

## Novo Esmalte Transparente Brilhante para Porcelanato

Helder J. C. Oliveira<sup>a\*</sup>, João António Labrincha<sup>b</sup>

<sup>a</sup>IFH, Estúdio Cerâmico Lda, Aveiro, Portugal

<sup>b</sup>Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, Universidade de Aveiro – UA,  
Aveiro, Portugal

\*e-mail: [jal@ua.pt](mailto:jal@ua.pt)

**Resumo:** *O presente trabalho detalha o uso e aplicação, por via úmida, de engobe e esmalte transparente e brilhante, desenvolvido para pavimentos de porcelanato. Tem como motivação a redução de custos, uma vez que tem por base sempre o mesmo tipo de componentes (engobe e esmalte transparente aplicado à campana), mas garantindo as desejáveis características técnicas do produto final. Possibilita também a fácil obtenção de grande variabilidade estética (cor, textura, brilho, etc) e ajusta-se à tendência da indústria de pavimento e revestimento para produzir peças de alto brilho, em grandes formatos que, depois se podem cortar e retificar de acordo com as exigências comerciais. Procedeu-se à formulação e caracterização do engobe e esmalte transparente, sendo estes aplicados por cortina à campana, sobre um suporte cerâmico de pasta branca STD, existente no mercado. As peças foram cozidas à temperatura de 1180-1195°C. Foi avaliada a resistência da camada ao manchamento, ao ataque químico e à abrasão, tendo sido avaliado também a dureza (MOHS). Conclui-se que este tipo de produtos produz superfícies muito brilhantes, sem exigir processo de polimento, mas que cumprem os requisitos exigidos nas normas atualmente em vigor.*

**Palavras-chaves:** *esmalte, revestimentos cerâmicos, porcelanatos.*

### 1. Introdução

A necessidade de desenvolver produtos cerâmicos diferenciados e esteticamente apelativos tem realçado, nos últimos anos, a importância das etapas de acabamento superficial das peças de pavimento e revestimento esmaltadas. A procura de produtos em pavimento com alto brilho, principalmente marmorizados tipo, Crema Marfil, Calacatta, Carrara, Onix, Imperador, Alabastro, etc... levou à procura e desenvolvimento de fritas de alta temperatura com características técnicas relevantes para se poderem utilizar em esmaltes transparentes brilhantes a aplicar em pavimento de porcelanato. Com o intuito de conferir maior variabilidade estética aos produtos, este tipo de aplicação a úmido e à campana, deu origem a superfícies esmaltadas brilhantes com boas propriedades técnicas.

Atualmente as indústrias de pavimento e revestimento de porcelanato resolveram uma difícil questão técnica que era a de obterem esmaltes transparentes de alto brilho para porcelanato, sem necessidade de aplicar etapas de polimento e, em consequência, com redução de custos. Este tipo de técnica de aplicação permite utilizar sempre o mesmo tipo de engobe e esmalte de base em que, por simples alteração do tipo de desenho, se garante a obtenção de um vasto leque de produtos brilhantes, bastante diferenciados e de grande aceitação comercial.

### 2. Procedimento Tecnológico e Experimental

Procedeu-se à formulação e moagem do engobe opaco, composto por frita (10% em massa) e restantes matérias-primas cruas. Em simultâneo, formulou-se um esmalte transparente compatível, composto por 80% de frita. A suspensão do esmalte exigiu o uso de aditivos: (i) ligante carboximetilceluloso, CMC de média viscosidade (200-400cps); (ii) defloculante, Tripolifosfato de Na, dosados nas respectivas quantidades que variam entre 0,05% e 0,4%. Em seguida foram ambos submetidos a processo de moagem: (i) o engobe continha 30% de água e foi moído até apresentar resíduo de 0,5g a malha de 45 micron; (ii) o esmalte transparente continha 35% de água e o resíduo na mesma malha de 10g. Ambos os materiais foram depois

peneirados numa tela de #120 mesh. Nos dois casos, recomenda-se um tempo de repouso de 24 h, sob agitação lenta, antes da sua utilização na esmaltação. Desta forma, garante-se a eliminação do ar existente nas suspensões, introduzido durante a moagem.

A temperatura recomendável para a aplicação do esmalte sobre o suporte varia entre 80/95°C e tanto o engobe como o esmalte transparente foram aplicados à campana. As suspensões possuíam valores de densidade entre 1800/1820 g/L, sendo a viscosidade (avaliada com taça Ford de 4mm) de 40/45'' no caso do engobe, e de 50/55'' para o esmalte. Antes da aplicação do engobe, e a uma distância de 1.0/1,5m, a peça foi umidificada com água, na forma finamente pulverizada, usando uma pistola de tipo "air less". O ajuste das características reológicas do engobe e esmalte transparente, é fundamental para garantir a correta cobertura e aderência ao suporte, à temperatura de contato. No engobe, evita-se o surgimento de defeitos de aplicação do tipo "picado alfinete" e no esmalte transparente, assegura-se uma rápida secagem da camada aplicada, sendo esta homogênea e livre do aparecimento de "covas" na superfície logo após a aplicação.

Tratando-se de uma camada transparente, torna-se fundamental garantir a aplicação dos materiais num ambiente de grande limpeza, a fim de se evitar a deposição de sujidade sobre a superfície a aplicar. Aconselha-se, por isso, a cobertura da linha de esmaltação em chapa de fibra de vidro revestida por dentro a esponja e plástico por fora, após aplicação do esmalte transparente e enquanto este está úmido. A Figura 1 representa uma linha de esmaltação com a aplicação do esmalte transparente brilhante à campana.

As peças esmaltadas são depois decoradas por serigrafia, em Rotocolor ou serigrafia digital por Inkjet, sendo aplicada no final uma serigrafia de protecção, mate transparente, de efeito "caspita", por rolo ou com máquina plana.

A temperatura de queima das peças esmaltadas variou entre 1180/1195°C, num ciclo com 60/70 minutos de duração, de acordo com o formato das peças (30×60 ou 60×60 cm).

Caracterizaram-se engobe e esmalte transparente a usar em suspensão em termos de distribuição granulométrica (medida por interferência laser – Coulter). Determinou-se a composição química do engobe e esmalte transparente, por fluorescência de raios X (FRX), e por EDS, acoplado ao microscópio electrónico de varredura (SEM). As fases cristalinas presentes nas amostras foram avaliadas por difração de raios X (DRX) e avaliou-se também o seu comportamento térmico (dilatometria, ATD/TG).

As peças foram analisadas visualmente e avaliou-se a resistência da camada ao manchamento, por contato com iodo, azeite, pasta



Figura 1. Aplicação à campana do esmalte transparente brilhante.

vermelha de Fe, pasta verde rica em Cr e ainda com marcador azul E 3000. Seguiu-se o procedimento preconizado na norma ISO 10545-14.

A resistência ao ataque químico foi avaliada limpando a superfície da peça de teste com um solvente (acetona) e secando completamente antes de iniciar o teste. Os agentes corrosivos utilizados foram ácido clorídrico (concentrações de 3% e 18% v/v), ácido cítrico, ácido láctico e hidróxido de potássio (nas concentrações de 30g/L e 100g/L). Colocaram-se os pedaços das peças de prova em contato com as substâncias de teste durante 24h (ácido cítrico e láctico) e 96h (ácido clorídrico e hidróxido de potássio), seguindo a norma ISO 10545-13.

A resistência à abrasão (PEI – Porcelain Enamel Institute) foi medida de acordo com a norma ISO 10545-7, enquanto a dureza foi avaliada pela escala de MOHS.

### 3. Resultados

#### 3.1. Caracterização dos materiais

As Figuras 2 e 3 mostram as distribuições granulométricas do engobe e esmalte transparente de diferentes composições, moídas em condições distintas para posterior aplicação à campana. Para o engobe o tamanho médio de partícula para aplicação em suspensão, é de 3,8 micron e 90% (em volume) das partículas têm tamanho inferior a 13 micron. O esmalte possui partículas de tamanho médio igual a 12 micron, sendo 90% (em volume) das mesmas inferiores a 44 micron. É possível observar que a distribuição granulométrica do engobe é mais estreita do que o esmalte e que o seu tamanho de partícula é superior ao do engobe, o que está de acordo com o pretendido nas condições de moagem, nomeadamente com os valores relativos do resíduo final.

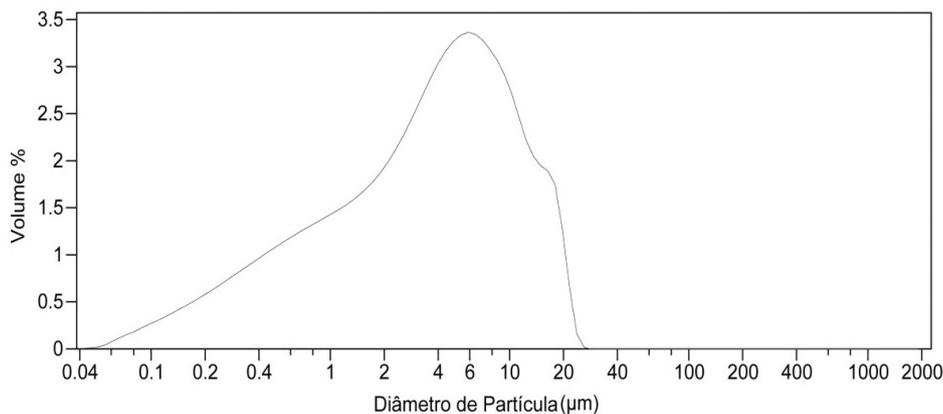


Figura 2. Distribuição granulométrica do engobe de porcelânico ENG 027.

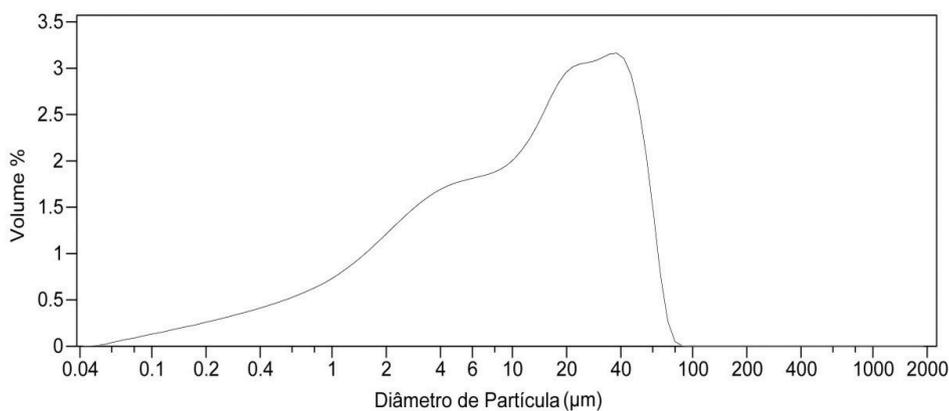


Figura 3. Distribuição granulométrica do esmalte transparente VTG 028.

A Tabela 1 mostra a composição química do engobe e esmalte transparente, expressa em % ponderal dos óxidos, obtida por fluorescência de raios X (FRX).

Foi feita a observação em microscópio electrónico de varredura (SEM) do engobe e esmalte transparente. Nas Figuras 4 e 5 visualizam-se partículas de ambos os materiais e confirma-se o seu tamanho relativo. Os materiais revelam microestrutura heterogênea e a presença de diferentes fases constituintes, sendo as cristalinas avaliadas por DRX. As Figuras 6 e 7 mostram espectros de EDS, das amostras visualizadas em SEM, com indicação dos elementos químicos presentes e da respectiva concentração (ver Tabelas 2 e 3).

Além dos elementos comuns esperados nestes componentes (ex. Si, Al, Na, etc.), destaca-se a presença de Zn no esmalte transparente e de Zr no engobe. Na forma silicatada ou como óxido, o zinco é fundamental para garantir elevado brilho. O zircônio está presente como silicato e é usado como opacificante e a sua concentração relativa é superior no engobe.

A Figura 8 apresenta a difração de raios X medida sobre o engobe. É possível observar a existência de fases cristalinas respeitantes aos elementos crus (feldspato, quartzo, caulino) e do aditivo opacificante (silicato de zircônio micronizado), usado para mascarar a cor e aspecto do suporte cerâmico, evitando assim diferenças de tonalidade ao longo da produção.

A difração de raios X do esmalte (Figura 9) confirmou o seu carácter amorfo. A ausência de picos confirma a ausência de compostos cristalinos, sendo este resultado coerente com o tipo de esmalte em causa, constituído majoritariamente por frita. A inexistência de fases cristalinas em quantidade expressiva (picos pouco intensos/definidos) garante as desejáveis características estéticas, em termos de elevada transparência e brilho. O zinco, detectado por EDS, existe em concentração relativamente modesta e forma compostos parcialmente amorfos e, por isso, não detectáveis por DRX.

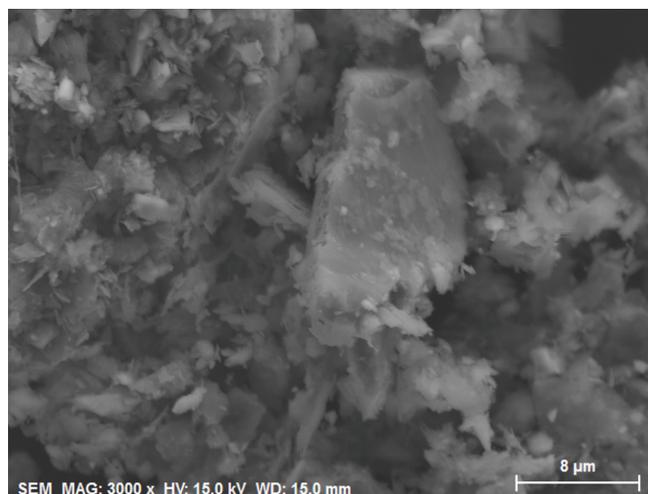
A Figura 10 mostra registos de ATD/TG do engobe. A perda de massa registrada até aos 300°C (aproximadamente 0,5%), resulta da liberação de água adsorvida (como esperado, reduzida porque o material foi previamente seco) e da possível decomposição de aditivos orgânicos usados na preparação do material. Apesar de ter expressão reduzida, regista-se um pico exotérmico correspondente. Entre cerca de 450 e 600°C regista-se nova (e mais expressiva – 2,5%) perda de massa, associada à liberação da água de cristalização dos minerais argilosos presentes na formulação. Esta reação tem carácter endotérmico do uso de caulim e argila como agentes suspensores do engobe. O ligeiro pico endotérmico registado por volta de 570°C confirma a presença de quartzo na composição do material, pois

**Tabela 1.** Composição química do engobe e esmalte transparente, obtida por fluorescência de raios X (FRX).

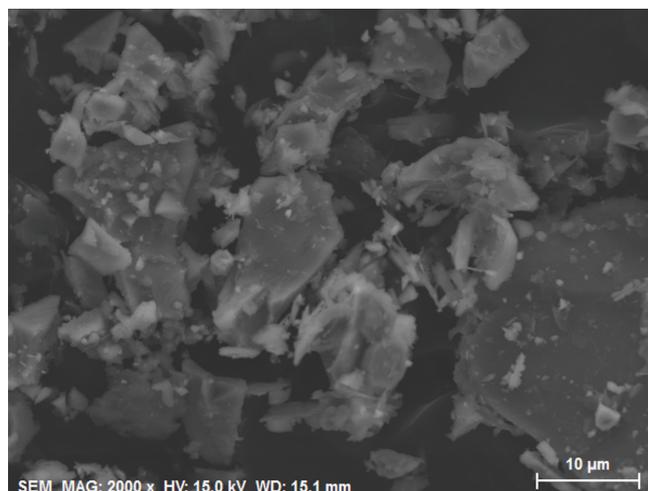
(%) ponderal Óxidos	Engobe ENG 027	Esmalte Transparente VTG 028
SiO <sub>2</sub>	67.3	56.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.3	14.3
CaO	1.1	13.3
MgO	0.3	1.3
Na <sub>2</sub> O	3.2	0.9
K <sub>2</sub> O	0.9	3.2
ZrO <sub>2</sub>	4.2	1.9
ZnO	—	6.2
TiO <sub>2</sub>	0.3	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	—

resulta da transformação alotrópica entre os polimorfos  $\alpha$  e  $\beta$ . Acima de 600°C não se regista qualquer outro fenómeno reativo, o que confirma a estabilidade térmica do material.

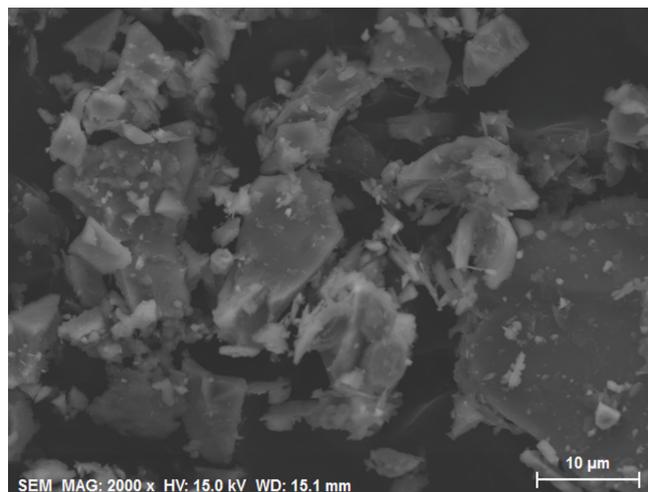
Não se registou o comportamento térmico do esmalte, pelo facto de ser essencialmente constituído por frita (inerte). A presença de



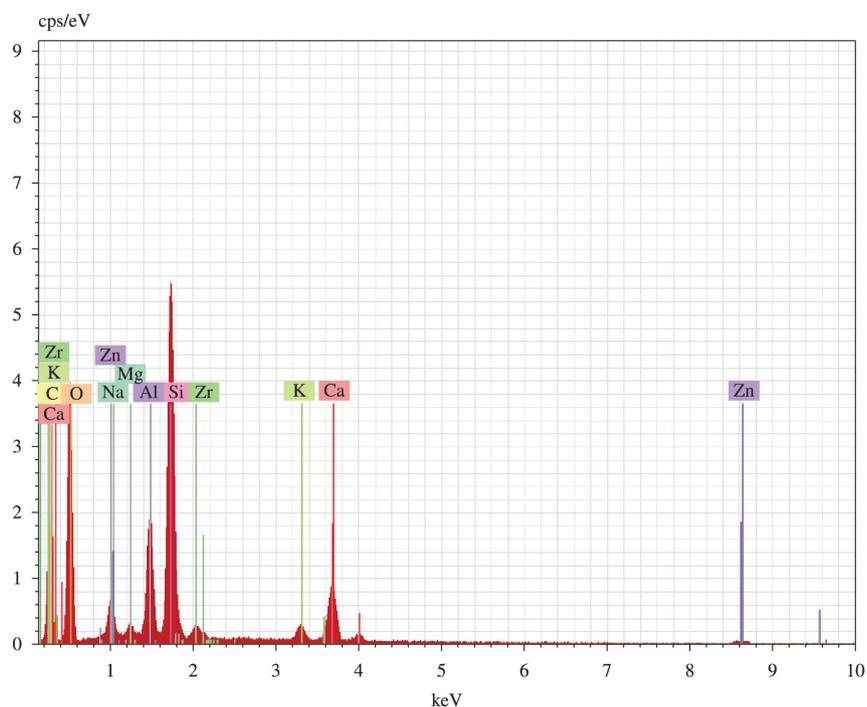
**Figura 4.** Micrografia de uma amostra de engobe porcelânico ENG 027.



**Figura 5.** Micrografia de uma amostra de esmalte transparente VTG 028.



**Figura 6.** Análise elemental EDS do engobe porcelânico ENG 027 medida sobre a área da Figura 4.



**Figura 7.** Análise elemental EDS do esmalte porcelânico VTG 028 medida sobre a área da Figura 5.

**Tabela 2.** Concentração elemental do engobe porcelânico ENG 027 medida sobre a área da Figura 4.

Spectrum: ENG027\_c.spx

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Carbon	K-series	28.04	24.31	34.74	13.09
Oxygen	K-series	50.71	43.96	47.17	19.45
Sodium	K-series	1.28	1.11	0.83	0.36
Aluminium	K-series	7.78	6.74	4.29	1.19
Silicon	K-series	21.94	19.01	11.62	2.84
Potassium	K-series	0.79	0.68	0.30	0.19
Calcium	K-series	1.27	1.10	0.47	0.24
Zirconium	L-series	3.58	3.10	0.58	0.54
Total:		115.38	100.00	100.00	

**Tabela 3.** Concentração elemental do esmalte porcelânico VTG 028 medida sobre a área da Figura 5.

Spectrum: VTG 028\_b.spx

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Carbon	K-series	33.46	30.87	43.63	14.77
Oxygen	K-series	41.27	38.07	40.40	16.57
Sodium	K-series	0.16	0.15	0.11	0.13
Aluminium	K-series	4.88	4.51	2.83	0.79
Silicon	K-series	15.67	14.46	8.74	2.06
Potassium	K-series	1.30	1.20	0.52	0.24
Calcium	K-series	5.96	5.50	2.33	0.67
Zirconium	L-series	1.57	1.45	0.27	0.31
Magnesium	K-series	0.43	0.39	0.28	0.17
Zinc	K-series	3.69	3.40	0.88	0.73
Total:		108.40	100.00	100.00	

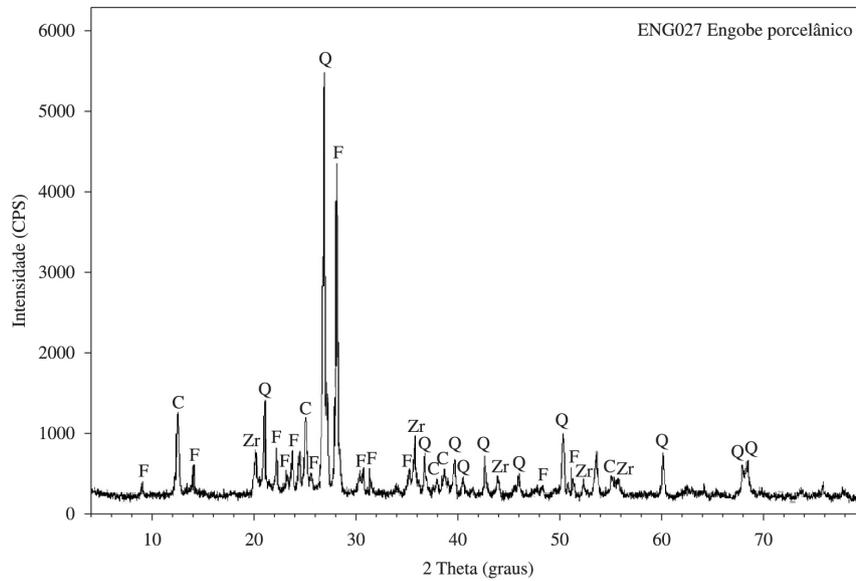


Figura 8. Difratoograma de raios X do engobe porcelânico ENG 027; abreviaturas: F (Feldspato Na), C (Caulino), Q (Quartzo) e Zr (Zircão).

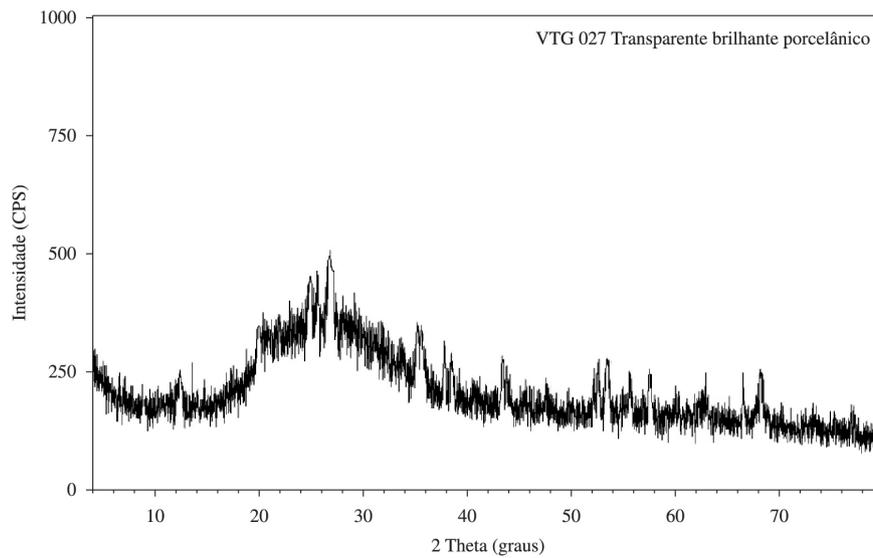


Figura 9. Difratoograma de raios X do esmalte transparente VTG 028.

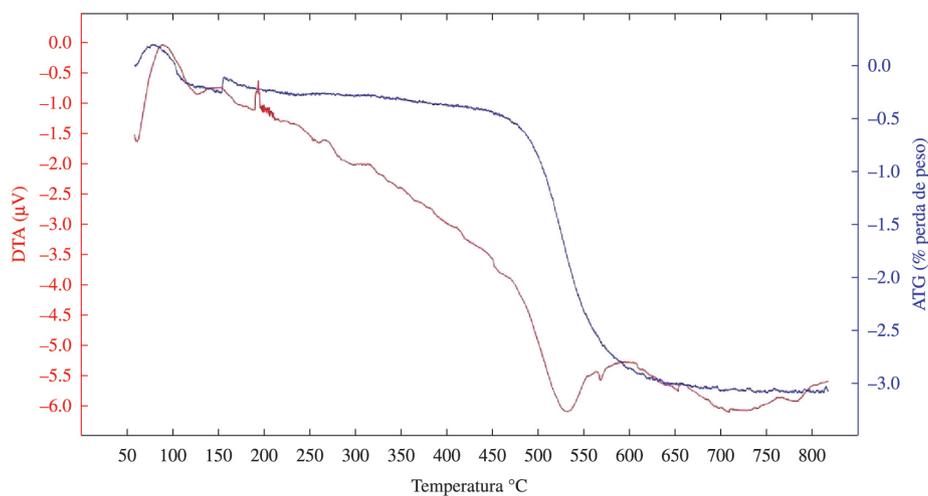


Figura 10. Análise térmica diferencial (ATD) e gravimétrica (TG) do engobe ENG 027.

agentes suspensores do tipo caulin e de quartzo livre originaria os eventos já acima descritos em relação ao engobe.

Os coeficientes de expansão térmica dos componentes, avaliados durante o arrefecimento (50-400°C), são de  $69.9 \times 10^{-7}$  e de  $62.5 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (erro de +/- 2), respectivamente para o engobe ENG 027 e esmalte VTG 028. Esta gradação garante o desejável acordo expansivo entre os materiais, que evita o fendilhamento da camada de esmalte.

### 3.2. Caracterização tecnológica do produto

A superfície da esmaltada da peça então caracterizada. A remoção das manchas na zona de ataque é conseguida colocando a peça sob água corrente e aquecida (55°C) durante 5 minutos, para remover todos os elementos utilizados no teste excetuando o marcador. A remoção do marcador é feita com álcool após riscar. Os resultados mostram-se na Tabela 4 e o produto possui classificação 5 (máxima) em todos os casos.

A Tabela 5 mostra os resultados de resistência ao ataque químico. A superfície das peças apresentou elevada resistência ao ataque químico, garantindo a classificação A perante todos os agentes utilizados. A classificação GLA-GHA é a que indica maior resistência ao ataque químico pela norma ISO 10545-13, que pressupõe a não detecção de qualquer degradação, visível, na superfície da peça, após ser submetida ao contacto com os diferentes agentes agressivos.

O teste de resistência à abrasão (PEI), efetuado de acordo com a norma ISO 10545-7, foi realizado sobre as peças com acabamento serigráfico de proteção, do tipo “caspita.” O resultado deste teste é apresentado na Tabela 6, assim como o valor da dureza de MOHS.

A Figura 11 mostra imagens de algumas peças agora desenvolvidas e caracterizadas, com o formato 60x60 cm. Podem ser visualizados efeitos decorativos que simulam mármore brilhantes, de diferentes

tipos, sendo visível o bom desenvolvimento e contraste cromático, elevada definição gráfica que garante uma grande aproximação à realidade, o que faz com que este tipo de produto possua grande interesse e aceitação comercial.

**Tabela 4.** Resultados do teste de manchamento, efetuado em conformidade com a norma ISO 10545-14.

Agentes agressivos	Classe
Azeite	5
Iodo	5
Vermelho Fe	5
Verde Cr	5
Marcador azul E3200	5

**Tabela 5.** Resultados do teste de ataque químico, efetuado em conformidade com a norma ISO 10545-13.

Teste	Classe
Ácido clorídrico (3% -18% v/v)	GLA-GHA
Ácido cítrico	GLA
Ácido láctico	GHA
Hidróxido de potássio (30g/L-100g/L)	GLA-GHA

**Tabela 6.** Teste de abrasão (PEI) segundo a norma ISO 10545-7 e dureza (MOHS).

Abrasão (PEI)	IV
Dureza (MOHS)	5-6



**Figura 11.** Peças brilhantes simulando diferentes tipos de mármore, em formato 60x60.

#### 4. Conclusões

Com este novo desenvolvimento, pretende-se dar a conhecer as características técnicas finais de um produto brilhante para porcelanato, de grande atualidade e aceitação comercial, produzido através da aplicação de um engobe e esmalte transparente, pelo processo normal de campana, em linha de esmaltação. Este aspecto adequa-se à tendência atual das indústrias de pavimento e revestimento em produzir peças brilhantes em pasta branca de porcelanato.

As peças desenvolvidas apresentam valores de resistência à abrasão elevados (classe PEI = IV), o que permite a sua utilização em áreas de tráfego considerável. Apresentam ainda elevada resistência ao manchamento (classe 5) devido ao carácter vítreo da superfície, resultante das características do tipo de esmalte utilizado. Possuem também elevada resistência ao ataque químico, sendo classificadas como GLA-GHA.

Por estas razões, pode concluir-se que as superfícies brilhantes obtidas, através da utilização deste tipo de esmalte

transparente brilhante, cumprem os requisitos exigidos pelas normas em vigor.

#### Referências

1. OLIVEIRA, H. J. C.; LABRINCHA, J. A. Uso de granilhas em suspensão para grés porcelânico. *Kéramica*, n. 307, p. 6-12, 2011.
2. OLIVEIRA, H. J. C.; LABRINCHA, J. A. Decoração de grés porcelânico em prensa por dupla carga. *Kéramica*, n. 321, p. 6-12, 2013.
3. OLIVEIRA, H. J. C. **Dados técnicos**. Aveiro: IFH – Estudio Cerâmico Lda, 2012-2013.
4. SACMI. **Tecnologia cerâmica aplicada**. Castellon de la Plana: Faenza Editrice Ibérica, 2004. v. 1.
5. EUROPEAN NETWORK OF NATIONAL CERAMIC LABORATORIES – CERLabs. **Ceramic Tiles the ISO International Standards for Ceramic Tiles**. CERLabs, 1993.
6. EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **Ceramic tiles: definitions, classification, characteristics and marking**. The European Standard, 2006.