

Desenvolvimento de Esmaltes com Formulações a Base de Riolito

Wilson F. de Assis, Egon A.T. Berg e Roberval Stefani

Departamento de Engenharia de Materiais

Universidade Estadual de Ponta Grossa, Campus de Uvaranas

84030-000 Ponta Grossa - PR, Brasil

e-mail: cercam@per.com.br

Resumo: Os esmaltes cerâmicos são constituídos por materiais fundentes, habitualmente chamados de “fritas”, e de pigmentos cuja função pode estar relacionada com efeitos estéticos ou ainda, por pequenas modificações nas propriedades do vidrado, como, por exemplo, brilho, cor, resistência mecânica, modificação na absorção de umidade, entre outras. O riolito é uma rocha ígnea extrusiva abundante na região da cidade de Ponta Grossa, apresentando grãos finos, geralmente com fenocristais de quartzo ou feldspatos em uma matriz cristalina. Segundo sejam os feldspatos alcalinos predominantes, tem-se um riolito potássico ou um riolito sódico. Portanto, pode-se concluir que esse tipo de rocha apresenta-se como um provável material de elevada fundência. Assim sendo, o presente trabalho tem por objetivo o estudo das possibilidades de sua utilização como agente fundente natural visando a diminuição de materiais fundentes comerciais, os quais agregam elevado custo no produto final e ainda como agente pigmentante na obtenção de esmaltes cerâmicos de natureza vitro-cerâmica. Também, as metodologias usadas e as perspectivas de uso destes tipos de rochas são descritas neste trabalho.

Palavras-chaves: *rochas ígneas, esmaltes cerâmicos, riolito, pigmentos*

Introdução

As composições dos esmaltes de pavimento e de revestimento apresentam diferenças, que podem resumir-se nos seguintes pontos:

- Os esmaltes para revestimento estão constituídos habitualmente somente por fritas, com a única adição de caulim para evitar a sedimentação durante o processo de preparação e aplicação. Desta forma, pode-se obter superfícies lisas, transparentes ou opacas, brilhantes ou mates, dependendo do tipo de frita utilizada podendo-se também ajustar a composição da frita ao ciclo de queima utilizado. Os efeitos decorativos obtêm-se mediante aplicação serigráfica simples ou múltipla, e os esmaltes são aplicados por via úmida.
- Os esmaltes básicos para pavimento preparam-se a partir de misturas de fritas e outras matérias primas de natureza cristalina utilizadas com diferentes fins: opacificar, matificar, regular fundência, dotar ao vidrado de uma determinada textura, etc. Por regra

geral, pode considerar-se que estes tipos de esmaltes apresentam em sua composição uma proporção de material fritado de 30 a 60% em peso, sendo a parte restante uma combinação de outras matérias primas. Utilizando essas composições obtêm-se vidrados base opacos, mates ou semimates, com uma textura superficial adequada para sua utilização como recobrimento de solos.

Os esmaltes utilizados em revestimentos apresentam em sua composição básica SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , CaO , Na_2O e outros óxidos.

Chama-se pigmento a qualquer material capaz de dar cor em um meio em que é insolúvel e com o qual não interage física nem quimicamente. Chamar-se-á pigmento cerâmico aquele que é praticamente insolúvel em esmaltes com massas cerâmicas e não reage com estes.

Uma tinta é um material que dá cor e reage quimicamente com o meio em que está introduzida. Denominar-se-á tinta cerâmica ao material que reage e provoca uma dissolução colorida com um esmalte ou massa cerâmica.

Um corante é, em caráter geral, qualquer material que dá cor, seja com ou sem reação total com o meio a que dá cor. Chamar-se-á corante cerâmico (com este caráter geral) a todo material que dá cor a um esmalte ou massa cerâmica, incluindo assim, tanto os pigmentos e tintas, como aqueles que reagem parcialmente com o meio (quase todos) e cuja coloração deve-se, em parte, aos elementos cromóforos dissolvidos que atuam como tinta.

Os corantes cerâmicos devem ter grande poder de coloração para que, quando adicionados em pequena proporção, dêem lugar as cores intensas e isto, deve-se tanto a razões econômicas como para evitar interferências na composição dos vidrados; além do que, é conveniente que tenham um índice de refração alto, que aumente sua opacidade e evite a translucidez do esmalte. Os corantes cerâmicos são compostos cristalinos, estequiométricos ou não, cuja aplicabilidade está limitada pelas condições do meio. Na cor influem não só a sua composição química e sua estrutura cristalina, mas também os defeitos estruturais (químicos e reticulares), suas nano e microestruturas e principalmente, o estado de sua superfície. No caso dos pigmentos de inclusão, a microestrutura tem um papel muito importante na cor e na estabilidade do pigmento frente à agregação do esmalte¹.

Rochas ígneas

Constituem aproximadamente 80 % da crosta terrestre, tanto nos continentes quanto nas bacias oceânicas. Estas rochas resultam da solidificação de uma fusão de silicatos denominada magma. São necessárias altas temperaturas (as mesmas obtidas em lavas) para fundir em laboratório materiais naturais da Terra, o que sugere que os magmas originam-se de grandes profundidades.

Há dois tipos de rochas ígneas: extrusivas e intrusivas. As extrusivas são rochas geradas pelo extravasamento de matéria total ou parcialmente fundida, à superfície da Terra. Os derrames de lavas, por exemplo, são extrusões magmáticas e a cinza vulcânica, que pode conter fragmentos da rocha, é magma expelido separadamente durante a extrusão, como consequência da expansão explosiva de gases provocada pelo alívio de pressão. Rochas intrusivas são aquelas produzidas pela cristalização de magmas que não atingiram a superfície da crosta terrestre. Estas rochas geralmente sofrem resfriamento mais lento que as extrusivas equivalentes e retêm mais seus constituintes voláteis dissolvidos. Em consequência deste fato, as rochas intrusivas contêm minerais de granulação maior (rochas faneríticas) e maior proporção de fases hidratadas que as rochas extrusivas de granulação fina (rochas afaníticas).

As rochas ígneas exibem variações limitadas de composição. O principal óxido constituinte é a sílica, SiO₂, cuja porcentagem em peso varia entre 45 e 75% nos tipos mais comuns. Em rochas nas quais o conteúdo de sílica é baixo, minerais escuros contendo ferro e magnésio, tais como

olivina, hiperstênio, augita, hornblenda e/ou biotita são geralmente abundantes. Rochas pobres em sílica são denominadas subsilicosas e rochas ferromagnesianas são chamadas máficas. Em rochas ígneas nas quais o conteúdo de sílica está acima de 60 ou 65% em peso, o quartzo ocorre e está associado com feldspatos alcalinos com ou sem muscovita, e somente com quantidades subordinadas de minerais ferro-magnesianos. Tais rochas são de coloração clara e denominadas silicosas ou félsicas (isto é, ricas em feldspatos). O índice de cor de uma rocha é definido como a porcentagem em volume de minerais escuros ou ferro-magnesianos: quanto mais baixo o índice tanto mais félsica e silicosa será a rocha².

Riolito

Rocha vulcânica de composição mineralógica equivalente à dos granitos. Distinguem-se, em geral, dois tipos de riolito, de acordo com a natureza dos feldspatos: os potássicos e os sódicos. Os principais feldspatos nos primeiros são o ortoclásio ou sanidínio; nos últimos são: albita, anortoclásio ou sanidínia sódica. A biotita é o mineral escuro característico para os riolitos potássicos, e o anfibólio ou piroxênio para os sódicos. Frequentemente, o quartzo se salienta na rocha, mostrando-se como cristais bem formados e grandes, em relação aos minerais componentes da matriz. Neste caso, a rocha é chamada quartzo – pórfiro³.

Metodologia

Materiais utilizados:

- Riolito;
- Frita transparente monoporosa;
- Carbonato de bário (BaCO₃);
- Carbonato de cálcio (CaCO₃);
- Água destilada.

Submeteu-se o riolito bruto à moagem em moinho de bolas por 24 h. Em seguida colocou-se o material em uma estufa para secagem a uma temperatura em torno de 110 °C. Posteriormente realizou-se a peneiração (em malha 100 mesh) do pó obtido. Foram elaboradas quatro composições (C₁, C₂, C₃ e C₄) para o esmalte. Os reagentes foram pesados de acordo com as composições elaboradas e misturados em meio aquoso. Cada composição foi homogeneizada em moinho de bolas por 60 min. Para efetuar a esmaltação dos corpos de prova em suportes cerâmicos foram utilizados um pincel e um aplicador binil. As composições, temperaturas e patamares de sinterização de cada amostra estão demonstrados na Fig. 1.

Resultados e Discussão

As características finais principais das peças esmaltadas são apresentadas na Tabela 1.

A partir da análise dos resultados da Tabela 1 escolheu-se a composição C₃ para a análise granulométrica do

Tabela 1. Características finais dos corpos de prova esmaltados.

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	
Esmaltação	Pincel	Pincel	Pincel	Esmalta.	Esmaltadeira
Vitrificação	Sim	Não	Sim	Sim	Sim
Cor	cinza	cinza	cinza	cinza	cinza
Brilho	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Acordo Esmalte-Suporte	Adequado	Adequado	Adequado	Inadequado	Inadequado

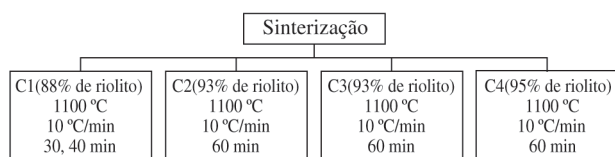


Figura 1. Sinterização das composições C_{zero}, C₁, C₂, C₃, C₄.

pó e após a queima das peças esmaltadas foram realizadas a análise colorimétrica pelo sistema CIE-Lab dos esmaltes C₁ (30, 40 min) e C₃ (60 min), cujos resultados estão representados na Fig. 2.

A distribuição de tamanho de partícula predominante do esmalte C₃ está representado graficamente através da Fig. 3.

Na formulação chamada de C₁, foram realizadas otimizações na quantidade de fritas da composição, temperatura otimizada de queima (1100 °C), velocidade de aquecimento (10 °C) e do tempo de patamar de queima (30 min), obtendo-se um vidrado de boa qualidade estética e coloração cinza, conforme indicado na Tabela 1. Com a mesma composição e com um tempo de queima com patamar de 40 min observamos a formação de um vidrado de tonalidade diferente.

Como a fritas é um aditivo que agrega alto custo na composição do esmalte procurou-se reduzir sua quantidade pela metade, sendo esta composição denotada C₂. Foi adotado o mesmo procedimento para esta composição e no entanto, mesmo aumentado o tempo de queima com patamar para 60 min, não ocorreu formação de vidrado. Mantendo-se a mesma porcentagem de fritas, utilizou-se CaCO₃ para diminuição da opacidade e denominou-se esta composição de C₃. Nesta composição empregando-se as mesmas condições de sinterização, o esmalte apresentou uma vitrificação apreciável.

Reduzindo a porcentagem de fritas para 3% obteve-se a composição C₄ e verificou-se que este esmalte apresentou vitrificação, porém, com tonalidade mais acentuada da cor cinza.

Conclusões

Em virtude do riolito tratar-se de uma rocha, constituído de diferentes minerais verifica-se diferenças de tonalidades da coloração cinza quando submetidas a alterações

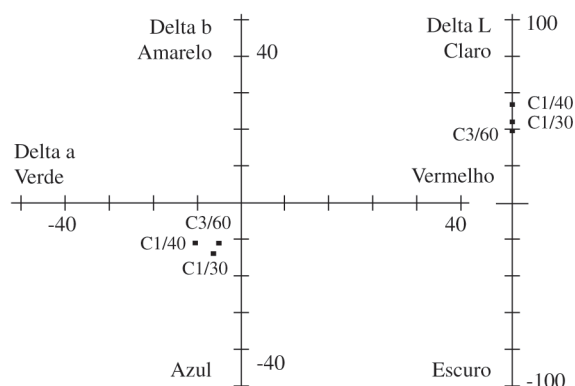


Figura 2. Gráfico de análise de cor CIE-Lab.

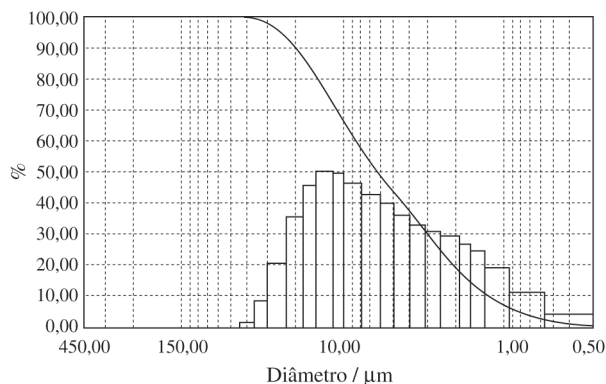


Figura 3. Análise granulométrica do esmalte C₃.

nas variáveis do processamento. Uma uniformidade na coloração do esmalte dependerá, portanto, da manutenção das condições do processo. A análise colorimétrica (figura 2) representa de maneira quantitativa através das coordenadas colorimétricas CIE-Lab as pequenas diferenças de tonalidades apresentadas. Através da análise granulométrica (Figura 3) determinou-se a distribuição de tamanho de partícula predominante no esmalte (65% das partículas menores que 10 µm). Como o poder pigmentante do esmalte está relacionado com a superfície de absorção, o tamanho de partícula mais adequado deve estar entre 0,1 e 10 µm. Dessa forma o tempo de moagem deverá ser aumentado visando obter uma distribuição de tamanho de

partícula mais próxima da faixa ideal. Direcionou-se o trabalho no sentido de aumentar o tempo de moagem e a viscosidade com o objetivo de eliminar os defeitos de superfície (pinholing e gretamento) apresentados bem como a diminuição da retração térmica entre o esmalte e o suporte cerâmico.

Conclui-se, portanto, que a temperatura de patamar deve ser igual ou superior a 1100 °C, pois, abaixo desta temperatura não ocorre vitrificação. Na análise colorimétrica, observou-se que as variações nas condições de processamento provocaram mudanças na tonalidade dos esmaltes. Por final concluiu-se que os esmaltes C₃ e C₄ apresentaram boa vitrificação, alta definição da cor e alto brilho, podendo estes esmaltes ser considerados como os mais próximos das especificações de qualidade.

Agradecimentos

Lac-Tec (Copel); LIEC- UFSCar; Incepa; Pibic-UEPG (CNPq).

Referências

1. Moreno, A.; Negre, F. Materias primas más relevantes utilizadas en la preparación de esmaltes y engobes cerámicos. Anais da I Jornadas sobre Materias Primas de la Industria Cerámica, Castellon de La Plana, Espanha, 1996, p.2.
2. Shumam, W. Rochas e Minerais. Ao Livro Técnico S.A., Rio de Janeiro, 1989.
3. Leinz, V; Amaral, S.E. Geologia Geral. Editora Nacional, São Paulo, 1980.