

Ataque Químico como Tratamento Antiderrapante para Placas de Grés Porcelânico

B. Mazzanti^a, E. Rambaldi^{a*}, F. Prete^a

Centro Cerâmico de Bologna, Via T. Martelli 26, 40138, Bologna, Itália

**e-mail: rambaldi@cencerbo.it*

Resumo: Os tratamentos antiderrapantes comerciais, baseados no uso de ácidos, são úteis para reduzir o risco de escorregamento sobre placas cerâmicas. Muitos estudos abordam este tema do ponto de vista da segurança do consumidor, sem entretanto estudar as características das superfícies cerâmicas, e determinam a resistência ao escorregamento com métodos empíricos, não normatizados. Neste trabalho foi investigado o impacto de um tratamento químico antiderrapante sobre as propriedades superficiais de placas cerâmicas esmaltadas a partir da determinação de suas características microestruturais, variações de brilho e resistência química às manchas. O comportamento ao escorregamento foi avaliado por ensaios normatizados mais genéricos. A partir da comparação entre as superfícies do mesmo produto tratadas e não tratadas foi possível estabelecer os efeitos da aparência visual, facilidade de limpeza e propriedades antiderrapantes.

Palavras-chave: *ataque químico, antiderrapante, placas cerâmicas esmaltadas.*

1. Introdução

O grés porcelânico é um produto que apresenta excelentes resultados como consequência da sinergia obtida entre o processo de fabricação e suas propriedades físicas e mecânicas. Devido às excelentes características técnicas deste produto, como elevada resistência mecânica, resistência à abrasão superficial e às manchas, dureza da superfície e, em comparação com outros tipos de placas, elevada tenacidade, pode ser empregado em ambientes onde se requer alto rendimento e confiabilidade. Por estas razões, a produção de grés porcelânico continua elevada. Como exemplo, na Itália, em 2012, de uma produção total de placas cerâmicas de aproximadamente 367 milhões de m², mais de 288 milhões de m² foram de grés porcelânico (192 milhões de m² de produto esmaltado e 96 milhões de m² de não esmaltado)¹.

Com o objetivo de reduzir o risco de escorregamento sobre placas cerâmicas, foram desenvolvidos para o mercado distintos tipos de tratamentos. A maior parte deles consiste na aplicação de ácidos (ácido fluorídrico, fluoreto de amônio) sobre as superfícies cerâmicas que sejam capazes de produzir um ataque químico. Na literatura há trabalhos que tratam do ataque químico como tratamento antiderrapante apenas para placas cerâmicas esmaltadas^{2,3}. Estes trabalhos estudam o problema do ponto de vista do consumidor, em relação a sua segurança, sem ter em conta as características da superfície cerâmica. Não existem estudos que avaliem a eficácia do tratamento pela aplicação de ensaios normatizados de resistência ao escorregamento. Também não são encontradas pesquisas sistemáticas do ponto de vista do fabricante, onde se estude em profundidade a superfície cerâmica.

Não há dúvida de que um conhecimento profundo das características da placa, com relação a sua composição e microestrutura, tem um papel importante na avaliação de se um tratamento ácido resultará em uma superfície antiderrapante mas sem deteriorar o produto cerâmico. A literatura mostra muitos trabalhos que estudam a modificação da microestrutura de placas esmaltadas em ambientes ácidos ou básicos⁴⁻⁸ e é de conhecimento que alguns tipos de cristais, como a wollastonita, são atacados pelo ácido fluorídrico^{5,9}.

Quando são aplicados tratamentos comerciais sobre a superfície cerâmica baseados em ácido fluorídrico ou em fluoreto de amônio podem ser produzidos vários efeitos, como alterações microestruturais, diminuição de brilho, alterações de cor e, em alguns casos, dificuldade de limpeza.

Desta forma, neste trabalho placas cerâmicas comerciais de grés porcelânico esmaltado foram caracterizadas antes e depois de um tratamento antiderrapante, com o objetivo de correlacionar seu comportamento (resistência ao escorregamento e ao ataque químico e às manchas, molhabilidade e brilho) com sua composição química e características microestruturais.

2. Experimental

Foram utilizadas placas esmaltadas com diferentes acabamentos superficiais. A amostra A é caracterizada por ter uma superfície heterogênea e com textura, e a amostra B apresenta uma superfície homogênea e lisa. O tratamento antiderrapante comercial usado foi uma dissolução de ácido fluorídrico, aplicada conforme indicações do fabricante: a mão, 1 minuto para a amostra A e 30 segundos para a amostra B. A Figura 1 mostra as imagens das amostras antes e depois do ataque ácido.

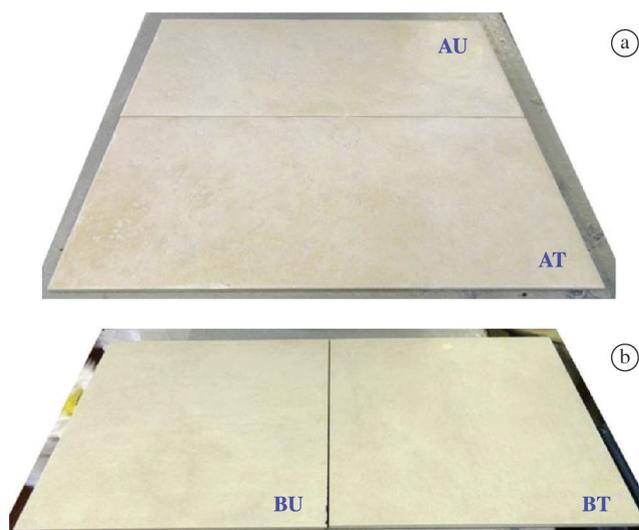


Figura 1. Imagens da amostra A (a), não tratada (AU) e tratada (AT) (30x60 cm²) e da amostra B (b), não tratada (BU) e tratada (BT) (60x60 cm²).

A composição mineralógica e as características microestruturais das superfícies das placas foram estudadas por difração de raios X (PW 3830 Philips) e por microscopia eletrônica de varredura (Zeiss EVO 40) equipado com sonda de análise de raios X por energia dispersiva (Inca Oxford Instruments). A topografia da superfície das placas foi analisada com um perfilômetro confocal (Leica DCM 3D).

Para avaliar a eficácia do tratamento foi determinada a resistência ao escorregamento sobre as superfícies tratadas e não tratadas utilizando-se vários ensaios normatizados: rampa (DIN 51130 e DIN 51097), pêndulo (EN 13036-4), dinamômetro (ASTM C1028) e Tortus (BCR). Os efeitos provocados pelo tratamento sobre a superfície foram estudados pela determinação da resistência às manchas (ISO 10545-14), resistência química (ISO 10545-13), molhabilidade (medição de ângulo de contato) e variações de brilho (ASTM C346).

3. Resultados

A composição química (Figura 2, espectro EDS) e mineralógica (Tabela 1) das amostras A e B não tratadas não mostra diferenças significativas entre elas, mesmo apesar do acabamento superficial ser muito diferente, heterogêneo e com textura para a amostra A e liso e homogêneo para a amostra B. Plagioclásio e zirconita são as principais fases cristalinas embebidas na matriz vítrea. A amostra A, com textura, contém bário na fase amorfa e a amostra B, mais lisa, contém traços de cristais de alumina α . Após o tratamento ácido os vidrados mantêm a mesma composição química e mineralógica.

Para a amostra A, com textura, para maiores aumentos (50 \times) tanto as imagens em MEV (Figura 3) quanto as de microscopia 3D confocal (Figura 4 a e b) mostram uma alteração de microestrutura antes e depois do tratamento. O tratamento ácido causa um ataque

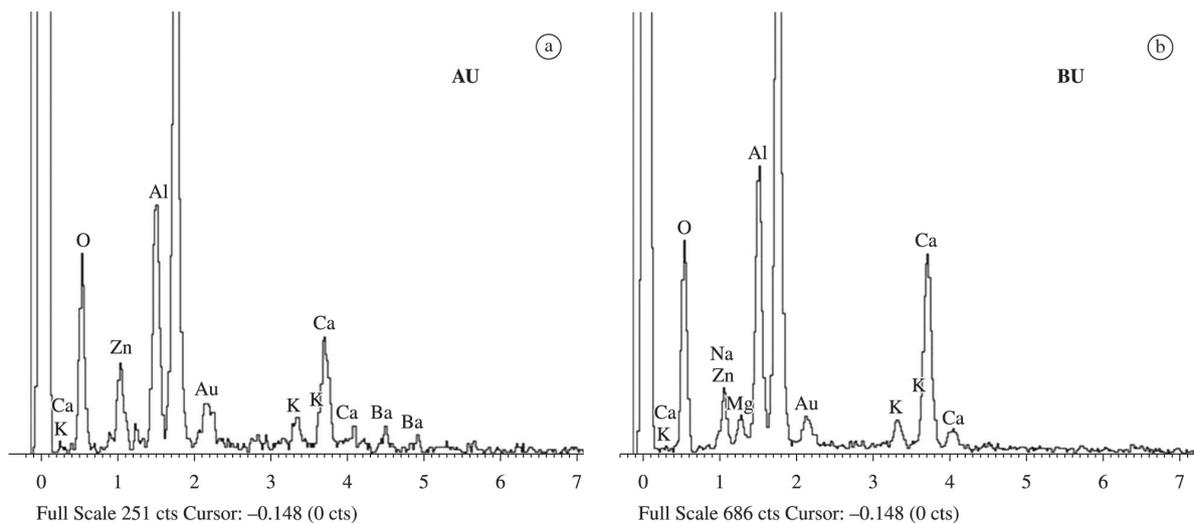


Figura 2. Espectro EDS das regiões superficiais para as amostras A (a) e B (b) não tratadas.

Tabela 1. Composição mineralógica das amostras A e B não tratadas.

Amostra	Fases mineralógicas
AU	Plagioclásio e zirconita (traços) na fase amorfa
BU	Plagioclásio, zirconita e alumina α (traços) na fase amorfa

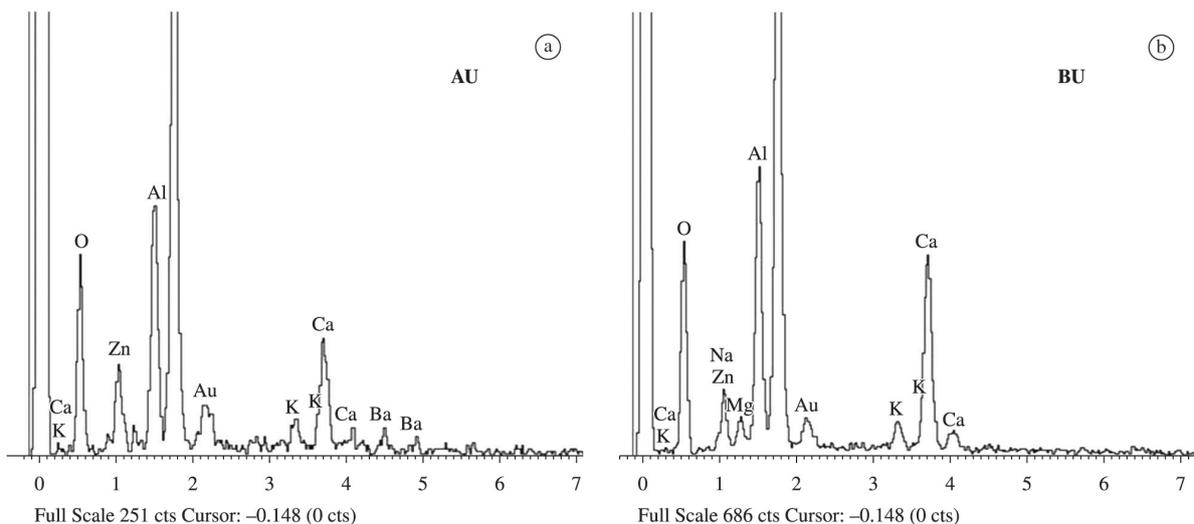


Figura 3. Micrografia em MEV da amostra A não tratada (a) e tratada (b).

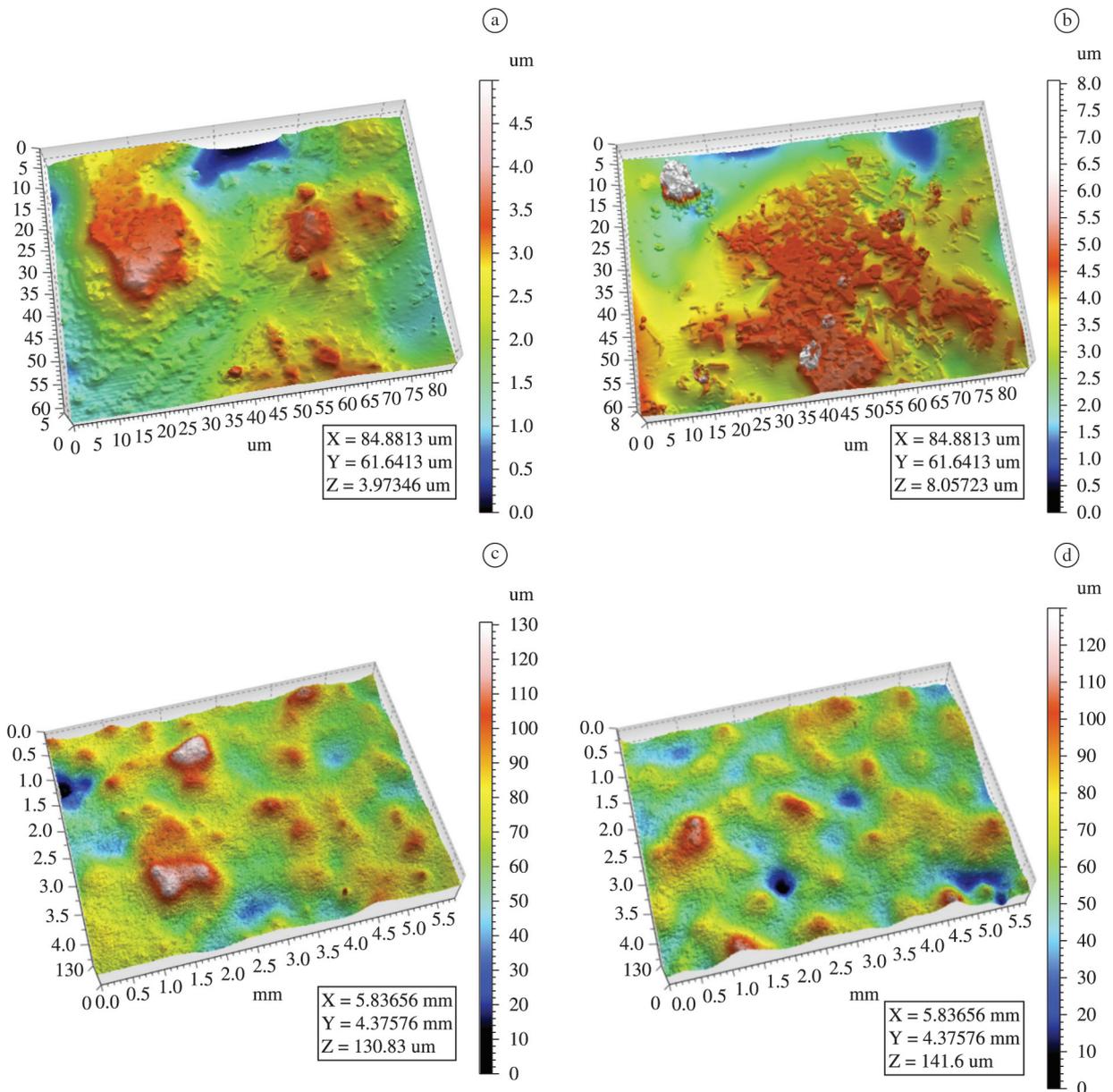


Figura 4. Imagens confocais em 3D da amostra A: não tratada (a) e tratada (b) (objetiva de 50×); não tratada (c) e tratada (d) (objetiva de 10×).

químico na superfície cerâmica: a fase amorfa é atacada^{1,7,8} e os cristais de plagioclásio são claramente visíveis na superfície. Ao se observar áreas maiores das superfícies, tratadas e não tratadas, com o perfilômetro confocal (objetiva de 10×) são visíveis somente pequenas diferenças (Figura 4 c e d). Particularmente, a superfície tratada parece mostrar picos mais baixos. De qualquer forma, os parâmetros 3D não mostram uma tendência clara para valores mais altos ou mais baixos (Tabela 2). Isto provavelmente se deve à heterogeneidade e textura da superfície, o que pode atenuar os efeitos do tratamento com relação à rugosidade.

Da mesma forma, para a amostra B, mais lisa, tanto as imagens em MEV (Figura 5) como o mapa topográfico (Figura 6 a e b) revelam um ataque químico induzido pelo tratamento. O ácido ataca a fase amorfa deixando inalterados os cristais de zircônia e plagioclásio^{7,8}. O mapa topográfico das áreas maiores, obtido com a objetiva de 10× (Figura 6 c e d), mostra algumas diferenças morfológicas após o tratamento devidas ao ataque da fase amorfa, confirmadas novamente com as micrografias de MEV (Figura 5). Os resultados são destacados nos

diagramas de contorno (Figura 7), onde as linhas coloridas unem os pontos que estão a um mesmo nível. Os parâmetros 3D de rugosidade (Tabela 3) confirmam algumas diferenças: na superfície tratada, BT, todos os valores são mais baixos que para a superfície não tratada, BU.

Os resultados de resistência ao escorregamento determinados pelo ensaio de rampa normalizado para lugares de trabalho com elevado risco de escorregamento, Tabela 4, mostram que a amostra A, com textura, não melhora depois do tratamento, mantendo a classificação R9, apesar de que o ângulo de escorregamento aumenta 1°. A amostra B, mais lisa, não é adequada para lugares de trabalho com elevado risco de escorregamento, mesmo após o tratamento.

Para condições úmidas e com pés descalços, Tabela 5, as duas amostras depois do tratamento, AT e BT, alcançam a melhor classificação, A+B+C, embora as amostras não tratadas, AU e BU, não puderam ser classificadas.

A resistência ao escorregamento pelo ensaio normalizado do pêndulo, Tabela 6, é avaliada medindo-se a perda de energia associada ao atrito entre a borracha e a superfície da amostra. Os resultados

Tabela 2. Parâmetros de rugosidade 3D da amostra A tratada e não tratada.

ISO 25178: Parâmetros de altura		AU	AT
S_p (μm)	Altura máxima dos picos da superfície com escala limitada (SLS)	62,52	82,14
S_v (μm)	Altura máxima dos vales da SLS	74,41	65,34
S_z (μm)	Altura máxima da SLS (soma de S_p com S_v)	136,93	147,49
S_a (μm)	Altura média aritmética da SLS	12,06	11,05

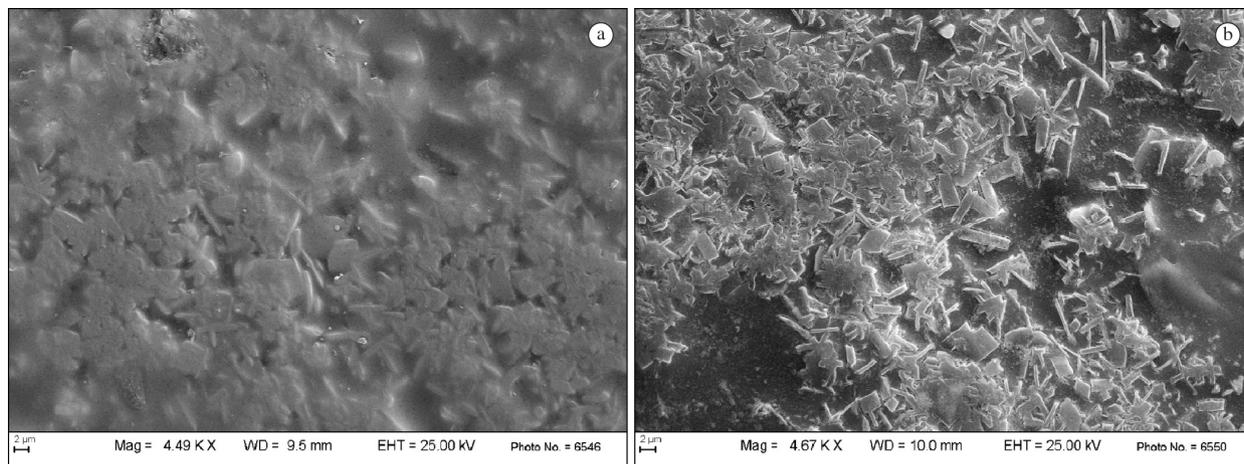


Figura 5. Micrografia em MEV da amostra B não tratada (a) e tratada (b).

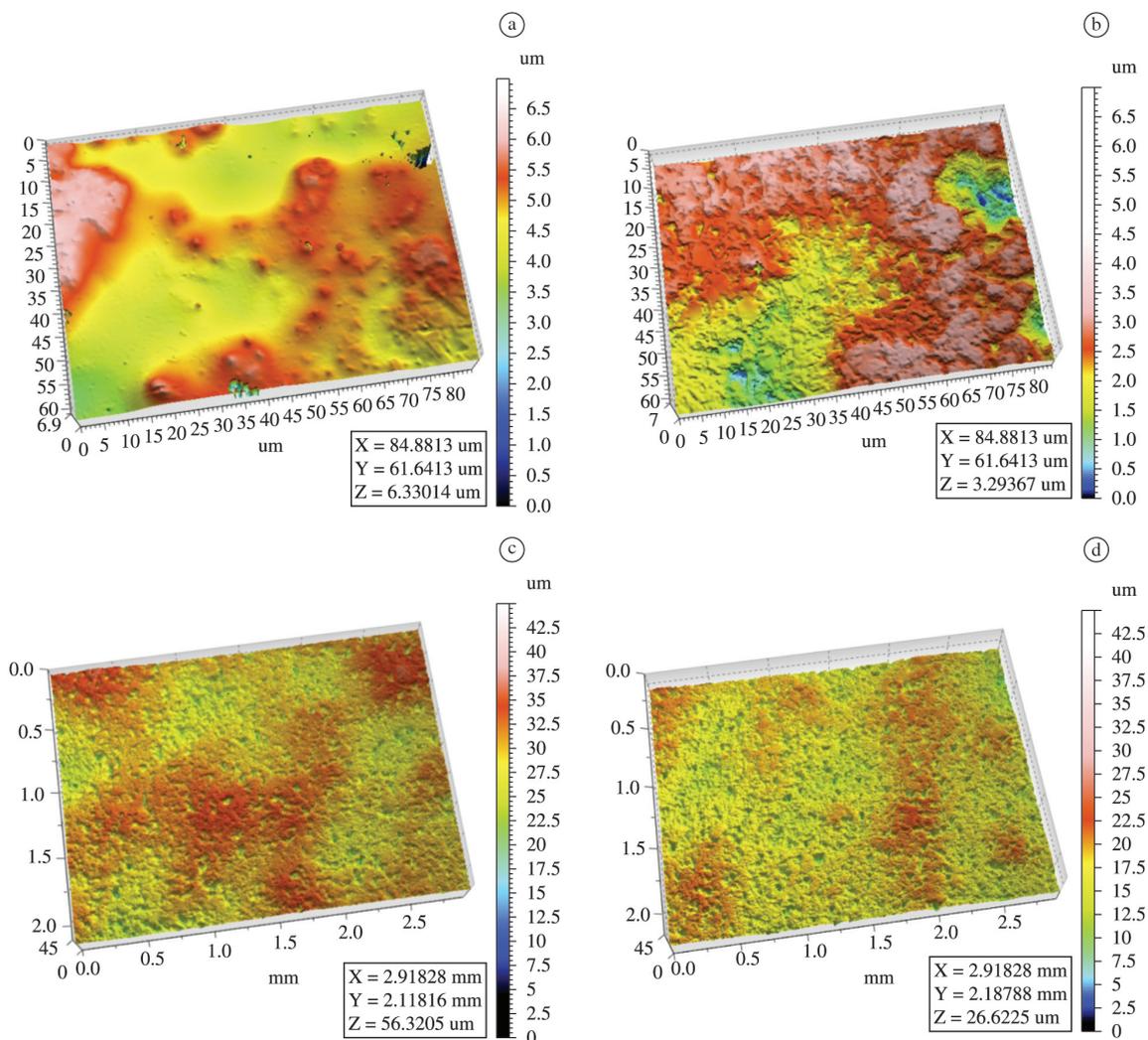


Figura 6. Imagens confocais em 3D da amostra B: não tratada (a) e tratada (b) (objetiva de 50 \times); não tratada (c) e tratada (d) (objetiva de 10 \times).

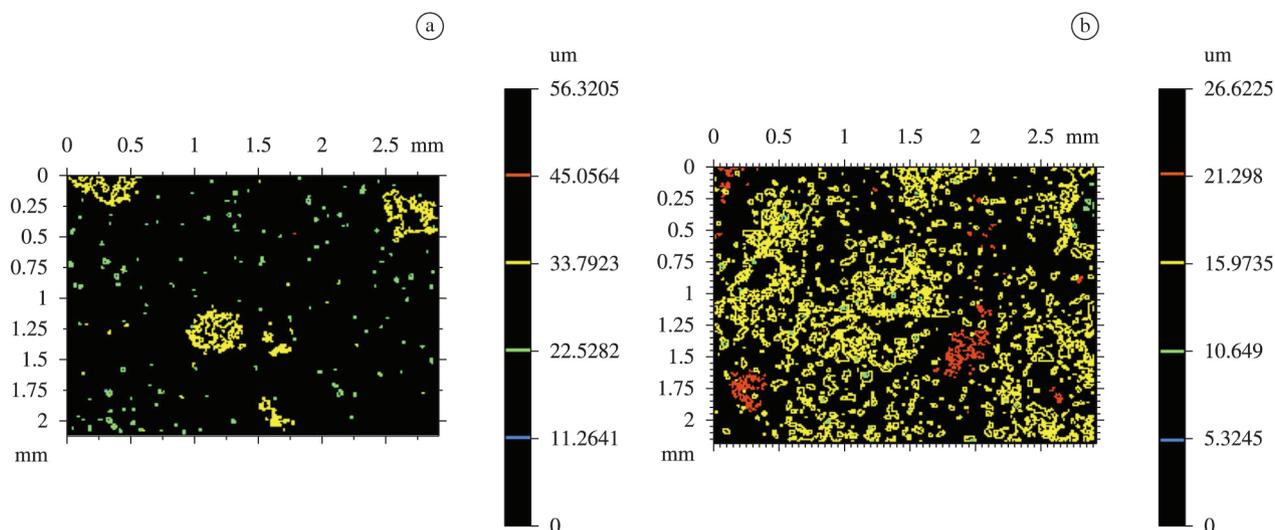


Figura 7. Diagramas de contorno das imagens 3D confocais da amostra B não tratada (a) e tratada (b), mostradas respectivamente na Figura 6 c e d.

Tabela 3. Parâmetros de rugosidade 3D da amostra B tratada e não tratada.

ISO 25178: Parâmetros de altura		BU	BT
S_p (μm)	Altura máxima dos picos da superfície com escala limitada (SLS)	29,06	18,53
S_v (μm)	Altura máxima dos vales da SLS	27,08	19,75
S_z (μm)	Altura máxima da SLS (soma de S_p com S_v)	56,14	38,28
S_a (μm)	Altura média aritmética da SLS	1,85	1,69

Tabela 4. Resultados da resistência ao escorregamento com o método da rampa, com calçado (DIN 51130).

Amostra	Ângulo médio de escorregamento	Grupo
AU	6°	R9
AT	7°	R9
BU	0°	UC
BT	0°	UC

Tabela 5. Resultados da resistência ao escorregamento com o método da rampa, pés descalços (DIN 51097).

Amostra	Ângulo médio de escorregamento	Grupo
AU	8°	UC
AT	33°	A+B+C
BU	11,7°	UC
BT	35°	A+B+C

Tabela 6. Resultados da resistência ao escorregamento com o método do pêndulo em condições úmidas (EN 13036-4).

Amostra	Superfície úmida PTV
AU	17
AT	25
BU	15
BT	30

Tabela 7. Resultados da resistência ao escorregamento com o método do dinamômetro em condições secas e úmidas (ASTM C1028).

Amostra	Superfície seca, μ	Superfície úmida, μ
AU	0,81	0,43
AT	0,87	0,54
BU	0,93	0,54
BT	0,98	0,63

mostram que a resistência ao escorregamento melhora nitidamente para as duas amostras após o tratamento.

Pelo método do dinamômetro, Tabela 7, foi medido o coeficiente de atrito estático, tanto em condições secas quanto úmidas. Em geral, valores superiores a 0,60 são considerados bons. Para ambas as amostras, após o tratamento a resistência ao escorregamento melhora, especialmente em condições úmidas.

Com o método Tortus (Tabela 8) foi determinado o coeficiente de atrito dinâmico, tanto em condições secas quanto úmidas. A legislação italiana estabelece que os pavimentos dos edifícios públicos devem apresentar um coeficiente de atrito superior a 0,40¹. Após o tratamento as duas amostras são adequadas para este uso.

A resistência às manchas (Tabela 9) foi determinada segundo a norma internacional ISO 10545-15, empregando-se três agentes para manchas e eliminando-os da superfície cerâmica após 24 horas, com a aplicação de diferentes métodos: água quente, detergente fraco ou forte, ou solvente adequado. Os resultados mostram, para ambas as amostras, que a resistência às manchas não é alterada após o tratamento. As manchas são eliminadas com uso de água corrente aquecida (classe 5) ou limpando-as com um detergente fraco (classe 4).

A resistência química, Tabela 10, foi determinada segundo a norma internacional ISO 10545-13 empregando-se produtos domésticos de limpeza (dissolução de cloreto de amônio), sais para piscinas (hipoclorito de sódio), dissoluções ácidas e básicas em concentrações altas e baixas (ácido clorídrico, ácido cítrico, hidróxido de potássio e ácido láctico). Após sua eliminação, a determinação da classificação é feita por exame visual. As amostras tratadas (AT e BT) mantêm a mesma classe, embora para a amostra BT não foi possível realizar o ensaio com o lápis, pois as linhas de lápis não podiam ser eliminadas com pano úmido. Isto se deve provavelmente à diminuição do brilho provocada pelo ataque químico da fase amorfa como consequência do tratamento em ambas as amostras, mas especialmente para a amostra B, Tabela 11¹⁰.

Tabela 8. Resultados da resistência ao escorregamento com o método Tortus em condições secas e úmidas (BCR).

Amostra	Superfície seca, em couro, μ	Superfície úmida, em borracha, μ
AU	0,37	0,42
AT	0,57	0,60
BU	0,32	0,52
BT	0,40	0,68

Tabela 9. Resultados para a resistência às manchas segundo a norma ISO 10545-14.

Amostra	Óxido de cromo em óleo leve	Iodo (solução alcoólica de 13 g/l)	Azeite de oliva
AU	4	5	4
AT	4	5	4
BU	4	5	5
BT	4	5	5

Tabela 10. Resultados para a resistência química segundo a norma ISO 10545-13.

Amostra	Cloreto de amônio 100 g/l; hipoclorito de sódio 20 mg/l	HCl 3% v/v; ácido cítrico 100 g/l; KOH 30 g/l	HCl 18% v/v; ácido láctico 5% v/v; KOH 100 g/l
AU	GA**/**	GLA	GHA
AT	GA	GLA	GHA
BU	GA	GLA	GHA
BT	GA (V)	GLA (V)	GHA (V)

*G= superfície esmaltada; L= baixa concentração do agente químico; H= alta concentração do agente químico; **Classificação: A= efeito não visível; B= mudança definida de aspecto; C= perda parcial ou completa da superfície original; (V)= não é possível a realização dos ensaios de lápis e reflexo.

Tabela 11. Valores de brilho e de ângulo de contato com água para as amostras A e B tratadas e não tratadas.

Amostra	Brilho, unidades de brilho	Ângulo de contato com água, θ
AU	9,9	43,8°±1,5°
AT	7,3	52,2°±1,5°
BU	14,5	26,5°±1,5°
BT	9,4	77,7°±1,5°

A molhabilidade diminui (Tabela 11) nas duas amostras após o tratamento, especialmente na amostra BT, na qual o ângulo de contato com a água aumenta aproximadamente 50° em relação à amostra não tratada.

4. Conclusões

Nas placas cerâmicas estudadas o tratamento antiderrapante com base no uso de ácido fluorídrico provoca um ataque químico na fase amorfa, embora a fase cristalina (cristais de plagioclásio, zirconita e alumina α) não seja atacada. Vidrados similares quanto a sua composição química e mineralógica, mas com distintos acabamentos superficiais, com textura ou lisos, apresentam resultados muito diferentes, especialmente quanto a sua micro rugosidade. Para os dois esmaltes a resistência ao escorregamento melhorou após o tratamento, principalmente em condições úmidas. Finalmente, foi comprovado que as propriedades das duas amostras não são modificadas após o tratamento, embora tenha sido observada uma diminuição do brilho (aproximadamente 30%).

Referências

- CONFINDUSTRIA CERAMICA. *Indagini statistiche sull'industria italiana delle piastrelle di ceramica*. 33. ed. Sassuolo, 2012.
- QUIRION, F. et al. The impact of chemical treatments on wear, gloss, roughness, maintenance and slipperiness of glazed ceramic tiles. *Journal of Environmental Health Research*, v. 9, n. 2, p. 97-110, 2009.
- QUIRION, F.; POIRIER, P. Surface properties and slip resistance of glazed ceramic tiles over-treated, or treated multiple times, with hydro-fluoric acid. *Journal of Environmental Health Research*, v. 11, n. 1, p. 17-27, 2011.
- ESCARDINO, A. et al. Interacción entre capas de esmalte durante la cocción de los vidriados resultantes. In: QUALICER 2002. *Proceedings...* p. 201-217.
- FRÖBERG, L.; HUPA, L.; HUPA, M. Corrosion of the crystalline phases of matte glaze in aqueous solutions. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 29, p. 7-14, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.04.037>
- FRÖBERG, L. et al. Chemical durability of glazed surfaces. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, p. 1811-1816, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.162>
- ESPOSITO, L. et al. Chemical ageing and microstructural changes of glazed ceramic tile surfaces, *cfi/Ber. DKG*, v. 85, n. 6, p. 64-67, 2008.
- CANNILLO, V. et al. Microstructural and mechanical changes by chemical ageing of glazed ceramic surfaces. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 29, n. 9, p. 1561-1569, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.10.018>
- BERNARDO, E. et al. Recycle of waste glass into "Glass-ceramic stoneware". *Journal of the American Ceramic Society*, v. 91, n. 7, p. 2156-2162, 2008. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02460.x>
- EPPLER, R. A.; EPPLER, D. R. Glazes and glass coatings: chemical durability. The American Ceramic Society, 1998. p. 253-270.