Resistência ao ataque químico em placas cerâmicas de revestimento sustentáveis produzidas a partir de resíduo vítreo

Daysianne K M Isidorio*[a], Francisco S B G Júnior[b], Maria I B Rorigues[b], Breno P Bezerra[c]
[a]Instituto Militar de Engenharia (IME)
Praça General Tibúrcio, 80, 22290-270, Praia Vermelha, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.
[b] Universidade Federal do Cariri (UFCA)
Av. Tenente Raimundo Rocha Nº 1639 –Bairro Cidade Universitária
Juazeiro do Norte - Ceará
[c] Universidade Federal de São Carlos
Rod. Washington Luís km 235 - SP-310 – 13565-905 - São Carlos SP
***daysiannekessy@ime.eb.br**

RESUMO: As cerâmicas de revestimento esmaltado são baseadas em vidros que utilizam fritas cerâmicas, ocasionando custos de produção que podem ser reduzidos usando resíduos vítreos. Neste trabalho, foram incorporados resíduos vítreos às três camadas da placa cerâmica de revestimento (suporte, engobe e esmalte), com teores diferentes, para avaliar a resistência ao ataque químico e a presença de defeitos. Três matérias-primas para a produção das placas foram usadas: argila caulinítica, resíduo vítreo incolor e Pedra Cariri. Foram analisadas três formulações com diferentes teores de resíduo vítreo, e três diferentes temperaturas de queima, 1000, 1100 e 1200 °C. Ensaios físico-químicos mostraram que é possível substituir fritas cerâmicas por resíduos vítreos para produzir placas de revestimento cerâmico resistentes a ataque químico e livres de falhas de processamento.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduos vítreos. Resistência a ataque químico. Revestimentos cerâmicos. Sustentabilidade.

ABSTRACT: Glazed ceramic tiles are based on glass, that use ceramic frits whose costs may be reduced using vitreous residues. The purpose of this work was to incorporate vitreous residue in the three layers of the ceramic tile plates (support, glaze and engobe) with different concentrations to evaluate the resistance to chemical attack and the absence of defects. Three raw materials for the production of the plates were used: kaolinitic clay, colorless glassy residue and Cariri stone. Three support formulations were studied which had different concentrations of vitreous residue and different firing temperatures, 1000, 1100 e 1200 °C. Physicochemical tests showed that there is a possibility of replacing ceramic frits by vitreous residues to produce resistant glazed ceramic tile plates to chemical attack and free from processing defects.

KEYWORDS: Vitreous residues. Resistance to chemical attack. Ceramic coating. Sustentability.

1. Introdução

O Brasil é um grande produtor e consumidor de revestimentos cerâmicos; por conta disso e também pela necessidade de produção de materiais mais sustentáveis, há um interesse relevante no desenvolvimento de revestimentos cerâmicos produzidos a partir de resíduos sólidos [1].

As placas cerâmicas para revestimento são materiais compostos de argila e outras matérias-primas inorgânicas, geralmente utilizadas para revestir pisos e paredes, sendo conformadas por extrusão ou por prensagem [2]. Essas placas durante o processamento são secadas e queimadas à temperatura de sinterização podendo ser esmaltadas.

Uma placa de revestimento cerâmico divide-se em três camadas: suporte, engobe e esmalte. Para o suporte é utilizado argila. Os engobes cerâmicos como camadas intermediárias entre o suporte e o esmalte, os quais podem ser constituídos por matérias-primas não plásticas como fritas, caulins, zirconita, feldspatos, alguns tipos de argilas, entre

outras [2]. O esmalte é feito de uma camada de vidro aplicada a um corpo de cerâmica.

Dentre a análise do ciclo de vida dos revestimentos cerâmicos, a Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres coloca aos fabricantes a necessidade de seguir alguns princípios de sustentabilidade importantes em relação à matéria-prima, energia, resíduos, limpeza, durabilidade, entre outros [1]. Dessa forma a incorporação de resíduo vítreos na produção de placas de revestimentos cerâmicos se torna bastante interessante tanto em relação a custos financeiros e energéticos como na melhora de algumas propriedades do material, como a resistência ao ataque químico das placas.

Um resíduo que pode ser introduzido ao material é a Pedra Cariri, a qual vem se tornando alvo de estudos em vários projetos por ser uma rocha formada por uma grande quantidade de óxido de cálcio que reduz a solubilidade dos vidros. Consequentemente, diminui a energia usada na produção.

Devido à grande quantidade de placas de revestimentos cerâmicos produzidos e de resíduos vítreos gerados por diversas indústrias, há crescentes debates acerca da sustentabilidade tornando imprescindível avaliar produtos que reduzam o descarte desses resíduos, podendo ainda, fornecer peças que tenham boas propriedades e tragam muitos benefícios à sociedade local.

2. Desenvolvimento

2.1 Materiais para placas cerâmicas

Quatro materiais foram utilizados para constituir o suporte, engobe e esmalte: Argila Caulinítica (obtida na Cerâmica Gomes de Mattos, localizada na cidade de Crato – CE), resíduo vítreo (em formato de ampolas, sem coloração, sem contaminação, cedido por uma empresa que atua no segmento industrial farmacêutico da Região do Cariri – CE), resíduos da Pedra Cariri (coletadas amostras significativas de resíduos da Pedra Cariri amarela das mineradoras existentes no município cearense de Nova Olinda – CE) e agente ligante carboximetilcelulose (CMC).

2.2 Formulação do suporte

Os suportes cerâmicos foram formulados a partir dos resultados do FRX com intuito de incorporar à massa cerâmica diferentes teores do resíduo vítreo e estudar seus efeitos, **tabela 1**.

Pesou-se as matérias-primas em uma balança analítica da Shimadzu, modelo UW620H, posteriormente foram misturadas e homogeneizadas a seco em moinho de bolas por 10 min. Cada formulação foi umedecida e homogeneizada com 7% de água, em peso, sendo peneirada com ABNT 30 (600 μm), embalada em saco plástico e mantida por 24 h para obter uma boa uniformidade. Para conformação, foi utilizada uma prensa hidráulica manual Bovenau P15 ST, através de uma matriz metálica de base retangular com dimensões de 80 mm x 25 mm. A massa utilizada para cada corpo de prova foi de 22 g, tendo aplicação de carga máxima de 4 t mantida por 1 min, obtendo-se uma espessura cerca de 6 mm. Após a prensagem, a etapa seguinte é a secagem, que ocorreu a 110 °C por 24 h em uma estufa *Ethick* 208D. Em seguida, foram medidas as dimensões dos corpos de prova com o auxílio de um paquímetro digital e esses foram pesados em balança analítica. Foram feitos ao todo quarenta e cinco corpos de prova, sendo quinze de cada formulação. Foram utilizadas três temperaturas para a queima (1000, 1100 e 1200 ºC), em que cinco corpos de prova, de cada formulação, foram queimados nas respectivas temperaturas a uma taxa de aquecimento de 10 ºC/min e manutenção por três horas na temperatura máxima.

2.3 Formulação e preparação do suporte, engobe e esmalte

Para a aplicação do engobe, foi avaliado o engobe e suporte que tiveram suas retrações lineares de queima com maior aproximação, a fim de reduzir falhas. Na

tabela 2, encontram-se os dados das formulações de ambas as camadas.

Tab. 1 – Formulação dos suportes cerâmicos (% em peso).

	Formulações		
Matéria-prima	Suporte 1	Suporte 2	Suporte 3
Argila Caulinítica	100%	95%	90%
Resíduo Vítreo	-	5%	10%

Tab. 2 – Formulação da composição adequada para suporte cerâmico engobe e esmalte (% em peso).

	Camadas		
Matéria-prima	Suporte	Engobe	Esmalte
Argila Caulinítica	95%	40%	-
Resíduo Vítreo	5%	55%	100%
Pedra Cariri	-	5%	-
CMC	-	-	0,2%

A produção dos corpos de prova do suporte escolhido se deu de forma similar ao item 2.2, na produção dos suportes 1, 2 e 3, seguindo as mesmas etapas. Foram feitos ao todo cinquenta corpos de prova. Quarenta corpos de prova foram produzidos pela formulação do suporte 2 e dez do suporte 3.

Para a preparação do engobe, foram pesados 80 gramas de argila, 110 gramas de vidro moído e 10 gramas de Pedra Cariri. Toda a massa foi peneirada em ABNT 200 e misturada em agitador mecânico, adicionando-se água às matérias-primas. A adição de água se deu por teores no máximo de 95 mL de água, o que resultou em uma ótima viscosidade para aplicação. O esmalte foi misturado em moinho de bolas por 30 min, o qual foi composto por 135,6 g de resíduo vítreo e 0,27 g de CMC. A aplicação do engobe se deu através de pinceladas de forma simples, porém uniforme. Após a secagem, o esmalte foi aplicado por derramamento uniforme em toda a superfície. Aplicadas as camadas, esperou-se por 24 h para a secagem total de dez dos corpos de prova (suporte 2), em estufa a 100 ºC, e quarenta (trinta do suporte 2 e dez do suporte 3) corpos de prova secaram à temperatura ambiente. Na sinterização, os corpos de prova foram levados ao forno, que foi programado para atingir a temperatura de 800 ºC, permanecendo no patamar por uma hora. A taxa utilizada foi de 5 ºC/min.

2.4 Materiais para o ataque químico

Para a avaliação da resistência ao ataque químico, foram utilizados os seguintes reagentes na forma sólida: ácido cítrico, cloreto de amônia e hidróxido de potássio.

2.4.1 Aplicação dos reagentes

Para diluição dos reagentes foi seguido a norma ABNT 13818 [3]. Nessa etapa do estudo, cada reagente, em forma de solução, foi aplicado a cinco corpos de prova (apenas para o suporte 2). Para o cloreto de amônia é definido 100g/L para diluir a solução. Manipulou-se 5 gramas de reagente sólido em 50 mL de água destilada. Seguindo de aplicação nos corpos de prova ficando sob ataque por 24 h. Para o hidróxido de potássio, a norma orienta que para cada litro de água, diluir 30 g de reagente, utilizando 1,5 gramas do reagente em 50 mL de água. Com esse agente agressivo o tempo de ataque foi de 96 horas. O terceiro reagente, ácido cítrico, seguiu o mesmo padrão do cloreto de amônia e mesmo tempo de exposição. Após diluir os reagentes, limpou-se a superfície esmaltada a ser ensaiada com álcool isopropílico, seguido de aplicação do engobe.

3 Resultados e discussão

3.1 Análise química das matérias-primas (FRX)

Para o melhor engobe, os vidros foram cominuídos em moinho de bolas por 3 h (via seca), enquanto a argila e os resíduos de Pedra Cariri foram cominuídos em moinho martelo. Em seguida, peneirados em uma ABNT n° 200. As amostras das matérias-primas foram caracterizadas por fluorescência de raios X (FRX) conforme Tabela 3.

Há uma baixa concentração de óxidos cromóforos

(Fe_2O_3 e TiO_2) tornando a matéria-prima atrativa para a obtenção de produtos de cerâmica de queima branca. As concentrações mínimas (<1%) de K_2O, MgO, CaO e outros óxidos foram considerados como impurezas. Observou-se dentro dos analitos da argila e do vidrado que há uma quantidade alta de SiO_2. O vidro soda-cal é composto basicamente de sílica (mais de 70%) [5]. Óxidos como TiO_2 e o Al_2O_3, presentes na amostra, são estabilizantes que reduzem o ponto de fusão e viscosidade do vidro melhorando a trabalhabilidade em baixas temperaturas.

Tab. 3 – Análise química por Fluorescência de Raios X (FRX) das matérias-primas.

Concentrações em peso (%)		
Analito	Argila	Resíduo de Vidro
SiO_2	64,37	81,72
Al_2O_3	29,03	8,76
Fe_2O_3	3,04	0,07
K2O	1,07	0,13
MgO	0,91	-
TiO_2	0,71	-
CaO	0,51	1,88
BaO	0,17	-
SO_3	0,10	0,25
Na_2O	-	7,19
MnO	0,03	-
ZnO	0,01	-
Outros	0,05	-

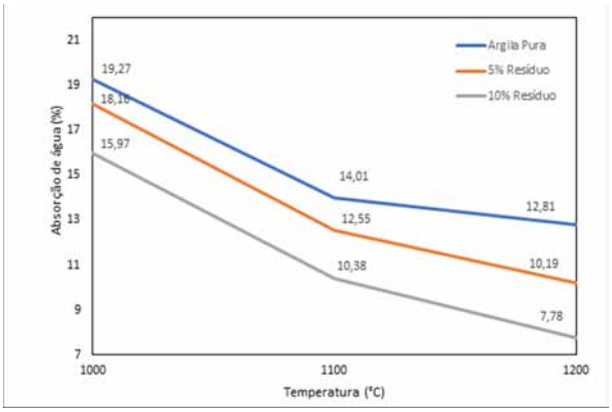

Fig. 1 - Absorção de água dos três suportes a diferentes temperaturas.

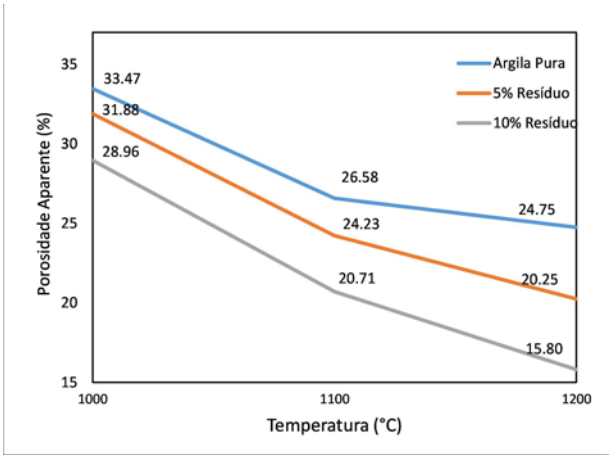

Fig.2 - Porosidade aparente dos três suportes a diferentes temperaturas.

3.2 Propriedades físico-mecânicas do suporte

3.2.1 Absorção de água

Em análise da absorção de água (**figura 1**), vemos que as amostras com os maiores teores de resíduo vítreo resultam em menor absorção de água, bem como o aumento de temperatura influencia na redução de absorção. Dado o fato de que argilas plásticas tendem a perder água, anteriormente atraída na umidificação, durante a sinterização. Através da ISO 13006, o suporte 3 é considerado como o grupo BIIb ($6 < E \leq 10$), os demais fazem parte do grupo BIIIb ($E > 10\%$).

3.2.2 Porosidade aparente

A porosidade aparente diminui pela existência do resíduo vítreo e conforme seu aumento na composição, influenciando também no aumento da temperatura (**figura 2**). Esse fenômeno ocorre devido à difusão do vidro para o interior dos poros, eliminando-os significativamente.

3.2.3 Massa específica aparente

A massa específica aparente determina a densidade aparente do corpo cerâmico. Conferindo a veracidade dos resultados anteriores sobre a relação entre absorção de água e porosidade, mostrados na **figura 3**.

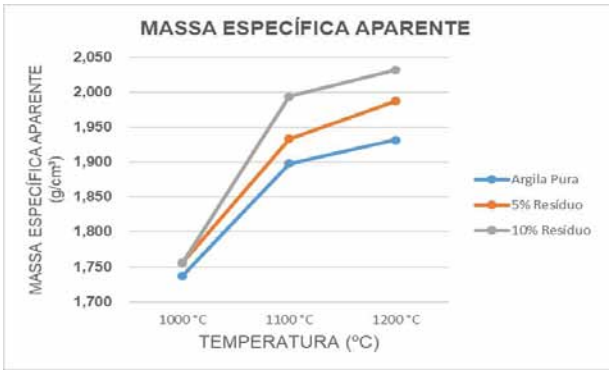

Fig.3 –Massa específica aparente dos três suportes a diferentes temperaturas.

De acordo com o gráfico, na temperatura de 1000 ºC, os valores obtidos foram relativamente baixos. Pode-se notar uma maior densidade para os corpos cerâmicos com 10% de resíduo sólido queimados na temperatura de 1200 ºC, esse valor pode ser explicado em consequência do teor de vidro na formulação, haja visto que o vidro tem um ponto de fusão menor que o corpo cerâmico e quando se torna um líquido, difunde-se para os poros, fazendo-os cessar.

3.2.4 Retração linear de queima

A retração linear é uma propriedade importante, que influencia na planaridade de uma placa de revestimento, sendo observada durante processo, justificando as falhas de curvatura, pois as dimensões das peças queimadas não devem produzir diferenças de retrações. As retrações lineares de ambas as camadas devem ter a menor diferença em porcentagem, a fim de obter a anulação de curvaturas. A **figura 4** mostra o comportamento da retração linear para os três suportes, à diferentes temperaturas.

As retrações lineares obtidas para os engobes foram: E1 (7,52%), E2 (3,78%), E3 (4,14%), E4 (7,15%) e E5 (7,5%). Em conformidade com o exposto (**figura 4**), a escolha para a análise é do E2, com formulação de 40% em argila, 55% de vidro A e 5% de pedra Cariri, o qual tem variação mínima de retração comparado ao suporte 2.

3.2.5 Resistência mecânica à flexão

No intuito de caracterizar os corpos de prova segunda essa propriedade, utilizou-se do ensaio de resistência mecânica à flexão de carregamento em três pontos, seguindo ainda o anexo C da NBR 13818:1997, através da máquina flexora da marca Gabbrielli, modelo Flexi 1000 LX-650. Há uma associação significativa dessa resistência aos defeitos contidos no material em especial os defeitos ligados aos poros.

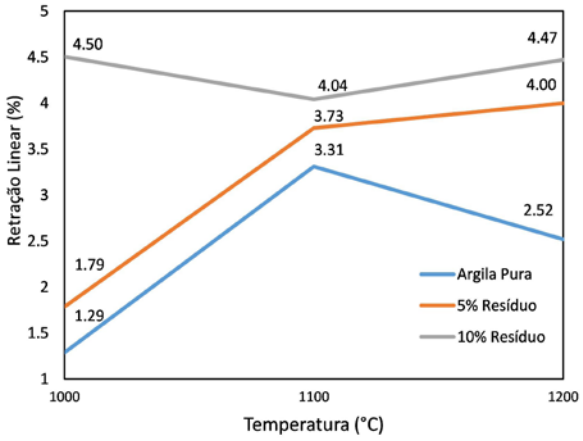

Fig.4 – Retração linear dos três suportes a diferentes temperaturas.

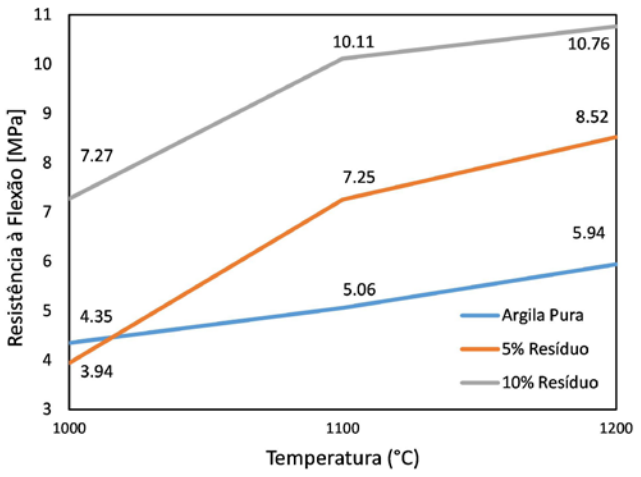

Fig. 5 – Módulo de resistência à flexão dos três suportes à diferentes temperaturas.

Comparando as matérias-primas estudadas (**figura 5**), observa-se que o aumento da resistência mecânica do suporte está associado a dois

fatores: (1) aumento da temperatura de queima, fornecendo combinação da sílica com o CaO da própria argila, observada através do gráfico, em que seguindo o aumento da temperatura há o aumento de resistência; (2) a adição de resíduo de vidro que contém temperatura de fusão menor que a argila provoca difusão entre os contornos de grãos depositando-se nos poros.

3.3 Propriedades físico-químicas e mecânicas da placa esmaltada

Como os resultados, obtidos para o suporte 2, foram compatíveis para a retração linear do engobe e o suporte 03 atingiu ótimos resultados de propriedades físico-mecânicas, em conformidade com as análises, o suporte escolhido para o prosseguimento foi o suporte 2, pela aproximação da retração linear ter menor variação, e assim estudar a possibilidade de melhor acoplamento e menor falha durante a produção. E o suporte 3 devido às outras propriedades.

3.3.1 Absorção de água

Os poros caracterizam o material por enfraquecê-lo. Após a sinterização, as cerâmicas vítreas usualmente são porosas, o que posteriormente é reduzido devido à aplicação de engobe seguida de esmaltação. Em relação à absorção de água, para o suporte 2, obteve-se o resultado de absorção de água 10,91% em média. Foi realizado também o mesmo ensaio para o suporte 3, o qual obteve porcentagem de 6,29%. De acordo com a NBR 13.818, o suporte 2 é classificado como BIII, enquanto que o suporte 3 é classificado como BIIb, devido a seu melhor desempenho, já que os poros foram fechados, provavelmente, devido à incorporação do vidrado ao biscoito.

3.3.2 Porosidade aparente

Avaliando as duas formulações de corpos de prova, é possível notar que os valores caracterizam a veracidade da absorção de água. O suporte 2 obteve maior porosidade, 20,82% de poros totais abertos, enquanto que o suporte 3 alcançou menor valor, com 12,25%.

3.3.3 Massa específica aparente

As densidades caracterizadas pelo ensaio de absorção de água e porosidade foram capazes de comprovar a coerência no estudo dessa placa, o qual informa os valores de densidades para o suporte 2 com 1,909 g/cm^3 e para o suporte 3, o valor 1,955 g/cm^3, isso decorre da quantidade de poros oriundos pela quantidade de resíduo vítreo na formulação, bem como pela temperatura máxima durante a queima. Fatos esses que tendem a diminuir a porosidade de acordo com o aumento no resíduo e temperatura.

3.3.4 Resistência mecânica à flexão

Nesse estudo, o resultado obtido com relação à resistência mecânica para o suporte 2 foi 201,61 N. De acordo com o anexo T da NBR 13.818, essa placa de revestimento cerâmico com o teor de 5% resíduo vítreo e queima à temperatura máxima de 1100 ºC é apropriada para uso de revestimento em parede, pela sua carga de ruptura ter alcançado o valor 200 N ≥ suporte 2 ≥ 400 N. O módulo de resistência à flexão foi de 8,71 MPa, sendo regulamentado o valor de 12 MPa como o mínimo para uso, embora tenha sido desconsiderado devido à irregularidade em relação as curvas na camada superficial.

3.3.5 Resistência ao ataque químico

Para afirmar a possibilidade de utilizar essa placa de revestimento cerâmico em paredes, protegidas ao ataque químico quanto às soluções envolvidas no estudo, houve o ensaio dos efeitos visíveis, não encontrados na superfície. Então utilizou-se do ensaio do lápis, o qual também foi removido com facilidade. As placas de revestimento cerâmico com o resíduo vítreo incorporado às três etapas de produção tiveram seus ensaios de resistência ao ataque químico realizados coerente à Norma, em que definiu para as soluções utilizadas (ácido cítrico, cloreto de amônia e hidróxido de potássio) os seguintes resultados mostrados na **tabela 4**.

Tab. 4 – Resultados da classificação de resistência ao ataque químico em acordo com as soluções utilizadas. G (Esmaltado), A (classe de resistência química) e L (baixa concentração).

Soluções	Classificação da Resistência
Ácido Cítrico	GLA
Cloreto de Amônia	GLA
Hidróxido de Potássio	GLA

De acordo com a norma, a placa de revestimento cerâmico está apta a ser utilizada para revestimento quanto à resistência ao ataque químico pelas soluções utilizadas. Tendo sua resistência à lápis também. A classificação A para as três soluções recomenda que a placa é caracterizada pela resistência química mais elevada.

4 Conclusão

Os resíduos vítreos quando adicionados às massas formuladas em toda a placa de revestimento cerâmico, obtiveram resultados adequados em relação às caracterizações físico-químicas para uma produção sustentável pela indústria.

Referências Bibliográficas

[1] ANFACER - Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres. O mercado brasileiro: a indústria brasileira de cerâmica para revestimento. [Acesso em: 03 mar. 2019]. Disponível em: https://www.anfacer.org.br/brasil.

[2] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13816: Placas cerâmicas para revestimento - Terminologia. Rio de Janeiro, 1997.

[3] BOSCHI, A. et al. Efeito das propriedades dos esmaltes e engobes sobre a curvatura de revestimentos cerâmicos. Cerâmica, v. 58, n. 345, p. 118–125, 2012.

[4] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13818: Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 1997.

[5] PEREIRA FILHO, F.I.; COSIN, S.; TOFFOLI, S.M. (2002). Utilização de vidro em pó em cerâmica vermelha. Parte 2: influência da granulometria. Congresso Brasileiro de engenharia e Ciência dos Materiais. Natal – RN.