

## Uso de Granilhas em Suspensão para Porcelanato

**Artur R. M. Sarabando<sup>a</sup>, Helder J. C. Oliveira<sup>b</sup>, João António Labrincha<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Departamento de Engenharia de Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal*

<sup>b</sup>*IFH Estúdio Cerâmico, Lda., Aveiro, Portugal*

**Resumo:** O presente trabalho detalha a aplicação, por via úmida, de granilhas em placas de porcelanato. Tem como vantagem a redução de custos, devido à diminuição da quantidade (em cerca de 50 a 70%) de material a aplicar, sem comprometer as características técnicas exigidas a estes produtos. Possibilita também a obtenção de grande variabilidade estética (cor, textura, brilho, etc.), podendo ser comercializada mate ou polida. Origina ainda uma camada menos espessa e mais homogênea, que requer polimento menos profundo, e ajusta-se à tendência da indústria de pavimento e revestimento para produzir produtos cada vez mais finos. Procedeu-se à caracterização das granilhas e do vidrado mate onde são aplicadas. As granilhas foram depositadas por cortina à campana sobre o vidrado. As peças foram queimadas à temperaturas entre 1200-1220 °C. Foi avaliada a resistência da camada ao ataque à manchas, ao ataque químico, à abrasão, e mediou-se a dureza (MOHS). Conclui-se que este novo método de aplicação de granilhas produz superfícies que cumprem os requisitos exigidos nas normas atualmente em vigor e ao mesmo tempo reduzem os custos com o material a ser aplicado e com as etapas de acabamento.

**Palavras-chave:** revestimentos cerâmicos, porcelanato, granilha.

### 1. Introdução

A necessidade de desenvolver produtos cerâmicos diferenciados e esteticamente apelativos realçou, nos últimos anos, a importância das etapas de acabamento superficial das peças de pavimento e revestimento. A procura de novos efeitos decorativos levou ao desenvolvimento, no início dos anos 80, de vidrados na forma de atomizados, granilhas e “pellets”.

Embora, tenha sido pensado com o intuito de conferir aos produtos maior variabilidade estética (cor, textura, etc.), este tipo de aplicação deu origem a superfícies vidradas de superiores propriedades técnicas. As peças com este tipo de acabamento apresentam elevada resistência à abrasão e ao risco<sup>1,2</sup>.

As granilhas respondem exatamente a estas exigências. São fritas que após sofrerem uma etapa de moagem são selecionadas granulometricamente (0,15 a 2 mm). A escolha deste intervalo é feita com base nos efeitos que se pretendem obter no produto final. As granilhas podem ser transparentes, mates, opacas ou coloridas. A coloração das granilhas é feita ou durante a etapa de fusão das fritas ou por adição de pigmentos cerâmicos<sup>1</sup>.

Atualmente nas indústrias de pavimentos/revestimentos, as granilhas são aplicadas por via seca. Após aplicação do vidrado, aquelas são depositadas sobre a peça com o uso de máquinas de rolo ou em tela. São depois recobertas por uma segunda camada de vidrado ou com cola diluída, por aplicação em cabine de discos, incrementando a sua adesão à superfície a decorar<sup>3</sup>.

De uma forma geral, a aplicação por via seca de granilhas para polir envolve 1,0 a 1,5 kg de granilha por metro quadrado de material a fabricar<sup>2,4</sup>.

Neste trabalho pretende-se estudar a aplicação de granilhas por via úmida. Para o efeito são utilizadas granilhas de granulometria inferior às usadas por via seca (<0,3 mm), suspensas num ligante orgânico.

A necessidade de utilizar granilhas de menor tamanho advém da necessidade de garantir que estas mantenham-se dispersas no meio suspensor. A deposição, nas peças, é feita após esmaltação e decoração por serigrafia em Rotocolour ou Inkjet, pelo uso de campana<sup>3</sup>.

Na Figura 1 demonstra-se a aplicação de granilhas em suspensão por campana.

Estimativas iniciais indicam a necessidade de assegurar pesos por metro quadrado entre 0,6-0,7 kg, substancialmente menores aos necessários na aplicação por via seca (redução de cerca de 50%).

Para além da diminuição da quantidade a aplicar, a menor granulometria origina camadas menos espessas e mais homogêneas. Como é óbvio, diminui o custo do produto, pelo menor consumo de material e também porque as etapas de polimento subsequentes podem ser feitas em menor profundidade. Este tipo de produto final apresenta aspecto mate transparente antes de polir e após polimento transparente brilhante tipo “lapato” total.

A Figura 2 (a e b) representa as duas possibilidades de acabamento que este produto permite.

Esta vantagem não só aumenta a variabilidade estética das peças produzidas (textura mate e/ou brilho), como também aumenta o seu campo de aplicação (zonas de maior ou menor tráfego de pessoas).

Estudos efetuados sobre a indústria de pavimentos/revestimentos na Europa, apontam as etapas de esmaltação e acabamento como constituindo um dos maiores encargos (>25%)<sup>5</sup>. Tendo em consideração este aspecto, é interessante a adoção de metodologias que reduzam estes custos.

### 2. Procedimento Experimental

Caracterizaram-se as granilhas a serem utilizadas em suspensão, às quais deu-se o nome de microgranilhas em termos de distribuição granulométrica (medida por interferência laser – Coulter). Determinou-se a composição química por fluorescência de raios X (FRX) e avaliou-se o comportamento térmico (dilatometria, ATD/TG).

Caracterizou-se também o vidrado sobre o qual foi depositada a granilha, usando técnicas semelhantes. Este vidrado tem aspecto mate e é constituído por 40% de fritas ricas em BaO/ZnO e BaO/CaO, sendo os restantes 60% matérias-primas cruas (sílica, feldspato, caulim, zircônio, alumina, etc.). O vidrado foi aplicado em campana, a partir de uma suspensão com densidade entre 1840 e 1860 g.L<sup>-1</sup> com uma viscosidade de 40/45 segundos (copo Ford com 4 mm de diâmetro)<sup>3</sup>.

As microgranilhas foram adicionadas a um ligante orgânico numa proporção ponderal de 70:30%, respectivamente<sup>3</sup>. A suspensão resultante foi depositada sobre placas já esmaltadas, também com campana.

As peças obtidas, foram queimadas à temperatura máxima entre 1200-1220 °C, num ciclo de duração de 60 minutos.

As placas foram analisadas visualmente e avaliou-se a resistência da camada ao ataque às manchas, usando iodo, azeite, pasta vermelha Fe, pasta verde Cr e também marcador azul E3200 consoante a norma ISO 10545-14<sup>6</sup>.

A resistência ao ataque químico foi verificada limpando a superfície da peça de teste com um solvente (acetona) e secando completamente antes de iniciar o teste. As substâncias de teste utilizadas foram o ácido clorídrico 3 e 18% (V/V), o ácido cítrico 100 g.L<sup>-1</sup>, o ácido láctico 5% (V/V) e o hidróxido de potássio 30 e 100 g.L<sup>-1</sup>. Colocaram-se os provetes de prova em contato com as substâncias de teste durante 24 horas (ácido cítrico e ácido láctico) e 96 horas (ácido clorídrico e hidróxido de potássio) segundo a norma ISO 10545-13<sup>6</sup>.

A resistência à abrasão (PEI) foi medida de acordo com a norma ISO 10545-7<sup>6</sup> e a dureza foi medida de acordo com a resistência ao risco conforme escala de MOHS<sup>7</sup>.

### 3. Resultados

No que diz respeito aos resultados obtidos tem-se, em primeiro lugar, a caracterização dos materiais (granilhas e vidro). Depois, descreve-se a metodologia de aplicação das granilhas e, por último, faz-se a caracterização do produto obtido.

#### 3.1. Caracterização dos materiais

A Figura 3 mostra as distribuições granulométricas de granilhas de diferentes composições, moídas em condições distintas, para posterior aplicação a seco (convencional) ou em suspensão.

O tamanho médio de partícula, das granilhas para aplicação em suspensão, é de 87 µm e 90% (em volume) das partículas têm tamanho inferior a 150 µm. O tamanho máximo é de 300 µm. É possível observar que a distribuição granulométrica das granilhas para aplicação em suspensão é mais estreita e que o tamanho de partícula é menor que o das para aplicação por via seca (convencional A, B e C).

Foi feita a observação em microscópio eletrônico de varredura (MEV) das granilhas em suspensão, onde se confirma o tamanho de partícula, tal como se observa a sua forma irregular.

Na Figura 4 mais uma vez é possível observar que as partículas têm tamanhos muito pequenos, abaixo dos 300 µm.

A Tabela 1 mostra a análise química da granilha para aplicação por via úmida, obtida por fluorescência de raios X (FRX).

A difração de raios X (ver a Figura 5) confirmou o caráter amorfo do material, não se detectando qualquer composto cristalino.

A granilha em questão não contém agentes opacificantes, que geralmente correspondem a fases cristalinas (por exemplo, zircônia). É a inexistência dessas fases que permite obter um resultado após polimento sem variação de tonalidade no produto final.

A Figura 6 mostra o comportamento dilatométrico da granilha, obtido no aquecimento.

A ausência de variações à linearidade expansiva até cerca de 700 °C confirma a estabilidade do material, esperada por ter sofrido fusão prévia durante a fritagem. Confirma também a ausência de componentes crus.

O amolecimento do material acontece a partir desta temperatura (700 °C), com retração acentuada. O coeficiente de expansão térmica (COE), avaliado entre 50 e 400 °C, é de  $63,2 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

A Figura 7 mostra análises térmicas, diferencial e gravimétrica (ATD/TG, respectivamente).



Figura 1. Aplicação de granilha em suspensão por campana.

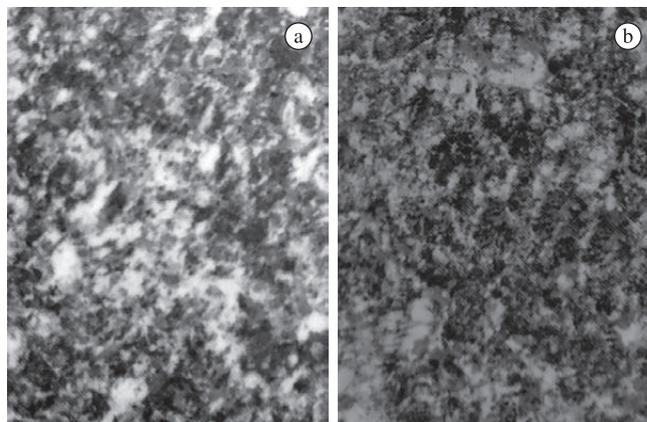


Figura 2. Possibilidades de acabamento: a) peça antes de polir; b) peça após polimento.

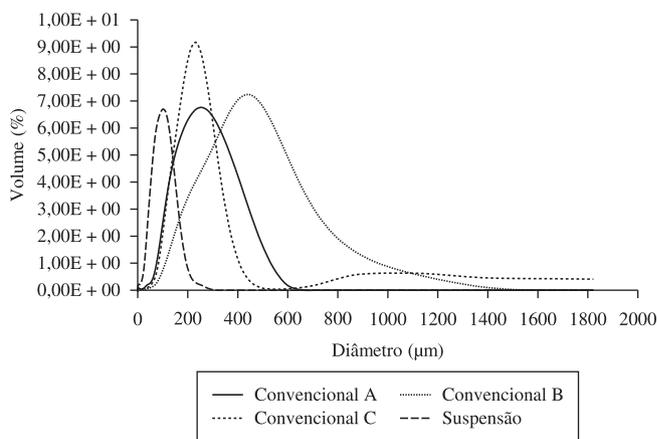


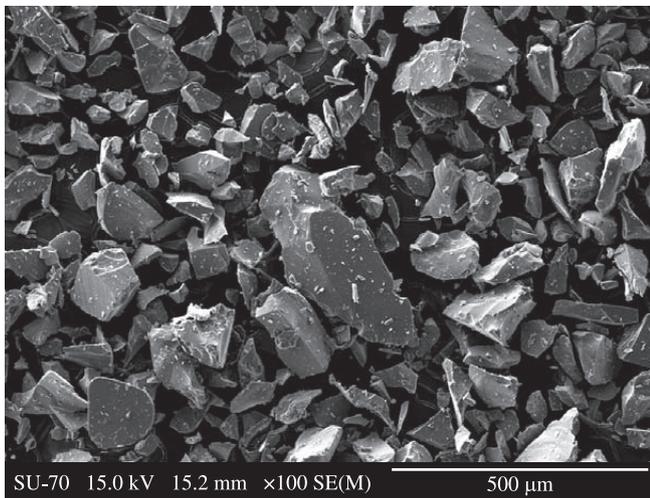
Figura 3. Distribuição granulométrica de granilhas para aplicação por via seca (convencional) e úmida (suspensão).

Ainda em sintonia com as observações anteriores, o comportamento térmico da granilha é bastante estável, não se registrando decomposições.

A técnica de deposição de granilhas por via úmida pressupõe a deposição da suspensão sobre um vidro, cujo comportamento deve ser compatível. Por isso, selecionou-se e caracterizou-se um vidro considerado adequado. A sua composição química consta da Tabela 2.

Pode-se constatar, que se trata de um vidro mate opaco, pois contém quantidades significativas de agentes opacificantes ou matizantes (zircônia, alumina, óxido de cálcio e óxido de zinco).

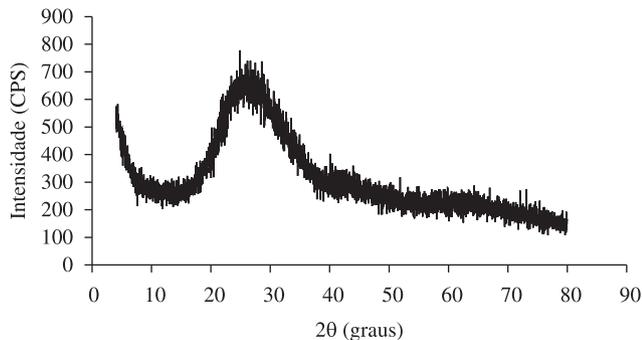
A Figura 8 apresenta a difração de raios X realizada sobre o vidro.



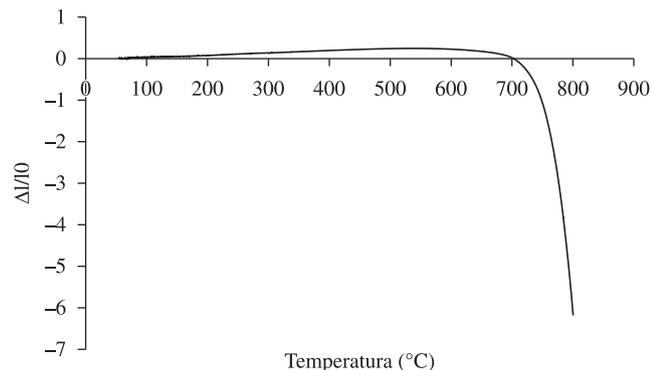
**Figura 4.** Micrografia de uma amostra de microgranilha para aplicação por via úmida.

**Tabela 1.** Composição química da granilha em suspensão, obtida por fluorescência de raios X (FRX).

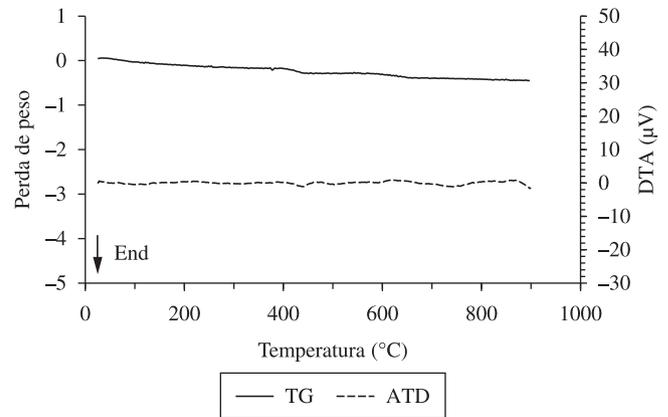
Óxidos	Percentagem ponderal
SiO <sub>2</sub>	55,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,1
CaO	10,3
K <sub>2</sub> O	1,1
Na <sub>2</sub> O	4,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2
SrO	3,2
ZnO	6,5



**Figura 5.** Difratograma de raios X da microgranilha a aplicar por via úmida.



**Figura 6.** Curva dilatométrica da microgranilha.



**Figura 7.** Análise térmica diferencial (ATD) e gravimétrica (TG) da microgranilha.

**Tabela 2.** Composição química do vidrado, obtida por fluorescência de raios X (FRX).

Óxidos	Percentagem ponderal
SiO <sub>2</sub>	47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,8
BaO	2,6
CaO	6,3
K <sub>2</sub> O	2,2
MgO	1,2
Na <sub>2</sub> O	3,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1
ZnO	2,6
ZrO <sub>2</sub>	3,4

É possível observar a existência de fases cristalinas. Estas devem-se aos elementos crus que fazem parte da composição do vidrado. Verifica-se também que se trata de um vidrado mate opaco, pela presença de alumina e zircônia que são respectivamente agentes matizantes e opacificantes.

O comportamento dilatométrico é fundamental para assegurar a mencionada compatibilidade dimensional com a microgranilha, evitando o surgimento de tensões e riscos de trincas.

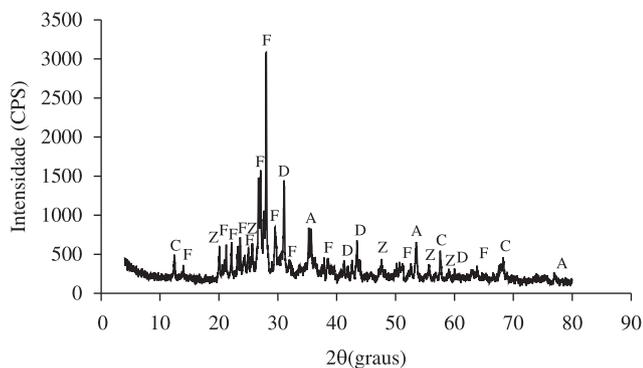
A Figura 9 mostra a curva dilatométrica do vidrado.

Até cerca dos 750 °C observa-se uma tendência expansiva pouco acentuada (entre 0,5 e 0,6%), cuja linearidade é perturbada sobretudo pela transição entre as formas  $\alpha$  e  $\beta$  do quartzo presente na composição (aos 573 °C).

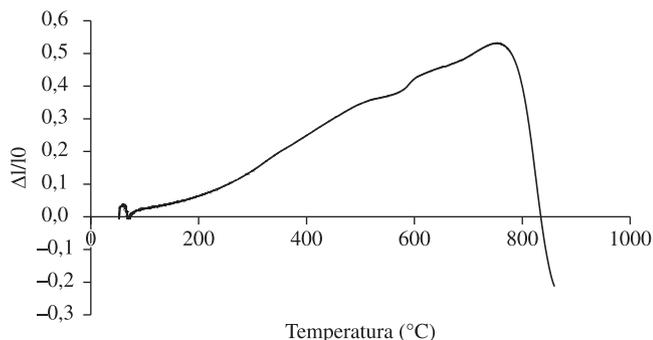
A partir de 750 °C regista-se uma retração brusca que traduz amolecimento do material e perda de dimensionalidade. O coeficiente de expansão térmica (COE), avaliado entre 50 e 400 °C, é de  $61,6 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , portanto próximo do da microgranilha. O amolecimento também acontece numa região próxima, o que garante uma boa compatibilidade entre os dois componentes.

A Figura 10 mostra as análises térmicas, diferencial e termogravimétrica, do vidrado.

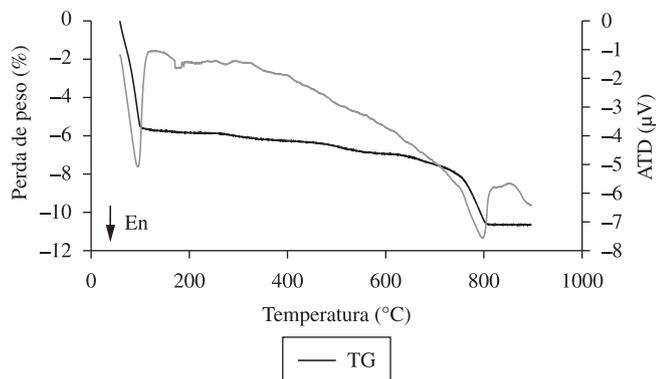
A perda de massa registada a cerca de 100 °C (aproximadamente 6%), acompanhada de uma reação endotérmica, resulta da decomposição de água adsorvida e confirma a presença de componentes crus na composição do vidrado. É frequente o uso de caulim ou argila como agente suspensor do vidrado. Por volta de 800 °C regista-se novo pico endotérmico acompanhado de perda de massa, resultante da decomposição de carbonatos (dolomita micronizada) também presentes na formulação do vidrado.



**Figura 8.** Diffractograma de raios X do vidro - abreviauras: A (Alumina), C (Caulim), D (Dolomita), F (Feldspato) e Z (Zircônia).



**Figura 9.** Curva dilatométrica do vidro, registrada no aquecimento.



**Figura 10.** Análise térmica diferencial e gravimétrica do vidro.

### 3.2. Aplicação da granilha

A Figura 11 ilustra o aspecto das microgranilhas em suspensão e em composto. A densidade da suspensão foi otimizada para aplicação em campana. A densidade utilizada foi de 1520 g.L<sup>-1</sup> e a viscosidade foi ajustada para 22/24 segundos no copo Ford de 4 mm de diâmetro.

Otimizou-se a quantidade de suspensão a depositar por metro quadrado de produto, tendo-se conseguido o valor de 0,66 kg de suspensão. Considerando que 70% da suspensão é composta por granilhas, estima-se então que são necessárias 0,46 kg deste componente por metro quadrado<sup>3</sup>.

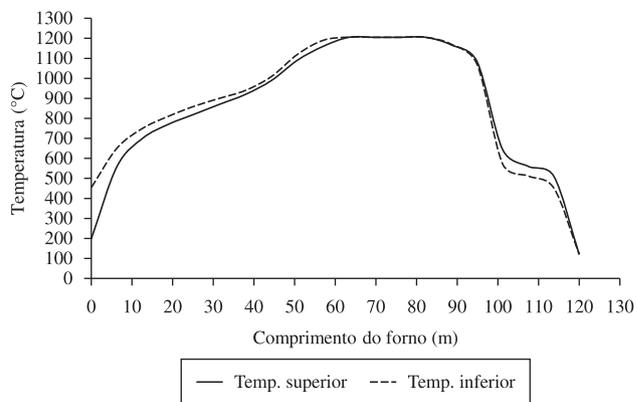
As peças foram sujeitas a um ciclo térmico durante 60 minutos.

A Figura 12 representa a variação da temperatura em função do comprimento do forno.

A deposição por campana permite obter superfícies perfeitas e com harmonioso aspecto superficial.



**Figura 11.** Microgranilha em suspensão (esquerda) e em composto (direita).



**Figura 12.** Curva de queima da granilha em suspensão em porcelanato.

**Tabela 3.** Teste de ataque as manchas em conformidade segundo a ISO 10545-14<sup>6</sup>.

Teste	Classe
Azeite	5
Iodo	5
Vermelho Fe	5
Verde Cr	5
Marcador azul E3200	5

**Tabela 4.** Teste ao ataque químico em conformidade com a norma ISO 10545-13<sup>6</sup>.

Agentes agressivos	Classe
Ácido clorídrico	GLA-GHA
Ácido cítrico	GLA
Ácido láctico	GHA
Hidróxido de potássio	GLA-GHA

**Tabela 5.** Teste de abrasão (PEI) segundo a norma ISO 10545-7<sup>6</sup> e dureza (MOHS).

Teste	Resultado
Abrasão (PEI) - antes de polir	IV
Dureza (MOHS) - após polir	5-6

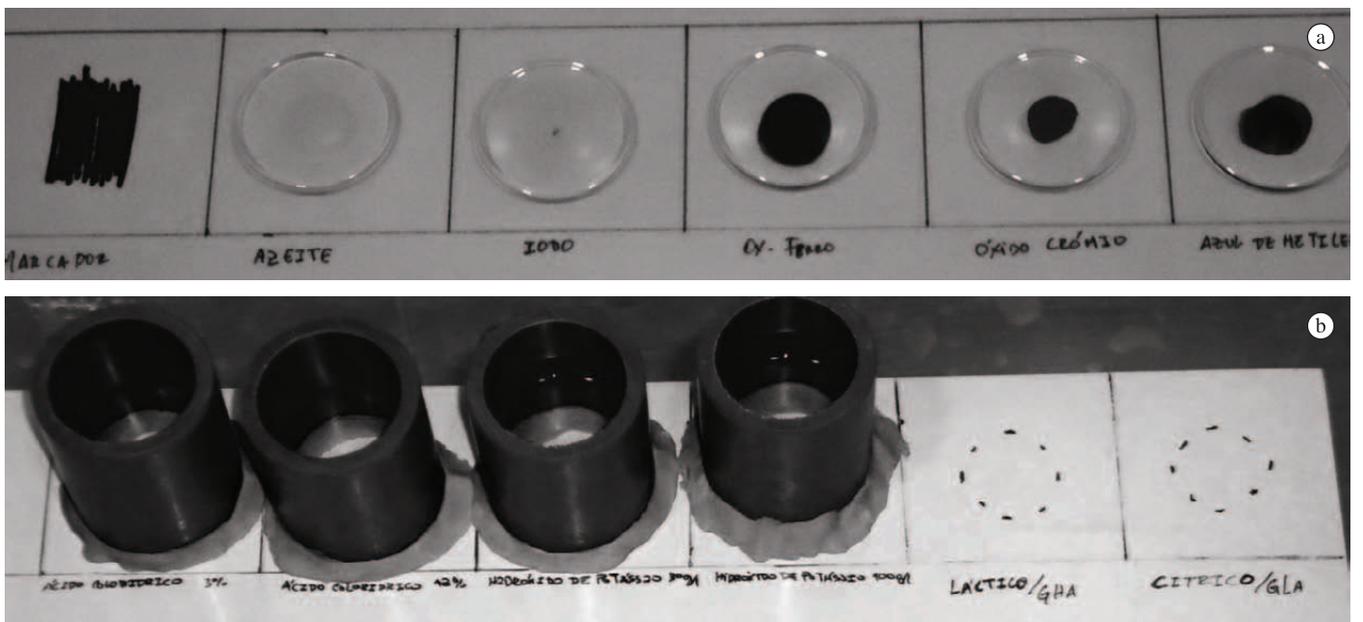


Figura 13. Teste de resistência: a) à manchas em placas não polidas; b) ao ataque químico em placas não polidas.

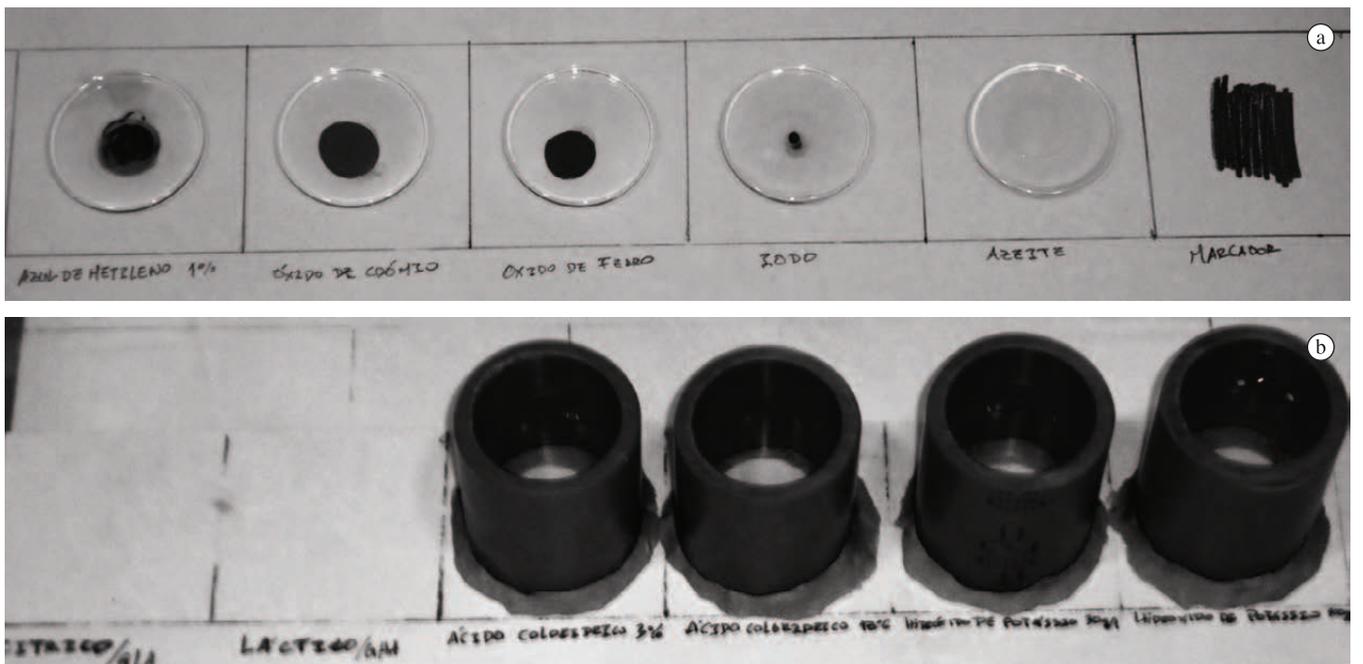


Figura 14. Teste de resistência: a) à manchas em placas polidas; b) ao ataque químico e resistência em placas polidas.

### 3.3. Caracterização do produto

A superfície da peça foi então caracterizada. As Figuras 13 e 14, ilustram os testes de resistência à manchas e resistência ao ataque químico das placas não polidas e polidas respectivamente.

Os resultados de resistência ao ataque por agentes agressivos constam da Tabela 3.

Apesar de manchar, a remoção das manchas é conseguida colocando a placa sob água quente (55 °C) corrente durante 5 minutos, para todos os elementos utilizados no teste exceto o marcador. A remoção do marcador é feita com álcool após riscar. Esta observação confere a classificação 5 ao produto em todos os casos.

A Tabela 4 mostra resultados da resistência ao ataque químico.

A superfície das placas apresentou elevada resistência ao ataque químico obtendo a classificação A para todos os agentes utilizados. A classificação GLA-GHA é a que indica maior resistência ao ataque químico pela norma ISO 10545-13<sup>6</sup>, que pressupõe a não detecção de qualquer degradação, visível, na superfície da placa após interação com os agentes agressivos.

O teste de resistência à abrasão (PEI) de acordo com a norma ISO 10545-7<sup>6</sup> foi realizado numa placa não polida. O teste de dureza de MOHS foi realizado numa placa já polida (ver ambos os resultados na Tabela 5).

## 4. Conclusões

Com este novo desenvolvimento, constata-se ser necessário aplicar uma quantidade muito inferior de granilha em relação à aplicação convencional, por via seca, para obter o mesmo efeito nas placas. Na aplicação por via seca são requeridas 1,0 a 1,5 kg.m<sup>-2</sup> de granilha, enquanto agora o valor baixa para cerca de 0,46 kg.m<sup>-2</sup>, o que equivale a uma redução de 55 a 70%. Esta diminuição consegue reduções de custos com estes materiais.

O produto resultante exige polimento menos profundo, pelo fato da camada ser mais homogênea, menos rugosa e menos espessa que na aplicação por via seca. Este aspecto adequa-se à tendência atual das indústrias de pavimentos/revestimentos em produzir peças de espessura mais reduzida.

Permite ainda armazenar o produto final como mate e só polir quando necessário de acordo com o pedido comercial. Sem serem polidas, as peças apresentam valores de PEI IV o que permite a sua utilização em áreas de tráfego considerável<sup>7</sup>.

A aplicação de granilhas por via úmida apresenta-se como uma alternativa viável à aplicação por via seca, proporciona a possibilidade de dois acabamentos diferentes (polido e não polido) e aumenta a variabilidade de zonas de aplicabilidade. Apresenta ainda elevada resistência às manchas<sup>5</sup> considerando que a norma BS EN 14411:2006 exige que os produtos tenham classe 3<sup>7</sup>.

Estas superfícies apresentam elevada resistência ao ataque químico sendo classificadas como produto de classe GLA-GHA pela norma ISO 10545-13<sup>6</sup>. Por estas razões conclui-se que as superfícies mate e brilhante, resultantes deste método cumprem os requisitos exigidos pelas normas em vigor.

## Referências

1. AMORÓS, J. **Vidrados para Pavimentos e Revestimentos Cerâmicos: Evolução e Perspectivas**. Castellón: Instituto de Tecnologia Cerâmica - ITC, Universitat Jaume I, 2001. part. 2.
2. LABRINCHA, J. A., LUCAS, D. B. **Apontamentos da Disciplina de Vidrados**. Aveiro: Universidade de Aveiro, 2001.
3. OLIVEIRA, H. J. C. **Dados Técnicos**. IFH - Estúdio Cerâmico, Lda., 2009-2010.
4. SACMI. **Tecnologia Cerâmica Aplicada**. Castellón de la Plana: Faenza Editrice Ibérica, 2004. vol. 1.
5. AGRAFIOTIS, C.; TSOUTOS, T. Energy Saving Technologies in the European Ceramic Sector: A Systematic Review. **Applied Thermal Engineering**, v. 21, p. 1231-1249, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-4311\(01\)00006-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-4311(01)00006-0)
6. EUROPEAN NETWORK OF NATIONAL CERAMIC LABORATORIES. **Ceramic Tiles the ISO International Standards for Ceramic Tiles**. Ed. Int. CERLabs, 1993.
7. EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **Ceramic Tiles - Definitions, Classification, Characteristics and Marking**. European Standard, 2006.