

Vidrados para Pavimentos e Revestimentos Cerâmicos: Evolução e Perspectivas. Parte II.

José Luis Amorós

Instituto de Tecnologia Cerâmica (ITC) – Universitat Jaume I – Castellón

Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE) – Castellón

Resumo: Durante os últimos trinta anos, as características técnicas e estéticas dos vidrados cerâmicos que recobrem os pisos e azulejos, os procedimentos de preparação das fritas e dos esmaltes, as técnicas de aplicação destes materiais sobre um suporte cerâmico, cru ou queimado, e o ciclo de queima a que o vidrado é submetido, sofreram e ainda vêm sofrendo uma grande evolução.

Nesta exposição, objetiva-se apresentar a íntima relação entre as características da superfície esmaltada e do processo de fabricação. São analisados e discutidos os diferentes tipos de esmaltes, seus processos de preparação e as técnicas de esmaltação, bem como sua evolução durante os últimos anos. São propostas duas linhas de atuação para o desenvolvimento de novos esmaltes e são descritas algumas técnicas de recobrimento de superfícies, atualmente utilizadas em outros setores.

Palavras-chaves: vidrados, fritas, composição química

4. Fabricação de fritas e esmaltes

A fabricação de fritas, pigmentos cerâmicos e esmaltes, no início do século passado, era realizada na própria empresa que fabricava os azulejos. Na década de 40 esta situação havia se alterado substancialmente, uma vez que, de uma produção que em 1946 era superior a 3700 Tm/ano (Tm = tonelada média mensal), 35% eram fabricados por empresas especializadas. Esta tendência foi se consolidando e motivou a criação de um potente setor industrial. Entretanto, ainda existiam algumas fábricas de azulejos que produziam suas próprias fritas e esmaltes¹⁴. Atualmente, todas as fritas e pigmentos são fabricados em empresas dedicadas exclusivamente a esta finalidade. Apenas algumas fábricas de azulejos obtêm seus próprios esmaltes a partir de fritas e pigmentos já elaborados.

4.1 O processo de fabricação de fritas

4.1.1 Razões que justificam o emprego de fritas

O motivo principal da operação de fabricação de fritas é converter os componentes solúveis em água de uma composição em um vidro insolúvel mediante sua fusão com outros componentes. Os vidrados fritados apresentam certas vantagens sobre os vidrados não fritados que justificam, por um lado, que nos revestimentos se utilizem so-

mente eles, e por outro, a tendência a aumentar o teor de fritas em esmaltes para pavimento. As razões mais importantes são as seguintes²¹:

- i) Permite o emprego de PbO na composição, uma vez que sua solubilidade, e conseqüentemente sua toxicidade, são reduzidas a valores mínimos, se é utilizado em fritas de composição adequada.
- ii) Para uma mesma composição, os vidrados fritados fundem e maturam em temperaturas e/ou tempos de queima menores que os não fritados, além de conferir ao produto acabado uma textura superficial mais lisa e brilhante.
- iii) A operação de fabricação da frita, ao reduzir a temperatura e/ou o tempo de queima dos vidrados, possibilita o emprego de composições com teores de SiO₂ e Al₂O₃ mais elevados. Isto permite a obtenção de vidrados com melhores propriedades mecânicas e químicas.
- iv) Os vidrados obtidos a partir de fritas que contêm ZrO₂ em sua composição são de melhor qualidade e mais opacos que os obtidos através da adição de uma quantidade equivalente de silicato de zircônio durante a moagem do esmalte.
- v) É reduzida a tendência à sedimentação e/ou segregação apresentada por vidrados crus que contêm materiais de tamanho de partícula e densidade muito diferentes entre si.

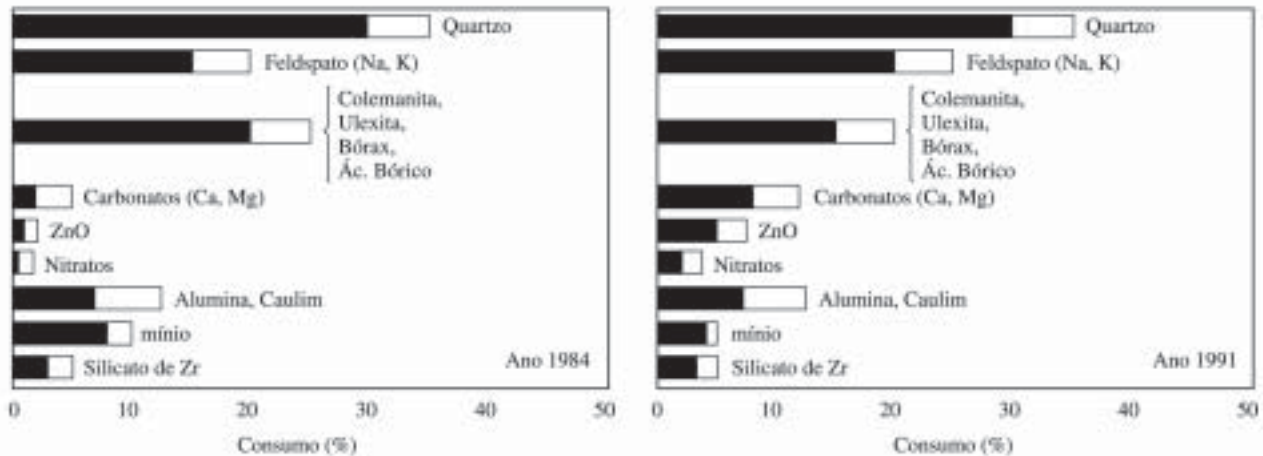


Figura 16. Consumo relativo de matérias-primas para a fabricação de fritas.

4.1.2 Matérias-primas

Para a fabricação de fritas cerâmicas são empregadas matérias-primas muito diferentes, tanto no que diz respeito à composição como quanto às características físicas e mineralógicas. Os critérios mais importantes que podem ser empregados na escolha das matérias-primas que participam da composição de uma frita são:

- Custo global da formulação
- Impurezas que depreciam a qualidade da frita (compostos de ferro e outros óxidos corantes)
- Características físico-químicas e mineralógicas que determinam o comportamento da mistura durante a fusão e a qualidade da frita obtida
- Homogeneidade e continuidade da qualidade e do fornecimento

O consumo relativo estimado de matérias-primas correspondentes aos anos de 1984 e 1991 é apresentado na Figura 16 (estimados a partir dos dados de consumo fornecidos por várias empresas).

Nesta figura pode-se observar uma considerável redução do consumo relativo de mínio e uma ligeira diminuição da porcentagem de materiais empregados como fonte de boro. Por outro lado, aumentou o consumo de ZnO, de carbonatos alcalino-terrosos, feldspatos e nitratos alcalinos (estes dois últimos principalmente de potássio).

Esta alteração no consumo de matérias-primas corresponde às alterações experimentadas pela produção relativa dos diferentes tipos de fritas.

4.1.3 A fabricação da frita

A dosagem e mistura das matérias-primas e a fusão posterior da mistura, inicialmente em fornos de refluxo e depois em fornos rotativos são operações que tradicionalmente eram realizadas de forma descontínua.

A incorporação dos fornos contínuos de tanque foi o primeiro passo para alcançar um processo de fabricação



Figura 17. Diagrama do processo de fabricação de fritas.

de fritas contínuo e automatizado como o que se utiliza atualmente (Figura 17).

As matérias-primas, na forma de pó, são dosadas gravimetricamente e transportadas por arraste pneumático a um misturador, que permite a obtenção de uma mistura homogênea dos componentes em poucos minutos. O material resultante é armazenado em um silo e é introduzido a uma velocidade uniforme (que pode variar de uma frita para outra) no interior do forno de fusão com o auxílio de uma rosca sem fim.

Na pilha de material que se forma na entrada do forno começam a ocorrer as reações de decomposição das matérias-primas, com liberação de gases, formação de fase líquida por reação entre os componentes mais fundentes e a dissolução no fundido dos componentes mais refratários (quartzo, alumina, silicato de zircônio). A fusão parcial de alguns dos componentes permite que a camada superficial da pilha deslize continuamente. Durante o percurso do material no interior do forno, as reações anteriores devem ser

completadas, para a obtenção de uma boa frita. O material fundido é resfriado bruscamente sendo vertido sobre água ou através de rolos refrigerados por água.

A corrosão do material refratário do forno, fundamentalmente por dissolução parcial de alguns de seus componentes no vidro fundido, foi e é um dos problemas mais graves da fabricação de vidros e fritas. De fato, por um lado, esta deterioração permanente do revestimento do forno obriga a sua reparação periódica, por outro, as partículas mais resistentes ao ataque químico são arrancadas e arrastadas pelo vidro fundido, contaminando a frita resultante.

A velocidade em que se dá este processo de corrosão depende principalmente dos seguintes fatores:

- i) Temperatura de fabricação da frita e velocidade em que flui o fundido no interior do forno. O aumento do valor destas variáveis de operação aumenta a velocidade de corrosão.
- ii) A composição química, tensão superficial e viscosidade do fundido. Uma diminuição da viscosidade e da tensão superficial do vidro e um aumento do caráter básico da composição aceleram a deterioração do refratário.
- iii) A textura capilar do refratário (porosidade aberta, permeabilidade e tamanho de poro) e sua microestrutura (porcentagem, tamanho e natureza das fases vítreas e cristalinas).

Para reduzir ao máximo estes problemas, os fabricantes de frita têm seguido um caminho paralelo ao dos fabricantes de vidros, substituindo progressivamente os refratários tradicionais (sinterizados) por novos refratários avançados (eletrofundidos), de porosidade aberta praticamente nula e composição mais adequada, à medida que estes produtos vão sendo desenvolvidos.

A fabricação de fritas de muitas composições atualmente empregadas não poderia ser feita de maneira adequada nos fornos mais tradicionais, em função das altas temperaturas de fusão (1500 °C) empregadas nestas misturas, e também devido à alta viscosidade.

A dissolução parcial dos componentes mais refratários da mistura no líquido viscoso que vai sendo formado durante a fabricação provoca a aparição de infundidos. A presença destas partículas ou de partículas do material refratário na frita prejudica frequentemente a qualidade do vidrado resultante. Este efeito negativo é ainda mais acentuado se a frita é aplicada a seco, na forma de granilha. Para minimizar a presença destes infundidos é necessário otimizar e controlar não só a composição e granulometria da mistura de matérias-primas, mas também todas as variáveis de operação do processo (mistura e fusão).

A contaminação da frita, durante o processo, por partículas metálicas (ferro, aço) é outra causa de defeitos que vem obrigando a instalação de equipamentos de separação metálica nas fábricas de fritas e esmaltes.

A qualidade de que necessitam as fritas atualmente em-

pregadas nos novos processos de fabricação de azulejos reduziu ainda mais os intervalos de variação admissíveis, tanto com respeito às matérias-primas, como com respeito às variáveis de operação do processo. Na Figura 18 são apresentados os controles atualmente realizados nas fábricas de fritas e esmaltes.

4.2 O processo de elaboração de esmaltes para aplicação a seco

A aplicação do esmalte na forma de pó seco, que começou a ser empregada no princípio da década de oitenta, atingiu sua máxima difusão e diversificação a partir de 1988^{22,23}. Esta técnica, que a princípio foi desenvolvida fundamentalmente com o objetivo de obter novos efeitos decorativos mais atrativos que os existentes, é atualmente considerada uma das mais adequadas para obtenção de superfícies vidradas de alta performance técnica, tal como elevada resistência à abrasão e resistência ao risco (Mohs).

Com base no tamanho de partícula do material que se aplica e no processo de obtenção, estes produtos se classificam em pós, granilhas e aglomerados.

4.2.1 Pós

Apresentam tamanhos de partícula reduzidos, entre 60 e 200 µm, e são constituídos, geralmente, por uma mistura de pigmentos e fritas. Estes produtos foram os primeiros a serem utilizados neste tipo de aplicação (efeito marmorizado), e depois de um auge inicial, foram sendo progressivamente substituídos por outros. Para uma aplicação adequada é indispensável que a distribuição de tamanhos das partículas seja bem controlada (não deve

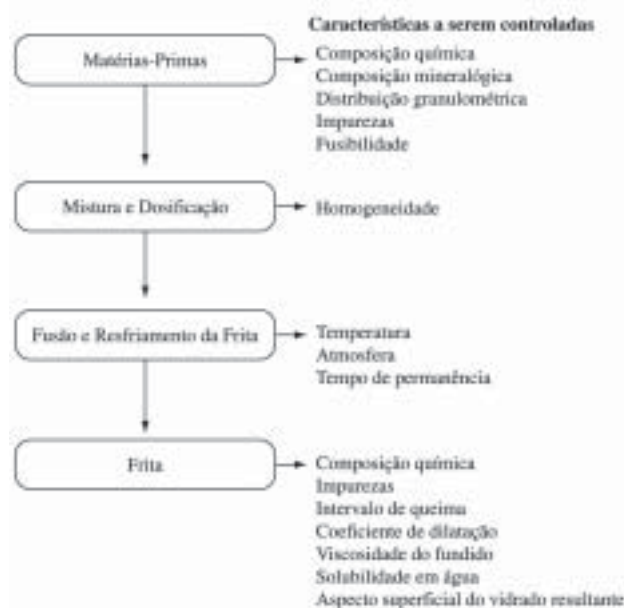


Figura 18. Controles realizados durante a etapa de fabricação de fritas e esmalte.

apresentar nem partículas muito grossas e nem aglomerados de partículas finas) e apresente uma fluidez aceitável.

4.2.2 Granilhas

São fritas que foram submetidas a um processo de trituração e posterior peneiramento para alcançar um intervalo de tamanho de partículas apropriado. Dependendo do efeito final que se deseja obter, a distribuição de tamanhos deve ser muito estreita ou larga. Geralmente, os intervalos estão compreendidos entre 0.15-0.5 mm e 1-2 mm.

As granilhas coloridas são obtidas a partir de fritas com corantes adicionados na fusão ou pelo recobrimento das fritas já trituradas com pigmentos cerâmicos. Neste último caso, é imprescindível que o pigmento se distribua de forma homogênea sobre todas as partículas da frita.

Para que a camada de vidrado resultante apresente as características desejadas (ausência de poros, expansão térmica adequada, textura) é necessário que as diferentes granilhas empregadas sejam compatíveis entre si, bem como com os demais esmaltes que possam ser aplicados por via úmida. Uma escolha inadequada das granilhas e/ou do esmalte base ocasiona frequentemente no vidrado queimado poros entre grânulos diferentes ou entre os grânulos e o esmalte base, o que diminui consideravelmente a qualidade do produto. Entretanto, conforme dito antes (item 4.1), o problema principal da fabricação de granilhas é a presença de infundidos que provoca a aparição de defeitos pontuais sobre a superfície vidrada queimada.

4.2.3 Aglomerados

Estes produtos surgiram inicialmente para superar o problema resultante da presença de infundidos na frita, visto que moendo finamente as partículas de infundido o defeito praticamente desaparece. No início, o componente principal do aglomerado era uma única frita. Atualmente, estes produtos são fabricados geralmente com diferentes ingredientes, como é o caso das composições para esmaltes de pavimento.

O processo de fabricação de um aglomerado compreende as seguintes etapas básicas: preparação e moagem, aglomeração, e ocasionalmente trituração dos aglomerados e classificação por tamanhos. A moagem é realizada geralmente por via úmida para se obter um tamanho de partícula adequado e uma mistura íntima dos componentes.

Os procedimentos empregados para obtenção dos aglomerados podem ser classificados em dois grandes grupos, tendo como critério o tipo de ligação existente entre as partículas:

- procedimentos baseados na sinterização
- procedimentos baseados na adição de ligantes

Independentemente do processo adotado, os aglomerados resultantes devem possuir uma resistência mecânica suficiente para suportar sem se deteriorar as ações mecânicas a que estarão submetidos, fundamentalmente duran-

te seu transporte e aplicação.

i) Procedimentos baseados na adição de ligantes

Alguns destes processos tem por base a adição de um ligante orgânico ao pó de esmalte moído e seco. A aglomeração é realizada em granuladores contínuos ou descontínuos.

Outro procedimento muito empregado consiste em adicionar o ligante à suspensão de barbotina e efetuar de forma simultânea a secagem e a aglomeração das partículas em altas temperaturas em um granulador, com o que são obtidos grânulos muito resistentes. Uma variante deste último procedimento consiste em secar a barbotina em um secador de esteira, triturando a seguir as placas obtidas e selecionando os tamanhos apropriados.

ii) Procedimentos baseados na sinterização parcial

Em todos eles, o material previamente conformado, geralmente por prensagem, é submetido a um ciclo térmico que permite a sinterização parcial da peça pela fusão de alguns de seus componentes.

Para que a peça conformada (na forma de pastilha, retângulo, etc.) adquira a consistência necessária para sua manipulação nas etapas anteriores à queima, na formulação são adicionados componentes plásticos e em certas ocasiões pequenas proporções de ligantes.

A sinterização parcial da peça é realizada em fornos de queima rápida (tipo monoestrato de terceira queima). A temperatura de sinterização varia, de um esmalte para outro, entre 550 e 800 °C.

A peça sinterizada é triturada e separada em faixas granulométricas de acordo com o intervalo de tamanhos adequado.

5. Técnicas atuais de aplicação de esmaltes para pavimentos e revestimentos

A esmaltação tem sofrido uma evolução considerável tanto no que diz respeito ao controle da operação como em relação às técnicas de aplicação e equipamentos. Estas mudanças proporcionaram a redução dos custos de produção, melhora da qualidade do produto e também a obtenção de novos efeitos estéticos.

Desde a antiguidade até os dias atuais, tanto os esmaltes como os engobes vêm sendo aplicados na forma de suspensão (via úmida). As técnicas serigráficas requerem exclusivamente que o material a ser aplicado se comporte plasticamente. Apenas muito recentemente foram desenvolvidas técnicas como a monoprensagem e a aplicação a seco de esmaltes na forma de pós, granilhas e aglomerados. Estas aplicações a seco, com exceção da monoprensagem, foram incorporadas às linhas tradicionais de esmaltação.

5.1 Técnicas de via úmida

A incorporação, ao longo da história, de novos equipamentos para a aplicação de esmaltes, engobes e serigrafia, a forma que estes se combinam na linha de esmaltação, o desenvolvimento de aditivos para acertar as condições reológicas das suspensões, juntamente com o estabelecimento de controles de qualidade para tais operações, são alguns dos principais fatores que levaram não só à diminuição dos custos de produção, mas também a uma evolução das características técnicas e estéticas da superfície vidrada.

A aplicação do esmalte e a decoração dos azulejos, desde sua origem até boa parte do século passado, eram realizadas manualmente, o que fazia com que a qualidade do produto dependesse em boa parte da habilidade do artesão. Contudo, entre os séculos XIV e XV foram desenvolvidas duas técnicas de decoração: a de corda seca e a do azulejo de aresta ou cantoneira. Ambos procedimentos proporcionaram uma redução considerável do custo de fabricação e o segundo deles a primeira mecanização do processo de produção de azulejos em série²⁴.

Outro procedimento de decoração que, utilizado em nosso país (Espanha) no século XVI, substituiu as técnicas anteriores, atingindo seu máximo desenvolvimento em finais do século XIX e princípios do século XX, foi a aplicação de máscara de acetato ou vinil. Através desta técnica foram decorados azulejos em série, de grande qualidade estética, da época moderna e de décadas posteriores, que foram amplamente empregados em arrimadeiros. Esta técnica de decoração sobreviveu até os anos 60 (1965), época em que foi incorporada na Espanha a serigrafia mecânica. Contudo, a partir dos anos 50 diminuiu a produção de azulejo decorado e multicolor e aumentou a produção de monocor, fundamentalmente branco²⁴.

O desenvolvimento da linha de esmaltação a partir da Segunda Guerra Mundial promoveu uma verdadeira mecanização do processo de aplicação do esmalte, que até então era manual. Os primeiros equipamentos de esmaltação que foram desenvolvidos foram o véu valenciano e a filera (a aplicação por campana foi posterior). Mediante estes equipamentos se obteve uma cortina contínua de suspensão de esmalte, de espessura e velocidade de caída constantes. Posteriormente foram desenvolvidos equipamentos de aplicação mediante gotas, como pistolas de pulverização (aerógrafos) ou como o gotejador

de esmaltes. Dentro deste grupo se inclui a decoração a disco, que foi desenvolvida posteriormente, no final da década de sessenta.

Nos anos seguintes, à medida que foram sendo aperfeiçoados os equipamentos anteriores, como as cabines de esmaltação a disco e as máquinas serigráficas, também foram sendo desenvolvidos outros equipamentos (máquina de serigrafia rotativa). Além destes equipamentos, de uso mais ou menos generalizado, foram também desenvolvidos outros, com o objetivo de criar ou obter outros efeitos decorativos cerâmicos.

A combinação adequada de alguns destes equipamentos na linha de esmaltação, juntamente com o desenvolvimento de novas fritas, esmaltes e pigmentos, tornou possível que o aspecto superficial do azulejo (textura e decoração) experimentasse uma considerável evolução. Do efeito da aplicação de uma única camada de esmalte (geralmente uma fritada) sobre o suporte previamente queimado através de cortina ou campana se passou a aplicação de sucessivas camadas diferentes de fritas e/ou esmaltes, segundo uma seqüência pré-estabelecida.

A mecanização da operação de esmaltação, por um lado, e o considerável efeito exercido pelas camadas aplicadas (porosidade, rugosidade superficial, etc.) sobre as propriedades e aspectos do material queimado, por outro lado, foram fatores decisivos que obrigaram o estabelecimento de condições de aplicação apropriadas, além dos ensaios necessários para o controle da produção. De fato, cada tipo de aplicação produz uma determinada textura da camada formada e requer determinadas condições reológicas da suspensão, que devem ser mantidas constantes dentro de um intervalo pré-estabelecido para conseguir que a esmaltação seja realizada corretamente e que as características da camada formada sejam adequadas (Tabela III).

Durante a esmaltação do biscoito (biqueima) ocorre a passagem de água da barbotina para o suporte, como seqüência do efeito de sucção capilar exercido pelos poros da peça queimada. Esta capacidade de sucção da peça permite a aplicação do esmalte e é a responsável pela aderência a verde do esmalte ao suporte, da textura obtida na camada formada, bem como do tempo de secagem da peça. Isto implica na necessidade de controlar a velocidade de sucção do suporte (biscoito), propriedade que depende consideravelmente das matérias-primas empregadas e das

Tabela III. Algumas características das diferentes aplicações empregadas na produção de pavimentos e revestimentos cerâmicos

APLICAÇÃO	Parâmetro Teor de sólidos (%)	Reológico Viscosidade (c.p.)	Textura Superficial da Peça	Controle da Suspensão	Controle do Equipamento
Aerógrafo	55-65	5-15	Boa	Sistemático	Sistemático
Disco	55-65	10-30	Boa	Sistemático	Sistemático
Campana	65-75	100-400	Muito boa	Exaustivo	Exaustivo
Serigrafia	55-65	1000-7000	-	Preciso e constante	Exaustivo

variáveis de processo empregadas na sua fabricação²⁶.

Com o advento da monoqueima, foram ampliadas as variáveis de operação da esmaltação a serem controladas, bem como reduzidos os intervalos de variação permissíveis, e ainda apareceram novos problemas inerentes à esmaltação de peças a verde (baixa resistência mecânica do suporte a verde, aderência do esmalte ao suporte, curvatura de peças cruas, etc.). Tudo isto obrigou ao estabelecimento de controles ainda mais restritos das condições reológicas da suspensão, do funcionamento dos equipamentos de aplicação, das características da peça após a secagem (resistência mecânica, teor de umidade, compacidade), de sua temperatura, etc.

Por estes motivos, no início, o número de camadas sucessivas aplicadas durante a esmaltação eram poucas, não se empregava a técnica de aplicação de cortina ou véu e nem a serigrafia, devido ao fato de que os efeitos decorativos e as texturas superficiais que podiam ser obtidas eram limitados. Esta situação se alterou radicalmente, uma vez que atualmente é possível a obtenção via monoqueima de superfícies decoradas que antes eram reservadas aos processos de biqueima.

Com a implantação da técnica de monoqueima para revestimentos foi necessário melhorar o acabamento superficial a verde da peça esmaltada. Atualmente, a linha de esmaltação para revestimentos é reduzida praticamente a duas aplicações à campana (engobe e base) e à decoração por serigrafia.

Entretanto, dado o elevado número de variáveis que interferem na esmaltação em um processo de monoqueima, é imprescindível que se estabeleçam as condições ótimas de aplicação, bem como sua manutenção constante, para assegurar a qualidade do produto acabado.

Na Figura 19 são apresentados, de forma esquemática, os controles que atualmente são efetuados no processo produtivo durante a esmaltação.

5.2 Técnicas de via seca

5.2.1 Aplicação do esmalte a seco

Este procedimento consiste basicamente em aplicar o esmalte seco (na forma de pó, granilha ou aglomerado) sobre uma camada recém-aplicada de esmalte base ainda úmido, para que as partículas secas se fixem sobre a superfície da peça. Em certas ocasiões, para fixar melhor o material granulado depositado, são utilizadas colas ou ainda um recobrimento na forma de uma segunda camada de vidro, aplicado geralmente a disco. Ainda, com vistas à obtenção de efeitos decorativos específicos, sobre a camada de esmalte base já seca é aplicada, mediante serigrafia, uma cola, para que durante a aplicação dos grânulos secos à superfície só sejam fixados aqueles que foram depositados sobre o ligante. Utilizando diferentes tipos de granilhas ou aglomerados (coloridos, transparentes, opacos) e com-



Figura 19. Controles realizados durante a etapa de esmaltação.

binando adequadamente a aplicação a seco com as técnicas de esmaltação via úmida antes mencionadas, podem ser obtidos inúmeros efeitos decorativos^{22,23}.

Durante a aplicação do esmalte a seco não devem ser produzidas segregações por diferenças de tamanhos das partículas, nem acumulação de material em diferentes regiões da peça, já que estes fenômenos podem gerar irregularidades indesejadas na superfície da peça. Para isto, não só é imprescindível que o material a ser aplicado apresente uma distribuição de tamanho de partículas adequada e uma boa fluidez, mas também, como já se indicou anteriormente, que se disponha dos equipamentos apropriados.

5.2.2 Monoprensagem

O procedimento consiste em depositar uma camada de esmalte granulado, durante a operação de prensagem, sobre o pó do suporte ligeiramente compactado, e aplicar, na seqüência, uma pressão de prensagem suficientemente elevada para que a peça adquira as propriedades mecânicas desejadas. Para facilitar fundamentalmente a operação de preenchimento do molde, que é a etapa mais crítica desta operação, a preparação da massa, tanto do esmalte como do suporte, é realizada por via úmida e posterior secagem por atomização.

Ainda que esta técnica tenha começado a ser desenvolvida na década de 70^{27,28}, sua implantação foi escassa. Atualmente existem poucas unidades funcionando pelo mundo²² e nenhuma na Espanha.

As vantagens principais ou mais evidentes desta técnica são a simplificação, a maior automação e controle do

processo de fabricação resultante da eliminação da linha de esmaltação, bem como as que derivam do emprego do esmalte a seco, tais como a redução dos efluentes líquidos e suspensões contaminantes. Por outro lado, ainda que os equipamentos para preenchimento das cavidades do molde tenham evoluído substancialmente, os efeitos estéticos que hoje em dia podem ser obtidos na superfície vidrada são muito mais limitados que os que podem ser obtidos através das outras técnicas de aplicação de esmaltes. Provavelmente esta seja uma das principais desvantagens da monoprensagem, que impediu sua implantação generalizada.

6. Aplicações eletrostáticas do esmalte a seco

A aplicação eletrostática de partículas de esmalte a seco sobre chapas metálicas começou a ser utilizada industrialmente em 1975, depois de alguns anos de pesquisa e desenvolvimento laboratorial^{29,30}.

Os fatores que contribuíram consideravelmente para a implantação e desenvolvimento desta técnica são a pequena perda de material gerada por este tipo de aplicação comparada ao processo via úmida e a não produção de suspensões e/ou efluentes líquidos contaminantes³¹.

Recentemente teve início a aplicação desta técnica na indústria de azulejos²² com o objetivo de eliminar a moagem e aplicação do vidrado por via úmida, bem como os efluentes e suspensões contaminantes resultantes. Neste sentido, foram estudados diferentes tipos de suportes: crus, queimados, com e sem engobe, de monoqueima e biqueima tradicional, etc.. Os vidrados utilizados até agora são os transparentes e brancos de zircônio. Nos testes realizados ficou comprovado que este tipo de recobrimento favorece consideravelmente a desgaseificação do suporte, devido fundamentalmente a que o empacotamento das partículas de vidrado é menos denso do que o que se obtém mediante as aplicações tradicionais por via úmida²².

6.1 Breve descrição do processo

O fundamento da aplicação eletrostática do esmalte a seco é a força de atração que se estabelece sobre um material particulado na forma de nuvem carregada eletrostaticamente quando é aplicado sobre um suporte que apresenta uma polaridade oposta. Na Figura 20 está representado de forma esquemática este método de aplicação²⁹.

O tratamento inicial do pó consiste na moagem da frita com um agente orgânico que envolve as partículas formando uma superfície hidrófoba que, além de reduzir a absorção de umidade do ar aumenta a resistividade da frita, o que tende a melhorar a eficácia da aplicação e a aderência ao substrato sobre o qual ela é aplicada.

Uma etapa básica deste processo é a fluidificação do pó. No leito fluidizado são rompidos os aglomerados existentes entre as partículas, tornado-as partículas individu-

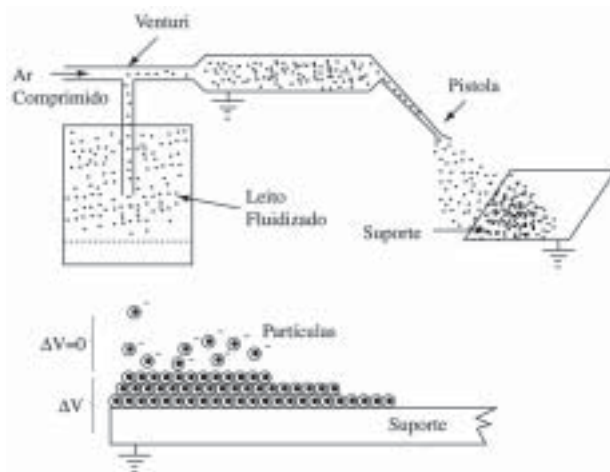


Figura 20. Aplicação eletrostática a seco.

ais, o que melhora substancialmente a fluidez do pó. O pó suspenso no ar é transportado por meio de uma bomba Venturi; com a pressão do ar comprimido se controla a quantidade de pó que atravessa uma região submetida a uma alta voltagem, que carrega as partículas do ar, que por sua vez, carregam as partículas de pó por bombardeio eletrônico ou iônico. Geralmente, dá-se preferência a que as partículas possuam uma polaridade negativa, já que sua mobilidade no ar é maior que a que teriam se estivessem carregadas positivamente. À medida que as partículas chegam ao suporte, projetadas por uma pistola, ficam retidas devido à força eletrostática que se estabelece entre a carga negativa superficial das partículas de frita e o suporte com carga de sinal contrário²⁹.

À medida que o pó vai se depositando sobre o suporte, a camada externa de frita vai retendo cada vez mais sua carga negativa. Gradualmente, a diferença de potencial entre o pó depositado e o pó a ser depositado vai diminuindo, até se tornar nula. A partir deste momento, as partículas de esmalte que chegam ao substrato são repelidas pelas que já estão depositadas, impedindo o aumento da camada depositada. Este mecanismo de autocontrole assegura a uniformidade da espessura da camada de esmalte formada, inclusive sobre substratos de superfície irregular³².

6.2 Fatores que exercem influência sobre o desenvolvimento da aplicação e sobre a qualidade do recobrimento

A velocidade na qual se desenvolve este tipo de aplicação, da mesma forma que a espessura e a qualidade do recobrimento obtido, depende consideravelmente das características do pó e dos parâmetros de processo, os quais devem ser cuidadosamente controlados. Dentre estes últimos, cabe mencionar: umidade e temperatura ambiente, distância entre a pistola e o substrato, aplicação da voltagem, tipo de pistola, vazão do ar, relação ar/pó, etc.³².

As características do pó que exercem maior influência sobre o desenvolvimento da aplicação e sobre a qualidade do recobrimento são a fluidez, a resistividade elétrica e a distribuição de tamanho das partículas^{34,35}. De fato, uma boa fluidez do pó é essencial para se obter uma aplicação uniforme e um acabamento superficial adequado. Da mesma forma, para cumprir o objetivo anterior e para evitar a perda do material aplicado durante o transporte e armazenamento anteriores à etapa de queima, é necessário que o esmalte esteja fortemente fixado ao suporte e que tenha uma resistividade elevada. Para isto, conforme dito anteriormente, a fritada deve ser recoberta, durante a moagem, com um agente orgânico.

Foi verificado que a distribuição de tamanhos de partícula do esmalte exerce grande influência sobre a fluidez e fixação a verde ao substrato, sobre a velocidade de deposição e sobre a espessura do recobrimento. De fato, foi comprovado que quando o pó é mais grosseiro, a força de adesão eletrostática e a fluidez diminuem, ao passo que a espessura do recobrimento e a velocidade de deposição aumentam. Na aplicação industrial de esmaltes sobre chapas metálicas foi verificado que o tamanho das partículas deve estar no intervalo entre 10 e 80 µm. Se a porcentagem de partículas inferiores à 10 µm supera os 10-15%, podem surgir problemas que diminuem a qualidade do recobrimento obtido^{30,33}.

Na Tabela IV são resumidas as principais vantagens e desvantagens deste tipo de aplicação quando comparada com a esmaltação por via úmida²². Ainda que não se disponha de dados econômicos reais, uma vez que não se tem informação de que este processo seja empregado em escala industrial para a esmaltação de azulejos, é muito provável que atualmente o custo de operação seja superior ao das técnicas usuais.

7. Outras técnicas de recobrimento de superfícies

Neste item se incluem uma série de técnicas muito recentes (Tabela V) que estão sendo utilizadas atualmente para recobrir industrialmente uma série de superfícies de diferentes materiais (desde plásticos até materiais cerâmicos) com o objetivo de melhorar as propriedades tribológicas da superfície recoberta (dureza, resistência ao desgaste, etc.)³⁶. As propriedades excelentes do recobrimento derivam da microestrutura final e da dureza do material que é aplicado (Figura 21). Quase todos estes procedimentos (exceto a CVD) são caracterizados pelo fato de que a temperatura do substrato durante o tratamento é a ambiente.

Atualmente estas técnicas só são empregadas para a produção de peças de alto valor agregado para finalidades específicas, devido a seu alto custo de operação. Devido a isto, sua aplicação industrial na produção de azulejos em um futuro imediato parece pouco provável.

Tabela IV. Vantagens e desvantagens da esmaltação eletrostática a seco comparada à esmaltação por via úmida.

Desvantagens

- Manipulação da peça a verde mais cuidadosa
- A superfície esmaltada não pode ser decorada por serigrafia
- Dificuldades na aplicação de camadas sucessivas com vidrados diferentes
- Podem ser obtidas apenas superfícies lisas e regulares, e ligeiros efeitos “fumê”
- Facilidade de atração sobre a superfície esmaltada de partículas de poeira do ambiente
- Condições ambientais do ar (principalmente sua umidade) muito controladas

Vantagens

- Dispensa a moagem do esmalte
- Reduz a perda de esmalte. O excesso de pó aplicado é recuperado facilmente, através de sua re-circulação em um circuito fechado
- Não existe a produção de efluentes líquidos ou suspensões contaminante
- Maior homogeneidade na espessura da camada de esmalte aplicada
- Dispensa o controle dos parâmetros físico-químicos da suspensão
- Processo de esmaltação completamente automatizado

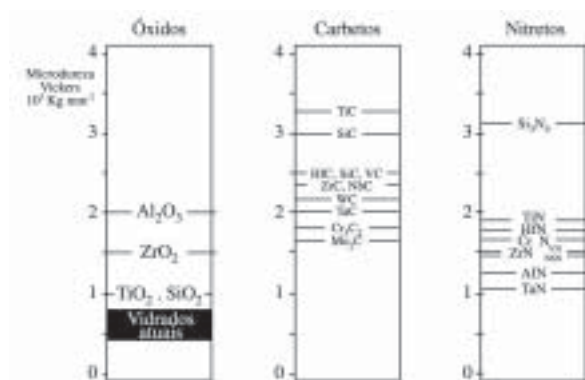


Figura 21. Microdureza Vickers de alguns materiais cerâmicos empregados para recobrir superfícies através do emprego de tecnologias avançadas.

Além disto, os efeitos estéticos que, a princípio, poderiam ser obtidos com este tipo de tratamento seriam mais limitados que os que se obtêm a partir das técnicas habituais.

Tabela V. Características de alguns métodos de recobrimento de superfícies.

	PVD(*)	CVD(*)	Projeção por Chama	Projeção por Plasma
Espessura da camada (e) ou velocidade de deposição (v)	1 < v < 100 (µm/min)	1 < v < 100 (µm/min)	0,01 < e < 2 (mm)	0,01 < e < 2 (mm)
Porosidade da camada	Muito baixa	Muito baixa	Pode ser considerável	Baixa
Adesão ao substrato	Normal	Muito boa	Boa	Boa
Ambiente	10 a 10 ⁻³ Pa	Gás reativo	Ar, inerte	Ar, inerte
Temperatura do suporte durante o tratamento	Baixa	600 < T < 1400 °C	T < 100 °C	T < 100 °C

(*) PVD = deposição física de vapor

(*) CVD = deposição química de vapor

8. Referências Bibliográficas

- Amoros, J.L., Negre, F., Moreno, A., Enrique, J. "Desarrollo de burbujas en esmaltes. I. Causas y determinación de su contenido en esmaltes cerámicos", *Técnica Cerámica*, 179, 658-667 (1989).
- Amoros, J.L., Negre, F., Moreno, A., Enrique, J. "Desarrollo de burbujas en esmaltes. II. Influencia de la temperatura de cocción, composición y espesor de la capa de esmalte y de la granulometría de los aditivos", *Técnica Cerámica*, 180, 46-56 (1990).
- Amoros, J.L., Negre, F., Belda, A., Sanches, E. "Acuerdo esmalte-soporte. I. Causas y factores de los que dependen", *Técnica Cerámica*, 178, 58-59 (1989).
- Amoros, J.L., Moreno, A., Negre, F., Orts, M.J. "Reacciones que se desarrollan entre el vidriado y el soporte cerámico durante la cocción rápida", III Congreso Internacional de Cerámica, Vidrio y Refractarios. Buenos Aires, Noviembre (1988).
- Negre, F. "Mecanismo de la formación y cinética de la oxidación del corazón negro durante la cocción de piezas cerámicas". Tesis doctoral. Universitat de València (1989).
- Barba, A. "Oxidación del corazón negro durante la cocción de piezas cerámicas. Influencia de la estructura del sólido y de su contenido en materia orgánica y óxidos de hierro sobre la cinética del proceso". Tesis doctoral. Universitat de València (1989).
- Bremont, P. "La viscosité des couvertes, glaçures et émaux céramiques a leur température de cuisson". Comunicación en Congrès Céramique. Paris, Junio (1950).
- Fernandez Navarro, J.M. "El vidrio", Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid (1985).
- Amoros, J.L.; Belda, A.; Ochandio, E.; Escardino, A. "Estimación del coeficiente de expansión térmica de fritas y esmaltes cerámicos". Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos. Faenza Editrice Ibérica y Soc. Esp. Cer. Vidr., 63-91 (1991).
- Enrique, J.E., Negre, F., Jose, M.J. "Resistencia a la abrasión de superficies esmaltadas". *Técnica Cerámica*, 158, 505-510 (1987).
- Enrique, J.E., Negre, F., Jose, M.J. "Resistencia al ataque químico de superficies esmaltadas". *Técnica Cerámica*, 159, 574-580 (1987).
- Parmelee, C.W. "Ceramic Glazes". Ed. The Maple Press Company, Pennsylvania (U.S.A.), 3ª. ed. (1973).
- Limpens, M.J., Baay, W. "35 years of glaze development". *Interceram*, (3), 192-196 (1981).
- Melia, C. "La industria azulejera en la provincia de Castellón" *Boletín de la Sociedad Castellonense de Cultura*, 3(47), 157-180 (1971).
- Aparisi, J., Nuñez, M.V., Moreno, A., Orts, M.J. "Separación de fases en vidriados de monococción porosa". En Actas deste congresso.
- McMillan, P.W. "Glass-ceramics". Ed. Academic Press, New York, London (1964).
- Anônimo. "Vetri e ceramiche del futuro" *Vetro Informazione* (1991).
- Amoros, J.L., Bruni, S. e outros "Glass-ceramic systems for super fast firing technologies". *Industrial Ceramics*, 11(1), 7-10 (1991).
- Leonelli, C., Amoros, J.L. e outros "Li₂O-SiO₂-Al₂O₃-MeO glass-ceramic systems for tile glaze applications" *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(5), 983-987 (1991).
- Escardino, A., Ibañes, M.J., Blasco, A., Amoros, J.L. "Empleo del rugosímetro para el estudio cuantitativo de la degradación, por abrasión, de vidriados cerámicos" Em Actas deste congresso.
- Anônimo "Basic information on ceramic glazes" *L'industrie Ceramique*, 782, 261-265 (1984)
- Burzacchini, B. "Technical developments in ceramic tile glazes and related applications". *Chem. Eng. Sci. Proc.*, 12(1-2), 261-274 (1991).
- Ambri, F. "La producción de vidriados por aplicación en seco". Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos. Faenza Editrice Ibérica y Soc. Esp. Cer. Vidr., 183-197 (1991)
- Porcar, J.L. "Manual-guía técnica de los pavimentos y

- revestimientos cerámicos". Editado por Instituto de Tecnología Cerámica de la Diputación Provincial de Castellón (1987).
25. Amoros, J.L., Diaz, L., Gimenez, S., Sanz, V. "Comportamiento reológico de las suspensiones de esmalte. Influencia de las propiedades de la suspensión". Em Actas deste congresso.
 26. Beltran, V. "Succión de líquidos en baldosas cerámicas porosas. Relación entre las características microestructurales de la pieza y el fenómeno de succión" Tesis doctoral, Universitat de València (1988).
 27. Emiliani, T., Biffi, G. "Monoprensatura di piastrelle smaltate da pavimentazione per monocottura". Ceramurgia VI, 3, 125-128 (1976).
 28. Faust, H. "One-fire production of floor tiles with integral-pressed glaze". Interceram, 1, 32-34 (1974).
 29. Faust, W. "Electrostatic enamel application. Theory and practice". Am. Ceram. Soc. Bull., 59(2), 220, (1980).
 30. Emlemdi, H.B. "Flack ground coat powder meeting. Pyrolytic Requirements". Ceram. Eng. Sci. Proc., 12(5-6), 913-919 (1991).
 31. Savage, D.E. "Industry practices for reclaiming powder". Ceram. Eng. Sci. Proc., 12(5-6), 692-696 (1991).
 32. Briller, L. "Factors affecting thickness in porcelain enamel powder application". Ceram. Eng. Sci. Proc., 6(5-6), 367 (1985).
 33. Farrow, L. "Practical experience with electrostatic spraying" Proceedings of the Porcelain Enamel Institute Technical Forum, 28, 126 (1966).
 34. Emlemdi, H., Blachere, S. "The electrostatic application of porcelain enamel powder". 91st American Ceramic Society Annual Meeting. Indianapolis (1989).
 35. Mogila, M., Moravcik, A. "Treatment of powder enamels for application in a high-voltage electric field" Steklo Keram., 10, 2 (1986).
 36. Esposito, L., Salomoni, A. "I rivestimenti ceramici". CER, 38-44 (1990).