

# Esmaltes, Esmaltação e Variação de Tonalidade

**Oscar de Abril Filho**

*Johnson Matthey Ceramica Ltda.*

*Rua Pedro Beni, 3430 - 13857-000 Estiva Gerbi - SP*

**Resumo:** Este trabalho aborda alguns dos principais aspectos relacionados às características dos esmaltes e da própria operação de esmaltamento procurando enfatizar os seus possíveis efeitos sobre a tonalidade dos produtos obtidos.

**Palavras-chaves:** *revestimentos cerâmicos, esmaltes, esmaltamento*

## Objetivo

Este trabalho teve por objetivo apresentar algumas considerações sobre a influência da composição química, preparação e aplicação dos vidrados sobre a variação de tonalidade de revestimentos cerâmicos. Foram enfatizados os aspectos mais práticos da questão.

## Considerações gerais

A variação da tonalidade tem se transformado em um dos grandes desafios para os técnicos responsáveis pela produção de revestimento cerâmico.

Os últimos anos trouxeram consigo avanços consideráveis dos processos utilizados na fabricação de revestimentos cerâmicos. Prova disso são os ciclos de queima, utilizados tanto na bi-queima rápida como na mono-queima que em alguns casos estão abaixo de 20 minutos e os processos de esmaltamento, que incluem desde aplicações por campana, aplicações a seco, e até mesmo novas técnicas de decoração, que podem apresentar até 15 ou 20 diferentes aplicações. Todos esses avanços, entretanto, aumentaram consideravelmente o número de variáveis envolvidas e tornaram ainda mais complexo o problema da variação de tonalidade.

Neste trabalho foram abordados alguns aspectos referentes à composição, preparação e aplicação de vidrados e seus efeitos sobre a variação da tonalidade.

## Principais tipos de vidrados

Existem diversos tipos de vidrados, sendo que a determinação do tipo a ser utilizado depende do resultado final que se deseja obter.

Os grupos de produtos mais utilizados na indústria de revestimento cerâmico são apresentados a seguir:

### *Engobes*

Tem a principal função de ser uma interface entre o vidrado e o substrato cerâmico. É principalmente utilizado no processo de mono-queima, com o objetivo de minimizar defeitos provenientes da massa, proporcionar um bom acordo massa-vidrado e também uniformizar a cor de fundo, quando a massa variar muito de tonalidade.

Geralmente são compostos por 20-60% de frita (podendo ser também isentos) e o restante de matérias primas, principalmente argilas, feldspato, alumina e zircônio.

### *Vidrados transparentes*

A técnica de produção de revestimentos cerâmicos mais difundida atualmente é a aplicação de vidrado transparente (também chamado de cristalina) sobre engobe branco ou levemente coloridos, sendo que a aplicação da decoração é normalmente aplicada sobre o engobe.

A primeira geração de cristalinas apresentava teores de PbO em torno de 10-15%, porém devido a pressões cada vez maiores de custos, além de problemas de meio ambiente e saúde dos trabalhadores, o chumbo foi sendo substituído por álcalis e boro. A grande maioria das cristalinas utilizadas atualmente são isentas de PbO e contém altos teores de boro, sódio e potássio.

### *Vidrados mate*

Podem ser divididos em duas categorias básicas:

- **Mates de cálcio:** com teores de CaO que podem variar de 10 a 30%, podendo ou não conter zircônio. São os tipos mais utilizados nos processos de mono-queima.
- **Mates de zinco:** geralmente contém chumbo e foram muito utilizados nos processos de bi-queima. Adições de fritas mate de zinco também são utilizadas em vidrados de mono-queima. O óxido de zinco em par-

ticular exerce grande influência sobre o comportamento de determinados corantes.

### Vidrados brancos

Os vidrados desta família são basicamente opacificados com silicato de zircônio. São amplamente utilizados na produção de azulejos, sendo que as fritas brancas também são muito utilizadas na composição de vidrados para piso.

### Vidrados de alta resistência a abrasão

São utilizados para se obter pisos com PEI IV e V. Tem normalmente alto ponto de amolecimento e teores elevados de zircônio, alumina e cálcio.

### Corantes

Os corantes são compostos basicamente por misturas de óxidos que, na maioria das vezes, são metais de transição. Durante seu processo de produção formam-se estruturas cristalinas, tais como zircônia, espinélio, hematita, cassiterita, etc.

Seu comportamento é influenciado diretamente pela composição química do vidrado.

Os corantes podem ser agrupados em famílias de acordo com seus radicais, como mostra a tabela 1.

Na tabela 1 pode-se verificar como o comportamento de um corante se altera em função da composição química do vidrado.

**Tabela 1.** Famílias de corantes e compatibilidade com vidrados.

Cor	Radical	Vidrado Recomendado
Amarelo	Zr.Si.Pr	Adequado para todo tipo de vidrado. Especialmente recomendado para vidrados com baixo teor de álcalis. Pequenas adições de zircônio podem aumentar a estabilidade.
Coral	Zr.Si.Fe	Adequado para todo tipo de vidrado. Melhor desempenho em vidrados sem chumbo e com baixo teor de boro e zinco. Pequenas adições de zircônio aumentam a estabilidade.
Azul	Zr.Si.V	Adequado para todo tipo de vidrado. Melhor desempenho em vidrados sem chumbo e com baixo teor de álcalis e boro. Pequenas adições de zircônio aumentam a estabilidade.
Vinho/ lilás	Cr.Sn Cr.Sn. Ca	Adequado para vidrados com alto teor de cálcio e um conteúdo mínimo de zinco e boro. A presença de estanho melhora a estabilidade da cor.
Amarelo	Zr.V	Adequado para todo tipo de vidrado. Baixos teores de chumbo e álcalis são favoráveis.
Verde	Co.Cr.Al.Zn	Adequado para todo tipo de vidrado
Azul	Co Cr Al Co Si	Adequado para todo tipo de vidrado.
Preto Cinza	CoCrFeNi Zr.	Adequado para todo tipo de vidrado. Os melhores resultados são obtidos com baixo teor de zinco.
Marrom	CoCrFeAlZn	Adequado para todo tipo de vidrado. Os melhores tons de avermelhado são obtidos com alto teor de zinco e baixo teor de cálcio e zircônio.
Vermelho/ Laranja	ZrSiCdSe	Adequado para todo tipo de vidrado. Adições de zircônio são favoráveis.

## Compatibilidade Corante x Vidrado

Conforme verificado na tabela 1, alguns elementos que compõem o vidrado podem ser ou não mais favoráveis ao desenvolvimento de determinadas cores.

Isto não significa que a simples presença do elemento venha a prejudicar profundamente o comportamento do corante, mas caso a concentração seja elevada, com certeza a performance e o rendimento do corante serão prejudicados. Em casos extremos podem provocar fervedos, manchas e até mesmo o desaparecimento da cor.

De uma maneira geral podemos afirmar que:

- A presença de PbO em pequenas quantidades pode auxiliar no desenvolvimento de cores mais vivas.
- Os álcalis em teores elevados podem ser prejudiciais para a maioria dos corantes.
- Corantes à base de zircônio apresentam maior estabilidade em vidrados opacificados com silicato de zircônio.
- A presença de zinco favorece o desenvolvimento de tonalidades avermelhadas para os corantes marrons.
- Alto teor de zinco em corantes de cobalto tendem a desenvolver uma tonalidade arroxeada.
- Alto teor de zinco em corantes pretos podem puxar para tons de marrom
- Pequenas adições de estanho são favoráveis para os corantes vinho de Cr.Sn.Ca

Em função da própria dinâmica da indústria cerâmica, testes visando a substituição de corantes e vidrados são constantemente efetuados, visando a melhoria do produto ou mesmo a redução de custos. É importante salientar que, apesar de semelhanças em termos de brilho e aspecto físico, dificilmente a composição química de um vidrado transparente de dois fornecedores diferentes será a mesma, e isto com certeza terá influência sobre o comportamento dos corantes e conseqüentemente poderá proporcionar tonalidade diferentes. Por este motivo, a substituição de uma matéria prima, frita ou corante deverá ser profundamente testada e analisada em todas suas variáveis pois o novo produto pode ser mais suscetível à variações inerentes ao processo que seu antecessor.

## Compatibilidade Corante x Corante

Muitas tonalidades somente podem ser obtidas através da mistura de corantes. Deve-se dispensar especial atenção sobre este tópico, uma vez que determinadas misturas podem produzir resultados indesejáveis. Os fabricantes de corantes recomendam testes prévios de misturas de corantes para se obter determinadas cores antes de colocá-las na produção, em larga escala.

As misturas consideradas incompatíveis podem até produzir bons resultados em termos de cor, porém seu compor-

tamento pode ser muito inconstante sendo mais sensíveis às variações de processo.

Como exemplo podemos citar:

- Misturas de marrons com azuis de Co, marrons com cinzas de estanho somente são recomendadas após extensivos testes em condições de produção.
- Azuis de Co misturados com vinho/lilás de estanho, vinhos de CrSnCa com cinzas de SnSb não são recomendadas.

## Preparação dos vidrados

Dentre as etapas do processo de fabricação de revestimentos cerâmicos, a preparação do vidrado é sem dúvida uma das que mais influência tem no que se refere ao tema variação de tonalidade.

Isto ocorre porque a moagem exerce influências in-críveis sobre o comportamento dos corantes.

O controle granulométrico é sem dúvida uma das etapas mais importantes no processo de fabricação dos corantes, pois tem influência direta sobre a tonalidade e intensidade do mesmo.

Um corante liberado com a sua distribuição granulométrica padrão e que depois seja moído em excesso, durante a preparação do vidrado irá com certeza ter seu desempenho prejudicado.

Na moagem dos vidrados, sua liberação é normalmente realizada através da determinação do resíduo em peneira, normalmente malha 325. Se durante a produção, um lote de vidrado atingiu seu resíduo padrão após 8 horas de moagem e um outro lote do mesmo vidrado atingiu o mesmo resíduo após 10 ou 12 horas de moagem, podemos afirmar que, com certeza, que os mesmos apresentarão tonalidades diferentes.

Sabemos que as variáveis de moagem mereceriam um capítulo a parte. Aqui nos limitamos a listar algumas das principais variáveis que influenciam a granulometria do material moído. São elas:

- Quantidade de água
- Desgaste das bolas e do revestimento
- Velocidade do moinho
- Carga de bolas
- Carga de material a ser moído

Uma das maneiras de se minimizar os efeitos da moagem do esmalte sobre as características dos corantes é

acrescentar o corante no final da moagem, desde que isto não afete o resultado em termos de pigmentação.

Corantes micronizados de alta dispersão quando devidamente utilizados também podem contribuir para a diminuição destas variações.

## Aplicação de vidrados

A aplicação dos vidrados também pode influenciar a tonalidade, mas seus efeitos são menos perceptíveis do que os fatores analisados anteriormente. O problema irá ocorrer, principalmente em função da camada de vidrado aplicado sobre a peça, variando basicamente em função da densidade e da viscosidade.

A forma utilizada para o controle da camada aplicada é através da determinação do peso de vidrado aplicado sobre a peça. Considerando-se que o vidrado é composto de material sólido e água, a variação de densidade tem influência direta sobre a camada aplicada. Hoje em dia, devido à aplicação de vidrado de mono-queima ser realizada sobre a peça aquecida, muitas vezes chegando na cabine de aplicação ao redor de 80 graus centígrados, após algum tempo de operação o vidrado pode apresentar variação de densidade.

O processo de aplicação também pode influenciar a tonalidade. Um mesmo vidrado aplicado por disco ou campana poderá apresentar tonalidades diferentes, pois a diferença da textura da superfície poderá alterar a nossa percepção da cor.

O mesmo se aplica à variação da viscosidade, que também influencia as características da superfície obtida.

## Conclusão

As considerações apresentadas neste trabalho não têm a pretensão de resolver todos os problemas de variação da tonalidade enfrentados pelas indústrias de revestimento cerâmico, pois sabemos que se trata de um processo de produção complexo, que lida com matérias-primas naturais e processos produtivos em constante evolução.

Nosso intuito foi contribuir para que os técnicos que trabalham nessas indústrias pudessem melhor compreender a importância e o papel desempenhado por algumas das variáveis que afetam a tonalidade dos seus produtos. O único caminho para minimizar o problema da variação de tonalidade, que muitas vezes chega a comprometer a imagem da empresa e desse tipo de produto, é através do conhecimento do papel de cada uma dessas variáveis e de um controle mais rigoroso das mesmas.