

ESTUDO DO EFEITO DA QUANTIDADE DE FRITA MATE NA RESISTÊNCIA AO ATAQUE QUÍMICO DE ESMALTES MATES

Bruno Ricardo Matiola¹, Beatriz Feltrin Canever¹, Dilson Pasini Lima¹, Pedro Luiz Galatto De Fáveri¹, Maykon Cargnin²

¹Instituto Maximiliano Gaidzinski / Colégio Maximiliano Gaidzinski

²Instituto Maximiliano Gaidzinski / Departamento Técnico / maykon.cargnin@imgnet.org.br

Resumo: A produção de produtos com aspecto mate é uma crescente dentro da indústria de revestimentos cerâmicos e no mercado consumidor. Apesar disto, tecnicamente estes produtos requerem maiores cuidados durante a sua utilização, pois a camada de decoração pode sofrer ataques químicos decorrentes dos produtos de limpeza utilizados sem o devido conhecimento do usuário. Em função disto, o projeto tem como objetivo estudar possíveis causas que podem levar um esmalte mate a ser atacado por produtos químicos, mais especificamente a quantidade e o tipo de fritas mates utilizadas na elaboração destes esmaltes. A tipologia de produto estudada foi o porcelanato esmaltado que utiliza um esmalte mate composto por três tipos de fritas mates. Foram selecionadas três tipos de fritas mates (mate opaca de zinco, mate transparente de zinco e mate dura de cálcio), sendo variada sua quantidade dentro da formulação do esmalte (51,8%, 41,8%, 31,8% e 21,8%) e também isolando o tipo de fritas (51,8% individualmente). Os esmaltes foram elaborados em laboratório e aplicados por binil. Os mesmos foram queimados em forno industrial a rolos na temperatura de 1203°C e ciclo de queima de 36 minutos. Os esmaltes foram caracterizados segundo a cor, resistência química e resistência a manchas. Os resultados demonstram que a quantidade de fase líquida formada durante a etapa de queima é predominante na resistência química dos esmaltes mates estudados apresentando como resultados GHB (51,8%), GHB (41,8%), GHB (31,8%) e GHB (21,8%). O tipo de fritas mates também contribui para o aumento da resistência química (GHB, GHB e GHB) e a manchas (Classe 5, Classe 5 e Classe 1).

Palavras-Chave: fritas mates, ataque químico, mancha, esmaltes mates.

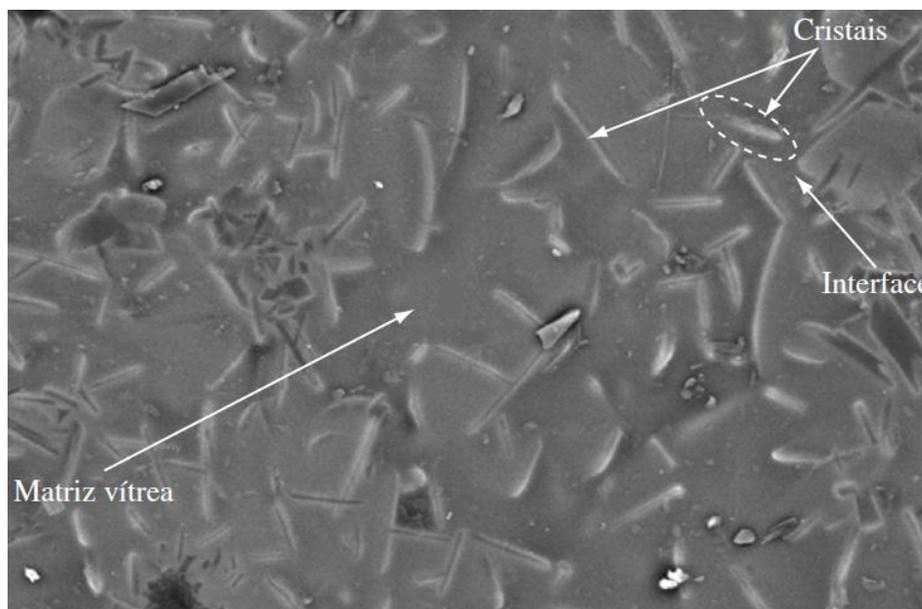
1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o Brasil é o segundo maior consumidor de revestimentos cerâmicos do mundo, superado, em termos de volume, apenas pelo imenso mercado chinês. Isto é justificado devido a grande variedade de produtos desenvolvidos por diferentes processos de fabricação (ANFACER, 2012).

Dentre os componentes dos revestimentos cerâmicos, o vidrado recebe grande destaque, pois, após o assentamento do produto, esta será a parte que ficará exposta ao ambiente externo. É neste ato que os revestimentos cerâmicos estão submetidos ao contato com agentes químicos provenientes de produtos de limpeza, podendo ocorrer, ataques e alterações na superfície vidrada. Os esmaltados de superfície mate têm encontrado boa aceitação no mercado, sobretudo externo, porém esta tipologia é dentre todas a que apresenta maior suscetibilidade ao ataque químico (REGO *et. al.*, 2006). Os esmaltes mates são formados por três componentes básicos: a matriz vítrea que é constituída basicamente de silicato; cristais que são compostos de matérias-primas nobres provenientes da matriz vítrea e a interface uma fase intermediária entre cristais e a matriz, sendo pobre em presença de silicatos, como pode-se observar na Figura 01. O

ataque químico ocorre diretamente na interface, por consequência da deficiência da mesma em presença de silicatos. Essa deficiência em fase vítrea está ligada a tipologia de frita utilizada (PEREZ *et. al.*, 2007).

Figura 01 - Micrografia obtida em MEV da superfície de um esmalte mate.



Fonte: Adaptado de Rego *et. al.* (2006).

Há hipóteses que a frita mate, utilizada no esmalte, seja a principal causadora do ataque químico, o presente exposto tem por objetivo realizar uma análise, tendo como principal variável o teor e tipo de frita na composição do esmalte mate, podendo assim quantificar a sua influência na ocorrência do ataque químico.

2 METODOLOGIA

Inicialmente realizou-se testes para a avaliação da influência da quantidade de frita na resistência ao ataque químico do vidrado cerâmico, para isso, utilizou-se uma formulação padrão de esmaltes mates para porcelanato esmaltado. Vale ressaltar que o termo quantidade de fase líquida formada está sendo usado, pois como está sendo retirada uma quantidade de frita das formulações, considera-se que o volume de vidro será menor. Esta formulação possui em sua composição três tipologias de fritas, totalizando 51,8%. Os esmaltes testes foram preparados reduzindo o percentual de frita da seguinte forma: teste 1 com 41,8%, teste 2 com 31,8% e teste 3 com 21,8% de frita,

sendo que o percentual das demais matérias-primas foi sendo ajustado proporcionalmente a redução da quantidade de frita, conforme apresentado pela Tabela 01.

Tabela 01 – Formulações dos esmaltes com variação da quantidade de frita mate.

Matérias-Primas	Padrão (P)	T1	T2	T3
Frita Mate Transparente	8,30	6,70	5,10	3,49
Frita Mate Opaca	29,50	23,81	18,11	12,42
Frita Mate Dura	14,00	11,30	8,59	5,89
Óxido de Zinco	3,00	3,63	4,26	4,89
Quartzo	2,00	2,42	2,84	3,26
Opacificantes	13,50	16,34	19,18	22,03
Plastificantes	14,00	16,95	19,89	22,84
Feldspatos	15,00	18,16	21,32	24,47
Aditivos	0,70	0,70	0,70	0,70

As moagens dos esmaltes foram realizadas em moinho gira-rápido de 1 L, com 400g de material a moer e 500g de bolas de alta alumina de diâmetro menor ou igual a 20 mm. Os esmaltes foram descarregados com um resíduo de moagem entre 1,5% a 2% na malha # 325 mesh e densidade de 1,89 g/cm³. As aplicações foram realizadas em peças de porcelanato esmaltado já engobadas utilizando um binil de abertura de 0,5 mm. As queimas foram realizadas em forno industrial a rolos em ciclo característico de porcelanato esmaltado, temperatura máxima de 1203°C e ciclo de queima de 36 minutos.

Posterior a queima, realizou-se a análise visual, seguida dos ensaios de caracterização referentes a resistência ao ataque químico e manchamento, conforme descritos na norma NBR 13818 (ABNT, 1997) expressos na Tabela 02. O ataque químico foi realizado com a utilização do ácido clorídrico 18%, por ser um ácido de alta concentração, este permaneceu em contato com a superfície vidrada durante 96 horas. Realizou-se o manchamento, com verde de cromo, onde o contato entre o agente manchante e o vidrado ocorreu durante 24 horas. Após obteve-se os resultados dos testes do esmalte mate. Uma análise colorimétrica foi realizada utilizando um espectrofotômetro da marca BYK Gardner, modelo Spectro-Guide Gloss que utiliza o espaço colorimétrico HunterLab.

Tabela 02 – Ensaio de ataque químico descrito pela NBR 13818.

NBR 13818	
Número de corpos de prova	5 amostras representativas para cada solução
Soluções de ensaio	<ul style="list-style-type: none"> - NH₄Cl - 100 g/L - Hipoclorito Sódio - 20 mg/L - Ácido Cítrico - 100 g/L - HCl - 3 e 18% (v/v) - KOH - 30 e 100 g/L
Forma de contato superfície / reagente	Vidro de borossilicato
Tempo de contato com reagente	<ul style="list-style-type: none"> - Esmaltados: NH₄Cl, Hip. Sódio e Ácido Cítrico (24 h). Ácidos e bases: 96 h.

Fonte: Norma brasileira NBR 13818 (ABNT, 1997).

A segunda etapa foi realizada para avaliar o comportamento de cada frita na composição padrão utilizada, e analisar se as mesmas facilitam ou dificultam no aparecimento do ataque químico. Nesta nova bateria de testes, realizou-se três novas moagens, porém nesta etapa apenas um tipo de frita foi utilizada, totalizando 51,8% em cada formulação. O teste 1 é composto pela frita mate opaca de zinco, o teste 2 pela frita mate transparente de zinco e o teste 3 pela frita mate dura de cálcio. As moagens, aplicações, queimas ensaios de ataque químico e ensaios de manchamento foram realizadas seguindo os mesmos procedimentos anteriores. Os resultados finais foram necessários para o entendimento do desafio proposto, conseqüentemente cumprimento do objetivo dos estudos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

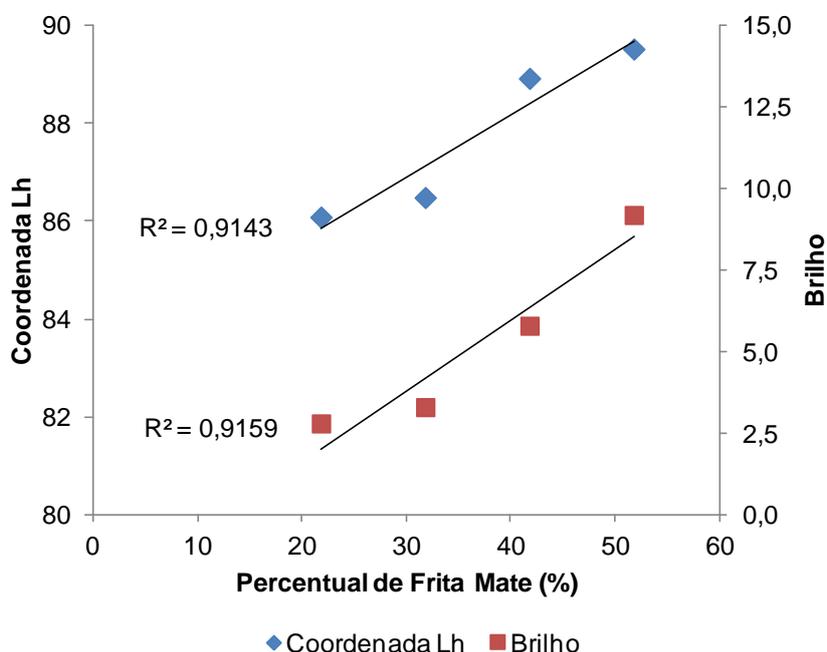
Os resultados de resíduo de moagem, densidade e tempo de escoamento dos esmaltes preparados em laboratório estão apresentados na Tabela 03. Pode-se perceber que o padrão de resíduo foi mantido dentro da faixa padrão de trabalho, evitando assim uma influência da distribuição do tamanho de partícula nas características pós-queima destes esmaltes. Os valores da densidade e do tempo de escoamento também foram padronizados para evitar influência da quantidade de esmalte aplicada sobre a peça.

Tabela 03 – Ensaio de ataque químico descrito pela NBR 13818.

Variável	Padrão (P)	T1	T2	T3
Resíduo de moagem (%)	2,00	1,87	1,71	1,69
Densidade (kg/m ³)	1890	1890	1890	1890
Tempo de escoamento (s)	50	48	52	60

O principal objetivo proposto no trabalho é avaliar a influência da quantidade de frita (entenda-se como quantidade de fase vítrea formada) na resistência ao ataque químico dos esmaltes mates. Com os testes da primeira etapa o mesmo foi atingido, pois os resultados obtidos mostram que quanto menor o teor de frita as características do esmalte vão sendo totalmente alteradas. Com a análise colorimétrica, a coordenada Lh evidencia um escurecimento dos esmaltes e uma considerável perda de brilho a cada novo teste (Figura 02). Isso ocorre devido a falta de frita na formulação, ou seja, a quantidade de fase vítrea formada é menor, permitindo que a solubilização das matérias-primas cruas seja menor e estejam mais suscetíveis ao ataque de produtos químicos e manchantes.

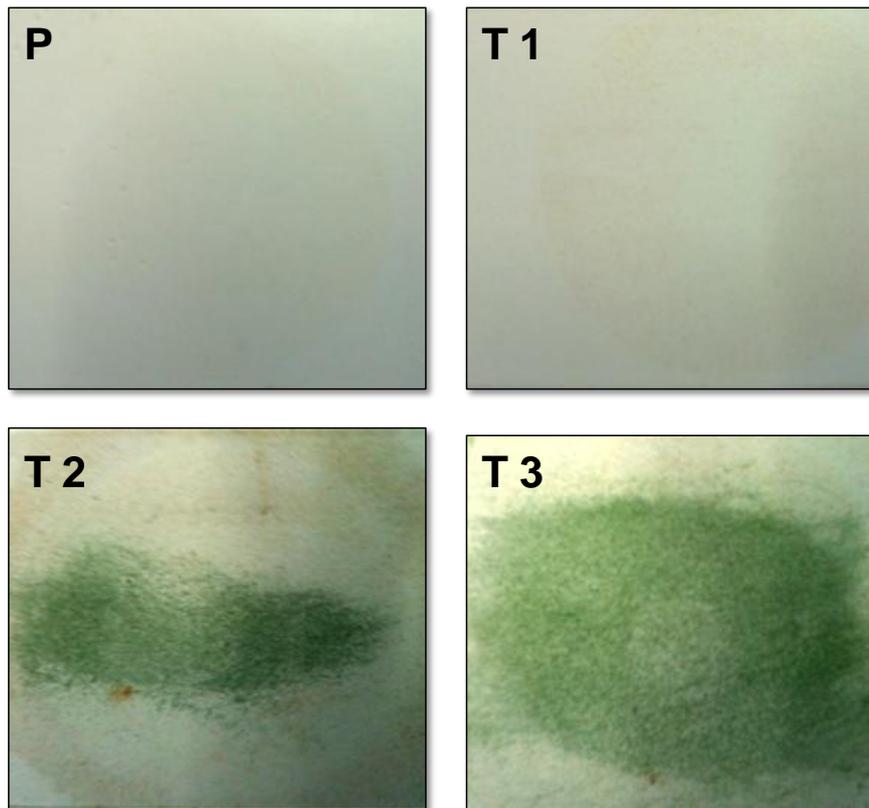
Figura 02 – Coordenada Lh e Brilho em função da quantidade de frita mate no esmalte.



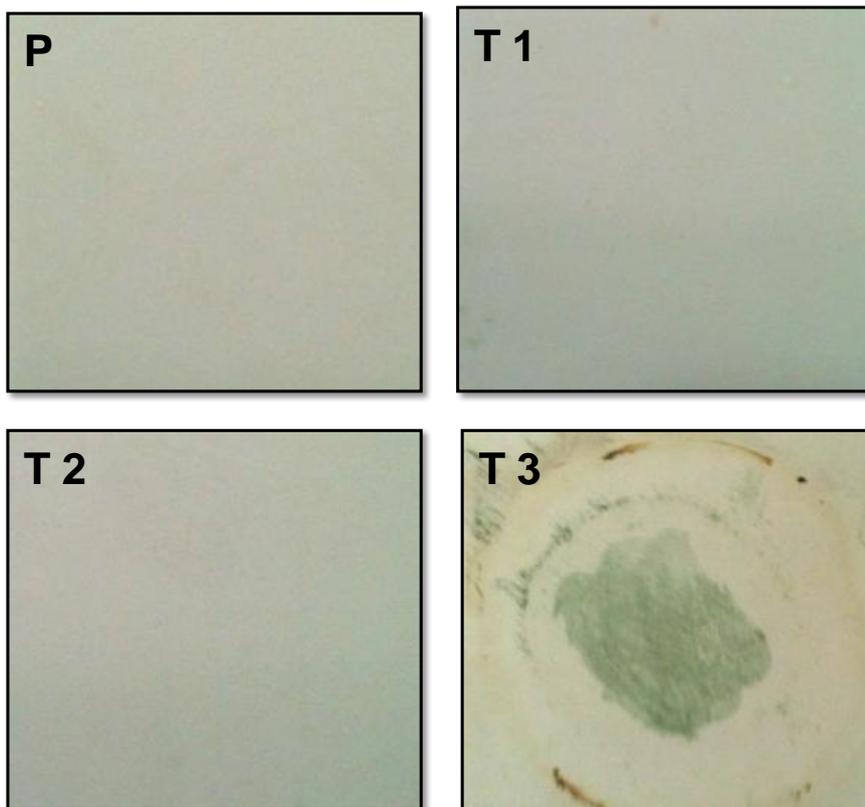
O teste de ataque químico comportou-se conforme o esperado, onde o ataque foi evidenciado em maior proporção nos testes 2 e 3 com 31,8% e 21,8% de frita respectivamente, onde a quantidade de formação da fase vítrea foi menor. Os testes padrão e 1 também foram atacados, porém de forma mais suave. Sendo assim, os testes

padrão e 1 obtiveram classificação GHB, e testes 2 e 3 foram classificados como GHC, conforme método de classificação descrito na norma NBR 13818 (ABNT, 1997). O manchamento com verde de cromo confirmou os resultados de ataque químico, com maior impregnação de mancha nos testes 2 e 3, onde a rugosidade superficial tornou-se mais elevada devido ao ataque químico, conforme apresentado pela Figura 03.

Figura 03 – Resistência a manchas em função da quantidade de frita mate no esmalte.



Os resultados da segunda etapa foram satisfatórios para a compreensão do papel de cada frita na formulação padrão utilizada em nível industrial. Notou-se que ao analisar individualmente cada frita, teve-se uma maior suscetibilidade ao ataque químico e ao manchamento na frita mate dura de cálcio, devido a sua refratariedade e principalmente a maior presença de matérias primas cruas, que são altamente sensíveis ao ataque químico, a classificação do teste 3 foi GHC e o manchamento foi visível e intenso. As duas outras fritas tiveram maior resistência ao ataque, em razão de serem maiores formadoras de fase vítrea e seguiram a tendência do esmalte mate padrão onde o ataque químico foi leve, ocorrendo somente uma alteração do brilho, a classificação dos testes 1 e 2 foram GHB e não ocorreu o manchamento, conforme representado pela Figura 04.

Figura 04 – Resistência a manchas em função do tipo de frita mate.

Por fim conclui-se que em qualquer situação envolvendo esmaltes mates cerâmicos, um baixo índice de formação de fase vítrea, resulta em um maior ataque químico.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados deste projeto evidenciam que a quantidade de fase vítrea presente nos esmaltes do tipo mate é imprescindível para uma maior resistência ao ataque de produtos químicos e aos agentes manchantes. O tipo de frita mate também é um fator importante, mas isto está diretamente ligado a temperatura de fusão deste material, pois caso a frita tenha um maior ponto de fusão como é o caso da frita mate dura de cálcio, a formação de vidro no esmalte é comprometida e tornando o esmalte suscetível aos ataques químicos.

AGRADECIMENTOS

Os autores abrem espaço para agradecer ao Colégio Maximiliano Gaidzinski e a Eliane S/A Revestimentos Cerâmicos por disponibilizarem suas instalações, matérias-primas e os funcionários que auxiliaram na elaboração deste projeto.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTO. **Números do Setor**. Disponível em: <http://www.anfacer.org.br/>. Acesso em: 28 de agosto de 2012.

REGO, B.T. et. al. Resistência ao Ataque Químico dos Esmaltes Mates Acetinados. Parte 1: Características Microestruturais de Produtos Comerciais. **Revista Cerâmica Industrial**. São Paulo, v.11, n.4, p.13-16, jun./ago. 2006.

PEREZ, J. et. al. Vidrados mates de alta temperatura com elevada resistência química. **Revista Cerâmica Industrial**. São Paulo, v.12, n.1/2, p.10-15, jan./abr., 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13818**: placas cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaios. Rio de Janeiro, 1997.