

Desenvolvimento de Novos Esmaltes de Alta Temperatura para Vitrocerâmicos de Grês Porcelanato*

L. F. Davim^{a**}, H. J. C. Oliveira^b, M. H. V. Fernandes^a

^aDepartamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro,
Universidade de Aveiro e CICECO, 3800-193 Aveiro, Portugal

^bquimiCer Portugal, Esmaltes Cerâmicos, S.A.

** e-mail: fdavim@gmail.com

Resumo: A indústria de revestimentos e pavimentos cerâmicos sofreu uma profunda transformação tecnológica durante os últimos trinta e cinco anos, tanto no que se refere ao processo de fabricação como às características do produto final. Porém, imensos avanços como a monoqueima e a progressiva redução do ciclo de queima não teriam ocorrido se não tivessem sido desenvolvidos esmaltes apropriados. Assiste-se atualmente a um grande investimento no desenvolvimento de novas fritas e esmaltes e na melhoria do seu processo de fabricação, através da criação de novas técnicas de esmaltação, da introdução de novos equipamentos na linha de esmaltação e do estabelecimento de sistemas de controle cada vez mais rigorosos e precisos. Este trabalho, desenvolvido na quimiCer Portugal em colaboração com o Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, visou contribuir para essa necessária evolução e teve como objetivo principal obter, a partir de duas fritas distintas, vitrocerâmicos com propriedades melhoradas, recorrendo a aditivos específicos e realizando patamares de queima curtos, a temperaturas entre 1180 °C e 1200 °C. Conseguiu-se obter um esmalte transparente e outro mate, atualmente usados com sucesso na indústria, associando um alto valor estético a excelentes características de resistência à abrasão e ao ataque químico. Estas características devem-se fundamentalmente às finas microestruturas produzidas durante o processo de queima dos esmaltes de que resultam vitrocerâmicos de elevada cristalinidade.

Palavras-chave: vitroceramização, grês porcelanato.

1. Introdução

Com o objetivo de satisfazer as atuais exigências estéticas do mercado, o sector cerâmico tem procurado incessantemente desenvolver novos materiais. Nesta perspectiva, os esmaltes para vitroceramização de grês porcelanato ocupam uma posição de referência cada vez mais importante.

1.1. Fritas e esmaltes

As fritas são fabricadas por fusão de mistura de várias matérias-primas em pó, que se transformam em massas líquidas rapidamente resfriadas em água ou ao ar, adquirindo a forma de partículas vítreas mais ou menos irregulares.

Os constituintes principais das fritas, introduzidos através de diversas matérias-primas são: a sílica e o óxido de boro que atuam como formadores do vidro, a alumina que atua como estabilizador e diversos óxidos de alcalinos (lítio, sódio, potássio), de alcalino-terrosos (cálcio, magnésio e estrôncio), de metais pesados (bário, chumbo) e de outros metais (estanho, zinco, zircônio) que atuam como modificadores do vidro¹.

As fritas podem ser novamente fundidas e misturadas com outras fritas ou com outras matérias-primas adequadas, formando no final uma mistura homogênea, majoritariamente vítrea, com características diferentes das de origem e a que se chama esmalte. É assim possível, com um número limitado de fritas e matérias-primas, compor diversos esmaltes, todos diferentes entre si. As fritas constituem assim a base principal dos esmaltes e os esmaltes não são mais do que materiais com elevada percentagem de fase vítrea que se utilizam para cobrir determinadas superfícies, apresentando-se como um líquido de cor branca no seu estado habitual, mas podendo ser colorido, se a eles se adicionarem corantes.

Os constituintes principais dos esmaltes podem classificar-se, de acordo com o seu papel, em refratários, fundentes, opacificantes e corantes. Entre os refratários mais comuns encontram-se o quartzo, a alumina, o feldspato e o caulim. A zircônia, que queima entre 950-1300 °C, é o opacificante mais usado devido ao seu preço. A opacificação resulta da cristalização de óxido de zircônio (ZrO₂) a partir do zircão (ZrSiO₄) no interior do esmalte, diminuindo a expansão térmica e a tendência do esmalte para trincar. Normalmente, os silicatos de zircônio apresentam-se na forma de areia de zircônio, farinha de zircônio ou micronizados de zircônio, onde se inclui o zircosil. O zircosil micronizado apresenta-se habitualmente como um pó com partículas de diâmetro médio de 5 µm e de 10 µm. A granulometria considerada ótima para a opacificação é a de 5 µm, capaz de conferir índices de refração oscilando entre 1,9-2,2.

Os esmaltes são usados quer a baixas quer a altas temperaturas, sendo aplicados sobre o biscoito cerâmico, com ou sem engobe, produzindo uma cobertura vítrea. As temperaturas habituais de queima situam-se na faixa de 980-1060 °C, podendo, na monoqueima porosa e de grês porcelanato, atingir 1130-1200 °C. Os esmaltes podem ser aplicados nos suportes por diversos métodos que se dividem fundamentalmente em dois grandes grupos consoante a aplicação é feita por via úmida ou por via seca: nos primeiros incluem-se os chamados engobes, bases, serigrafias e esfumaturas de cobertura e nos segundos incluem-se as granilhas, pós, peletes e/ou granulados e atomizados. Após aplicação, podem ter aspecto opaco, mate, transparente ou brilhante, apresentando uma extensa variedade de cores e texturas.

Em todos os esmaltes, um dos requisitos fundamentais é a adaptação deste ao produto cerâmico, a que usualmente se designa acordo suporte-esmalte. Assim, para que o esmalte se forme como uma capa contínua sobre o suporte cerâmico é necessário que os coeficientes

* Parte deste trabalho foi apresentada na XXV Reunião da Sociedade Portuguesa de Materiais, em novembro de 2006, e mereceu a atribuição de uma Menção Honrosa da Ordem dos Engenheiros.

de dilatação térmica dos dois sejam compatíveis. Se o esmalte tiver um coeficiente de dilatação térmica muito maior que o corpo cerâmico geram-se fissuras ou um conjunto de linhas finas de fratura, originando-se um defeito denominado por trincas. A combinação mais desejável ocorre quando o esmalte tem coeficiente de dilatação térmica ligeiramente inferior ao do suporte cerâmico, de maneira a que fique sujeito a uma compressão.

Para facilitar a aplicação, “dar corpo ao esmalte” e melhorar a aderência do esmalte à peça cerâmica, adiciona-se ao esmalte, durante a moagem, o composto carboximetilcelulose (CMC) em quantidades inferiores a 0,3%. Esta adição favorece a decoração sobre o esmalte e facilita o manuseio da peça¹.

Os esmaltes têm não só uma função técnica, que consiste em tornar a superfície revestida impermeável e resistente, mas também uma função estética, já que conferem ao suporte cerâmico efeitos de diferentes texturas, brilho ou mate, decorações e cor. Por isso, um esmalte deve satisfazer os seguintes requisitos: impermeabilidade, resistência ao risco e desgaste, facilidade de limpeza, insolubilidade em água, resistência mecânica adequada ao uso e resistência ao ataque químico, quer por ácidos quer por bases. Sob o ponto de vista estético deve atender-se à sua textura, ao grau de transparência ou opacificação e à cor. Por sua vez, no processo de fabricação é importante garantir um bom espalhamento e cobertura homogênea da peça, uma boa fusibilidade do esmalte e a obtenção de um coeficiente de expansão térmica adequado.

A satisfação de todos os requisitos anteriores exige o controle rigoroso das várias etapas de preparação, ou seja a moagem, o peneiramento e o armazenamento temporário. A moagem tem como principal objetivo reduzir o tamanho médio de partícula do esmalte de modo a aumentar a sua área superficial específica e a facilitar as reações durante o processo de queima. No entanto, na moagem também são reduzidas as partículas que constituem impurezas e que podem gerar defeitos no esmalte final. Esta operação ocorre geralmente em úmido e tem lugar em moinhos rotativos de tambor do tipo “Alsing” revestidos a “alubita”. No final do processo de moagem, os esmaltes são peneirados com o objetivo de separar, por retenção, as partículas mais grosseiras que permaneceram na barbotina. A escolha do tipo de tela da peneira e da abertura de malha dependem exclusivamente da natureza do esmalte¹. A armazenagem ocorre habitualmente em regime de alternância de ciclos de agitação com ciclos de repouso, utilizando recipientes em aço inox com sistema de agitação. Esta operação tem por objetivo evitar a sedimentação das partículas¹. Finalizado este processo, ficam cumpridos todos os passos que antecedem a aplicação do esmalte sobre o suporte cerâmico.

1.2. Vitrocerâmicos

Os esmaltes podem ser sujeitos a tratamentos térmicos adequados, de modo a obter materiais cristalizados com propriedades específicas, isto é, vitrocerâmicos. Os vitrocerâmicos ou vitrocrystalinos são produzidos pela cristalização controlada de vidros, de que resulta uma ou várias fases cristalinas dispersas numa matriz vítrea residual². O sucesso da preparação destes materiais depende essencialmente da formação de um número suficientemente elevado de cristais micro-métricos ou nanométricos, uniformemente distribuídos no seio da massa vítrea, e que crescem com a elevação da temperatura até que ocupem volumes entre 50-100% do volume do vidro original.

A vitroceramização pode produzir-se sobre vidros previamente conformados pelos métodos tradicionais da indústria vidreira ou sobre pó de vidro obtido pelos métodos cerâmicos tradicionais. Habitualmente, o elevado teor em sílica e baixo em básicos do vidro original dá lugar a materiais com um baixo coeficiente de expansão térmica e uma elevada resistência ao ataque quer por ácidos, quer por bases.

Esta combinação de propriedades faz com que estes materiais sejam apropriados não só para substituir materiais tradicionais em pavimento e revestimento, mas também abre novos campos onde o material alternativo não satisfaz as exigências técnicas³.

1.3. Grês porcelanato

Um dos suportes cerâmicos com maior utilização e interesse atual é o denominado grês porcelanato. A concepção do grês porcelanato na década de 80 constituiu uma das grandes revoluções no sector cerâmico, uma vez que permitiu estender o uso da cerâmica até locais de total domínio das pedras naturais⁴. O grês porcelanato é um tipo de mosaico de grês em que se adiciona à pasta, via barbotina ou atomizado, pigmentos, grânulos e/ou escamas em dupla carga, de modo a conferir coloração.

Este produto caracteriza-se pela sua alta resistência à abrasão, elevada dureza, baixa absorção de água e porosidade, alta resistência ao gelo, a ácidos e bases, elevada uniformidade e diversidade de cores, boa impermeabilidade, facilidade de manutenção e diversidade de possibilidades de composições⁴. Os produtos de grês porcelanato são cada vez mais utilizados para revestimentos exteriores, aplicados em fachadas ventiladas. Um dos inconvenientes do grês porcelanato surge no entanto quando do seu assentamento, já que a sua absorção de água quase nula obriga ao uso de colas ou ligantes mistos constituídos por resinas e aditivos.

2. Metodologia Experimental

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver esmaltes de alta temperatura para vitrocerâmicos de grês porcelanato a partir de duas fritas (uma transparente e uma mate transparente), provenientes da quimiCer Espanha. Estas fritas foram preparadas adequadamente para caracterização química, cristalográfica, física, térmica e morfológica.

Assim, pesaram-se, numa balança analítica Acculab ALC 3100.2, 500 g de frita a que se adicionaram 200 mL de água destilada (correspondentes a 40% do volume sólido), moendo-se a mistura num moinho Ceramic Instruments série S 380 V durante 50 minutos. Vazou-se a mistura moída para um copo de vidro, que se manteve durante 48 horas numa estufa Memmert 854 a 80 °C. Desagregou-se o pó seco recorrendo à ajuda de um almofariz de porcelana e pesaram-se, numa balança analítica, as quantidades necessárias para a realização das seguintes análises: fluorescência de raios X (FRX) num espectrómetro Philips Pw 1400 60 kV, difração de raios X (DRX) num difractómetro Rigaku Geigeflex D/Max série C, análise dilatométrica num dilatómetro Bahr Dil 801L, análise térmica diferencial (ATD) num dilatómetro L81 Thermobalance Linseis, distribuição granulométrica num Coulter LS 230 com intervalo de medida de 0,04-2000 µm, área superficial específica num Micromeritics Gemini FlowPrep 0,60, densidade num picnómetro de hélio QuantaChrome e tratamento térmico (ciclo temperatura versus tempo) num forno Termolab FP 21 Shimaden.

Para a realização da análise dilatométrica foi necessário preparar barras com forma de paralelepípedo com as dimensões 2 x 1 x 1 cm³ prensando o pó numa prensa hidráulica Carver modelo C série 29000, a 2 tonF.

As fritas, tal como recebidas, foram submetidas a tratamentos térmicos efetuados segundo o esquema da Figura 1, que reproduz uma curva de queima industrial de peças de grês porcelanato vidradas.

Após o tratamento térmico, o pó cristalizado foi caracterizado por DRX e por microscopia eletrónica de varredura (MEV) de superfície, num microscópio Hitachi modelo S4100. Para esta observação as amostras foram sujeitas a um ataque químico com ácido fluorídrico (HF) a 2% em volume durante 5 segundos, de modo a revelar a estrutura e a uma deposição de carbono num Emitech K950, para tornar o material condutor.

Com base no conhecimento industrial e na informação retirada do triângulo de compatibilidade de fases sugerido pelos resultados de FRX, escolheram-se cinco aditivos: um caulim, um feldspato sódico, um zir-

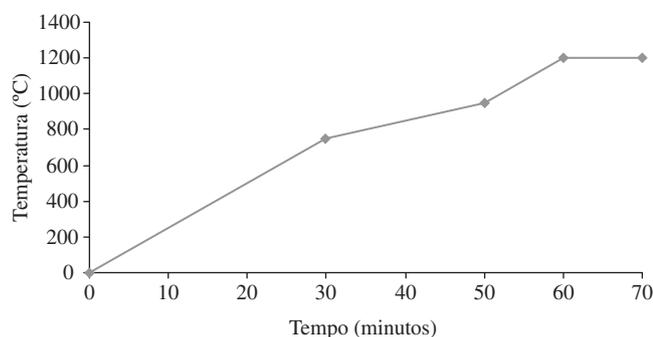


Figura 1. Ciclo de temperatura versus tempo típico de uma queima industrial de peças de grês porcelanato.

cosil micronizado, uma alumina e um óxido de titânio (anatásio), todos eles matérias-primas padrão em produção, usadas pela quimiCer.

Para proceder à formulação da composição dos esmaltes prepararam-se cargas de 500 g, misturando diferentes percentagens de fritas e aditivos, tal como se indica nas Tabelas 1 e 2.

A todas estas misturas foi adicionado 0,2% de carboximetilcelulose de média viscosidade, 0,2% de tripolifosfato de sódio para as misturas transparentes e 0,25% para as mate, e o correspondente a 35%, da carga total, de água destilada. Todas estas cargas foram sujeitas a uma moagem de 35 minutos, seguida de uma peneiração em tela de 45 µm, para determinação do resíduo ao peneiro, a uma medição da viscosidade em taça Ford ø4 (ASTM D 1200-94) e a uma desferrição manual recorrendo a uma barra magnética.

Todos os esmaltes preparados foram submetidos ao tratamento térmico representado na Figura 1, à semelhança do que foi feito com as fritas que lhes serviram de base. Também aqui o procedimento seguido para a caracterização dos esmaltes foi idêntico ao adotado para a caracterização das fritas.

Face aos resultados obtidos, selecionaram-se os dois esmaltes que se consideraram ter potencialidades para gerar um produto de alta qualidade. A aplicação destes esmaltes foi feita em ambiente industrial, recorrendo a um engobe padrão de grês porcelanato e um suporte cerâmico de pasta branca de grês porcelanato, utilizando as condições apresentadas na Tabela 3.

Após a aplicação no suporte cerâmico procedeu-se à queima das peças segundo o tratamento térmico da Figura 1.

Os esmaltes selecionados foram ainda estudados, num abrasímetro, tipo MMS, em termos da sua resistência à abrasão (ISO 10545-7) e resistência ao ataque químico para elevadas e baixas concentrações de ácidos e bases (ISO 10545-13).

3. Resultados e Discussão

3.1. Fritas

3.1.1. Caracterização química

Na Tabela 4 apresenta-se a composição química em óxidos das fritas e na Tabela 5 a composição das mesmas em elementos metálicos, determinadas por FRX.

Em ambas as fritas é significativa a quantidade dos óxidos SiO₂, Al₂O₃ e CaO. Na frita transparente há também a presença significativa de K₂O e de algum MgO, dois constituintes típicos deste tipo de fritas. Na frita mate regista-se a presença de K₂O, mas também a de TiO₂, constituinte favorável ao tipo de frita em causa, dada a sua capacidade de potenciar a nucleação. O óxido de ferro (Fe₂O₃) está presente nas duas fritas em teores pouco significativos, o que não deve afetar os processos de nucleação e cristalização para a obtenção de vitrocerâmicos.

Tabela 1. Composição dos esmaltes transparentes (% ponderal); e transparente 1 (%).

	Transparente 1 (%)	Transparente 2 (%)	Transparente 2A (%)
Frita transparente	63	65	63
Feldspato sódico	20	20	20
Zircosil micronizado	5	-	-
Caulim	12	12	12
Alumina micronizada	-	3	5

Tabela 2. Composição dos esmaltes mate (% ponderal).

	Mate 3 (%)	Mate 4 (%)	Mate 5 (%)
Frita mate	55	53	53
Feldspato sódico	30	30	30
Zircosil micronizado	-	-	5
Caulim	12	12	12
Alumina micronizada	-	5	-
Anatase	3	-	-

Tabela 3. Condições de aplicação dos esmaltes em estudo.

	Esmalte transparente	Esmalte mate
Densidade (g/L)	1800-1820	1840-1860
Viscosidade (ø 4)	50-60	40-45

Tabela 4. Composição química (% peso) das fritas em estudo.

Óxidos	Frita transparente	Frita mate
SiO ₂	71,61	64,89
Al ₂ O ₃	5,90	17,42
CaO	15,06	12,46
Fe ₂ O ₃	0,12	0,22
P ₂ O ₅	0,05	0,07
Na ₂ O	0,54	0,68
MgO	1,29	0,37
K ₂ O	5,18	3,62
MnO	0,01	0,01
TiO ₂	0,04	0,15
Perda ao Fogo	0,20	0,10

Tabela 5. Elementos metálicos (% peso) das fritas em estudo.

Elementos metálicos	Frita transparente	Frita mate
Ba	0,0245	3,6226
Sn	<0,0005*	<0,0005*
Zr	0,1310	<0,0005*
Nb	0,0007	<0,0005*
Y	0,0009	0,0010
Sr	0,0016	0,0216
Rb	0,0070	0,0069
As	0,0007	<0,0005*
Pb	0,0016	0,0038
Zn	13,1034	10,3723
W	<0,0005*	<0,0005*
Cu	0,0014	0,0023
Ni	0,0018	0,0017
Co	<0,0005*	<0,0005*
Cr	0,0022	0,0011
V	0,0035	0,0089

* A quantidade presente nas amostras é inferior à detectável pelo equipamento usado.

No que diz respeito aos elementos metálicos, foram detectados Ba, Zr, Rb, Cr e V no caso da frita transparente e Ba, Sr, V, Rb e Cu no caso da frita mate, em valores percentuais inferiores a 4%. O valor extremamente elevado de Zn em ambas as fritas é atribuído à contaminação durante o processo de preparação da amostra para execução da análise em causa. Este fato comprovou-se posteriormente em diversas análises efetuadas no equipamento, não devendo por isso ser considerado para efeitos de análise dos resultados.

Um exercício aproximado para avaliar a temperatura teórica de fusão das fritas pode ser feito considerando como principais constituintes refratários os óxidos SiO_2 , Al_2O_3 e CaO . Assim, refazendo os cálculos para estes três constituintes apenas, é possível marcar as composições das duas fritas no triângulo de compatibilidade sílica-anortita-pseudowollastonita (SiO_2 - CaO . Al_2O_3 . 2SiO_2 - CaO . SiO_2) representado na Figura 2. As composições representadas pertencem ao campo primário da cristobalita, para o caso da frita transparente, e da tridimita, para o caso da frita mate, possuindo assim uma temperatura teórica de fusão de aproximadamente 1170 °C. A presença de modificadores de rede vítrea (K_2O , por exemplo) contribuirá decerto para o abaixamento desta temperatura, ainda que sugerida por um diagrama de equilíbrio.

3.1.2. Caracterização cristalográfica

A análise por DRX da frita transparente, Figura 3, mostra que as amostras são completamente amorfas, tal como é comprovado pela elevação típica de materiais vítreos. Este resultado era de esperar, uma vez que a frita é uma mistura de várias matérias-primas que foram sujeitas

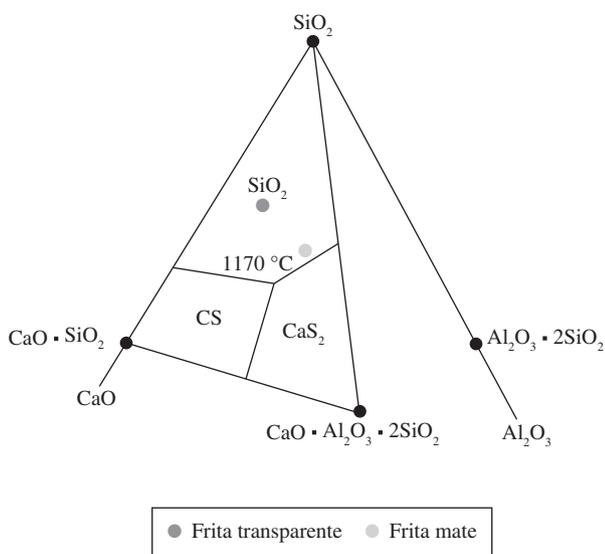


Figura 2. Localização da composição das fritas em estudo, no triângulo de compatibilidade sílica-anortita-pseudowollastonita⁵.

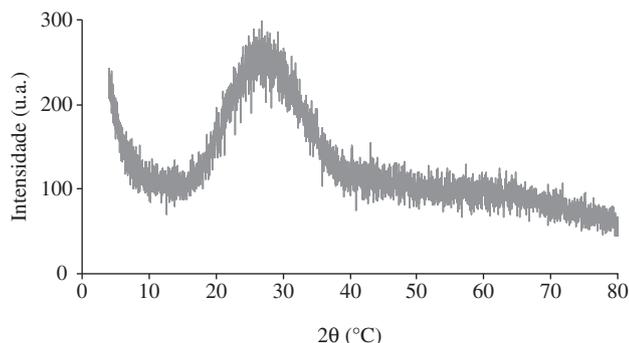


Figura 3. Difratograma de raios X da frita transparente.

a fusão seguida de resfriamento rápido, de que resultam habitualmente estruturas vítreas. Resultado idêntico foi obtido para a frita mate.

3.1.3. Caracterização térmica

As duas fritas em estudo apresentam um comportamento dilatométrico muito semelhante tal como indicam os resultados na Tabela 6.

As análises térmicas diferenciais às duas fritas (Figura 4) apresentam, para a transparente um pico de cristalização a 938 °C, e para a mate um pico a 906 °C.

3.1.4. Caracterização física

A caracterização física das fritas consistiu na determinação do tamanho médio de partícula, da área superficial específica e da densidade, parâmetros que influenciam decisivamente a reatividade das fritas e consequentemente a qualidade das suas aplicações futuras.

Da Tabela 7, com o resumo das propriedades físicas das fritas em estudo, pode inferir-se que a frita mate deverá ser mais reativa que a frita transparente, uma vez que possui menor tamanho médio de partícula e maior área superficial específica.

Através da análise granulométrica representada pela curva cumulativa da Figura 5, pode concluir-se não só que em ambas as fritas a totalidade das partículas possui tamanho inferior a 150 μm, mas

Tabela 6. Coeficiente de dilatação térmica das fritas em estudo.

Fritas	Frita Transparente	Frita Mate
$\alpha_{100-400}$ (k^{-1})	12,04 E-6	15,78 E-6

Tabela 7. Propriedades físicas das fritas moídas e secas.

Propriedades físicas	Frita transparente	Frita mate
Tamanho médio de partícula (μm)	15,61	13,98
Área superficial específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,0692	1,0096
Densidade ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	2,611	2,818

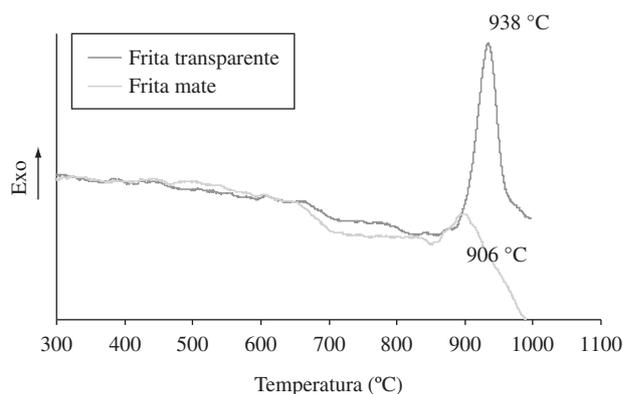


Figura 4. Análise térmica diferencial das fritas em estudo.

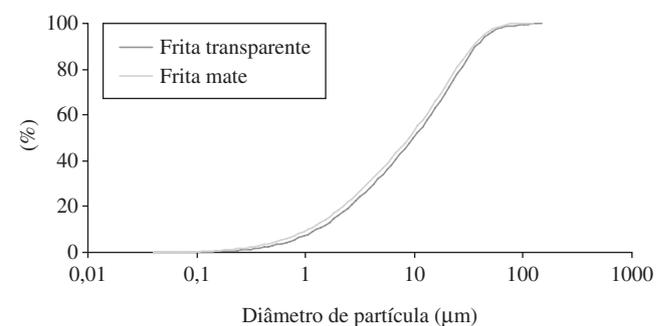


Figura 5. Análise granulométrica das fritas estudadas: curvas cumulativas.

também que 50% das partículas possuem tamanho inferior a 10 μm . Detecta-se ainda que a frita transparente possui um diâmetro médio de partícula ligeiramente superior ao da frita mate.

3.2. Vitrocerâmicos obtidos a partir das fritas

Após o tratamento térmico das fritas obtiveram-se materiais cristalizados (vitrocerâmicos) que foram caracterizados sob o ponto de vista cristalográfico e microestrutural com o objetivo de compreender a natureza e a morfologia das fases cristalinas precipitadas por efeito do programa térmico utilizado. Por uma questão de facilidade de identificação dos materiais, os vitrocerâmicos são aqui designados por transparente e mate, por associação à frita que lhe deu origem, sem qualquer alusão ao aspecto final do vitrocerâmico.

3.2.1. Caracterização cristalográfica

O vitrocerâmico transparente, cujo DRX está representado na Figura 6, apresenta uma composição mineralógica constituída por wollastonita (CaSiO_3) como fase majoritária e enstatita (MgSiO_3). A formação destas fases cristalinas por efeito da temperatura está de acordo com a composição das fritas apresentada na Tabela 4.

O vitrocerâmico mate, com o DRX representado na Figura 7, apresenta uma composição mineralógica bastante complexa, constituída por hyalofano ($\text{K}_6\text{Ba}_4\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_8$) como fase majoritária, quartzo (SiO_2), anatásio (TiO_2), clinoenstatita (MgSiO_3) e silicato de bário ($\text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13}$).

3.2.2. Caracterização microestrutural

A microestrutura dos vitrocerâmicos obtidos a partir das fritas está representada na Figura 8, verificando-se que o vitrocerâmico mate, micrografia (b), possui, comparativamente com o transparente, cristais maiores e em maior número, bem definidos e com comprimentos entre 3-21 μm . No caso do vitrocerâmico transparente, micrografia (a), os cristais apresentam um aspecto majoritariamente acicular, com comprimentos entre 1-16 μm . A microestrutura do vitrocerâmico transparente apresenta ainda alguns agregados, enquanto que no vitrocerâmico mate a microestrutura é mais regular e homogênea.

3.3. Esmaltes formulados

Todas as composições de esmaltes formuladas (Tabelas 1 e 2) foram sujeitas ao peneiramento e apresentaram valores de resíduo dentro dos intervalos esperados: 4-6 g no caso dos esmaltes transparentes e 2-3 g no caso dos esmaltes mate, para cada 100 g de amostra.

3.3.1. Caracterização cristalográfica

Os resultados da DRX aos esmaltes formulados estão resumidos na Tabela 8. Deve ter-se em atenção que a matéria cristalina em análise representa apenas 35-47% do peso total das amostras, sendo a restante percentagem relativa à fase vítrea característica da frita (Tabelas 1-2).

Tal como era de esperar, os esmaltes apresentam, na sua composição mineralógica, as mesmas fases cristalinas majoritárias que as matérias-primas presentes em maior quantidade na sua composição.

3.3.2. Caracterização térmica

Os resultados da análise dilatométrica efetuados nos corpos-de-prova dos esmaltes formulados estão representados na Tabela 9. Todos os valores de coeficiente de dilatação térmica estão dentro do intervalo esperado (14 a 20E-6 K⁻¹). Os valores mais baixos correspondem aos

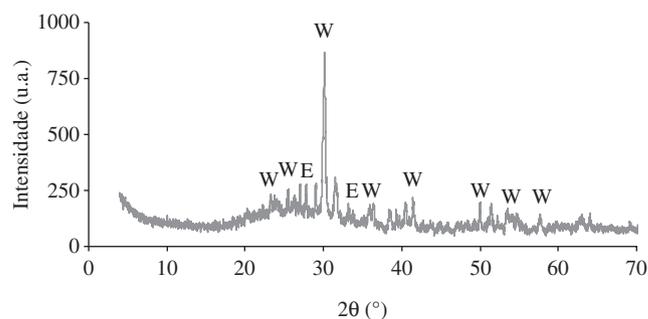


Figura 6. Difratograma de raios X do vitrocerâmico transparente; Abrevia-turas: W = Wollastonita; e E = enstatita.

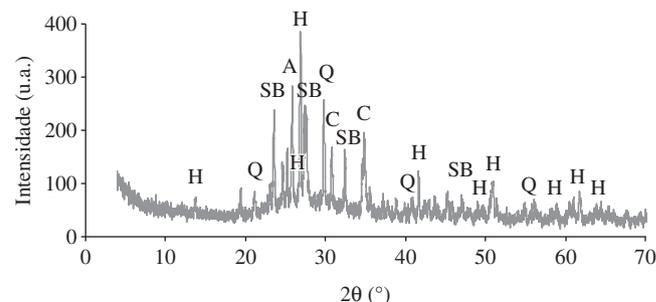
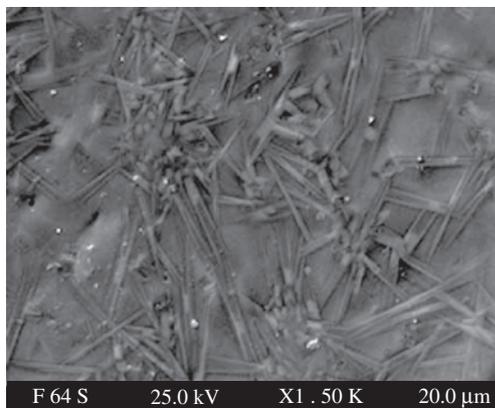
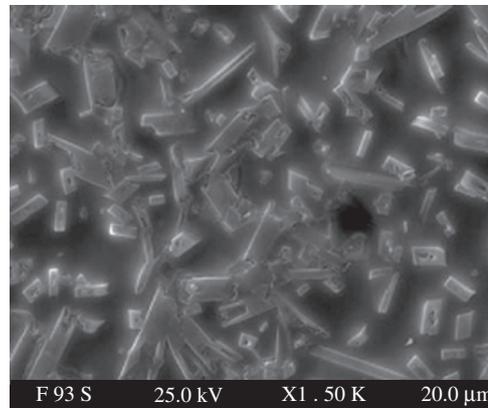


Figura 7. Difratograma de raios X do vitrocerâmico mate; Abrevia-turas: Q = Quartzo; H = Hyalofano; A = Anatásio; C = Clinoenstatita; SB = Silicato de Bário.



(a)



(b)

Figura 8. Micrografias, obtidas por MEV da superfície, dos vitrocerâmicos obtidos após tratamentos térmicos às fritas em estudo: a) transparente; e b) mate.

Tabela 8. Resultados da DRX dos esmaltes preparados.

Esmalte	Fase maioritária	Outros	Vestígios
Transparente 1	Albita (Na(AlSi ₃ O ₈))	Zircão (ZrSiO ₄), Caulinita (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	Quartzo (SiO ₂)
Transparente 2	Albita (Na(AlSi ₃ O ₈))	Alumina (Al ₂ O ₃), Caulinita (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	Quartzo (SiO ₂)
Transparente 2A	Albita (Na(AlSi ₃ O ₈))	Alumina (Al ₂ O ₃), Caulinita (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	Quartzo (SiO ₂)
Mate 3	Albita (Na(AlSi ₃ O ₈))	Anatase (TiO ₂), Caulinita (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	Quartzo (SiO ₂)
Mate 4	Albita (Na(AlSi ₃ O ₈))	Caulinita (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄), Quartzo (SiO ₂), Coríndon(Al ₂ O ₃)	-
Mate 5	Albita (Na(AlSi ₃ O ₈))	Caulinita (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄), Quartzo (SiO ₂), Zircão (ZrSiO ₄)	-

Tabela 9. Coeficiente de dilatação térmica e temperatura de amolecimento dilatométrico dos esmaltes formulados.

Esmaltes	$\alpha_{100-400}$ (k ⁻¹)	Temperatura de amolecimento (°C)
Transparente 1	16,08 E-6	814
Transparente 2	16,40 E-6	814
Transparente 2A	17,47 E-6	768
Mate 3	18,53 E-6	760
Mate 4	19,44 E-6	780
Mate 5	19,46 E-6	795

esmaltes cuja constituição contém zircosil micronizado, no caso dos esmaltes transparentes, e anatásio, no caso dos esmaltes mate.

As temperaturas de amolecimento para os esmaltes não devem ser muito diferentes das que seriam obtidas para as fritas que serviram de base à formulação dos esmaltes, uma vez que entram na sua composição em percentagens significativas (entre 53-65%, Tabelas 1 e 2).

As curvas de ATD dos esmaltes (Figuras 9 e 10) são típicas de materiais fundamentalmente vítreos, o que não é de se admirar dado que em qualquer dos esmaltes a percentagem de fritas é sempre superior a 53 %. Os picos endotérmicos (532 e 536 °C nos esmaltes transparentes e 520 e 535 °C nos esmaltes mate) devem corresponder às temperaturas de transição da fase vítrea dos esmaltes e os picos exotérmicos (931, 958 e 960 °C, nos esmaltes transparentes, e 925 e 930 °C, nos esmaltes mate) às temperaturas de cristalização das misturas. Comparando estes resultados com os apresentados na Figura 4, para as fritas, parece claro que a presença dos aditivos nos esmaltes não produz alterações significativas no processo de cristalização, mas conduz eventualmente a um atraso no início da nucleação/crescimento de cristais (temperaturas de cristalização mais elevadas) em virtude da maior complexidade da composição química.

3.3.3. Caracterização física

Nas Tabelas 10 e 11 apresentam-se os valores de algumas propriedades físicas dos esmaltes transparentes e mate, respectivamente. Atendendo ao valor do tamanho médio de partícula, o esmalte mate 3 deverá ser o mais reativo. Com base no resultado da área superficial específica, qualquer dos esmaltes transparente 2, transparente 2A ou mate 4 poderá corresponder a reatividades elevadas.

A curva cumulativa da Figura 11 mostra que todos os esmaltes apresentam diâmetro de partículas inferior a 70 µm. Dos esmaltes estudados, o mate 3 é o que possui menor diâmetro de partícula, já que a totalidade das suas partículas se encontra abaixo de 25 µm.

3.4. Vitrocerâmicos obtidos a partir dos esmaltes

3.4.1. Caracterização cristalográfica

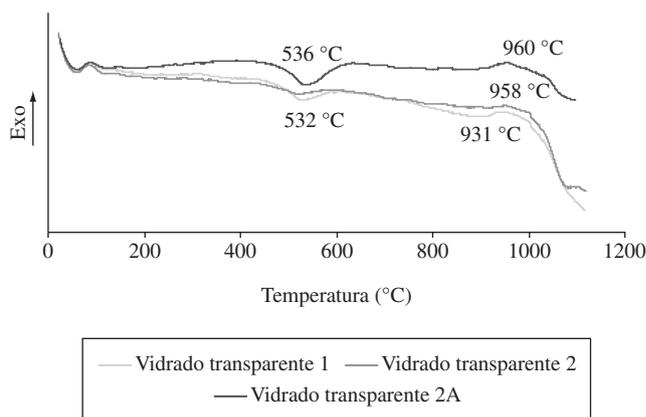
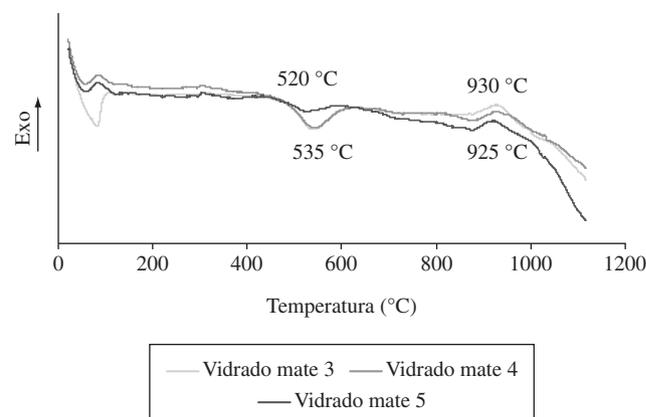
Depois de termicamente tratados de acordo com o ciclo temperatura-tempo da Figura 1, todos os vitrocerâmicos obtidos foram

Tabela 10. Propriedades físicas dos esmaltes transparentes formulados.

Propriedades físicas	Transparente 1	Transparente 2	Transparente 2A
Tamanho médio de partícula (µm)	7,959	11,74	3,952
Área superficial específica (m ² .g ⁻¹)	2,021	5,496	5,532
Densidade (g.cm ⁻³)	2,595	2,615	2,693

Tabela 11. Propriedades físicas dos esmaltes mate formulados.

Propriedades físicas	Mate 3	Mate 4	Mate 5
Tamanho médio de partícula (µm)	2,843	4,056	10,48
Área superficial específica (m ² .g ⁻¹)	2,152	5,754	2,219
Densidade (g.cm ⁻³)	2,696	2,717	2,728

**Figura 9.** Análise térmica diferencial dos esmaltes transparentes.**Figura 10.** Análise térmica diferencial dos esmaltes mate.

caracterizados por DRX. As fases cristalinas identificadas são apresentadas na Tabela 12.

Os cristais presentes nos vitrocerâmicos obtidos a partir dos esmaltes devem corresponder às fases cristalinas precipitadas no seio da matriz vítrea das fritas durante o tratamento térmico e ainda às fases características dos aditivos que se juntaram às fritas nos esmaltes formulados.

3.4.2. Caracterização microestrutural

Os vitrocerâmicos obtidos a partir dos esmaltes transparentes apresentam uma microestrutura, Figura 12, onde se percebe o início da formação de cristais e alguma aglomeração destes, mas ainda é evidente a forte presença de matriz vítrea. A exceção surge no vitrocerâmico transparente 2A, micrografia (c), onde já aparecem cristais bem definidos. Na parte esquerda da micrografia é claro o excessivo ataque químico por ácido da amostra, ocorrido durante a sua preparação para o MEV. Com base nas composições dos esmaltes transparentes (Tabela 1) parece óbvio que, para efeitos de cristalização, a alumina é um aditivo mais eficaz que o zircosil micronizado.

Os vitrocerâmicos obtidos a partir dos esmaltes mate, cujas microestruturas são representadas na Figura 13, evidenciam uma cristalização bastante extensa e uma baixa percentagem de matriz vítrea remanescente. Comparando a micrografia (a) com as micrografias (b) e (c) pode concluir-se que os esmaltes mate 4 e 5 apresentam uma cristalização maior e mais regular que o esmalte mate 3, o que sugere que, para este tipo de esmalte, a alumina e o zircosil micronizado são mais eficazes, do ponto de vista de cristalização, que o anatásio.

Face aos resultados obtidos e atendendo fundamentalmente ao tipo de microestruturas desenvolvidas através do tratamento térmico utilizado, típico de uma queima industrial de peças de grês porcelanato, foram selecionados para testes complementares os dois esmaltes transparente 2A e mate 5. Estes esmaltes foram sujeitos a testes de resistência à abrasão e resistência ao ataque químico e revelaram excelentes resultados (Tabela 13). Tais resultados permitiram que estes esmaltes fossem

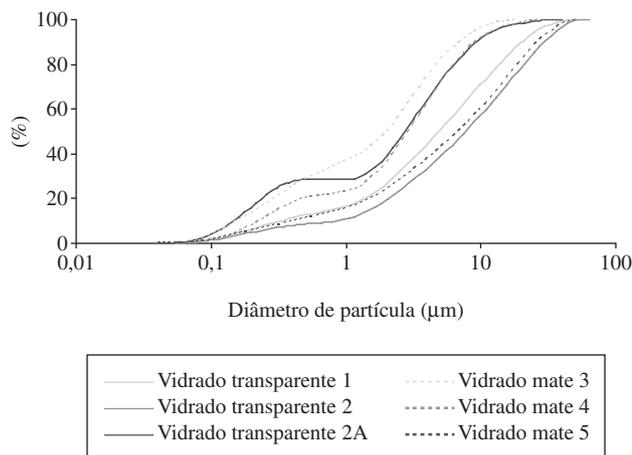
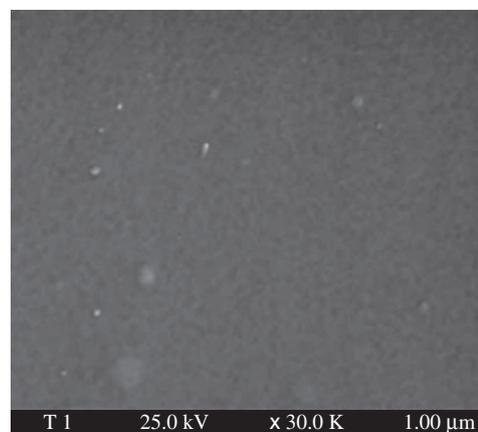


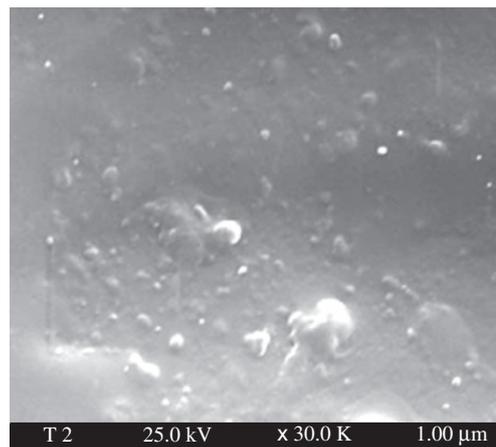
Figura 11. Análise granulométrica dos esmaltes: curvas cumulativas.

Tabela 12. Resultados da DRX aos vitrocerâmicos obtidos a partir dos esmaltes.

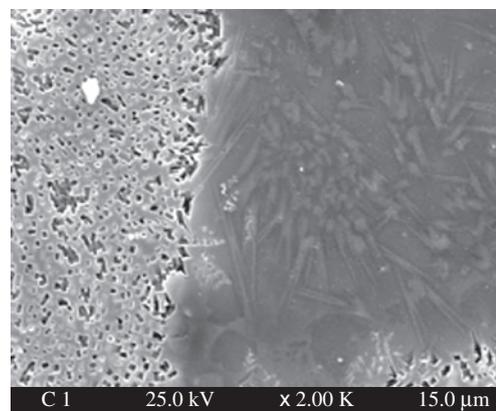
Vitrocerâmico	Fase majoritária	Outros	Vestígios
Transparente 1	Zircão ($ZrSiO_4$)	Albita ($Na(AlSi_3O_8)$), Quartzo (SiO_2)	-
Transparente 2	Albita ($Na(AlSi_3O_8)$)	-	-
Transparente 2A	Akermanita ($Ca_2Mg((Si\ 99Cr)_2O_7)$)	Albita ($Na(AlSi_3O_8)$), Coríndon (Al_2O_3)	-
Mate 3	Albita ($Na(AlSi_3O_8)$)	Quartzo (SiO_2), Ortoclásio ($K(AlSi_3O_8)$)	-
Mate 4	Albita ($Na(AlSi_3O_8)$)	Corundum (Al_2O_3), Ortoclásio ($K(AlSi_3O_8)$)	-
Mate 5	Albita ($Na(AlSi_3O_8)$)	Quartzo (SiO_2), Ortoclásio ($K(AlSi_3O_8)$), Zircão ($ZrSiO_4$)	-



(a)

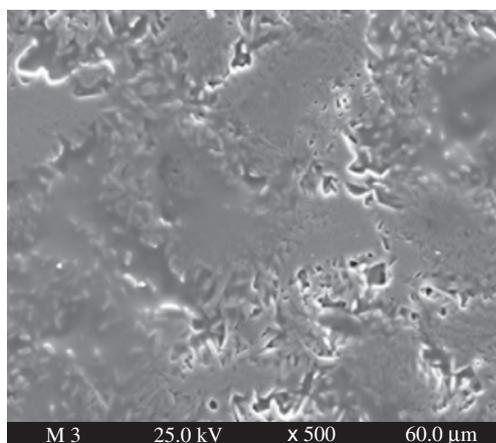


(b)

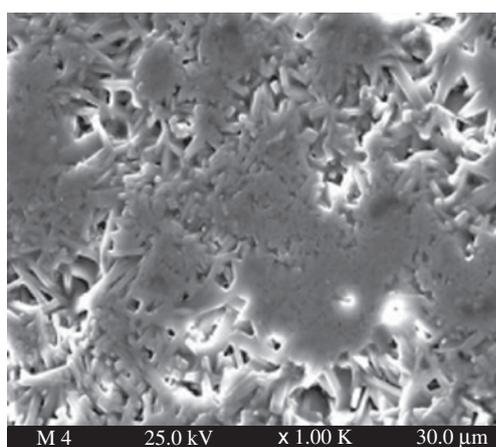


(c)

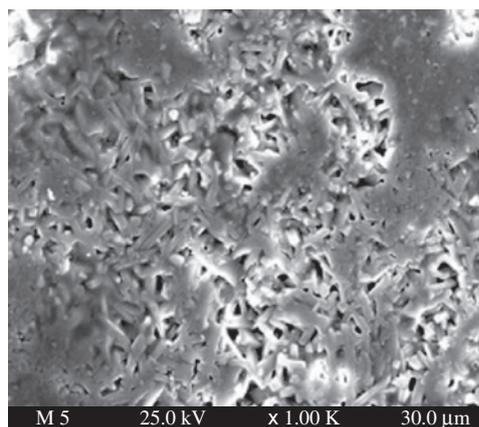
Figura 12. Micrografias por MEV na superfície dos vitrocerâmicos obtidos a partir dos esmaltes: a) transparente 1; b) transparente 2; e c) transparente 2A.



(a)



(b)



(c)

Figura 13. Micrografias por MEV na superfície dos vitrocerâmicos obtidos a partir dos esmaltes: a) mate 3; b) mate 4; e c) mate 5.

Tabela 13. Resistência dos esmaltes aplicados

	Esmalte transparente 2A	Esmalte mate 5
Abrasão	PEI IV	PEI IV
Ataque Químico	GLA/GHA	GLA/GHA

testados em ambiente industrial, estando a ser atualmente produzidos e aplicados com sucesso numa empresa nacional.

4. Conclusões

Foram estudadas duas fritas industriais, uma transparente e uma mate, a partir das quais se desenvolveram várias formulações de esmaltes, fazendo variar o tipo e o conteúdo de aditivos (zircosil micronizado, alumina micronizada e anatásio, em percentagens ponderais de 3 e 5%).

Submeteram-se as fritas e os esmaltes a ciclos de tratamento térmico idênticos aos utilizados numa queima industrial típica de peças de grês porcelanato e caracterizaram-se os materiais obtidos em termos da sua composição cristalográfica, microestrutura e algumas propriedades físicas e químicas.

A cristalização foi considerada um parâmetro importante para a seleção das formulações com maiores potencialidades técnicas e garantias de sucesso industrial. A avaliação da microestrutura dos vários vitrocerâmicos resultantes dos tratamentos térmicos permitiu concluir que os esmaltes obtidos a partir das fritas mate apresentavam cristalização mais intensa e homogênea que os esmaltes com base nas fritas transparentes.

No caso dos esmaltes ditos transparentes a alumina micronizada revelou-se o melhor aditivo quando associado, numa percentagem de 5%, ao feldspato sódico e ao caulim, e para os esmaltes ditos mate, quer o anatásio, quer o zircosil micronizado mostraram ser bons aditivos quando associados ao feldspato sódico e ao caulim. No entanto, as micrografias deixam antever a possibilidade de os resultados serem ainda mais promissores se se aumentar a percentagem de anatásio nos esmaltes. Como continuação deste trabalho estão sendo testadas novas formulações de esmaltes, mantendo como objetivo a procura de soluções tecnicamente melhoradas e esteticamente mais atraentes.

Referências

- Oliveira, H.J.C. **Manual da disciplina de Vidrados e Decoração**, Licenciatura em Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, 2004.
- Paiva, P.M. **Cristalização de vidrados**. Relatório Interno do Centro Tecnológico de Cerâmica e Vidro, Coimbra, 1992.
- McMillan, P.W. **Glass Ceramics**. 8. ed. New York: Academic Press, 1964. 229 p.
- Heck, C. Gres porcelanato. **Cerâmica Industrial**, v.1, n. 4/5 set./dez. 1996.
- National Institute of Standards and Technology. **Phase Equilibrium Diagrams**, v. 2, n. 1, 1998.

Literatura complementar de apoio

- Martínez, J.; Marinova, R. J.; Peiró, M.; Nunez, I.; Navarro, E.; Carda, J. B. Desarrollo de nuevos esmaltes para soportes de gres y gres porcelánico adaptados a los procesos de Pulido y que presentan buenas prestaciones técnicas y estéticas. World Congress in Ceramic Tile Quality, **Qualicer**, 8, Castellón, 2004.
- Martínez, J.; Marinova, I.; Rincón, R. J.; Valencia, J. S.; Peiró, M.; Nunez, I.; Navarro, E.; Carda, J. B. Síntesis y caracterización de esmaltes de alto índice de refracción y dureza. World Congress in Ceramic Tile Quality, **Qualicer**, 9, Castellón, 2006.
- Albaro, J.L., Vidrados para pavimentos e revestimentos cerâmicos – Evolução e Perspectivas: parte I. **Cerâmica Industrial**, v.6, n.4, jul./ago. 2001.
- Fernandes, M.H. **Introdução à ciência e tecnologia do vidro**. Lisboa: **Universidade Aberta** 1999.

- Gomes, C.S. **Argilas**: aplicações na indústria. Aveiro: Ed. Gomes, C, Fundação Calouste Gulbenkian, 2002.
- Jouenne, C.A. **Traité de céramic et matériaux minéraux**. Paris: Editions Septima, 1979.
- Leonelli, C.; Manfredini, T. Vidrados vitrocerâmicos para queima rápida, **Cerâmica Industrial**, v. 1, n.3, jul./ago. 1996.
- Parmelee, C.W., **Ceramic glazes**. Boston: Cahners Books Comp., 1973.
- Reed, J.S. **Principles of ceramics processing**. 2. ed.. New York: Wiley Interscience Publication, 1995.
- Romero, M.; Aineto, M.; Acosta A. Síntesis y caracterización de los materiales vitrocerâmicos. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 45, 2006.
- Taylor, J.R., Bull, A.C. **Ceramics glaze technology**, Institute of ceramics. Oxford: Pergamon Press, 1986.
- Varshneya, A.K. **Fundamentals of inorganic glasses**. New York: Academic Press, 1994.