

O Processo de Coloração a Seco de Porcelanato. Parte 2: 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. Saburi^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.

3.4. Influência das características do pó atomizado

Nesta parte se estudou a influência do tipo de composição, a granulometria do pó atomizado e sua umidade. Observou-se que a utilização dos pós atomizados de diferentes fabricantes não influencia significativamente na mudança do comportamento e propriedades das peças produzidas pelo uso desta técnica decorativa, embora haja a existência de algumas diferenças durante a etapa de secagem (como a aparição de pequenas trincas), as quais devem associar-se às próprias características do pó atomizado utilizado e não ao processo de coloração a seco.

Os resultados correspondentes em relação à influência da granulometria do pó atomizado estão presentes na Tabela 3, onde se encontram os valores obtidos para o pó atomizado STD com 1% de pigmento H1 (STD) e para esta mesma amostra preparada a partir da fração granulométrica superior a 200 μm (STD > 200) e inferior a 500 μm (STD < 500). Os resultados indicam que não existem diferenças significativas entre as amostras submetidas aos ensaios, devido ao baixo percentual de grânulos inferiores a 200 μm e superiores a 500 μm que normalmente apresentam este tipo de pó atomizado (inferior a 15%).

Observou-se através de microscopia óptica que à medida que se aumenta a umidade do pó atomizado também aumenta sua capacidade para recobrir-se com partículas de pigmento. Assim, quando o pó atomizado não contém umidade, o pigmento se concentra quase exclusivamente nos poros que apresentam os grânulos, enquanto que a umidades superiores as partículas de pigmento se distribuem de forma mais homogênea sobre a superfície do grânulo. Todavia, deve-se indicar que para os conteúdos normais de umidade do pó atomizado (entre 4% e 7%), não se observam diferenças significativas no modo em que o pigmento se distribui sobre os grânulos, indicando a inexistência de diferenças significativas de cor quando se modifica a umidade do pó atomizado.

3.5. Influência das características do pigmento

As características estudadas do pigmento nesta seção foram: o tamanho de partícula, o tipo de pigmento e o conteúdo de fluidificante.

3.5.1. Influência do tamanho de partícula do pigmento

Esta fase do trabalho se realizou com o pó atomizado STD e com o pigmento H1 em percentuais de 1,0 e 2,0% modificando seu tamanho de partícula (H1F e H1G) segundo o indicado na Seção 2. Na Tabela 1 estão presentes os diâmetros característicos das DTP destas amostras.

Nas Figuras 10 a 13 percebe-se o aspecto das partículas das amostras de pigmento observadas por MEV, onde está claro que enquanto a amostra H1F está formada exclusivamente por cristais individualizados de pigmento (chegou ao ponto de romper o cristal primário), nas amostras H1 e em particular na H1G se observa a presença de agregados e aglomerados de cristais de pigmento que se formaram durante o processo de calcinação. A diferença entre os aglomerados/agregados destas duas últimas amostras está em sua quantidade, tamanho e porosidade. Assim, enquanto que a amostra H1 (Figura 11) apresenta alguns agregados de pequeno tamanho e bastante compactos, na amostra H1-G (Figuras 12 e 13) se observam, além de agregados, aglomerados de tamanho considerável e com estrutura aberta. O fato da amostra H1 possuir agregados pode estar atribuído ao fato de que estes apresentam uma maior dureza (entendida como resistência mecânica) e, portanto, são mais difíceis de desagregar nos cristais que os formam durante o processo de moagem.

A modificação da DTP do pigmento H1 não influencia significativamente no comportamento durante a prensagem do pó atomizado colorido, dado que as pressões de prensagem para estas composições foram de 450 $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ quando o percentual de pigmento é de 1% e 460 $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para 2% de pigmento.

No que diz respeito à resistência mecânica das peças secas, a Figura 14 representa esta propriedade frente ao tamanho médio do pigmento utilizado para as composições que incorporam 1% e 2% de pigmento. Pode-se observar que, independentemente da porcentagem de pigmento utilizado, ao aumentar o tamanho da partícula, o mesmo acontece para a resistência mecânica das peças. Isto indica que a utilização de pigmentos de maior tamanho de partícula diminui em

Tabela 3. Influência da granulometria.

| Propriedade | STD | STD > 200 | STD < 500 |
|--|---------------|---------------|---------------|
| P (kg.cm ⁻²) | 450 ± 5 | 450 ± 5 | 450 ± 5 |
| RM _s (kg.cm ⁻²) | 39 ± 1 | 40 ± 1 | 39 ± 1 |
| T _{max} (°C) | 1185 ± 5 | 1186 ± 5 | 1184 ± 5 |
| Dapc (g.cm ⁻³) | 2,399 ± 0,005 | 2,410 ± 0,005 | 2,408 ± 0,005 |
| CL (%) | 7,1 ± 0,1 | 7,1 ± 0,1 | 7,1 ± 0,1 |
| AA (%) | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| L* | 46,3 1 ± 0,3 | 46,3 ± 0,3 | 46,1 ± 0,3 |
| a* | 0,6 ± 0,1 | 0,7 ± 0,1 | 0,7 ± 0,1 |
| b* | 2,4 ± 0,1 | 2,4 ± 0,1 | 2,0 ± 0,1 |
| RM _c (kg.cm ⁻²) | 670 ± 15 | 690 ± 15 | 680 ± 15 |

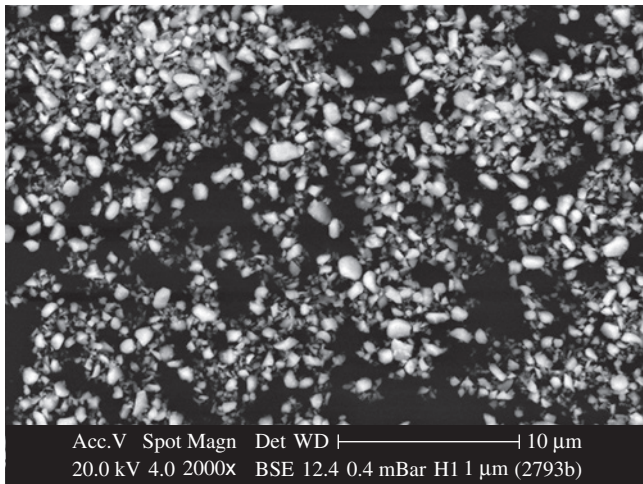


Figura 10. Aspecto da amostra H1F observada com o MEV

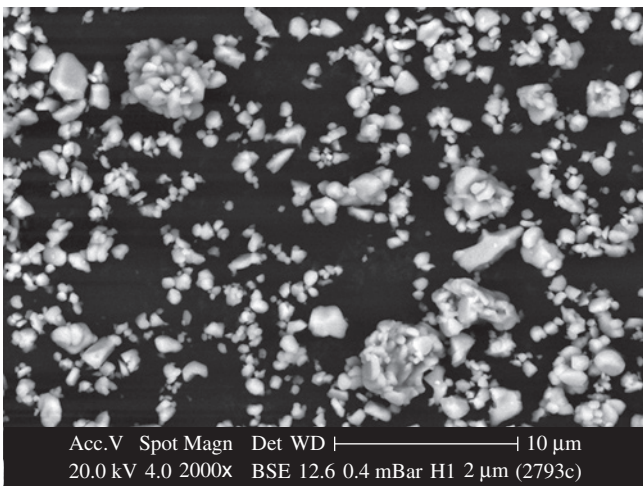


Figura 11. Aspecto da amostra H1 observada com MEV.

menor grau a perda de resistência mecânica associada ao processo de coloração a seco, chegando-se a alcançar valores próximos ao atomizado STD para o pigmento com um maior tamanho de partícula.

Para conhecer os motivos pelos quais se diminui a resistência mecânica das peças ao se reduzir o tamanho de partícula do pigmento a superfície de fratura foi observada por MEV. Nas Figuras 15 e 17 mostra-se o aspecto das peças com 2% de pigmento, observando-se que a fratura está formada por zonas, uma de cor mais escura que corresponde aos grânulos de pó atomizado que foram fraturados e outra de cor mais clara correspondente a superfície dos grânulos sem fratura, que é onde

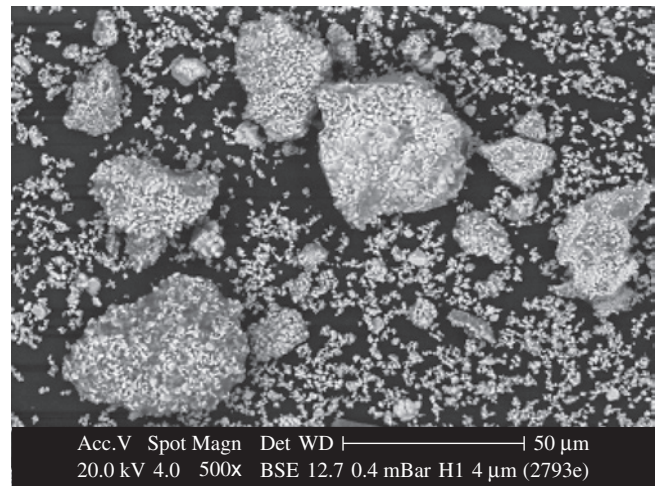


Figura 12. Aspecto da amostra H1G.

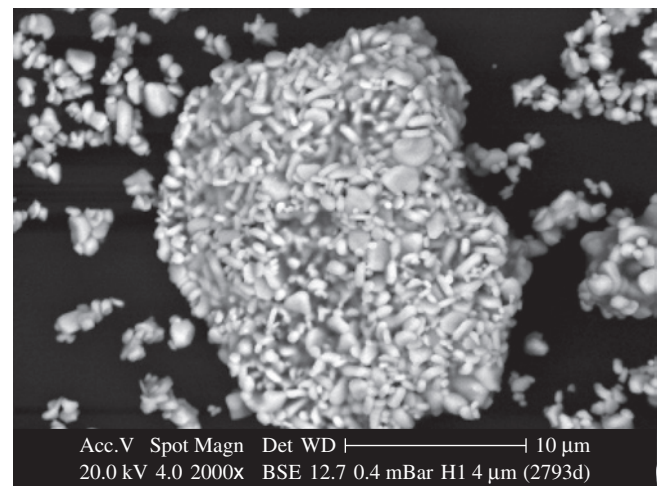


Figura 13. Detalhe de um dos grãos da amostra H1G.

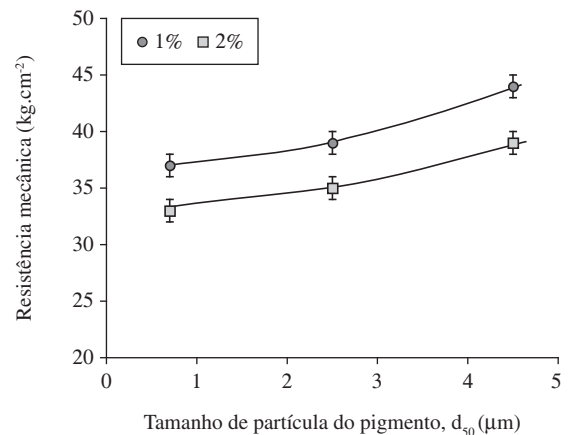


Figura 14. Evolução da resistência mecânica a seco em relação ao tamanho do pigmento H1.

se encontram as partículas de pigmento. Nesta última zona verificam-se as diferenças mais importantes. Assim, quando o tamanho de partícula de pigmento é muito pequeno (H1F), nota-se que os pequenos cristais de pigmento recobrem praticamente toda a superfície dos grânulos. Isto dificulta a existência de contato entre grânulos vizinhos, reduzindo a área de união entre eles e em consequência diminuindo a resistência mecânica da peça. Para o tamanho de partículas intermediário (H1, Figura 16) a presença de alguns agregados de cristais de pigmento

permite a existência de um maior contato entre grânulos vizinhos, dado que o pigmento não é capaz de recobrir com tanta eficácia a superfície dos grânulos, o que conduz a um aumento da resistência mecânica. Finalmente, a grande quantidade de aglomerados de tamanho elevado nos pigmentos de maior tamanho de partícula (H1G, Figura 13) deixa uma grande quantidade da superfície dos grânulos sem recobrir, o que

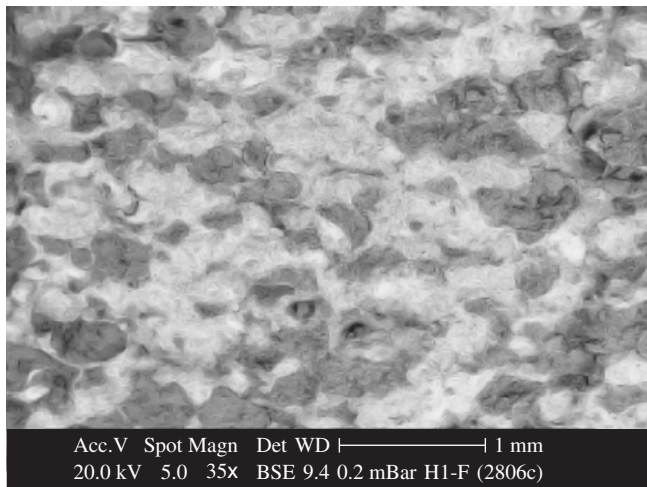


Figura 15. Amostra 2% H1F, superfície de fratura.

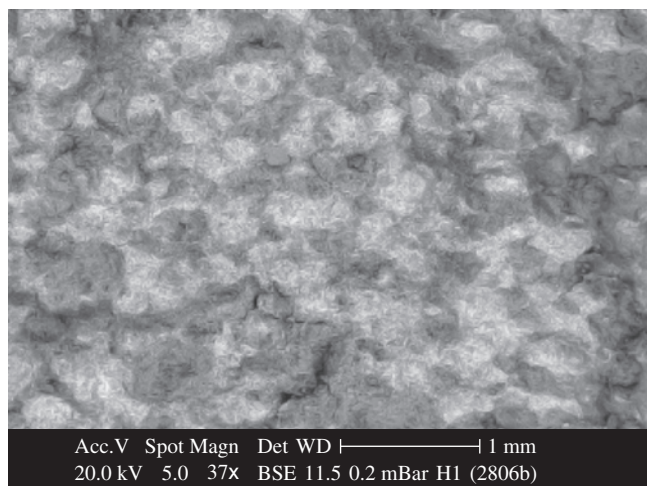


Figura 16. Amostra 2% H1, superfície de fratura.

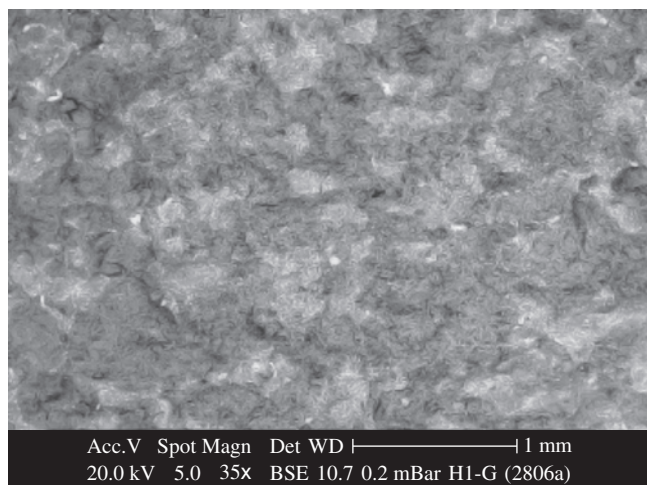


Figura 17. Amostra 2% H1G, superfície de fratura.

incrementa a superfície de contato entre os grânulos e com ele a resistência mecânica das peças.

Estes resultados sugerem que uma das linhas de atuação para tentar diminuir à medida do possível a perda da resistência mecânica a seco das peças consiste em aumentar o tamanho da partícula do pigmento. Entretanto, é conhecido que um aumento do tamanho da partícula pode repercutir desfavoravelmente sobre a intensidade ou o desenvolvimento da cor da peça queimada, ao diminuir a interação entre os raios de luz e as partículas do pigmento⁹. Com o objetivo de quantificar a influência do tamanho da partícula do pigmento sobre o rendimento do mesmo, queimou-se peças à temperatura máxima de densificação sobre as quais se determinaram suas coordenadas cromáticas. A Figura 18 apresenta estes resultados, avaliando-se que a diminuição do tamanho da partícula do pigmento proporciona às peças um menor valor da coordenada L* e maiores valores da coordenada a*. A coordenada b* é mais estável, embora aumente ligeiramente na composição com o pigmento de menor tamanho. Os resultados justificam o motivo pelo qual este pigmento é submetido a uma moagem energética em moinhos de jatos de ar e indicam que um aumento no grau de moagem repercute favoravelmente ao desenvolvimento da cor. Entretanto, o aumento das coordenadas a* e b* para o pigmento de menor tamanho da partícula sugerem um início de dissolução do ferro incorporando-se na fase líquida.

Estes resultados poderiam abrir a possibilidade de aumentar a intensidade das cores dos suportes de porcelanato sem que este diminua excessivamente a resistência mecânica a seco das peças mediante o emprego de pigmentos de maior tamanho de partículas introduzidas em porcentagens superiores.

3.5.2. Influência do tipo de pigmento.

A utilização de pigmentos de natureza distinta influi ligeiramente sobre o comportamento na compactação, o que obriga a modificar a pressão aplicada se deseja-se manter a porosidade das peças. Na Tabela 4 se mostra o aumento da pressão aplicada para cada composi-

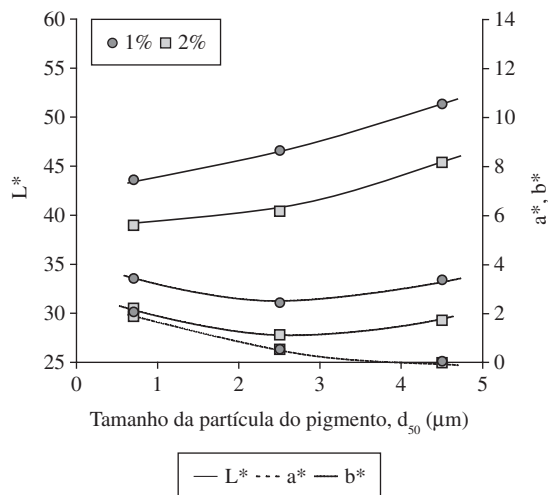


Figura 18. Evolução das coordenadas cromáticas com o tamanho do pigmento.

Tabela 4. Aumento na pressão de prensagem ($\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$).

| Conteúdo de pigmento (%) | H1 | Es | H2N | Ct | Zr | Ru |
|--------------------------|----|----|-----|----|----|----|
| 1,0 | 0 | 0 | 10 | 10 | 10 | 20 |
| 2,0 | 10 | 10 | 30 | 30 | 30 | 40 |

ção, relativo ao atomizado sem pigmento (STD). Pode ser observado que este efeito é muito pequeno quando a quantidade de pigmento utilizada é de 1% e maior quando se introduz 2% de corante. Porcentagens superiores de pigmento repercutem de forma importante sobre a porosidade das peças, como se pode comprovar na seção 3.3.

A utilização de corantes mediante a técnica de coloração a seco produz uma diminuição de sua resistência mecânica, como se observa na Figura 19, na qual se representa esta característica em função do conteúdo de pigmento nas peças de porosidade constante para os diferentes corante ensaiados. Pode-se avaliar que o tipo de pigmento influi de forma importante sobre a resistência mecânica, podendo-se classificar os pigmentos em dois grupos dependendo da diminuição que originam quando se introduzem em 2%. Assim, existe um primeiro grupo formado pelos pigmentos Zr e Es que produz uma perda de resistência mecânica inferior a 10% e um segundo grupo formado pelos pigmentos H1, Ru, H2N e Ct com perdas em torno de 20%. Para as porcentagens de pigmentos usados industrialmente (próximos a 1%), a diminuição da resistência mecânica é inferior a 15% em todos os casos, o que assegura que as peças apresentem um bom comportamento mecânico.

Como foi comentado anteriormente, a presença de partículas de pigmento dificulta o contato entre grânulos vizinhos, sendo este efeito mais evidenciado à medida que aumenta a quantidade de partículas. A quantidade de partículas de pigmento depende principalmente da porcentagem de pigmento adicionado, de sua densidade real e de sua DTP.

A fim de se obter um parâmetro (S^*) simples e facilmente calculável relacionado com a quantidade de partículas de pigmento utilizou-se a Equação 1:

$$S^* = X_p \cdot \frac{S}{\rho_R} \quad (1)$$

Sendo X_p a quantidade de pigmento (em porcentagem de peso) e S a superfície específica da amostra por unidade de volume supondo que as partículas são esféricas. O valor de S é facilmente obtido a partir da DTP, e até mesmo alguns equipamentos de medida da DTP o fornecem diretamente.

A Figura 20 mostra a resistência mecânica das peças a seco para cada um dos pigmentos testados. Observa-se certa dispersão nos resultados provavelmente devido à não esfericidade das partículas de pigmento, embora exista uma tendência clara. Deste modo, juntamente com o aumento do valor de S^* (maior número de partículas de pigmento), observa-se a redução da resistência mecânica das peças para os dois conteúdos de pigmento testados. Esses resultados destacam a importância da quantidade de partículas de pigmento sobre os valores de resistência mecânica e a utilidade do parâmetro S^* para conhecer a influência de um determinado pigmento sobre a resistência das peças secas.

No que diz respeito ao comportamento na queima (Tabela 5), foram detectadas pequenas mudanças nos valores da temperatura de máxima densificação (T_{max}) para as composições com 2,0% de pigmento, embora nem a contração linear (CL) ou a densidade destas peças (Dapc) varia entre as diferentes composições coloridas, então pode concluir-se que o tipo de pigmento, dentre os testados, não exerce uma influência significativa sobre estas propriedades. No entanto,

verificaram-se ligeiras variações na resistência mecânica (RMC), das peças queimadas, que são sempre inferiores a 10%, exceto na composição com o pigmento Ct, em que esta redução é próxima de 20%. O maior número de partículas de pigmento nesta composição (a densidade real do pigmento Ct é inferior que a dos restantes) pode ser a origem desta diferença.

3.5.3 Influência do conteúdo de fluidificante.

Nesta seção se analisa a influência do conteúdo deste tipo de aditivo sobre o comportamento na prensagem e nas propriedades mecânicas das peças. Para o estudo utilizou-se o pigmento H1 e pó atomizado STD.

Observou-se que a presença do aditivo utilizado (sílica coloidal) nos percentuais testados (de zero a 4,0% do peso em relação ao pigmento) não exerce influência sobre a pressão necessária para a obtenção da porosidade requerida nas composições com 1,0 e 2,0%

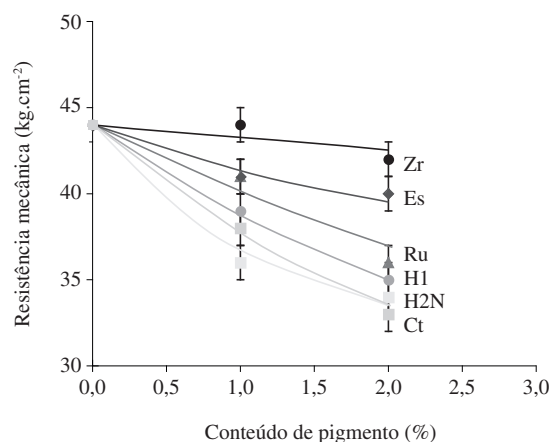


Figura 19. Evolução da resistência mecânica a seco com o conteúdo de pigmento.

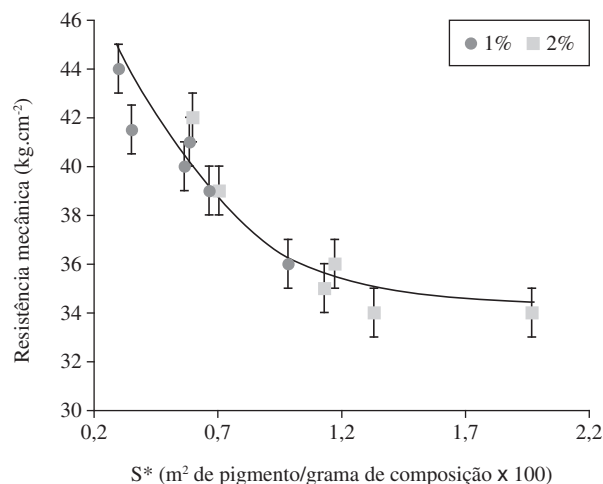


Figura 20. Variação da resistência mecânica a seco com o parâmetro S^* .

Tabela 5. Propriedades de queima do pó atomizado sem colorir (STD) e colorido com 2,0% de pigmento.

| Propriedade | STD | H1 | H2N | Ru | Es | Zr | Ct |
|-------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| T_{max} | 1188 ± 5 | 1185 ± 5 | 1186 ± 5 | 1186 ± 5 | 1186 ± 5 | 1186 ± 5 | 1196 ± 5 |
| CL | 6,9 ± 0,1 | 6,7 ± 0,1 | 6,8 ± 0,1 | 6,7 ± 0,1 | 6,7 ± 0,1 | 6,7 ± 0,1 | 6,8 ± 0,1 |
| Dapc | 2,380 ± 0,005 | 2,419 ± 0,005 | 2,423 ± 0,005 | 2,414 ± 0,005 | 2,414 ± 0,005 | 2,411 ± 0,005 | 2,380 ± 0,005 |
| RMc | 710 ± 15 | 700 ± 15 | 670 ± 15 | 640 ± 15 | 640 ± 15 | 680 ± 15 | 580 ± 15 |

de pigmento. Observa-se um aumento de 10 kg.cm^{-2} somente na composição com o maior teor de fluidificante.

No que diz respeito à resistência mecânica em seco, a Figura 21 mostra a evolução desta propriedade com o conteúdo de fluidificante para as duas percentagens de pigmentos testados. Pode ser observado que a resistência mecânica não varia significativamente com o aumento da proporção de fluidificante, embora é possível ver uma pequena diminuição dessa propriedade para as primeiras adições de fluidificante.

4. Conclusões

Neste trabalho foi estudada a influência exercida pelas características do pó atomizado e do pigmento sobre o comportamento e propriedades de peças de porcelanato coloridas a seco. As conclusões mais importantes são as seguintes:

Foi observado que as características do pó atomizado não exercem uma influência significativa sobre as propriedades das peças coloridas a seco nos intervalos de variação que habitualmente se observam na indústria.

A determinação da coesão para um dado pigmento permite determinar a dosificação adequada de fluidificante. Contudo, ao comparar os valores de coesão de diferentes pigmentos, não foi possível correlacionar estes valores com as características do pigmento, já que provavelmente existam outros parâmetros (DTP, forma das partículas, forças eletrostáticas, higroscopicidade, etc.), que também desempenham um papel importante neste comportamento.

A presença de pigmento na periferia dos grânulos de pó atomizado somente modifica a porosidade das peças cruas quando a quantidade de pigmento é elevada. Para os percentuais de pigmento habitualmente utilizados na indústria (inferiores a 2,0%) não se observam diferenças importantes.

Foi observada uma diminuição na resistência mecânica a seco das peças ao utilizar a técnica de coloração a seco. Isso ocorre porque as partículas de pigmento se situam na periferia dos grânulos, debilitando as uniões entre eles e reduzindo a resistência mecânica das peças. Para um determinado pigmento, a perda de resistência mecânica é menos importante à medida que se aumenta o tamanho das partículas, o que se deve associar ao aumento da área de contato dos grânulos.

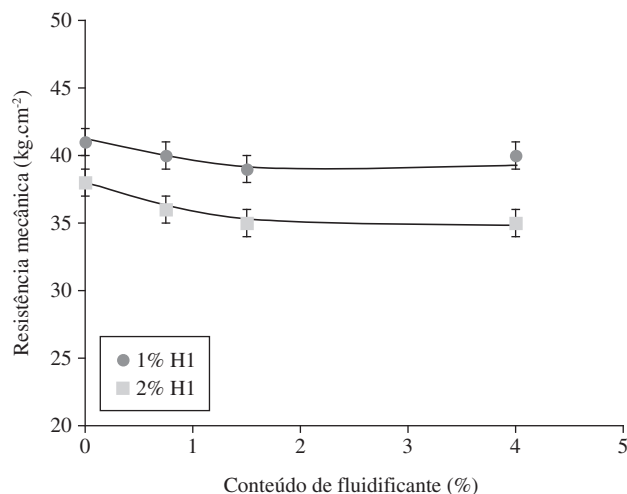


Figura 21. Variação da resistência mecânica a seco com o conteúdo de fluidificante.

As características do pigmento que exercem uma maior influência sobre as propriedades das peças são seu tamanho de partícula e densidade real. A estrutura cristalina do pigmento e o conteúdo de fluidificante não exercem um efeito significativo sobre as peças.

Foi definido um parâmetro (S^*) relacionado com a quantidade de partículas de pigmento que se introduz na composição. Este parâmetro permite relacionar adequadamente a perda de resistência mecânica a seco com as características do pigmento.

A técnica de coloração a seco não modifica de forma significativa a fundência da composição, nem as propriedades das peças queimadas.

Referência

- 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.