pelo método do pêndulo (UNE-ENV 12633) e resistência ao ataque químico (UNE EN ISO 10545-13) para aplicação por jato de tinta da primeira série de tintas antiderrapantes.

Tinta	Aplicação	Rd (USRV)	RQ (HCl 18%)
TIAN5	Pulverização	63	GHB
TIAN6	Pulverização	65	GHB
TIAN7	Pulverização	69	GHB
TIAN8	Pulverização	74	GHB
TIAN17	Jato de tinta	53	GHB
TIAN20	Jato de tinta	50	GHB
TIAN22	Jato de tinta	43	GHA
TIAN24	Jato de tinta	63	GHB

Tabela 7. Resultados para a resistência ao escorregamento determinada pelo método do pêndulo (UNE-ENV 12633) e resistência ao ataque químico (UNE EN ISO 10545-13) para aplicação por jato de tinta da segunda série de tintas antiderrapantes.

Antiderrapante	TIAN40	TIAN41	TIAN42	TIAN43	TIAN44	TIAN45	TIAN46
Resistência química HCl 18%	GHB (V)	GHB (V)	GHB (V)	GHA* (V)	GHA* (V)	GHA	GHA
Resistência ao escorregamento (USRV)	-	-	-	71	60	49	-

*As amostras apresentam uma ligeira alteração de cor; não se considera ataque químico segundo a norma UNE EN ISO 10545-13. (V) Classificação visual.

4. Conclusões

As conclusões obtidas com o desenvolvimento deste projeto são:

Foi desenvolvida uma nova família de produtos antiderrapantes para decoração com rolo de silicone, que tem textura agradável e pode ser aplicada sobre diferentes bases, proporcionando transparência adequada e boa resistência química;

Da mesma forma, foi desenvolvida uma série de produtos para decoração com jato de tinta, formada por bases e tintas antiderrapantes, que dependendo do grau de resistência ao escorregamento e resistência química permite a utilização de uma combinação de materiais;

É possível obter placas antiderrapantes utilizando-se a tecnologia de aplicação de camadas finas por rolo de silicone ou jato de tinta,

não sendo necessário que o produto antiderrapante cubra toda a peça, sendo que os desenhos mais adequados auxiliam na obtenção de placas antiderrapantes;

Já estão disponíveis novos materiais antiderrapantes para serem aplicados em camadas finas sobre placas cerâmicas pelas técnicas de rolo de silicone e jato de tinta, os quais apresentam propriedades estéticas melhoradas em relação aos tradicionalmente utilizados (transparência, suavidade ao tato, rugosidade, etc.) sem prejudicar as propriedades técnicas necessárias e adequadas ao uso, como resistência ao escorregamento pelo método do pêndulo (UNE ENV 12633:2003), resistência às manchas (UNE-EN ISO 10545-14) e ao ataque químico (UNE-EN ISO 10545-13);

Finalmente, foram desenvolvidos novos desenhos gráficos, aplicando-se conceitos geométricos encontrados na literatura de elementos naturais que apresentam elevada aderência em seco e em úmido (bioinspirados).

Agradecimentos

O trabalho foi realizado como um projeto de pesquisa e desenvolvimento em cooperação entre a Endeka Ceramics S.A. e a Keros Cerâmica S.A., cofinanciado pelo Centro para o Desenvolvimento Tecnológico Industrial (CDTI) e pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER).

Referências

1. CARANI, G.; TENAGLIA, A.; TIMELLINI, G. Slip resistance of ceramic floor tile: design criteria for antislip tile. **Ceramic Engineering & Science Proceedings**, v. 13, n. 1-2, p. 1-13, 1992.
2. ENGELS, M.; TARI, G. The SLIPSTD European collective research project: development of slip resistant standard surfaces. In: CONGRESO MUNDIAL DE LA CALIDAD DEL AZULEJO Y DEL PAVIMENTO CERÁMICO, 11., 2008, Castellón. **Anales...** Castellón: Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación, 2008. p. 135.
3. SHINZEN. Yuki Masataka, Iguchi Shinjiro. **Glass tile for floor having anti-slip property and its production method**. JP 2007-302516, 22 nov. 2007.
4. GAO, H. et al. Mechanics of hierarchical adhesion structures of geckos. **Mechanics of Materials**, v. 37, p. 275-285, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mechmat.2004.03.008>
5. SMITH, J. M. et al. Structural correlates of increased adhesive efficiency with adult size in the toe pads of hylid tree frogs. **Journal of Comparative Physiology A, Neuroethology, Sensory, Neural, and Behavioral Physiology**, v. 192, n. 11, p. 1193-1204, 2006. <http://dx.doi.org/10.1007/s00359-006-0151-4> PMID:16960739
6. GREINER, C.; ARZT, E.; CAMPO, A. Hierarchical gecko-like adhesives. **Advanced Materials**, v. 21, p. 479-482, 2009. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200801548>
7. MOON, K. et al. Bio-inspired slanted polymer nanohairs for anisotropic wetting and directional dry adhesion. **Soft Matter**, v. 6, p. 1849-1857, 2010. <http://dx.doi.org/10.1039/b924056j>
8. KRAHN, J. et al. A tailless timing belt climbing platform utilizing dry adhesives with mushroom caps. **Smart Materials and Structures**, v. 20, n. 11, 2011. <http://dx.doi.org/10.1088/0964-1726/20/11/115021>
9. RINCÓN, J. et al. Desarrollo de esmaltes vitrocerámicos con propiedades antideslizantes para baldosas de gres porcelánico. In: CONGRESO MUNDIAL DE LA CALIDAD DEL AZULEJO Y DEL PAVIMENTO CERÁMICO, 10., 2008, Castellón. **Anales...** Castellón: Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación, 2008. p. P.BC 331-P.BC 344.
10. FORTANET, E. et al. Desarrollo de nuevos esmaltes vitrocerámicos que mejoran las propiedades de antideslizamiento. In: CONGRESO MUNDIAL DE LA CALIDAD DEL AZULEJO Y DEL PAVIMENTO CERÁMICO, 9., 2006, Castellón. **Anales...** Castellón: Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación, 2006. p. P.BC 55-P.BC 66.
11. TORRECID S. A. **Producto aplicable a baldosas, un procedimiento de fabricación y una baldosa a partir del producto**. ES 2233205 A1, 01 jun. 2005.
12. ESCARDINO, A. et al. Interacción entre capas de esmalte durante la cocción: resistencia química de los vidriados resultantes. In: CONGRESO MUNDIAL DE LA CALIDAD DEL AZULEJO Y DEL PAVIMENTO CERÁMICO, 7., 2002. **Cerámica Información**, v. 29, n. 299, p. 115-126, 2003.