

Estudo Reológico e do Processo de Aplicação de Camadas Espessuradas de Esmalte através da Técnica de Incavografia

A. Torres^{a*}, A. Boix^b, F. Chillarón^b, S. Peiró^c,
J. Gargori^c, M.A. Jovaní^c

^aSystem s.p.a.

^bLamberti aditivos cerâmicos S.A.

^cColorobbia España S.A.

*e-mail: atorres@system-esp.com

Resumo: Na produção de pavimentos e revestimentos cerâmicos é cada vez mais usual a prática de decorações utilizando a deposição de uma considerável camada de esmalte. Tal camada pode ser necessária para o recobrimento geral da peça como um todo ou, em outras ocasiões, para cobrir zonas bem delineadas e definidas das peças (mosaicos, alto relevos etc.). A aplicação de esmalte por “cortina” (campana ou vela) não permite o recobrimento seletivo de zonas da peça e, com isto; para a decoração de peças como as mencionadas é criada uma barreira ou limitação tanto técnica como estética para o desenvolvimento de novos produtos cerâmicos. O desenvolvimento da técnica de decoração por incavografia (Rotocolor) permite tal aplicação, quer seja de superfícies completas quer seja de zonas extremamente diferenciadas. Para o correto desenvolvimento de tal aplicação, é necessário conhecer as variáveis que influenciam o processo desde o ponto de vista dos materiais empregados (esmaltes e aditivos) bem como dos equipamentos utilizados (máquinas de decoração). O presente trabalho propõe o estudo das variáveis de esmalte e suas condições reológicas que permitem este tipo de aplicação, assim como o estudo das variáveis de equipamento e processo para seu correto desenvolvimento mediante a técnica de incisão a laser, daqui em diante chamada de incavografia. Já se estudaram esmaltes de diferentes naturezas e diferentes tipos de aditivos, com o fim de definir as melhores condições de trabalho que permitam desenvolver a aplicação desejada e conseguir a ausência de problemas associados. Com a finalidade de validar os resultados, foram realizados ensaios em escala industrial e as análises conseguintes dos mesmos, obtendo finalmente diferentes tipos de peças cerâmicas com decorações diversas.

Palavras-chave: revestimentos cerâmicos, decoração, camada espessurada

1. Introdução

Como bem se sabe o comportamento de uma suspensão cerâmica é definido por múltiplos fatores. No caso em que nos ocupamos, isto é; a aplicação de camadas espessas através da técnica de incavografia e, ao final uma camada de esmalte, a correta realização deste tipo de decoração será influenciada por diferentes variáveis, como são a própria reologia do esmalte e das variáveis de produção que incidem sobre a mesma aplicação, tal é o caso da máquina e de tudo que engloba a mesma, assim como as demais variáveis próprias de qualquer linha de produção em geral.

A seguir são detalhadas as variáveis consideradas mais relevantes para este tipo de aplicação.

1.1. Reologia de suspensões

A viscosidade é expressa na forma de uma equação como a seguir:

$$\eta = - \frac{\sigma_{yx}}{(dv_x/d_y)} \quad (1)$$

A equação anterior pode ser escrita na forma simplificada de caracteres da seguinte forma:

$$\eta = (\sigma_{yx}/\gamma) \quad (2)$$

Onde se definem as variáveis:

$\eta = \mu$ = viscosidade

$$\sigma_{yx} = \text{tensão de cisalhamento} = F / A = \frac{\text{Força de cisalhamento}}{\text{área}}$$

- $dv_x/d_y = \gamma$ = gradiente de velocidades

Desta forma se expressamos a Equação 2 de outro modo temos:

$$\sigma_{yx} = \mu \cdot \gamma \quad (3)$$

Onde observamos que a representação gráfica da tensão de cisalhamento frente ao gradiente de velocidades se obtém uma linha reta, cuja inclinação é a própria viscosidade; denominamos a esta como viscosidade absoluta.

Este comportamento não é comum a todos os fluidos; unicamente aos definidos como Newtonianos. Em todos os outros fluidos a viscosidade depende da agitação (gradiente de velocidades).

Deste modo podemos constatar que existirão distintos tipos de fluido segundo seu comportamento perante os parâmetros descritos anteriormente.

De uma maneira gráfica pode-se observar o comportamento dos diferentes tipos de fluidos (Figura 1).

Cada um destes comportamentos supõe um ajuste diferente na representação gráfica dos dados obtidos à partir da análise reológica.

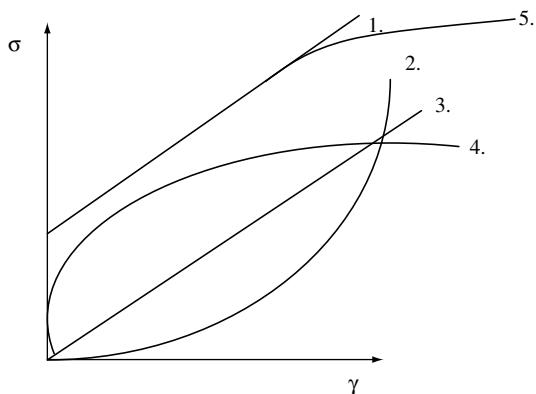


Figura 1. Tipos de fluidos: 1) bingham; 2) dilatant; 3) newtoniano; 4) pseudoplástico; e 5) plástico geral.

A equação geral que regula os distintos comportamentos reológicos será:

$$\sigma = \sigma_0 + K \cdot \gamma^n \quad (4)$$

Onde γ é o “gradiente de velocidades” aplicado, σ_0 é a “tensão inicial de fluência”, K é o chamado “índice de consistência” e n é o “índice de fluxo”.

Por outro lado, existe um tipo de comportamento adicionado aos descritos anteriormente, denominado TIXOTROPÍA, onde a viscosidade depende, além do gradiente de velocidade; do tempo. Do ponto de vista teórico, pode ser definida como a área encerrada pela curva representada graficamente entre a tensão de cisalhamento e o gradiente de velocidade aplicado em um ensaio em que se aumenta de forma progressiva o gradiente de velocidade, para depois se proceder da maneira inversa (Figura 2).

1.2. Variáveis de produção

1.2.1. Cilindro

O tipo de silicone utilizado será o T1 ou INTERMEDIO sendo o tipo da máscara gráfica diferente segundo a gramatura desejada na aplicação.

É óbvio que a onda incavográfica produzida sobre o cilindro (máscara) resultará uma deposição da suspensão em forma de “ondas”, a qual deve-se procurar eliminar para que a cobertura seja perfeitamente lisa (estirada) (Figura 3).

1.2.2. Máquina

- Pressão do cilindro sobre a peça;
- Ângulo de ataque da lâmina; e
- Velocidade do tapete (passo da peça).

1.2.3. Suspensão

- Tempo de secagem da cobertura de esmalte aplicada: tempo em que a camada aplicada, antes de converter-se em uma camada sólida e rígida, permite uma regulagem de seu estiramento final. Dependerá de:
 - Temperatura de aplicação (sistema suporte-engobe);
 - Conteúdo de sólidos; e
 - Tipo de veículo adicionado.
- Reologia do esmalte: Viscosidade e Tixotropía especialmente a baixos gradientes de velocidade (praticamente em repouso) por sua incidência na eliminação das “ondas”, fruto da aplicação.
- Viscosidade no estado fundido do esmalte durante a sinterização da camada aplicada.

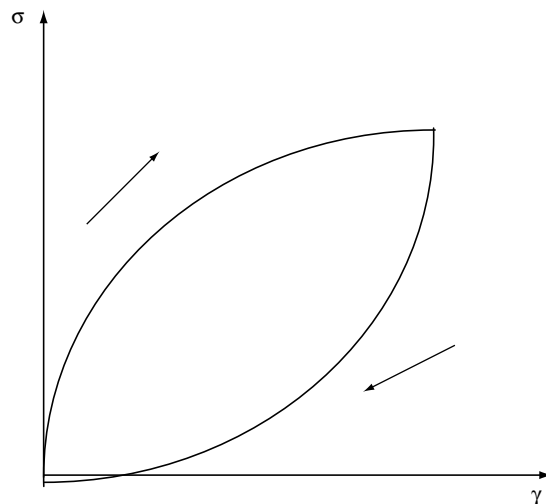


Figura 2. Tixotropía.



Figura 3. Aplicação.

De concreto, as variáveis sobre as quais as maiores medidas incidiram foram a **temperatura** de aplicação (peça), **conteúdo de sólidos**, **tipo de veículo**, e **reologia** da suspensão, que neste caso será um esmalte.

Obviamente estes dados serão referências a cru, porém deve-se obter uma aplicação ótima da cobertura uma vez ocorrida a sinterização, pois o processo de queima também terá sua influência (viscosidade do fundido), inclusive observa-se que as variáveis a cru citadas anteriormente possuirão uma influência superior com base em experiências anteriormente realizadas.

1.3. Objetivos

- Estudar as variáveis de processo que influenciam na aplicação de altas camadas mediante o processo de incavografia.
- Sobre a base de otimização das variáveis estudadas, realizar aplicações de esmalte mediante o método incavográfico sobre diferentes tipos de produtos: mosaicos, cenefas geométricas, peças lisas, suportes lisos com baixo relevos, etc.

2. Experimental

2.1. Materiais

Inicialmente o trabalho foi focado em suportes de monoqueima tanto em massa vermelha quanto branca em um ciclo típico de revestimento. A sinterização das peças foi realizada em um forno tipo “KEMAC” de rolos monoestratificado.

Foram utilizadas para o aquecimento das peças estufas elétricas convencionais de laboratório.

Para realizar as medições reológicas foi utilizado um Reômetro HAAKE com sensor Z34 DIN Ti.

Para realizar as aplicações foram utilizadas diferentes máquinas decoradoras ROTOCOLOR.

O tipo de cilindro utilizado foram os INTERMEDIOS com máscara ERG26.

Os ensaios foram levados fazendo-se uso de esmaltes e aditivos cerâmicos convencionais.

2.2. Método

Dado que as tintas de decoração para o método incavográfico possuem características físico-químicas e reológicas já bastante conhecidas, tratou-se de parametrizar o trabalho sobre a base das mesmas características aplicadas a um esmalte, de modo que fosse de fácil preparação e acondicionamento reológico das mesmas para sua correta aplicação mediante o sistema incavográfico.

Para isto, a partir de um esmalte normal de campana, foram estudadas diferentes variáveis de processo que influenciam este tipo de aplicação, para logo acondicionar reologicamente o esmalte mediante a adição de veículos de características próximas às dos utilizados geralmente em tintas normais de decoração por incavografia.

Fazendo uso de um veículo convencional para este tipo de aplicação e, partindo de uma suspensão de esmalte para campana, foi preparado um esmalte baseado em um onde já fora estudada a influência do tempo de secagem da camada depositada.

Posteriormente, utilizando-se distintos tipos de fritas foi elaborada uma série de esmaltes caracterizados reologicamente (viscosidade e tixotropia) com a finalidade de estabelecer uma relação entre estes parâmetros e a qualidade da aplicação.

Por último, uma vez conhecida a influência das variáveis estudadas, foi desenvolvido um veículo idôneo para este tipo de aplicação em alta camada.

O método de trabalho seguido foi relativamente simples:

- Extração dos dados reológicos de um esmalte convencional para uma aplicação à campana (“Esmalte convencional”);
- Adequação reológica mediante adição de aditivos ao esmalte normal (“Esmalte aditivado”);
- Extração dos dados reológicos do esmalte aditivado; e
- Aplicação dos esmaltes pela máquina decoradora incavográfica sobre o suporte engobado a pistola e à uma temperatura de 60 °C.

Os estudos laboratoriais foram completados em uma linha de esmaltação piloto e em uma linha de produção industrial.

3. Resultados e Discussões

No presente trabalho tratou-se de realizar o máximo estudo possível sobre a aplicação a cru dado que é obvio que o efeito estético final dependerá em grande parte de tal aplicação.

Durante o estudo procurou-se manter uma série de variáveis constantes como a regulagem da máquina, tipo de cilindro, tipo de defloculante, tipo de caolin e granulometria da suspensão.

3.1. Influência do tempo de secagem da camada de esmalte aplicada

Esta variável será influenciada pelos seguintes parâmetros: temperatura de aplicação, camada ou peso de esmalte aplicado e porcentagem de sólidos no mesmo.

Para este estudo foi tomado um esmalte convencional de campana, ao qual foi adicionado um veículo convencional para aplicá-lo

por incavografia, com o objetivo de atingir uma viscosidade normal de aplicação de 25 segundos em copo Ford de 4 mm.

3.1.1. Temperatura e camada ou peso depositado de esmalte

Um dos fatores que afetará o tempo de secagem da camada de esmalte será a umidade que venha a possuir o sistema suporte-engobe.

Em princípio, a umidade que possua o sistema suporte-engobe no momento da aplicação dependerá do tipo de material da composição conforme o suporte e o engobe.

Além do mais, a temperatura do suporte também provocará, no momento da aplicação; uma umidade maior ou menor do sistema; quanto maior for a temperatura do suporte, menor será a umidade do complexo suporte-engobe e portanto mais rápida será a secagem da camada de esmalte (Tabela 1).

Dados os resultados da Tabela 1, pode-se dizer que não será requerida uma temperatura excessivamente elevada do suporte no momento da aplicação, dado que o resultado estético não será o desejado.

3.1.2. Influência do conteúdo de sólidos: relação água/veículo de adição

O objetivo da preparação do esmalte para poder aplicá-lo pelo método incavográfico é de se conseguir a maior densidade e porcentagem de sólidos possível à uma dada viscosidade, a qual deve estar entre 20 e 30 segundos medidos em copo Ford de 4 mm.

Para isto, é necessário que a preparação do esmalte antes de ajustá-lo reologicamente para aplicação seja perfeita.

Em princípio, visto que o tempo de secagem da camada será uma variável importante, cabe pensar que a quantidade de água que leve o esmalte na moagem determinará não somente a reologia final do esmalte, mas também o tempo de secagem da camada aplicada.

Além do mais, será interessante adicionar uma quantidade mínima de veículo necessária com a finalidade de alcançar o estado otimizado de reologia para aplicação, e com isso ter o menor número possível de problemas de estabilidade do esmalte em produção: modificações reológicas por evaporação de água, secagem excessiva sobre o cilindro, problemas de bombeamento, etc.

A seguir se apresenta na Tabela 2 os resultados obtidos nesta parte do estudo.

Tabela 1. Influência da temperatura e do peso aplicado.

Peso ($P_A \gg P_B$)	Temperatura (°C)	Tempo secagem (seg)	Aplicação ¹
P_A	90	8	6
	60	20	10
	30	40	10
P_B	90	3	4
	60	11	8
	30	30	10

¹ Aplicação de camada de esmalte depositada por incavografia: Incorreta, 5; Correta = 10 a cru.

Tabela 2. Influência do conteúdo de sólidos e relação água/veículo.

Esmalte normal				Esmalte aditivado			
Água (%)	Hexa (%) ²	CS (%)	Densidade/viscosidade	Adição de veículo ³	Densidade/viscosidade	Tempo secagem	Aplicação ¹
20	0,15	80	1,90 / 140”	17%	1,70 / 25”	1 min 10 seg	10
24	0,15	76	1,85 / 90”	11%	1,72 / 25”	40 seg	10
26	0,15	74	1,75 / 60”	6%	1,68 / 25”	25 seg	< 5
29	0,15	71	1,65 / 35”	3,5%	1,65 / 25”	10 seg	< 5

¹ Aplicação de camada de esmalte depositada por incavografia: Incorreta, 5; Correta = 10 a cru.

² Hexametáfosfato sódico (defloculante).

³ São porcentagens com respeito ao peso de esmalte líquido de sólido com água.

Observando os resultados pode-se dizer que a quantidade de veículo necessária estará relacionada com o grau de defloculação do esmalte em relação ao tempo de moagem. Se há água em demasia, uma menor quantidade de veículo será necessária e por tanto, a camada secará excessivamente rápido e a aplicação não resultará boa; além do mais a densidade estará muito baixa. Se tivermos um excesso de veículo, o tempo de secagem será muito longo e, além disso, o custo final devido ao veículo será maior.

Portanto, existe uma faixa ótima de uso de veículo que está ao redor de 10-15% em peso com respeito a esmalte líquido preparado.

3.2. Influência das características reológicas da camada de esmalte aplicada

3.2.1. Influência da Tixotropia e da Viscosidade a baixos gradientes de velocidade

Sob um ponto de vista lógico, pode-se intuir que as duas variáveis reológicas que deverão ser analisadas neste tipo de aplicação são a Tixotropia e a Viscosidade, de fato foi determinado que os valores de viscosidade importantes para explicar o comportamento do esmalte uma vez aplicado estão entre 0 e 1 s^{-1} .

Observando a deposição física do esmalte por parte do cilindro sobre a peça pode-se perceber, que no momento da aplicação, o valor da viscosidade a baixos gradientes de velocidade será a variável de influência, ao passo que, após esta etapa será o valor da Tixotropia que determinará o grau de estiramento da superfície.

À seguir são mostrados na Tabela 3 e nas Figuras 4 e 5 os diferentes comportamentos reológicos que possuem os diferentes tipos de composição e preparação de esmaltes.

Exemplificando, nas Figuras 6 e 7 são mostrados os efeitos de aplicação resultantes de dois tipos diferentes de reologia.

Tabela 3. Preparação de diferentes esmaltes.

Material	P18	P19	P20	P21
Frita 1	93	-	93	-
Frita 2	-	93	-	93
Veículo ⁴	-	-	28	28
Veículo ⁵	28	28	-	-
Antiespumante	5	5	5	5
Água	30	30	30	30
Viscosidade (s)	28	28	28	28

⁴Adição de veículo com agitação enérgica de 4 ~ 5 minutos.

⁵Adição de veículo com agitação suave.

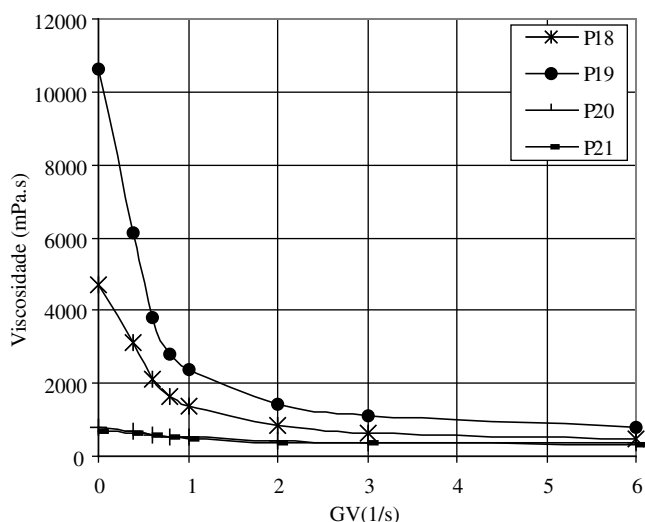


Figura 4. Curvas reológicas a baixos gradientes de velocidade (GV).

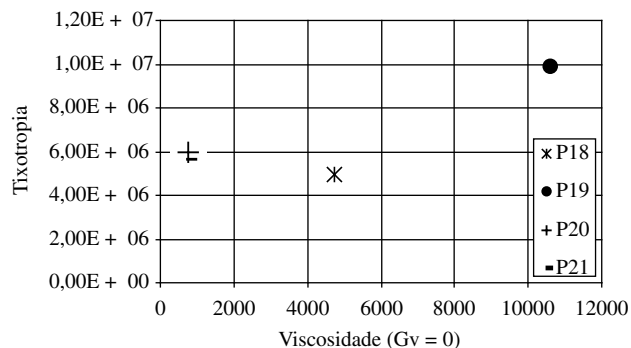
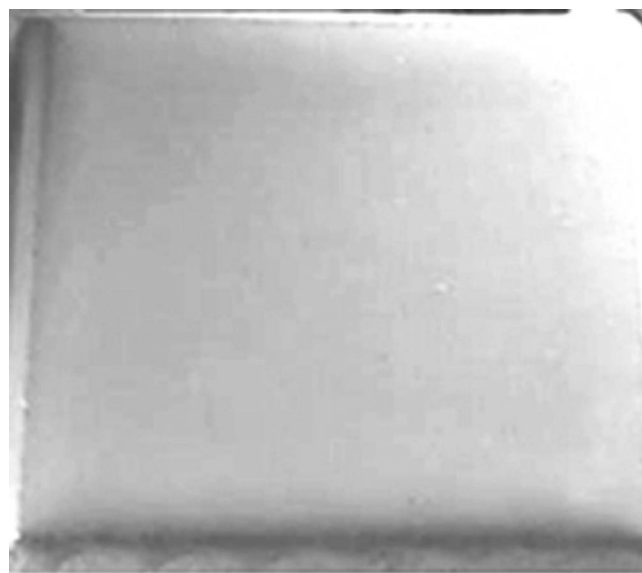


Figura 5. Tixotropia vs. Viscosidade máxima a baixos gradientes de velocidade (GV).



P19 - Aplicação ruim



P21 - Aplicação correta

Figura 6 e 7. Relação entre o tipo de reologia e o aspecto da aplicação do esmalte.

Como se pode verificar, os esmaltes que apresentam valores mais baixos de viscosidade e tixotropia em baixos gradientes de velocidade oferecem os melhores resultados de aplicação (melhor “estiramento”).

3.2.2. Influência da moagem

Foi realizada uma comparação sobre o comportamento reológico entre um esmalte aditivado preparado por agitação suave e o mesmo esmalte aditivado preparado através de forte agitação ou moído durante 4 ~ 5 minutos.

Foi representada graficamente a variação da Tixotropia com a Viscosidade máxima a baixos gradientes de velocidade.

A influência da moagem sobre a reologia pode ser verificada nas Figuras 4 e 5 nos pares de pontos P19-P21 e P18-P20, onde para um mesmo esmalte pode-se observar que se a agitação é suave (P19 e P18) o esmalte apresenta valores reológicos (Viscosidade e Tixotropia) mais altos que os observados no caso da preparação por forte agitação ou moagem (P21 e P20).

Além do mais pode-se observar que as diferenças reológicas entre estes tipos de esmaltes (neste caso cristalinas) diminuem no caso de uma moagem forte (P20 e P21).

3.2.3. Influência do tipo de frita/esmalte

Neste ponto é mostrado o estudo reológico comparativo entre as diferentes suspensões de esmalte antes da adição de veículo para a aplicação por incavografia. Os esmaltes ensaiados foram um transparente, um branco de zircônio e um mate.

Os dados obtidos são mostrados nas Figuras 8 e 9.

Observando os resultados pode-se dizer que os esmaltes tipo cristalina serão de aplicação mais difícil por incavografia e que os esmaltes mate e brancos serão mais fáceis de ajustar reologicamente com aditivos.

3.2.4. Veículos para ajuste reológico

Por outro lado, é óbvio que a influência sobre o tempo de secagem da camada de esmalte aplicada e a própria reologia do esmalte será dada também pelo tipo dos aditivos utilizados a fim de ajustar reologicamente o esmalte para sua aplicação por incavografia.

O objetivo da preparação é conseguir uma viscosidade entre 20 e 30 segundos em copo Ford de 4 mm obtendo a máxima densidade e porcentagem de sólidos e valores adequados de reologia do esmalte. Isto dependerá da composição dos aditivos utilizados.

Em princípio a premissa foi elaborar um veículo com valores baixos de tixotropia e viscosidade a baixos gradientes de velocidade e, além do mais; com um tempo de secagem longo a fim de poder controlar o tempo de secagem do esmalte final.

Por outro lado é necessário eliminar as bolhas geradas pela adição do veículo e a posterior moagem, e assim; foi introduzido um determinado antiespumante.

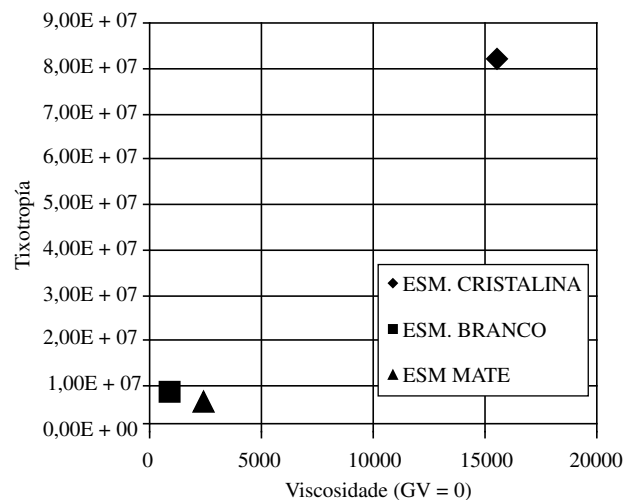
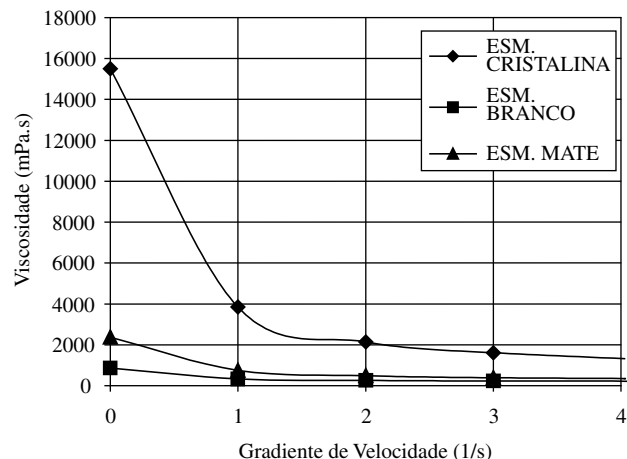
A seguir são mostrados na Tabela 4 os valores referenciados dos ensaios realizados e nas Figuras 10 e 11 a representação gráfica dos resultados reológicos obtidos.

Observando os resultados pode-se ver como, desde um ponto de vista reológico, que os ensaios P8.1 e P8.3 são os que deverão resultar em aplicações melhores, os quais correspondem ao veículo PROVA 4, sendo a diferença entre as duas provas unicamente o tipo e a quantidade do agente tensoativo.

Para os estudos do tempo de secagem do esmalte aplicado, foram utilizadas composições que ofereceram um intervalo de tempo entre 25-30 segundos em Copo Ford 4 mm, sempre realizando as aplicações à 55-60 °C, sobre peças engobadas a pistola.

Como é usual priorizar a rentabilidade de introduzir menor quantidade de aditivo, tomaremos o ensaio P8.3 como correto (VEHICULO 4 e TENSIOACT. B.), sem, entretanto, descartar o P8.1.

Em princípio a quantidade utilizada de cada um deles dependerá das condições iniciais do esmalte, mas de qualquer modo; a quantidade de antiespumante estará prefixada entre 0,5 ~ 1% sobre o peso de esmalte líquido, enquanto que a quantidade de veículo estará entre 10 ~ 15% em peso.



Figuras 8 e 9. Curvas de comportamento reológico comparativas entre diferentes esmaltes.

Tabela 4. Ensaios com veículos.

Tipo aditivo/ veículo	Esmalte normal (P0)	Esmalte			
		P 6.1	P 7.1	P 8.1	P 8.3
Veículo 2	-	10	-	-	-
Veículo 3	-	-	10	-	-
Veículo 4	-	-	-	10	10
Tensoativo. A	-	5	5	5	-
Tensoativo. B	-	-	-	-	1
Copo ford 4 mm (ss)	191	21	30	26	24
Densidade (g/cm ³)	1,84	1,68	1,68	1,69	1,69
Tempo de secagem	5 s	20 s	30 s	27 s	25 s

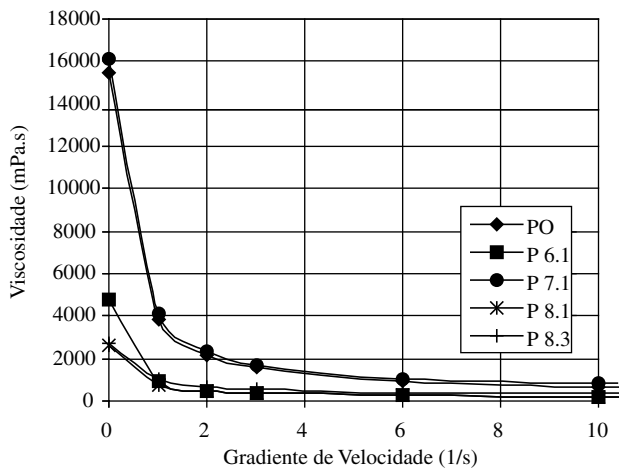


Figura 10. Curvas reológicas a baixos gradientes de velocidade.

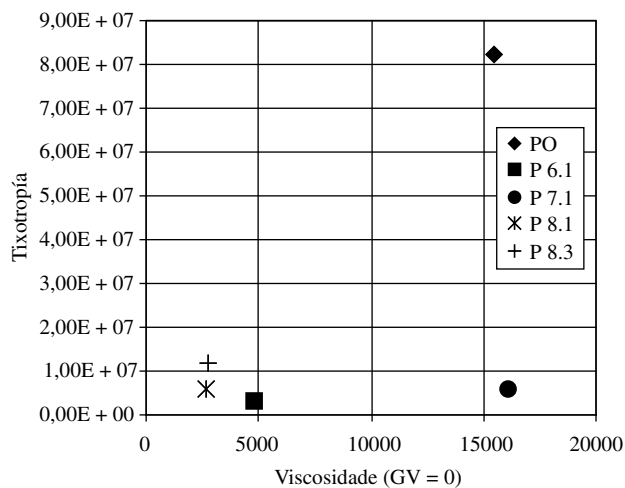


Figura 11. Tixotropia frente a Viscosidade máxima a baixos gradientes de velocidade.

4. Conclusões

- Para realizar uma aplicação de esmalte através do método de incavografia é necessário levar em conta que as variáveis da máquina (velocidade do tapete, ângulo da lâmina, etc.)

unicamente nos darão maior ou menor gramatura sobre a peça, a correta aplicação de alta camada de esmalte será dada principalmente pelas condições reológicas do próprio esmalte e as condições da linha de produção;

- É óbvio que as condições de aplicação nas diferentes tipologias de produto (monoqueima, biqueima, porcelanato, etc) serão diferentes entre si;
- As três variáveis fundamentais que influenciam este tipo de aplicação são:
 - tempo de secagem da camada de esmalte depositado: quanto maior, melhor será o acabamento final. Com menor temperatura do suporte, menor quantidade de água na suspensão e maior grau de defloculação maior será o tempo de secagem;
 - Tixotropia e Viscosidade em baixos gradientes de velocidade: quanto mais baixas, melhor o acabamento final. Foi observado que tanto a própria natureza do esmalte aplicado quanto o tipo de veículo utilizado para ajustá-lo à aplicação por incavografia permitem corrigir estes parâmetros; e
 - Viscosidade de fusão do esmalte durante a sinterização: quanto maior, pior são os resultados obtidos.
- É indispensável para que a estabilidade do esmalte preparado seja perfeita que exista um mínimo de 9-10% de veículo sobre o peso de esmalte líquido; isto evitará problemas de sedimentação, secagem do esmalte sobre o rolo decorador, bombeamento irregular e descarga insuficiente na dosagem, etc;
- Não terão a mesma facilidade de aplicação os esmaltes transparentes e os produzidos com os brancos e mates, dado que os primeiros são de mais difícil aplicação como se pode observar nos valores reológicos mostrados nas Figuras 8 e 9; e
- Uma moagem ou agitação curta, porém forte, do esmalte aditivado melhorará as condições reológicas e, portanto sua aplicação.

Referências

1. Barba, A.; Beltrán, V.; Feliu, C.; Garcia, J.; Ginés, F.; Sánchez, E.; V. Sanz. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas**. ITC. 1ª Edición, 1997.
2. Taylor, J. R.; Bull, A. C. **Ceramic glaze technology**. 1ª ed. Oxford: Pergamon, 1986.
3. ITC (Castellón). **Introducción a la reología de las suspensiones de esmaltes cerámicos**. 1996.
4. Gebhard, S. **A practical approach to rheology and rheometry**, Haake, 1994.
5. Chillarón, F. et al. **Reología y aditivos en cerámica**, Cap. XVI. Ed. Faenza Editrice Ibérica, Castellón, 2003.