

Esmaltação Eletrostática e Decoração de Vidros e Cerâmicas

A. Schriener e H. Triptrap

Cerdec AG, Gutleutstrasse 215 D-60039 – Frankfurt, Alemanha

Resumo: As indústrias de decoração de vidros e cerâmica tem demonstrado um considerável interesse pela esmaltação eletrostática, devido aos problemas que estão encontrando nos métodos aquosos de aplicação. Além das vantagens gerais de aplicar esmaltes eletrostaticamente, entre as quais estão reduções de custos resultantes da reciclagem do pó eletrostático, economia de energia, redução dos problemas de inchaço e secagem, economia nos custos de eliminação, maior flexibilidade de produção e redução em despesas capitais, o processo de aplicações eletrostáticas secas também soluciona vários problemas específicos do cliente. Estes incluem problemas com a reologia da suspensão durante a aplicação e armazenamento do esmalte, sedimentação das partículas mais densas, deterioração e inchamento.

Parâmetros eletrostáticos importantes foram medidos e registrados, melhorando o entendimento dos processos eletrostáticos e permitindo que se escolha exatamente quais ajustes devem ser feitos. Testes industriais confirmaram os resultados obtidos em laboratório, estimulando pesquisas adicionais na otimização do produto e novas áreas de aplicação.

Palavras-Chave: *esmaltação, decoração, esmaltação eletrostática*

Introdução

Em décadas recentes, desenvolvimentos revolucionários foram alcançados na indústria cerâmica. Os principais exemplos são a queima de revestimentos em menos de 40 min e a produção de louça sanitária usando a técnica de moldagem por injeção. Progresso em materiais e processos, redução de custos de produção e cumprimento das normas legais foram a base para este sucesso. A *Degussa AG* e a *Cerdec Ag*, que assumiu o setor cerâmico da Degussa em 1993, têm constantemente vencido desafios proporcionando soluções fundamentais, especialmente no setor de materiais (esmaltes, pigmentos, e produtos de decoração para as indústrias cerâmicas e de processamento de vidros).

Desde o final dos anos 80, tem-se desenvolvido muitos trabalhos sobre as possibilidades de aplicação de esmaltes seco e produtos decorativos em substratos de cerâmica e vidro, baseada em pós eletrostáticos. No futuro, esta tecnologia irá substituir a tradicional aplicação úmido de esmaltes. A Cerdec pretende comercializar o esmalte eletrostático e o processo decorativo para vidro e cerâmica com pós inorgânicos com o nome comercial de *CerCoron*.

Evidentemente, as suspensões de esmalte em uso hoje dificilmente podem ser comparados com as antigas barbotinas de esmaltes industriais crus. Os processos de aplicação e a maquinaria também foram continuamente melhorados.

Processos convencionais como derramamento e imersão foram substituídos por injetoras automáticas controladas por computador, centrífugas e campanas. As propriedades reológicas das barbotinas de esmalte são ajustadas agora com alto grau de precisão e continuamente verificadas durante a aplicação. Aditivos impedem a sedimentação e putrefação, e dão ao esmalte a resistência e dureza necessárias para os passos de decoração subsequentes.

Mas apesar destes avanços, diversos fatores favorecem o uso da aplicação do pó eletrostático pelas indústrias de cerâmica e vidro. Já é usada em vários setores industriais, como por exemplo, para envernizar folhas metálicas para utensílios domésticos, aros de roda de automóveis, radiadores etc. O ramo automotivo tem demonstrado considerável interesse, sendo que o primeiro uso industrial foi a aplicação eletrostática de verniz claro. Desenvolvimentos significativos também ocorreram no revestimento de madeiras e outros materiais não-condutores, tais como as cerâmicas.

A aplicação eletrostática não é completamente nova na indústria cerâmica. Cerâmicas decorativas (por exemplo, vasos de flores) eram esmaltadas ou revestidas com vernizes em pó eletrostaticamente preparados desde a década de 80. Os pós orgânicos usados naquela época eram aplicados ao corpo por meios eletrônicos, a seco, e depois fundidos a temperaturas de 200 °C a 300 °C. O princípio de

aplicação eletrostática úmida também é conhecido na indústria de utensílios sanitários, por exemplo, para banheiras feitas de aço fundido, às quais esmaltes de silicato são aplicados úmido. Entretanto, a aplicação eletrostática de pós de silicato em meio seco — esmaltes ou produtos decorativos — em substratos de cerâmica e vidro não foi usada industrialmente até o presente. Neste trabalho explicamos os problemas envolvidos e os métodos desenvolvidos para se chegar a resultados promissores.

Vantagens da Esmaltação Eletrostática Seca

As aplicações industriais eletrostáticas a seco compartilham muitas vantagens distintas^{1,2}, embora condições específicas, leis de diferentes países, experiência do usuário, diferentes combinação de materiais e processos, etc. terão, é claro, de ser avaliados individualmente. As vantagens gerais para a indústria de cerâmica incluem:

Reciclabilidade do esmalte decorativo, na forma de pó, durante a aplicação

Perdas de esmalte de 10 a 30%, dependendo do método de aplicação, estão incluídas nos cálculos da indústria de cerâmica hoje. A maior perda se dá pelo método de pistola, visto que as características reológicas do material de *overspray* são geralmente alteradas de forma a torná-lo inviável para aplicações posteriores, precisando ser descartado. Perdas de esmalte na fabricação de revestimentos por mono-queima rápida ocorrem nas estações de decoração. Resultam principalmente da deformação de revestimentos não-queimados, com excesso de esmalte devido às paradas da linha de produção, assim como de processos de limpeza na preparação dos esmaltes. O método de aplicação eletrostática (ELST), entretanto, é um sistema de ciclo fechado; 98% do *overspray* são recuperados usando equipamento especial e são automaticamente acrescentados ao pó fresco.

Economia de energia

O processo de queima confere à peça verde as características desejadas. A água introduzida no corpo pelo engobe e/ou a barbotina do esmalte requer uma certa quantidade de energia para ser evaporada. Isso não é necessário para o método de aplicação via seca.

Diminuição do Inchamento e problemas de secagem

Um corpo cerâmico verde pode inchar e ser submetido a deformação quando a água molha a sua superfície de forma irregular ou em uma determinada direção.

Além disso, a indústria de revestimentos experimenta problemas quando revestimentos engobados e esmaltados passam pelo processo de decoração após deformação devido às paradas da linha de produção. A quebra de

revestimentos crus esmaltados é estimada em 5 a 8%. Em cerâmica estrutural, secar o utensílio geralmente apresenta problemas devido à maior espessura das partículas. Sistemas de secagem complexos com cronometragem especial são necessários para impedir rachaduras na secagem. Nenhum destes problemas ocorre com a aplicação seca.

Redução de problemas com rejeitos

Em anos recentes, alguns produtores de cerâmica investiram pesadamente em sistemas para preparar suspensões de esmalte. A operação e manutenção deste equipamento se tornou um fator de custo significativo. Os sistemas de fato reduzem as perdas de esmaltes e os custos de eliminação, mas às vezes envolvem despesas financeiras consideráveis. Em algumas aplicações, por exemplo, a decoração de porcelana, os resíduos provenientes dos corantes usados precisam ser eliminados como lixos especiais, com custos conseqüentemente mais altos. Prevenir a geração de resíduos é preferível.

Maior flexibilidade de produção

O princípio *just-in-time* em cerâmica é difícil de pôr em prática. Muitos processos requerem uma certa quantidade de tempo, o que requer um complexo pré-planejamento. Eliminando-se os passos problemáticos da preparação de esmaltes, juntamente com os problemas de armazenamento ("fermentação") (*souring*), envelhecimento e putrefação, aumenta-se a flexibilidade de produção e se reduz consideravelmente a fase de planejamento entre o pedido do cliente e a entrega do produto.

Economia no investimento inicial

Os custos para a construção de uma típica fábrica não-urbana são proporcionalmente reduzidos através de eliminar despesas para instalações de preparação de esmaltes — edifícios, moinhos, transporte, pessoal, etc. Edifícios de produção mais compactos e linhas de produção menores também podem ser projetados.

Princípios da Eletrostática

Quando dois corpos eletricamente carregados se aproximam um do outro, são liberadas forças entre eles. Carga dissimilares se atraem e cargas do mesmo tipo se repelem. Matematicamente, este estado é descrito em termos do vetor de força E do campo elétrico. Isto é definido como o fator de proporcionalidade entre a força \vec{F} , carga Q e a própria carga.

$$\vec{F} = E \cdot Q \quad (1)$$

O gráfico correspondente deste estado é um modelo de linha de campo. As cargas se movem ao longo de linhas de campo teóricas, emergindo das cargas positivas e termi-

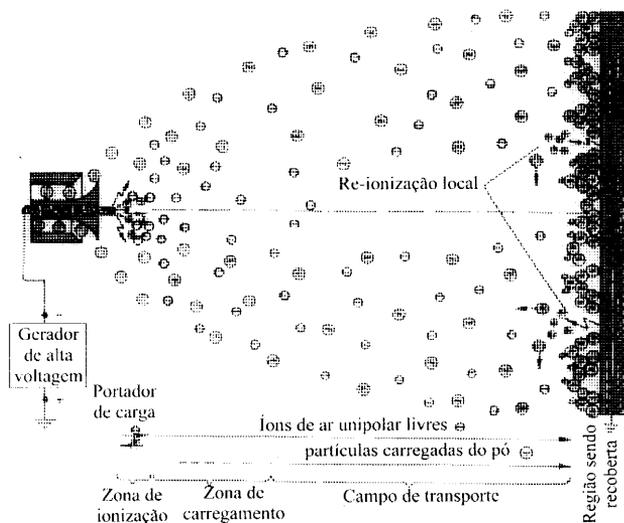


Figura 1. Princípio da aplicação eletrostática - efeito corona³.

nando nas negativas. A espessura das linhas de campo reflete a força E , (contribuição) do campo.

Se partículas eletricamente carregáveis entram neste campo, cargas dentro da partícula são deslocadas pela força de Coulomb. Cargas influenciadas são geradas. Neste caso, as linhas de campo terminam na superfície polarizada em um lado e começam novamente no lado oposto do corpo. Uma gaiola de Faraday é criada no interior, isto é, um espaço de campo zero. Em materiais isolantes, a carga não está completamente separada, mas os focos da carga são polarizados.

Carregamento da coroa (ionização)

Carregamento da coroa é caracterizado por uma descarga de gás estável na ponta de uma pistola eletrostática – eletrodo de ponto. A alta tensão gerada na pistola, ajustada variavelmente entre 30 e 100 kV, ioniza moléculas de gás (“moléculas de ar”) próximas do eletrodo e as acelera fortemente devido à alta força do campo. Os pós de esmalte atomizados neste campo de descarga são chocados “acidentalmente” por estes íons, transformando-os em partículas capazes de suportar carga. Os íons positivos, assim como os do nitrogênio, são descarregados por meio de um eletrodo de descarga na ponta da pistola (princípio “super-coronário”, “coroa de estrelas”). A probabilidade matemática que uma partícula de pó colidir com um “íon de ar” e poder então ser carregada depende de³:

- A espessura das linhas de campo através das quais as partículas de pó passam da tensão de funcionamento da pistola. Aumentar a tensão aumenta a força atual e espessura de fluxo de íons, e melhora a carga.
- A quantidade de pó emitida — quanto mais pó menor a probabilidade de carregamento.

- O diâmetro da partícula — quanto menores as partículas de pó, menor a probabilidade que elas serão carregadas.
- A constante dielétrica relativa do material do pó — quanto maior sua condutividade, não somente maior é sua probabilidade de se carregar, mas também de se descarregar após a adesão no substrato.

O autor da Ref. 4 lida em particular com a influência teoricamente explicável da forma do grão sobre a transferência de cargas elétricas para as partículas de pó. Na prática, esta influência não foi provada de uma maneira significativa: o uso de grãos primários e de outros secundários que não são idealmente redondos, resultantes de processos técnicos, deu resultados iguais. Também deve ser levado em consideração que a produção de grãos esféricos de esmaltes ou fritas teria custos impraticáveis e, portanto, poderia vir a inviabilizar diversas aplicações cerâmicas.

Os íons de pó se movem ao longo das linhas de campo para o substrato cerâmico aterrado, onde eles formam uma camada de cargas do mesmo tipo. Para impedir um fluxo de descarregamento das cargas, as superfícies das partículas devem ter níveis muito baixos de condutividade (resistência específica da superfície $\delta > 10^3 \Omega m$). A diferença em potencial entre a superfície do substrato e a superfície da partícula garante a adesão da camada de pó ao substrato. O próprio substrato deve ser um condutor elétrico muito bom, de forma que as cargas das partículas de pó ao chegarem possam escoar rapidamente como contra-cargas³.

Limites de reionização/espessura das camadas

A camada de cargas uniformes formadas atinge um nível no qual a atração pelo substrato é menor do que as forças de repulsão às cargas uniformes que estão chegando.

O resultado é um *sprayback* conhecido como “re-ionização”. É muito difícil determinar em qual espessura de camada a reionização pode ser esperada. Em experimentos, foram alcançadas espessuras de camada de 300 μm , embora com a desvantagem de ter fraca adesão de pó ao corpo, o que deve então ser conseguido, se necessário, através de meios de não-eletrostáticos. Em geral, o método eletrostático deve ser usado onde quer que se requeiram espessuras de camada menor que 100 μm .

A reionização depende de muitos fatores diferentes os quais não podem ser claramente quantificados, e que em alguns casos influenciam uns aos outros:

- condições do ambiente: A umidade do ar exerce uma forte influência na condutividade tanto da cerâmica como do pó. Em dias frios de inverno, a umidade pode cair a 10%; no verão, valores maiores que 90% às vezes são atingidos. Estas variações exercem considerável influência sobre a reionização, espessura

de camadas e qualidade de superfície. Portanto, o controle das condições do ambiente na cabina da aplicação é recomendado.

- resistência superficial do pó; também depende da umidade
- condutividade do substrato cerâmico
- espessura da camada desejada
- forma do grão

Efeito de forças em partículas de pó carregadas

As seguintes forças atuam sobre uma partícula de pó carregada em um campo elétrico:

- força elétrica
- gravidade
- resistência do ar

As dependências matemáticas tornam claro que o diâmetro exerce um papel importante, especialmente com respeito à gravidade e à força elétrica. A distribuição ideal do tamanho dos grãos deve ser definida e compreendida para se adequar a estes dois parâmetros.

Grãos excessivamente grossos caem antes de se chocarem com a superfície cerâmica devido à gravidade e, é claro, dependendo de sua densidade. Este fenômeno pode ser evitado aplicando-se o pó de cima para aproveitar a gravidade, com a desvantagem, entretanto, de que aglomerações eletrostáticas podem cair da placa de dispersão diretamente sobre as cerâmicas. Por outro lado, partículas excessivamente pequena, já não podem ser carregadas se forem menores do que a distância entre as linhas do campo adjacente, ou se a circunferência da partícula limita excessivamente a adesão das cargas.

Os tamanhos de grãos entre 3 e 60 μm conduziram a resultados positivos, nos quais os valores D_{50} variaram entre 6 e 20 μm , dependendo da aplicação.

Trabalhar perto do limite inferior da distribuição do tamanho dos grãos pode levar a problemas relativos à fluidez e causar o entupimento do sistema. A quantidade de pó no sistema de filtros também é aumentada.

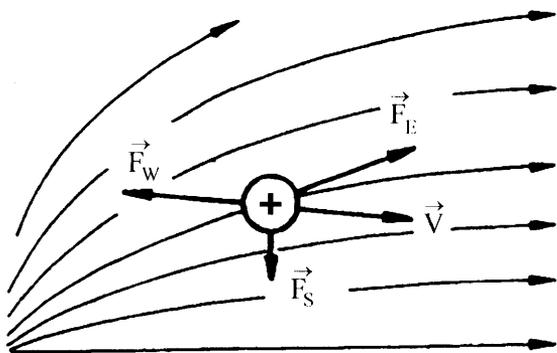


Figura 2. Efeito das forças em uma partícula de pó em um campo elétrico.

Métodos de Medida

As propriedades requeridas para os materiais para aplicação eletrostática são:

- Para esmalte eletrostático (ELST) ou pó de decoração
 - fluidificação (veja sob “transporte de material”)
 - escorrimento
 - densidade aparente
 - resistência elétrica superficial específica do pó
- Para substratos cerâmicos
 - resistência superficial.

Para aplicações novas e desconhecidas ou controle de qualidade subsequente do pó eletrostático ou substratos a serem revestidos, estas propriedades devem ser definidas como requisitos fixos.

Os valores fixos abaixo estão baseados em aplicações eletrostáticas em materiais não-cerâmicos e na experiência obtida empregando-se tais métodos². Os resultados atualmente disponíveis mostram que estes parâmetros foram confirmados como sendo úteis igualmente em aplicações cerâmicas. Deve ser enfatizado mais uma vez que as influências “invisíveis” sobre a eletrostática, tais como as condições ambientais e teor de umidade, são numerosas e variadas e que, por esta razão, é necessário manter os níveis constantes durante a medição.

Medida da fluidificação do pó

Usando-se o método seguinte, a propriedade de fluidificação do pó de esmalte pode ser medida de forma bastante simples com suficiente precisão para estas aplicações: um cilindro de vidro com uma placa porosa no fundo e dimensões definidas até o nível H1 de volume não obstruído é preenchido com pó, e depois submetido a valores crescentes de compressão de ar. O pó no recipiente se expande até um volume máximo H2 (limitando o volume de gás). Um aumento adicional da pressão do ar não faz com que o nível de pó no recipiente suba ainda mais. Para impedir a obstrução, recomenda-se a agitação através de um bastão ou o uso de uma mesa vibratória até que o volume máximo seja alcançado.

Uma vez que o pó no recipiente atinja um estado de equilíbrio em *ca.* 1,3 a 1,6 H2/H1 e o pó tenha uma superfície lisa, que se movimenta lenta e suavemente considera-se o mesmo esteja bem fluidificado. Se canais verticais se formam na massa de pó ou descargas de gás explosivas ocorrem, o pó não é suficientemente fluidificado. Com este pó não fluidificado, a pistola opera com volumes de fluxo variados, resultando em falhas, crepitação e pulverização de pó fino produzindo volumes de aplicação não reproduzíveis.

Por essas razões, a aplicação prática requer uma razão determinada de altura além do controle do volume requerido de fluxo de ar. A experiência até hoje demonstrou

que a determinação das propriedades de fluidificação é base suficiente para prever as qualidades de pulverização de um pó. Entretanto, por conta do perfeccionismo, a densidade aparente deve ser considerada. Isto influencia como era de se esperar, a influência da gravidade dentro de um campo elétrico, o que deve ser levado em consideração ao planejar a configuração de um equipamento, e a que distância a pistola deve estar da superfície cerâmica.

Medição da densidade aparente do pó

O pó solto é introduzido, através de um funil, em uma proveta com um volume precisamente definido (por exemplo, 100 cm³) até a borda. Uma régua é usada para remover qualquer excesso de pó que esteja além da borda após um minuto. A densidade aparente é determinada como o quociente entre a massa *m* do pó e o volume *V*.

Medição da escoabilidade

O aparelho de medição é muito parecido com o viscosímetro usado para determinar o tempo de escoamento de uma barbotina (copo "Ford" de acordo com o DIN com um bocal de 4 mm). Uma quantidade específica de pó ($V = 100 \text{ cm}^3$) é colocada em um funil de parede dupla com paredes internas porosas através das quais o ar flui. O tempo que leva para a amostra sair do recipiente é cronometrado. Escoabilidade insuficiente é geralmente um indicativo de pó úmido (higroscópico).

Determinação da adesão eletrostática do pó

Adesão suficiente do pó recém aplicado ou reaplicado no corpo cerâmico é uma meta importante. A Cerdec desenvolveu um dispositivo que permite que uma bola de massa pré-estabelecida caia de uma altura definida sobre o fundo de um revestimento eletrostaticamente vitrificado. A perda de esmalte devido ao impacto da bola no revestimento é considerada o parâmetro de adesão. Diferenças de carga finamente dosadas podem ser percebidas com diferentes alturas de queda e diferentes massas de bola.

Determinação da resistência elétrica específica dos pós

Este teste é usado para avaliar a compatibilidade de pós de esmalte e de corantes para a aplicação eletrostática. Também revela a necessidade de condições especiais para a preparação do pó. A resistência elétrica específica é um fator importante a considerar ao avaliar a adequação dos processos de carregamento e descarregamento do pó tanto durante como após a formação da camada. A adesão eletrostática da camada de pó, a espessura da camada e a reionização são influenciadas por estes parâmetros.

A resistência elétrica é medida usando-se um método e dispositivo de acordo com a norma DIN IEC 93. A célula de medição cilíndrica com um eletrodo com anel de guarda, com espaçamento de 5 mm. A célula de medição consiste

de um núcleo interno, o eletrodo interno, um anel externo e o eletrodo externo. O pó a ser medido é colocado neste espaço.

Devido ao alto nível de resistência requerido do pó, um dispositivo de medição de resistência é usado com uma faixa de maior que $10^2 \Omega$ e uma faixa de tensão de menor que 500 V, neste caso um dispositivo do tipo Teralog 6202. Os valores medidos são lidos 1 min depois que a tensão é aplicada. Visto que a densidade aparente influencia a variável, o procedimento de enchimento deve ser reproduzível.

Determinação da resistência específica da superfície

A determinação da resistência específica da superfície é a base para definir a condutividade elétrica do substrato aterrado, de forma que as cargas possam fluir adequadamente. Baixa resistência de eliminação de carga de aterramento do elemento revestido é necessária para a aplicação eletrostática. Vários instrumentos de medição estão disponíveis de acordo com o perfil de superfície do material cerâmico, por exemplo a "algema manual" ou o "eletrodo de placa" da Eltex.

Aplicação do Pó Eletrostático

Existe uma frase antiga da sabedoria de engenharia que nos lembra que materiais e processos não podem ser vistos isoladamente, e que o objetivo só pode ser atingido pelo desenvolvimento de ambos. A aplicação universal não é possível sem adaptação.

O uso da eletrostática em cerâmica também está sujeito a este princípio. Em anos recentes, a Cerdec desenvolveu numerosas aplicações eletrostáticas em escala de laboratório, e várias aplicações estão agora na fase de testes industriais:

- esmaltação de revestimentos
- esmaltação de porcelana fina e porcelana vítrea
- decoração de porcelana
- decoração de vidro
- esmaltação de telhas

O processo eletrostático

O carregamento em coroa e triboelétrico são diferenciados pela forma como o carregamento é realizado. O carregamento em coroa é feito por bombardeio de íons, enquanto que o carregamento triboelétrico é através de processos eletrocínéticos (atrito com um material isolante, como por exemplo o PTFE). O que se segue está baseado em descarga de coroa em aplicação seca. A esmaltação eletrostática seca da cerâmica inclui três processos separados:

- Atomização do pó de esmalte
- Aterrar e tornar o corpo cerâmico condutivo

- Adesão da camada de pó de esmalte/decorativo aplicada na parte cerâmica.

Transporte e atomização do pó

A fluidificação suficiente do pó de esmalte é necessária para se obter uma aplicação de esmalte uniforme e livre de imperfeições. Isto é influenciado principalmente pela distribuição do tamanho e forma do grão, densidade do material e umidade e superfície específica do pó. A distribuição do tamanho e forma do grão, e superfície específica são essencialmente parâmetros específicos do material ou processo determinados pelo método de pulverização selecionado para o esmalte e os aditivos do processo.

Sistemas de multi-componentes com propriedades de material muito divergentes uns dos outros devem ser convertidos em "componentes de material único" por meio de processos adequados (por exemplo, secagem por spray, granulação de base fluidificada, fritagem) a fim de evitar a separação e outras dificuldades. Não somente estes parâmetros são aperfeiçoados; a fluidificação também é melhorada pelo uso de aditivos apropriados (siloxanos, aerosóis). Uma mesa de vibração à qual se prende o recipiente de pó ajuda a fluidificação.

As propriedades fluidas são dadas ao pó pelo ar que é introduzido através de um fundo poroso no recipiente. Os parâmetros de material descritos acima determinam até que ponto isto funciona. A pressão de fluidificação variável é adaptada a estes parâmetros de processo (0,2 a 1 bar).

O transporte do material do recipiente de pó até a pistola é feito através de uma mangueira cuja perda de pressão é determinada pelo comprimento definido, diâmetro e material usado. A mangueira está sujeita a uma certa quantidade de desgaste e precisa de renovação de acordo com o volume

e as propriedades materiais do pó. A capacidade máxima de processamento de pó de pistolas industriais modernas é *ca.* 400 g/min, dependendo da densidade do pó. Vários bocais de pistola substituíveis estão disponíveis aos usuários, por exemplo, com placas de dispersão de tamanhos variados e bocais de jato chato selecionadas de acordo com a forma da cerâmica.

Carregando o pó

O pó tirado do recipiente pelo ar comprimido é lançado para fora do bocal da pistola através de um campo de alta tensão de 60 a 80 kV, resultando em seu carregamento pela ligação de "moléculas de ar ionizadas". O corpo cerâmico aterrado a ser revestido é o contra-eletrodo sobre o qual a nuvem de pó de esmalte é precipitada.

O principal elemento funcional da pistola é a "cascata," que transforma a tensão líquida de 220 V AC em corrente de 120 kV DC. Esta tensão resulta no efeito "descarga de coroa" descrito em detalhes anteriormente, pelo qual apenas alguns A de corrente fluem.

A tensão mínima requerida para um efeito de coroa é *ca.* 25 a 35 kV. A formação de tensão no eletrodo aumenta a força de campo e a densidade do fluxo de íons, intensificando o carregamento de partículas do esmalte.

A tensão da pistola é infinitamente variável dependendo das condições da aplicação. No campo da cerâmica, *ca.* 60 a 90 kV são usados com uma pressão de transporte de ar comprimido de *ca.* 0.5 a 1,5 bar. Os valores de tensão se correlacionam com o volume do fluxo do pó de esmalte. Maiores volumes de pó enviados pela pistola exigem tensões mais altas. Um fator limitante para o aumento da tensão é a formação de uma pele de "casca de laranja" nos substratos queimados. Tensões excessivas também podem conduzir a efeitos *sprayback*.

Aterramento e condutividade elétrica :

Duas condições devem ser cumpridas para garantir adesão suficiente do esmalte aplicado ou da camada decorativa fora do campo elétrico da pistola de spray⁷:

- A resistência elétrica do pó aplicado deve ser grande o bastante para que as cargas fiquem aderidas à superfície das partículas e não fluam para fora antes que a cerâmica ou vidro atravesse o forno onde o pó é fundido.
- A força de Coulomb gerada entre as cargas de pó e as cargas induzidas no substrato devem ser maiores do que a da gravidade, de forma que o pó não caia.

O aterramento adequado do objeto a ser revestido é o critério primário para o sucesso^{4,7}. Até mesmo formas geométricas complexas podem ser esmaltadas ou decoradas aplicando-se eletrodos auxiliares. Os ajustes do aterramento devem ser empiricamente aperfeiçoados. O aterramento é essencial para a eficiência, a qualidade da camada de pó aplicada, e a uniformidade da aplicação.

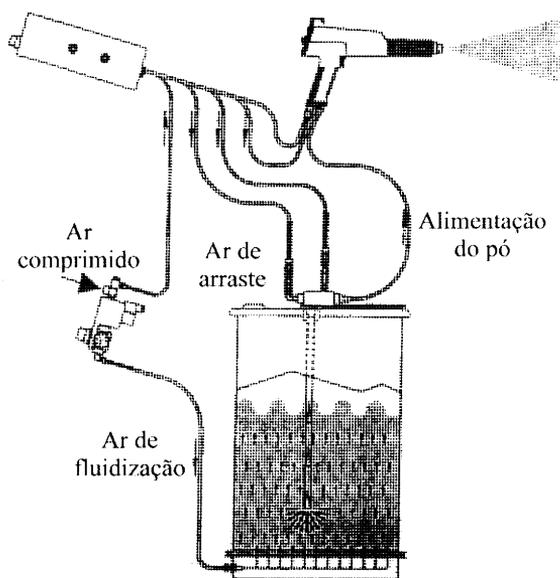


Figura 3. Fluidificação e transporte de ar.

Aspectos adicionais do aterramento devem ser levados em consideração por razões de segurança⁶.

Adesão de uma camada de esmalte/decoração aplicada

Muitos métodos de produção de cerâmica continuam além do esmalte e da queima. Via de regra, cerâmicas esmaltadas são decoradas diretamente por um dos muitos métodos existentes de impressão. A decoração por meio de contato direto da camada de pó com o equipamento de impressão, como em serigrafia, requer alta força da camada de pó de esmalte sobre a superfície cerâmica.

Métodos de decoração sem contato, como pulverização de pó, desenvolvido pela Degussa em cooperação com a Omis, foram estabelecidos para aplicações especiais. A camada de pó de esmalte aplicada também deve ser forte o bastante para resistir às reações de expelimento de gás (evaporação da água, transformação de caulim em meta-caulim, degradação do carbonato) no corpo cerâmico cru, na camada intermediária entre o esmalte e o corpo, ou em um esmalte que não foi fritado, o que pode destruir a camada do esmalte. Sistemas de esmaltação a seco ancoram partículas ultrafinas de esmalte nos poros externos e vasos capilares quando o deslize do esmalte é comprimido à vácuo, dando à camada de esmalte um aperto sólido.

Os esmaltes são fortalecidos adicionalmente através de aditivos do tipo cola.

Em 1992, a Cerdec registrou uma patente para um processo de esmaltação eletrostática que satisfaz as demandas dos métodos de impressão modernos. A aplicação de uma camada intermediária aquosa e aderente contendo esmalte, ou fixação subsequente da camada de pó com tal suspensão, fortalece a camada de pó de esmalte de forma a facilitar a serigrafia do revestimento.

Entretanto, o fato de que uma aplicação puramente a seco não foi alcançada foi uma desvantagem. Além disso, a aplicação do esmalte se deu em dois passos. Em ² vários estudos este assunto é abordado.

Desenvolvimentos subsequentes na Cerdec e na *Pesquisa Cerâmica Britânica Ltda.* resultaram em um processo de aplicação inteiramente a seco usando aditivos termoreativos para alcançar uma elevada força do pó de esmalte. Estes desenvolvimentos também foram patenteados. Aplicação de pó e aditivos é um processo único. A pós-têmpera a uma temperatura pré-ajustada de 200 °C solidifica o esmalte. Subseqüentemente, a decoração pode ser aplicada diretamente à camada de esmalte resistente à abrasão. O transporte mecânico ou manual de tais artigos não é problema.

Produção do pó de esmalte eletrostático

O que um pó ELST deve oferecer acima de tudo são boas propriedades de fluidificação e uma alta resistência elétrica específica de superfície.

Tabela 1. Níveis de resistência específica da superfície de diferentes corpos cerâmicos.

Substrato	Resistência de superfície específica $R_0[\bar{\Omega}]$
Revestimentos, corpo cru	$< 10^8$
Revestimento, corpo do biscoito	$< 10^0$
Porcelana vítrea	$< 10^2$
Porcelana	$< 10^2$
Porcelana fina	$> 10^7$

Qual é a situação atual do esmalte comercial padrão e pós de decoração em relação à eletrostática? A Tabela 1 compara resultados usando misturas químicas representativas de sistemas de esmalte em uso industrial geral. Pós de esmalte foram produzidos por fritas de moagem úmida e secagem por roletes.

O verniz de pó orgânico comercial “Komaxit E2110”, usado para aplicações eletrostáticas na indústria de verniz serve como uma amostra de referência.

Os valores na Tabela 1 tornam claro que pós de esmalte não tratados não satisfazem os requisitos para aplicações ELST. Como podem então os pós de esmalte ser modificados de forma a receberem as propriedades eletrostáticas suficientes (amostra NN04)?

Desenvolvimento da resistência elétrica específica

Em um sentido “eletrostático”, pós de esmalte não tratados são condutivos demais, isto é, o potencial de carregamento entre a camada de esmalte e a superfície cerâmica é destruído porque as cargas sacm das partículas de esmalte, com o resultado de que a camada de esmalte não se adere adequadamente à superfície cerâmica. Por isso, quando for preciso manusear a cerâmica vitrificada, é necessário usar pós preparados.

Soldan discute como a resistência elétrica específica é elevada pela adição de siloxano. Este método também foi proposto em uma patente por Bayer nos anos 70. Ferro também trabalhou neste problema. Um problema comum a todas estas abordagens é que o método de revestimento não parece ser economicamente viável, conforme proposto. Além disso, os substratos não podem ser manuseados apesar das consideráveis melhorias na adesão do pó.

Até hoje, não foram feitas mudanças nos elementos individuais de um sistema de fritas com o propósito de aumentar a resistência elétrica do pó. Refs. 5,8 é estabelecido que ajustes de lote específicos levam a níveis de condutividade elétrica diferentes no vidro. Esmaltes de queima rápida modernos foram aperfeiçoados para deixar pouco espaço para mudanças na composição química.

O uso de aditivos pode melhorar a resistência até um grau significativo, por exemplo, acrescentando determi-

nados sais orgânicos em soluções aquosas ou misturando polímeros (patenteado por Cerdec/Pesquisa Cerâmica Britânica Ltda.).

Fluidificação de pós de esmaltes

Pós de esmalte não tratados não podem ser fluidificados suficientemente⁹. Na Ref. 10, são descritas significativas melhorias recentes nos parâmetros de fluidificação, em particular o uso de aditivos de moagem hidrofóbicos que impedem a ligação de moléculas de água.

Outro método para melhorar a fluidificação é a seleção de um tamanho de grão específico. Tamanhos de grão menores que 3 μm impedem a fluidificação do pó e devem ser removidos. Tamanhos de grão que excedem 60 μm também requerem classificação, visto que comprometem a qualidade da superfície do esmalte e provocam "rastejo" em grau significativo. Isto constitui uma das principais diferenças entre estes e os esmaltes úmidos que tendem a "rastejar" quando são muito finamente moídos.

A trituração de fritas em moinhos a jato com classificador pneumático resulta em moagem livre de água e uma distribuição fixa do tamanho dos grãos. O uso de aditivos com superfícies específicas extremamente altas (por exemplo, aerossóis) também pode provocar melhorias consideráveis na fluidificação. Estes produtos comerciais, baseados por exemplo em óxido de titânio ou óxido de silicone, estão disponíveis com propriedades hidrofóbicas ou hidrofílicas, conforme requerido para aplicações particulares. As quantidades requeridas são pequenas, visto que os aditivos podem alterar não somente as propriedades de fusão do sistema de esmaltação, mas também sua composição química⁶.

Preparação para a esmaltação eletrostática

Na visão dos autores, uma análise "incorreta" da condutividade elétrica do vidro e da cerâmica é a razão porque este método ainda não é usado neste setor industrial. Ao contrário da visão geralmente aceita, materiais cerâmicos são, no sentido "eletrostático", definitivamente condutores ou podem ser feitos condutores prontamente. Já foi discutido anteriormente, as razões porque o material cerâmico deve ser o melhor condutor elétrico possível, e porque valores mínimos devem ser mantidos para garantir a realização do processo⁶ contém valores de limite para resistência de superfície específica em termos de $R_0 < 10^0 \Omega$. A Tabela 2 lista a condutividade de alguns corpos cerâmicos não preparados.

Com respeito à resistência elétrica específica, somente o corpo cerâmico cru satisfaz os requisitos para a aplicação de pó eletrostático. Por esta razão, passos de engenharia de processo devem ser tomados para elevar a condutividade elétrica. Uma solução simples envolve o umedecimento direto da superfície cerâmica por meio de jatos finos de

água. Outra solução usa a condensação que ocorre à medida que a cerâmica esfria.

Também é amplamente conhecido que os não-condutores se tornam muito mais condutivos quando a temperatura é elevada. Testes em porcelana branca vitrificada, cuja temperatura foi elevada em 200 K, mostraram uma melhoria na condutividade de 10.000 vezes. A aplicação separada de um verniz condutivo também vale a pena ser considerada.

Exemplos de Aplicações Eletrostáticas em Vidro e Cerâmica

As muitas investigações feitas por setores amplamente variados das indústrias de vidro e cerâmica tornam claro que existem vários problemas em processos de aplicação úmida que as aplicações eletrostáticas secas podem talvez eliminar ou reduzir. Contudo, nenhuma engenharia de processos universal ainda foi identificada. Cada aplicação deve ser solucionada caso a caso, em íntima cooperação com o usuário industrial. Isto é verdade tanto para a aplicação eletrostática como para a integração do equipamento em seqüências de produção existentes. Em anos recentes a Cerdec desenvolveu métodos de laboratório para várias aplicações em vidro e cerâmica em íntima cooperação com um produtor de equipamento eletrostático e engenheiros de sistemas. Testes de escala industrial foram conduzidos com produtores em diferentes campos de vidro e cerâmica.

Revestimentos

Dois métodos principais de produção foram estabelecidos na indústria de revestimentos européia: queima rápida única (esmaltação do corpo cru, Monoporosa) e queima rápida dupla (esmaltação de corpo de um biscoito). A queima para cada método leva menos de 45 min. A indústria de revestimentos alemã prefere o método de queima única, que é caracterizado por uma correlação altamente sensível entre a temperatura na qual se completa a degasificação do corpo e a temperatura na qual a suavização do esmalte começa.

A degasificação do corpo também depende da densidade do produto cru, da espessura da peça e da densidade da camada de esmalte aplicada. A aplicação eletrostática oferece várias vantagens específicas:

- A degasificação através da camada de pó de esmalte é concluída muito mais rápido do que através da camada de esmalte úmida.
- A espessura mínima de produto verde é em grande parte determinada pelo M.o.R. do corpo engobado e vitrificado úmido, o que é consideravelmente reduzido pela água absorvida. A espessura da peça pode ser reduzida em um corpo eletrostaticamente vitrificado por razões relacionadas à força.

Tabela 2. Parâmetros materiais eletrostáticos de pós de esmalte selecionados (fritas moídas).

Amostras	Sistema de Esmalte	Resistência Elétrica Específica [m]	Propriedades de Fluidificação [H_{max}/H_0]	Massa de Volume [g/cm ²]
A	Queima-dupla/queima-rápida transparente	$1,5 \cdot 10^7$	< 1,2	0,73
B	Queima-dupla/queima-rápida Zr Branco	$5 \cdot 10^7$	< 1,2	0,76
C	Queima-única/queima-rápida transparente	$8 \cdot 10^7$	< 1,2	0,72
D	Queima-única/queima-rápida Zr Branco	$5 \cdot 10^7$	< 1,2	0,75
E	Porcelana fina, sem chumbo	$5 \cdot 10^6$	< 1,2	0,74
F	Porcelana vitrificada, sem chumbo	$2 \cdot 10^7$	< 1,2	0,74
NN04 Cerdec	Amostra D + aditivos	$8 \cdot 10^3$	< 1,4	0,69
Komaxit E2110	Verniz em pó, amostra de referência	$4 \cdot 10^5$	< 1,5	0,59
Parâmetro Alvo t		$> 10^3$	1,3 ... 1,8	0,6 ... 0,65

Além da massa reduzida, isto resulta em períodos de processamento de forno mais rápidos, visto que o processo de degasificação fica consideravelmente mais fácil. A otimização destes parâmetros, inclusive a composição química do próprio sistema de esmaltação, é o assunto de estudos adicionais.

Uma superfície plana é altamente vantajosa para o processo de aplicação eletrostática. Obter o mesmo alto nível de produtividade do método de esmaltação úmido, feito normalmente pelo uso de um funil ou centrífuga, continua sendo um desafio. As velocidades da linha de esmaltação de ca. 28 m/min não podem ser usadas em aplicações secas por causa do movimento de ar resultante sobre os revestimentos. A meta portanto é mover os revestimentos pelo sistema de esmaltação na forma de um “carpete”. Idealmente, a taxa de movimento será adaptada ao tempo de processamento do forno, resultando em um processo contínuo. Vitricular a superfície de um revestimento grande com espaços mínimos também aumenta a eficiência da aplicação. Já foi apresentada anteriormente uma descrição detalhada sobre a adesão de pó à superfície do revestimento. Deve ser mencionado que variações na estrutura das superfícies também influenciam a adesão. Revestimentos comprimidos com moldes de aço que apresentam superfícies suaves, reduzem a adesão do pó não tratado. Moldes de poliuretano têm o efeito oposto. Acredita-se que a característica do grão do granulado do spray também exerce um papel.

As diferenças entre a aplicação de esmalte eletrostática em peças cruas e de biscoito mostrados na Tabela 2 são devido à condutividade diferente, que é extremamente importante em aplicações em peças de biscoito.

Comparado à maioria das outras cerâmicas, as espessuras das camadas de esmalte de revestimentos são, em ca. 200 a 300 μm , relativamente grandes. A otimização da distribuição do tamanho dos grãos é portanto uma condição para o sucesso. A classificação de certas faixas de tamanho

de grão impede os efeitos de *sprayback* comumente vistos nestas espessuras de camada.

Os métodos de decoração comumente usados hoje estão baseados na “cura” térmica da superfície vitrificada (em ca. 200 °C) que acompanha a esmaltação eletrostática.

Pesquisas adicionais são necessárias para a aplicação de sistemas multi-componentes como engobes ou esmaltes para pisos. Os efeitos de separação ainda não completamente controlados são provenientes de densidades variadas ou níveis diferentes de condutividade elétrica em componentes individuais.

Decoração de porcelana branca

A porcelana branca é decorada pelos métodos de *overglaze*, *inglaze*, ou *underglaze*. Uma variação de *overglaze* popular é a coloração por pulverização em uma ou mais cores diferentes.

O processo de pulverização envolve perdas de *overspray* que, dependendo da forma do objeto a ser decorado, ficam entre 30% e 70%. Os ajustes reológicos fixos das suspensões de cores geralmente tornam os ciclos simplificados impraticáveis. Em muitos casos, a reutilização das cores é impossível. A preços de DM 30 a 100 por quilo, estas perdas representam um significativo fator econômico.

A tecnologia moderna de robôs oferece suas próprias dificuldades. O grande número de bocais muito finos nas pistolas impõe altas exigências na distribuição do tamanho dos grãos, visto que partículas acima do tamanho ou aglomerados resultam em paralisação do sistema. Por outro lado, pistolas de spray eletrostáticas não estão sujeitas a limitações na distribuição do tamanho dos grãos. Uma desvantagem adicional da tecnologia de robôs é o número de pessoas necessário para os processos auxiliares, tais como transferência, enxugamento e limpeza de produtos. Os custos de robôs de pulverização são no mínimo tão altos quanto para o equipamento eletrostático com a mesma capacidade.

As camadas de decoração para porcelana são na maioria dos casos menores que 40 µm e podem portanto ser aplicadas fácil e relativamente rápido através de meios eletrostáticos, embora a decoração de formas variadas, às vezes altamente complexas, apresentem maiores dificuldades. (espaços em produtos fundos e o interior de alças de canecas somente podem ser revestidas com pó usando medidas especiais, como a aplicação de eletrodos de aterramento especiais). De modo geral, alcançou-se adesão e força da camada de decoração suficientes, e numerosos estudos de laboratório e tentativas industriais iniciais confirmaram a viabilidade da decoração eletrostática de talheres.

Portanto, faz sentido não apenas decorar, mas também vitrificar talheres e cerâmica decorativa pela aplicação eletrostática a seco. Uma vantagem adicional para a “impressão em quatro cores” é que enquanto isto resulta freqüentemente em rastejamento do esmalte quando feito pela decoração de *underglaze* tradicional que usa cores contendo cera, camadas de pó esmaltadas a seco exibem comportamento completamente neutro nas camadas de decoração.

Esmaltação de telhas

A demanda de telhas esmaltadas aumentou consideravelmente em anos recentes. Além das melhorias visuais, os produtores agora reivindicam que as telhas esmaltadas melhorem a proteção contra o tempo.

Engobes ou esmaltes úmidos normalmente são aplicados em telhas através da esmaltação por disco. As vantagens da esmaltação elétrica descritas acima se aplicam aqui. Também deve ser mencionado que às vezes a esmaltação úmida se torna impraticável, visto que pode ocorrer inchaço, dependendo da composição mineral do barro. A esmaltação eletrostática de telhas queimadas também é mais fácil, como poderia ser esperado, porque não há nenhum problema com a degasificação. Alguns fabricantes se concentraram em aplicações especiais (por exemplo, a restauração de telhados históricos) para as quais são requeridos lotes pequenos e flexibilidade. O armazenamento dos pós eletrostáticos é relativamente simples e interrupções do processo não constituem problema. Uma vantagem adicional da esmaltação úmida é que lotes mínimos de esmalte devem ser pedidos devido à engenharia do processo e a considerações reológicas. As camadas eletrostáticas muito finas foram aplicadas em experimentos de laboratório, vitrificando simplesmente a superfície da

telha sem alterar a estrutura grossa-granulada da telha. Isto atinge um efeito visual impossível com telhas esmaltadas pelo processo úmido, até o momento. O “brilho” ultra-fino de um engobe ou esmalte para telhado também pode ser obtido usando-se uma segunda cor.

“Sombras de esmaltação” podem resultar do processo de esmaltação úmido dependendo da forma das telhas (em áreas onde nenhum esmalte é aplicado, normalmente próximo das juntas). Tais efeitos não são visíveis no telhado, mas é um impedimento para as vendas. A esmaltação eletrostática de telhas queimadas também é, como poderia ser esperado, mais fácil porque não há problemas com a degasificação.

Conclusão

A Cerdec AG irá comercializar o processo de aplicação eletrostática a seco sob o nome de marca CerCoron. Trabalho subsequente se concentrará no desenvolvimento de tecnologias específicas para o cliente em íntima cooperação com usuários, fornecedores de equipamentos, engenheiros industriais e fornecedores de pó.

Bibliografia

1. Soldan, C. Glasieren von Geschirrkemik ohne Wasser. Cfi/Ber. DKG 73, 11/12, 1996.
2. Müller, B. Alternativa Glasuraauftragsverfahren für die Fliesenindustrie. Dissertationsschrift TU Clausthal, 1994.
3. Bauch, H. Pulverlackiertechnik - grundlegende Zusammenhänge für die Praxis. DFO - Lehrgang. Kap. 4. 1993.
4. Kahle, M. Elektrische Isoliertechnik. VEB Verlag Technik Berlin, Auflage, 1, 1998.
5. Scholze, H. Glas, Springer Verlag, 1998.
6. Bauch, H. Persönliche Informationen.
7. Hahn, L.; Munk, I. Werkstoffe für die Elektrotechnik und Elektronik. VEB Verlag Technik Berlin, 1973.
8. Vogel, W. Glas Chemie. Springer Verlaag, Auflage, 3, 1992.
9. Allen, N.; Bühlmann, E.; Duppentaler, B.; Persönliche Informationen. BGK/Gema.
10. Center for professional advancement: Electrostatic Technology Meeting 11/1996, Amsterdam.
11. Betriebsanleitung für Pulverbeschichtungsgerät MPS1-B Gema Volstatic.