

O Processo de Coloração a Seco de Porcelanato. Parte 1: Variáveis Envolvidas e Influência Sobre as Propriedades das Peças

**J. García-Sainz^a, J.C. Gallart^a, J. Manrique^a, M. Ragnetti^a, J. García-Ten^b,
A. Moreno^{b*}, M.F. Quereda^b, A. Saburit^b**

^aFERRO SPAIN, S.A. Almazora, Castellón, España

^bInstituto de Tecnología Cerámica - ITC,

Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas - AICE,

Universitat Jaume I, Castellón, España

*e-mail: moreno@itc.uji.es

Resumo: Dentre as tipologias de revestimentos cerâmicos atualmente produzidos o porcelanato tem se destacado pela grande expansão em sua produção, observada nos últimos anos. O sucesso do produto se deve pelas propriedades técnicas e estéticas oferecidas. Dentro deste contexto a técnica de coloração a seco surge como alternativa a ser adotada no processamento da massa do material, pois confere ao produto características estéticas que podem ser obtidas através de uma simples mistura de pigmentos e grânulos atomizados. Entretanto, pouco se conhece sobre as variáveis envolvidas neste processo de mistura e a real interferência de cada uma delas nas propriedades apresentadas pelo produto queimado. Este trabalho apresenta o resultado de um estudo que revela o efeito das principais variáveis relacionadas à mistura do pigmento com os grânulos atomizados sobre as propriedades apresentadas pelo produto final.

Palavras-chave: coloração a seco, decoração, porcelanato.

1. Introdução

O porcelanato é um tipo de revestimento cerâmico cuja característica principal é sua baixa porosidade aberta (absorção de água inferior a 0,5%), o que proporcionou o estabelecimento de um novo grupo de produtos (Bla) na norma ISO 13006. Dentre os diferentes produtos incluídos sob a denominação genérica de porcelanato, o porcelanato esmaltado foi a tipologia que experimentou o maior crescimento nos últimos anos^{1,2}. Isto se deve a suas excelentes propriedades técnicas assim como a relativa facilidade de fabricação nas instalações convencionais destinadas a produzir outros tipos de revestimentos esmaltados (grês e azulejos) frente aos maiores investimentos requeridos para a fabricação de produtos não esmaltados, onde a decoração das peças se efetua principalmente na fase de prensagem e, além disso, uma parte importante da produção experimenta uma etapa de polimento de sua superfície

Uma das técnicas de decoração mais disseminadas em porcelanatos é a coloração a seco do pó atomizado que se utilizada para a produção do suporte, o que permite que este desempenhe um papel estético de destaque ao design das peças. O processo de coloração a seco consiste basicamente em misturar o pó atomizado ao pigmento no interior de um misturador, fazendo com que os grânulos do atomizado fiquem recobertos com as partículas do pigmento. Este processo, que conceitualmente é simples, gera uma modificação importante sobre a microestrutura dos suportes a cru, os quais passam a estar formados por um conjunto de zonas (grânulos do pó atomizado deformados durante o processo de prensagem) rodeadas por uma rede de partículas de pigmento.

Mesmo sendo conhecido que esta mudança microestrutural influencia o comportamento a cru dos suportes, na bibliografia consultada existem muito poucos estudos que abordem este tema³. Por esta razão, neste trabalho, se estuda a influência exercida por algumas variáveis envolvidas no processo de coloração a seco sobre o comportamento dos suportes durante cada etapa do processo de fabricação, bem como sobre as propriedades do produto queimado. As variáveis consideradas foram o tipo de pó atomizado, sua granu-

lometria e umidade, o tipo e conteúdo de pigmento, seu tamanho de partícula e o conteúdo de fluidificante.

2. Procedimento Experimental

Os materiais empregados no estudo foram diferentes pós atomizados utilizados habitualmente na fabricação de porcelanato e pigmentos calcinados de natureza distinta. Para um dos pigmentos (H1) se modificou o tamanho de partícula bem como o conteúdo de aditivo fluidificante. Na Tabela 1 se mostram os diâmetros característicos da distribuição de tamanho de partículas dos pigmentos (DTP), densidade real (ρ_R) e estrutura cristalina.

O trabalho consistiu em preparar os pós atomizados coloridos a seco sobre os quais se iam modificando tanto as características do pó atomizado (tipo, granulometria e umidade) como as do pigmento (natureza, tamanho de partícula e fluidificante). Sobre as misturas obtidas determinou-se uma série de propriedades a cru (diagramas de compactação e resistência mecânica, RMs) e a queimado (densidade aparente, Dapc, retração linear, CL, absorção de água, AA, coordenadas cromáticas e resistência mecânica, RMc). Além disso realizou-se observações por microscopia ótica e eletrônica de varredura (MEV) e se determinou a coesividade de alguns pigmentos. Abaixo se descreve brevemente os procedimentos empregados para a preparação das misturas, a conformação e queima dos corpos-de-prova e a realização dos ensaios.

2.1. Fluidez

A caracterização da fluidez dos pigmentos se realizou utilizando células de cisalhamento. O funcionamento destes equipamentos, amplamente utilizados para caracterizar a fluidez de pós, se descreve na literatura⁴⁻⁶. As células de cisalhamento medem, entre outros parâmetros, a coesão (C) ou resistência mecânica ao cisalhamento de leitos de partículas de pós.

2.2. Preparação das misturas

A mistura do pó atomizado com o pigmento se realizou via seca mediante o dispositivo que se mostra na Figura 1. Consta de um cilindro com uma série de chicanas radiais onde se introduz o pó atomizado e o pigmento. O cilindro se coloca girar sobre gira moinhos por um período de 120 segundos, de tal modo que o recobrimento se produz ao colocar em contato o pó com o pigmento, graças às paredes radiais que atuam como barreiras favorecendo a mistura. Este procedimento proporciona um pó atomizado similar ao que se obtém nos misturadores industriais.

2.3. Conformação dos corpos-de-prova

Foram conformados corpos-de-prova prismáticos de 80 mm de comprimento, 20 mm de largura e aproximadamente 7 mm de espessura, por prensagem uniaxial com umidade de 5,5% (base seca) e a pressão necessária para obter porosidade a cru de aproximadamente 26,0+/-0,2%, correspondente aos valores habitualmente utilizados na indústria. Para isso foi necessário calcular a densidade real das misturas e os correspondentes diagramas de compactação. Após a secagem dos corpos-de-prova em estufa a 110 °C, algumas delas foram queimadas em forno elétrico de laboratório a diferentes temperaturas máximas com um tempo de permanência de 6 min. A velocidade de aquecimento foi de 25 °C/min e o resfriamento se efetuou por convecção forçada. Tanto a cru quanto a queimado se determinou a densidade aparente das peças por método dimensional⁷.

2.4. Resistência mecânica

A resistência mecânica, tanto a seco quanto após queima se determinou mediante flexão em três pontos de apoio. Os ensaios foram realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos (Instron) a uma velocidade de deformação constante de 1 mm/min. No caso dos corpos-de-prova secos, antes da realização dos ensaios, os mesmos foram mantidos em dessecador à vácuo o tempo necessário para atingirem a temperatura ambiente, com o objetivo que sua hidratação fosse mínima.

2.5. Coordenadas cromáticas

As coordenadas cromáticas (L^* , a^* , b^*) se determinaram em um espectrofotômetro de reflectância difusa utilizando um iluminante tipo D65 e um observador padrão a 10°.

Tabela 1. Características dos pigmentos estudados.

Amostra	Estrutura	ρ_R (g/cm ³)	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
H1	Hematita	5,15	1,1	2,5	6,0
H1F	Hematita	5,15	0,4	0,7	1,3
H1G	Hematita	5,15	2,1	4,5	14,8
H2N	Hematita	4,85	0,6	1,5	8,2
Ct	Cristobalita	2,46	1,8	6,8	14,6
Zr	Zirconita	4,49	2,2	6,6	15,1
Ru	Rutilo	4,33	1,3	2,7	5,6
Es	Espinélio	4,40	1,2	4,5	9,4

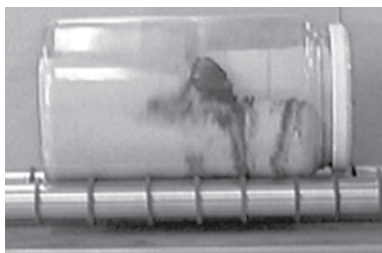


Figura 1. Dispositivo utilizado para recobrir o pó atomizado.

3. Resultados e Discussão

3.1. Observação das peças, grânulos coloridos e partículas de pigmento

Nesta seção se realizou observações mediante microscopia ótica da seção transversal das peças obtidas com grânulos coloridos a seco e mediante MEV dos grânulos utilizados e partículas de pigmento. No primeiro caso se pretende conhecer como as partículas de pigmento se distribuem na peça, no segundo, o modo em que as partículas de pigmento se situam sobre a superfície dos grânulos e, em terceiro, observar a forma na qual o fluidificante se localiza sobre as partículas do pigmento.

Na Figura 2 se mostra a seção polida de uma peça obtida a partir de grânulos coloridos a seco. Observa-se que está formada por uma matriz de cor clara correspondente a seção dos grânulos do pó atomizado, em que observa-se umas linhas de cor escura formada pelas partículas de pigmento. Estas linhas são provenientes das periferias e superfícies de união entre os grânulos. A presença das zonas ricas em pigmento, dependendo do conteúdo e das características do mesmo (densidade, tamanho de partícula, etc) afetará o comportamento e propriedades das peças como se relata mais adiante.

Nas Figuras 3 e 4 se observa grânulos coloridos industrialmente com 1% de pigmento H1. Pode ser apreciado que sobre a superfície do grânulo existem numerosas partículas, sendo as de coloração mais clara as correspondente ao pigmento. Estas partículas se encontram distribuídas de forma bastante homogênea por toda a superfície do grânulo, sendo que para conteúdos superiores começam a se observar aglomerações de pigmento em zonas preferenciais, como por exemplo, os furos característicos que os pós atomizados apresentam. O processo de coloração a seco empregado no laboratório proporciona

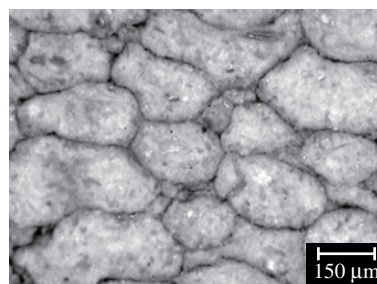


Figura 2. Seção de uma peça conformada com grânulos coloridos a seco.

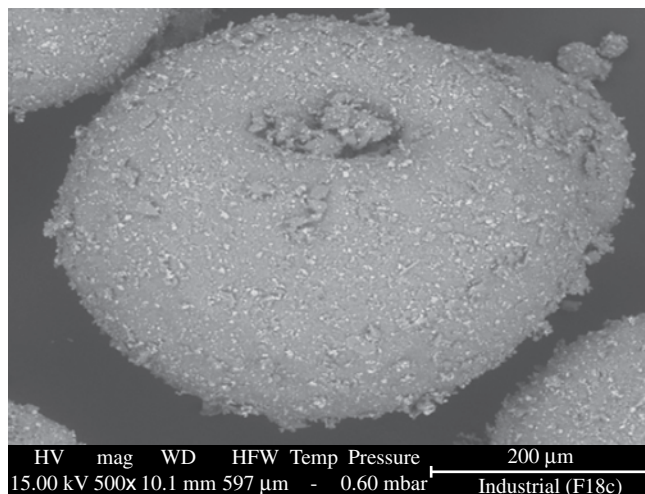


Figura 3. Aspecto de um grânulo colorido a seco.

grânulos com um aspecto idêntico aos grânulos industriais, o que valida visualmente o procedimento de coloração descrito na seção 2.

Na Figura 4 se mostra com maior detalhe a superfície do grânulo, onde se observa que as partículas de pigmento se encontram praticamente desaglomeradas, a exceção dos agregados de maior dureza provenientes do processo de calcinação. Estes resultados indicam que o processo de mistura industrial é bastante efetivo.

Habitualmente se introduzem pequenas proporções de aditivos fluidificantes aos pigmentos utilizados para colorir a seco os grânulos de pó atomizado. Estes aditivos tem como principal objetivo diminuir a coesividade entre as partículas de pigmento e, desde modo, aumentar a fluidez para melhorar o comportamento do pigmento durante sua dosagem, transporte e mistura com o pó atomizado. Na Figura 5 se mostra o aspecto que apresentam os cristais de pigmento de Zr com fluidificante, utilizando o sinal de elétrons secundários, em cuja superfície se observa a presença de umas partículas mais claras, indicadas com círculos, correspondentes ao aditivo. Este, em porcentagens empregadas industrialmente, não é capaz de recobrir em totalidade a partícula de pigmento e se acumula principalmente nas irregularidades da superfície dos cristais e nos espaços existentes entre eles. Deste modo se pode dizer que as partículas de fluidificante atuam como separadores, situando-se entre os cristais de pigmento, o que favorece o deslizamento entre eles e dificulta sua aglomeração.

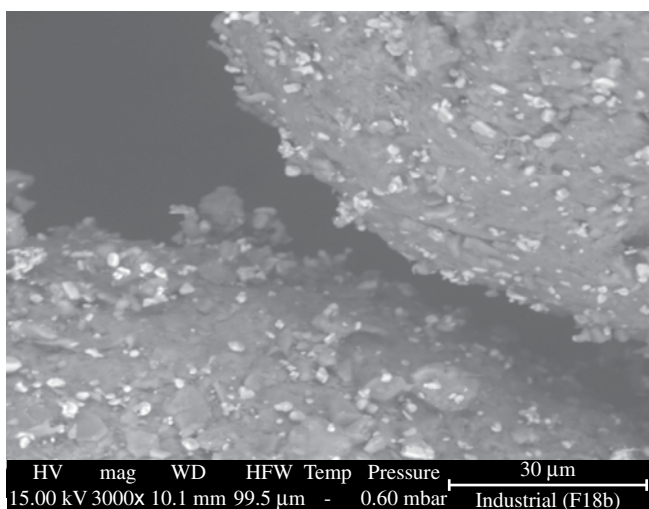


Figura 4. Detalhe da superfície de um grânulo.

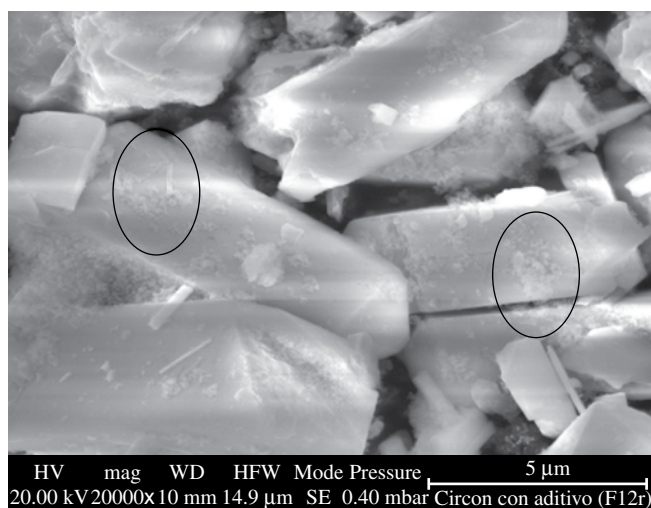


Figura 5. Aspecto de uma amostra de pigmento com fluidificante.

3.2. Medidas de coesão

Foram realizadas medidas de coesão dos pigmentos industriais, assim como do pigmentos H1 com diferentes conteúdos de fluidificantes (entre zero e 4% em peso). Na Figura 6 se representa a variação da coesão dos diferentes leitos de hematita estudados neste trabalho com os distintos percentuais de fluidoificante, com a pressão aplicada, σ_1 . Observa-se que, ao aumentar a pressão, a coesão é incrementada em todos os casos estudados. O efeito da pressão diminui até praticamente se anular ao aumentar o percentual de fluidoificante no leito. Além disso, para uma mesma pressão aplicada, a coesão se reduz com o conteúdo de fluidoificante.

A pressão ou tensão de consolidação a qual o pó é submetido durante sua manipulação não é constante. De fato, a pressão que um pó suporta durante seu transporte por uma correia transportadora não é a mesma que ele suporta quanto armazenado em um silo. Na Figura 6 se define os diferentes níveis de pressão que suporta um pó, nas diferentes operações que o pó pode ser submetido durante sua manipulação num processo industrial.

Para poder comparar o comportamento dos pigmentos entre si e quantificar o efeito do fluidoificante, dado que os níveis de pressão que os pigmentos são submetidos durante a dosagem e mistura são baixos, se considerou conveniente utilizar a coesão destes materiais na ausência de tensão normal, calculada como a ordenada na origem das curvas $C = f(\sigma_1)$ da Figura 6.

Os valores, que se mostra na Figura 7, indicam que para o pigmento H1 o aumento do conteúdo de fluidoificante diminui pro-

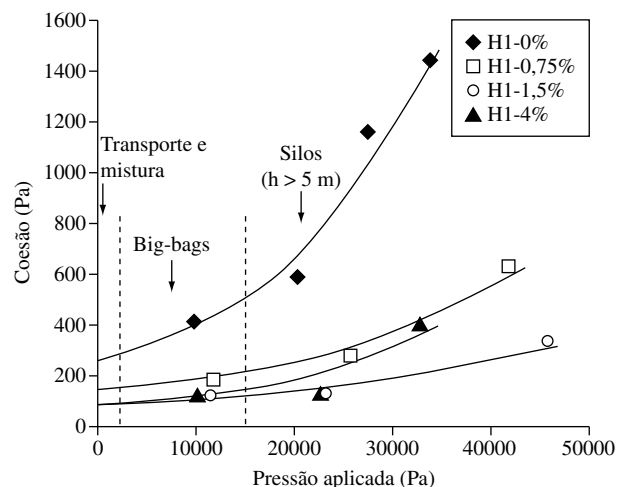


Figura 6. Evolução da coesão do pigmento H1 utilizando distintos conteúdos de fluidoificante.

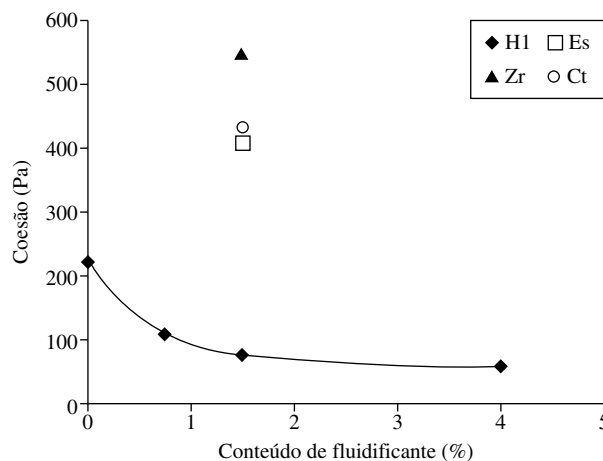


Figura 7. Coesão dos pigmentos para um valor de compressão igual a zero.

gressivamente a coesividade, sendo este aumento mais intenso para os primeiros percentuais fluidificante (até 1,5%). Percentagens superiores de aditivo não reduzem significativamente a coesividade, o que indica que a dosificação de fluidificante ideal deve se situar entre 1 e 2% para este pigmento. Este comportamento está de acordo com a prática industrial onde se comprovou que a ausência de fluidificante além de piorar a dosagem, dificulta o processo de mistura com o pó atomizado gerando aglomerados de pigmentos.

Na figura também se representa a coesividade dos demais pigmentos ensaiados com 1,5% de fluidificante. Observa-se que a coesão é significativamente diferentes para distintos pigmentos. Este comportamento, que não se pode justificar levando em consideração unicamente o tamanho médio das partículas do pigmento, necessita de uma análise mais profunda já que provavelmente existam outros parâmetros (distribuição de tamanho de partículas, forma, capacidade de recobrimento do fluidificante, higroscopicidade, etc.), que também possuem um papel importante neste comportamento.

3.3. Influência do conteúdo de pigmento

Os ensaios foram realizados utilizando um pó atomizado padrão STD e o pigmento H1 em percentuais compreendidos entre zero e 4,0%, o que cobre o intervalo habitual de pigmento na indústria. Na Figura 8 mostra-se a pressão de prensagem que é necessária aplicar para manter fixa a porosidade das peças cruas em função do conteúdo de pigmento, o qual se calculou a partir dos diagramas de compactação. Pode ser observado que a medida que aumenta a proporção de pigmento é necessário elevar a pressão de prensagem, sendo a relação do tipo exponencial. O aumento de pressão não é importante para os percentuais de pigmento utilizados na indústria (para 2% de pigmento o aumento da pressão é unicamente de 10 kgf/cm²), por outro lado para acréscimos de até 4%, o aumento da pressão começa a ser significativo, para o pigmento estudado seria de 40 kgf/cm².

Estes resultados estão de acordo com os obtidos em outros trabalhos³, onde relaciona o aumento da pressão de prensagem com o deficiente empacotamento apresentado pelas partículas de pigmento, as quais, com já indicado, se concentram em determinadas zonas da peça (as correspondentes as periferias dos grânulos). Neste caso, para percentuais de pigmento inferiores a 2%, o aumento da pressão é praticamente nulo, isso se deve ao fato das partículas de pigmento se encontrarem individualizadas sobre as superfícies dos grânulos. Isto resulta que após a prensagem não se forma uma crosta ou capa de partículas de pigmento de alta porosidade entre os grânulos. Por outro lado, quanto a quantidade de pigmento alcança os 4%, existe uma grande quantidade de partículas de pigmento sobre a superfície dos grânulos, o que conduz a formação de uma crosta ou capa de elevada porosidade. A presença destas zonas ricas em pigmentos requer o aumento da pressão de prensagem para melhorar a compactação global da peça e assim compensar a elevada porosidade das zonas com pigmento.

A influência do conteúdo de pigmento sobre a resistência mecânica das peças secas também se mostra na Figura 8. Observa-se que o aumento da proporção de pigmento produz uma redução paulatina da resistência mecânica, sendo esta tendência mais acentuada para conteúdos de pigmentos inferiores a 2,0%. Conteúdos de pigmento mais elevados não originam uma redução adicional no valor de resistência mecânica. Dado que as peças cruas conformadas a partir de pós atomizados se fraturam preferencialmente pelas zonas de união entre os grânulos⁸ e que o pigmento se concentra nestas mesmas zonas. Pode-se concluir que a presença que pigmento produz dois efeitos: redução das forças de união entre os grânulos adjacentes na peça e aumento do tamanho do defeito natural, o que justifica a redução da resistência mecânica observada³.

No que diz respeito à fundência da composição, não foram detectadas mudanças na temperatura de máxima densificação (T_{max})

para este pigmento, como pode ser observado na Tabela 2. Nela também são incluídos os valores de resistência mecânica das peças queimadas (RMc), podendo ser apreciada uma pequena perda de resistência mecânica (12%) para percentuais de pigmento de 4%. O motivo desta diminuição poderia se atribuir a existência de zonas ricas em pigmento, que sinterizam de forma distinta do resto das peças, e atuam como defeitos iniciadores da trinca. Não obstante, para as quantidades de pigmento utilizadas industrialmente (<2,0%) não se deve observar mudanças significativas nesta propriedade.

Finalmente, na Figura 9 se apresenta a evolução das coordenadas cromáticas como o conteúdo de pigmento H1. O aspecto mais importante desta figura é a saturação de cor que se observa para percentuais de pigmento de 2%.

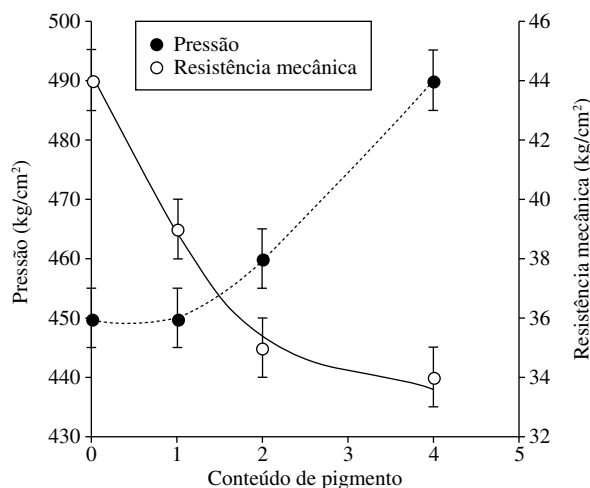


Figura 8. Evolução da pressão de prensagem e da resistência mecânica a seco de acordo com o conteúdo de pigmento.

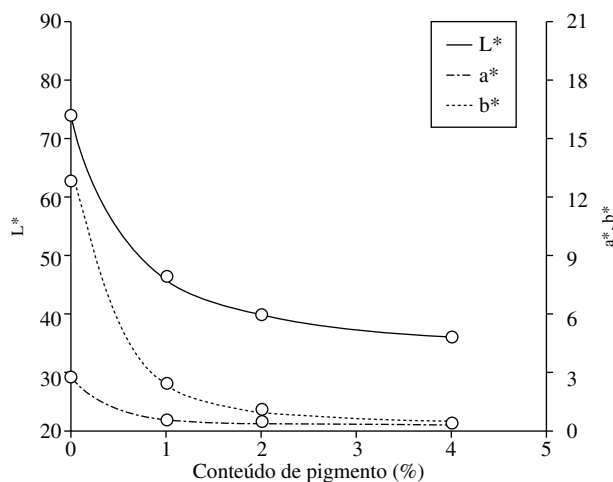


Figura 9. Evolução das coordenadas cromáticas L*, a* e b* com o conteúdo de pigmento.

Tabela 2. Temperatura de máxima densificação e resistência mecânica nesta temperatura.

Conteúdo de pigmento (%)	0,0	1,0	2,0	4,0
T_{max} (°C)	1188 ± 5	1185 ± 5	1185 ± 5	1187 ± 5
RMc (kg/cm ²)	710 ± 15	670 ± 15	700 ± 15	620 ± 15

Referências

1. **ASCER**. Informe Los sectores español y mundial de fabricantes de baldosas cerámicas 2004. Disponível em: <<http://www.spaintiles.info/documentos/inf2004.pdf>>. Acesso em: 05 nov. 2006.
2. **Piastrelle di ceramica**: Indagine statistica sull'Industria Italiana Anno 2006. Sassuolo: Confindustria ceramica, 2007.
3. García-ten, J.; Sánchez, E.; Quereda, P.; Saburit, A.; Sánchez, J.; Sales, J.; Soler, C. Influencia del coloreado en seco en el comportamiento mecánico de piezas crudas de gres porcelánico. In: Ciencia y tecnología de los materiales cerámicos y vítreos en el nuevo milénio. CARDA CASTELLÓ, J.B. REUNIÓN ANUAL DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERÁMICA Y VIDRIO, XLVI., **Resúmenes...** Castellón: Faenza Editrice Ibérica, 2006, p. 42.
4. Jenike, A.W.; Johanson, J.R. Flow of bulk solids / in bins. Review of the principles of flow of bulk solids. **CIM Trans.**, v. 73, p. 141-146, 1970.
5. Peschl, I.A.S.Z. Measurement and evaluation of mechanical properties of powders. **Powder Handling Process.**, v. 1, n. 2, p. 135-141, 1989.
6. Amorós, J.L.; Mallol, G.; García, J.; Sánchez, E. Diseño de silos y tolvas para el almacenamiento de materiales pulverulentos. Problemas asociados a la operación de descarga. **Tile Brick Int.**, v. 17, n. 1, p. 15-23, 2001.
7. Enrique, J.E.; García, J.; Amorós, J.L.; Beltrán, V. Alternativas al método de inmersión en mercurio para la determinación de la densidad aparente de baldosas cerámicas. **Téc. Cerám.**, v. 250, p. 18-27, 1997.
8. Amorós, J.L.; Cantavella, V.; Jarque, J.C.; Feliu, C. Fracture properties of spray-dried powder compacts. Effect of granule size. **J. Eur. Ceram. Soc.**, in press.
9. Murdock, S.H.; Wise, T.D.; Eppler, R.A. The effect of pigment particle size on glaze color. **Ceram. Eng. Sci. Proc.**, v. 10, n. 1-2, p. 55-64, 1989.