



EFEITO DAS CONDIÇÕES DE QUEIMA NO DESENVOLVIMENTO DE COR EM ESMALTES CERÂMICOS COM PIGMENTOS DE WILLEMITA

Amanda C. Martin¹, Letícia M. Scolari², Luciana M. Schabbach³, Marilena V. Folgueras²

1 – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Farroupilha, Eixo de Gestão e Negócios, campus Santo Augusto-RS Rua Fabio Joao Andolhe - Floresta, Santo Augusto, RS, CEP 98590-000

2 - Universidade do Estado de Santa Catarina, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Joinville, SC, Brasil

3 - Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharias, Blumenau, SC, Brasil amanda.martin@iffarroupilha.edu.br

RESUMO

Os pigmentos inorgânicos empregados em esmaltes cerâmicos em geral são combinados com fritas cerâmicas e outros aditivos como opacificantes. No processo de aquecimento para obter o vidrado espera-se que a pigmentação seja obtida pela dispersão das partículas de pigmento no esmalte, sem que ocorra interação química intensa com a massa vítrea formada. A interação entre esmalte e pigmento depende de fatores como temperatura máxima atingida, tempo de ciclo térmico e composição do esmalte empregado. Neste estudo foi avaliado o efeito pigmentante de willemits de cobalto ($Zn_{1,5}Co_{0,5}SiO_4$) e de níquel ($Zn_{1,5}Ni_{0,5}SiO_4$) aplicadas em dois tipos distintos de esmaltes. Os esmaltes utilizados, de origem industrial, são empregados rotineiramente na produção de revestimentos cerâmicos, sendo um transparente brilhante e outro mate opaco. Os ensaios de colorimetria foram realizados em corpos de prova compactados e submetido a tratamento térmico em forno mufla convencional de laboratório ou forno contínuo semi-industrial. Em todos os ensaios foi utilizada a incorporação de 3% em peso de pigmento sobre a massa total de esmalte. A temperatura utilizada nos tratamentos térmicos variou entre 1100 °C e 1200 °C. A avaliação do efeito pigmentante foi realizada pela determinação dos parâmetros colorimétricos L^* , a^* , b^* do sistema CIELab. Independentemente do forno utilizado ou da temperatura de tratamento térmico, os pigmentos de cobalto, como esperado, desenvolveram tonalidades de azul. Já os pigmentos de níquel desenvolveram coloração entre bege e marrom, com exceção do pigmento aplicado em esmalte transparente brilhante a 1100 °C, que desenvolveu coloração turquesa, porém sem aspecto brilhoso desejado. Entretanto a tonalidade da cor obtida em ambos os casos variou sendo que o uso de um ciclo de queima curto proporcionou o melhor desenvolvimento de cor dos vidrados.

Palavras-chave: esmalte cerâmico, pigmentos, willemita

INTRODUÇÃO

Pigmentos inorgânicos são materiais de grande utilidade no setor cerâmico^(1, 2), pois conferem cor a uma variedade de materiais⁽³⁻⁶⁾. A willemita (Zn_2SiO_4) é uma estrutura que permite a incorporação de metais de transição em posições tetraédricas⁽⁷⁾. Assim, a partir da incorporação

de diferentes cromóforos, é possível obter diversos pigmentos com variações na coloração e intensidade de cor desenvolvida.⁽⁸⁾ Cobalto (Co^{2+}) e níquel (Ni^{2+}) são cromóforos bastante utilizados quando o objetivo é o desenvolvimento de pigmentos azuis⁽⁹⁾.

Em esmaltes cerâmicos, adicionam-se os pigmentos à frita e a cor é desenvolvida após a queima⁽¹⁰⁾. Esses esmaltes podem ser diferenciados de acordo com a interação com a luz (transparentes, opacos ou translúcidos), de acordo com o brilho (brilhante ou mate), ou de acordo com a textura⁽¹¹⁾.

Sabe-se, porém, que as condições de queima influenciam no desenvolvimento de cor dos vidrados⁽¹²⁻¹⁴⁾, assim como a interação entre pigmento e esmalte também afetará o produto final⁽¹⁵⁾. Dessa forma, o objetivo deste trabalho é avaliar o efeito de diferentes condições de queima no desenvolvimento de cor de pigmentos incorporados em dois tipos de esmaltes industriais.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os pigmentos foram sintetizados em laboratório via rota cerâmica. Utilizou-se a estrutura da willemita (Zn_2SiO_4) como base. Considerou-se a formulação $\text{Zn}_{1,5}\text{M}_{0,5}\text{SiO}_4$ (sendo $\text{M} = \text{Co}$ ou Ni) para cálculo dos reagentes, os quais foram pesados e homogeneizados em moinho planetário, em meio alcoólico, por 20 minutos a 250 rotações por minutos. Após a homogeneização, os pigmentos foram secos, desaglomerados e submetidos a tratamento térmico a 1200 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min e 3 horas de permanência na temperatura estabelecida. Depois, os pigmentos foram desaglomerados em almofariz e pistilo até passarem por peneira malha 200 (75 μm).

Foram utilizados dois tipos de esmaltes comerciais para a realização deste trabalho, sendo denominados pela empresa fornecedora como mate opaco (MO) e outro como transparente brilhante (TB). Esses esmaltes foram doados por empresa e já possuem a formulação adequada, bastando apenas a incorporação do pigmento. Optou-se pela utilização do esmalte seco em estufa para produção de peças por compactação.

Após a secagem dos esmaltes, procedeu-se com a adição de 3% em massa dos pigmentos. A homogeneização foi realizada por agitação mecânica seguida de homogeneização em almofariz e pistilo e peneiramento em malha 200. Posteriormente, adicionou-se 7% de umidade e foi realizada nova homogeneização e peneiramento. Foram compactados 5g de mistura em matriz cilíndrica de 25 mm, utilizando prensa hidráulica 2ton (40MPa).

As amostras foram submetidas a tratamento térmico em diferentes condições: em forno Jung TB3013 em diferentes temperaturas (1100, 1150 e 1200 °C para o esmalte transparente brilhante e 1150 e 1200 °C para o mate opaco), com taxa de aquecimento de 15 °C/min, patamar de 10 min e sem controle de resfriamento; e em forno de ciclo rápido (40 min), aqui denominado como semi-industrial, com temperatura de 1190 °C.

As amostras foram caracterizadas de acordo por meio de suas coordenadas $L^*a^*b^*$, por meio de espectrofotômetro Konica Minolta 3600A, considerando o iluminante D65 e observador padrão 10°.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta o pigmento e sua caracterização por difratometria de Raios X (DRX). O DRX foi obtido no intervalo de 10° a 70° (2 θ) com velocidade de 2°/min. O pigmento com cobalto apresenta coloração azul intensa e fase única de willemita; já o pigmento com níquel, de coloração azul-turquesa, apresenta a coexistência das fases de willemita e olivina, indicando que a concentração de níquel utilizada pode ser superior ao limite para a obtenção de willemita como fase única.

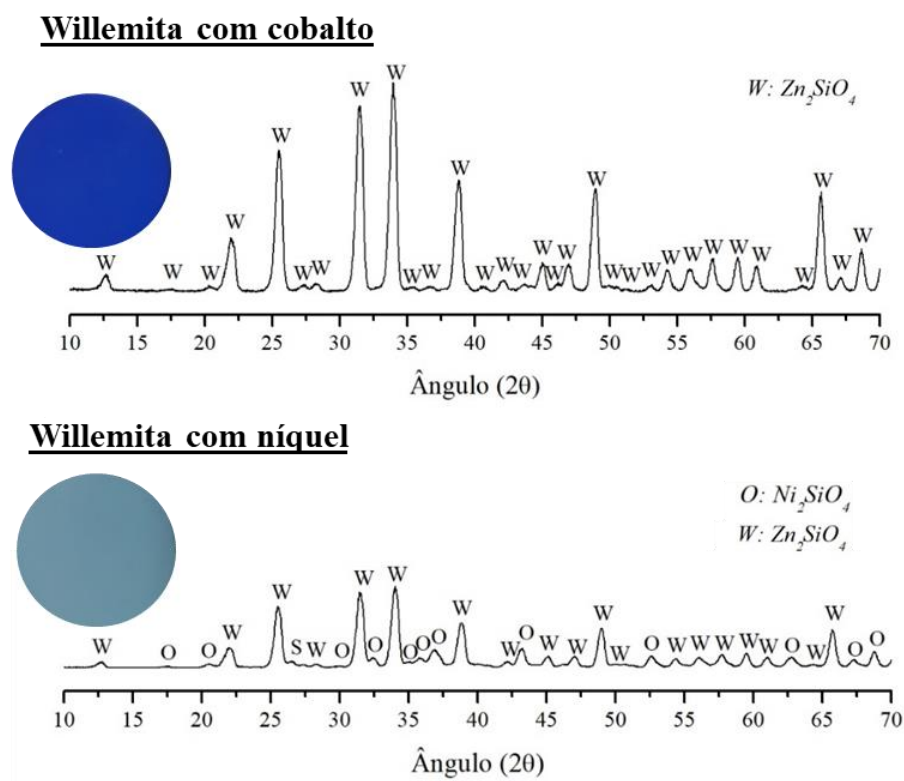


Figura 1: Caracterização dos pigmentos utilizados.

As Figuras 2 e 3 apresentam as fotografias e coordenadas L^* , a^* , b^* dos vidrados obtidos a partir da incorporação de pigmentos de cobalto e níquel, respectivamente. Para ambos os pigmentos, percebe-se que os vidrados MO são mais claros que os TB, pois apresentam maior luminosidade (L^*). Ou seja, pode-se observar que o tipo de esmalte utilizado influencia no desenvolvimento de cor das amostras.

Para o esmalte TB, a primeira temperatura testada foi de 1100 °C em mufla. Essa condição de queima foi insuficiente para conferir o aspecto brilhoso característico para esse tipo de esmalte. Porém, considerando o pigmento de níquel, essa foi a única situação em que foi possível a obtenção de um vidrado com coloração mais próxima ao desejado (turquesa). Percebe-se, então, que o aumento da temperatura é fundamental para que o esmalte desenvolva o aspecto brilhoso de interesse, mas interfere no desenvolvimento de cor do pigmento com níquel. Isso indica que a interação entre pigmento e esmalte ocorre após a temperatura de formação do brilho do esmalte.

Em temperaturas maiores, o pigmento de níquel desenvolveu coloração bege a marrom, enquanto o pigmento de cobalto apresentou bom desenvolvimento da cor azul. Em relação à temperatura e ciclo de queima, percebe-se que o forno semi-industrial permitiu uma melhor dispersão do pigmento e regularidade de forma do vidrado.

Já para o esmalte MO a primeira temperatura testada foi 1150 °C, inferior à recomendada pela empresa fornecedora do esmalte. Nessa condição, as amostras apresentaram estabilidade de forma, ou seja, não houve variação na dimensão ou arredondamento dos cantos, o que pode indicar a insuficiência da temperatura. Assim como ocorreu para o esmalte TB, o pigmento de níquel desenvolveu coloração bege, e o de cobalto, azul. Ainda, tem-se que as amostras obtidas em forno semi-industrial desenvolveram melhor a coloração.

	Mufla 1100 °C	Mufla 1150 °C	Mufla 1200°C	Semi-industrial 1190 °C																							
Esmalte brilhante																											
	<table><tr><td>L*</td><td>a*</td><td>b*</td></tr><tr><td>50,34</td><td>8,79</td><td>-35,8</td></tr></table>	L*	a*	b*	50,34	8,79	-35,8	<table><tr><td>L*</td><td>a*</td><td>b*</td></tr><tr><td>37,44</td><td>11,07</td><td>-29,66</td></tr></table>	L*	a*	b*	37,44	11,07	-29,66	<table><tr><td>L*</td><td>a*</td><td>b*</td></tr><tr><td>35,67</td><td>11,29</td><td>-30,53</td></tr></table>	L*	a*	b*	35,67	11,29	-30,53	<table><tr><td>L*</td><td>a*</td><td>b*</td></tr><tr><td>31,65</td><td>9,6</td><td>-23,05</td></tr></table>	L*	a*	b*	31,65	9,6
L*	a*	b*																									
50,34	8,79	-35,8																									
L*	a*	b*																									
37,44	11,07	-29,66																									
L*	a*	b*																									
35,67	11,29	-30,53																									
L*	a*	b*																									
31,65	9,6	-23,05																									
Esmalte opaco																											
		<table><tr><td>L*</td><td>a*</td><td>b*</td></tr><tr><td>65,9</td><td>-0,12</td><td>-19,7</td></tr></table>	L*	a*	b*	65,9	-0,12	-19,7	<table><tr><td>L*</td><td>a*</td><td>b*</td></tr><tr><td>65,53</td><td>1,14</td><td>-17,83</td></tr></table>	L*	a*	b*	65,53	1,14	-17,83	<table><tr><td>L*</td><td>a*</td><td>b*</td></tr><tr><td>54,69</td><td>4,89</td><td>-24,3</td></tr></table>	L*	a*	b*	54,69	4,89	-24,3					
L*	a*	b*																									
65,9	-0,12	-19,7																									
L*	a*	b*																									
65,53	1,14	-17,83																									
L*	a*	b*																									
54,69	4,89	-24,3																									

Figura 2: Vidrados obtidos a partir da incorporação de pigmento com cobalto.

	Mufla 1100 °C	Mufla 1150 °C	Mufla 1200°C	Semi-industrial 1190 °C																							
Esmalte brilhante																											
	<table><tr><td>L*</td><td>a*</td><td>b*</td></tr><tr><td>75,98</td><td>-5,56</td><td>3,47</td></tr></table>	L*	a*	b*	75,98	-5,56	3,47	<table><tr><td>L*</td><td>a*</td><td>b*</td></tr><tr><td>61,28</td><td>4,6</td><td>14,28</td></tr></table>	L*	a*	b*	61,28	4,6	14,28	<table><tr><td>L*</td><td>a*</td><td>b*</td></tr><tr><td>49,48</td><td>5,23</td><td>5,5</td></tr></table>	L*	a*	b*	49,48	5,23	5,5	<table><tr><td>L*</td><td>a*</td><td>b*</td></tr><tr><td>44,57</td><td>6,63</td><td>15,56</td></tr></table>	L*	a*	b*	44,57	6,63
L*	a*	b*																									
75,98	-5,56	3,47																									
L*	a*	b*																									
61,28	4,6	14,28																									
L*	a*	b*																									
49,48	5,23	5,5																									
L*	a*	b*																									
44,57	6,63	15,56																									
Esmalte opaco																											
		<table><tr><td>L*</td><td>a*</td><td>b*</td></tr><tr><td>85,93</td><td>-2,18</td><td>11,52</td></tr></table>	L*	a*	b*	85,93	-2,18	11,52	<table><tr><td>L*</td><td>a*</td><td>b*</td></tr><tr><td>86,1</td><td>-2,25</td><td>11,79</td></tr></table>	L*	a*	b*	86,1	-2,25	11,79	<table><tr><td>L*</td><td>a*</td><td>b*</td></tr><tr><td>71,7</td><td>3,37</td><td>15,75</td></tr></table>	L*	a*	b*	71,7	3,37	15,75					
L*	a*	b*																									
85,93	-2,18	11,52																									
L*	a*	b*																									
86,1	-2,25	11,79																									
L*	a*	b*																									
71,7	3,37	15,75																									

Figura 3: Vidrados obtidos a partir da incorporação de pigmento com níquel.

CONCLUSÕES

Os pigmentos foram sintetizados em laboratório considerando a estrutura da willemita (Zn_2SiO_4) com a adição de cobalto ou níquel como cromóforos. Após a síntese, os pigmentos foram incorporados em dois tipos de esmaltes e queimados em diferentes condições.

Os resultados apresentados indicam que para ambos os tipos de esmalte a temperatura de tratamento térmico é um fator de influência, tanto para o desenvolvimento da cor quanto para o aspecto desejado do vidrado.

De forma geral, as temperaturas superiores em mufla acarretaram vidrados com boa coloração, porém são perceptíveis mais falhas na dispersão do pigmento, bem como na perda da forma. Assim, as peças queimadas em forno semi-industrial apresentaram melhor uniformidade de cor, indicando que, além da temperatura, as condições do ciclo de queima também influenciam na qualidade do produto.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores são gratos pela infraestrutura do Centro Multiusuário do Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade do Estado de Santa Catarina (CMU/CCT/UDESC). Agradecimentos à FAPESC, pelo auxílio financeiro

REFERÊNCIAS

1. AHMED, N.M., ABD EL-GAWAD, W.M., MOHAMED, M.G., et al., Introducing rice husk after utilizing new technology as anticorrosive pigments in organic coatings, *Progress in Organic Coatings*, vol. 101, p. 309–321, 2016.
2. CHEN, Z., DU, Y., LI, Z., et al., Synthesis of black pigments containing chromium from leather sludge, *Ceramics International*, vol. 41, nº 8, p. 9455–9460, 2015.
3. BUVANESWARI, G., ASWATHY, V., RAJAKUMARI, R., Comparison of color and optical absorbance properties of divalent ion substituted Cu and Zn aluminate spinel oxides synthesized by combustion method towards pigment application, *Dyes and Pigments*, vol. 123, p. 413–419, 2015.
4. I.CER.S., *Colore, pigmenti e colorazione in ceramica*, Modena - Italia, S.A.L.A, 2003.
5. DE LA LUZ, V., PRADES, M., BELTRÁN, H., et al., Environmental-friendly yellow pigment based on Tb and M (M=Ca or Ba) co-doped Y₂O₃, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 33, nº 15–16, p. 3359–3368, 2013.
6. WENDUSU, KATO, D., MASUI, T., et al., Novel environmentally friendly inorganic yellow pigments based on gehlenite-type structure, *Ceramics International*, vol. 42, nº 13, p. 15104–15106, 2016.
7. KRSMANOVIĆ, R.M., ANTIĆ, Ž., MITRIĆ, M., et al., Structural, spectroscopic and crystal field analyses of Ni²⁺ and Co²⁺ doped Zn₂SiO₄ powders, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, vol. 104, nº 1, p. 483–492, 2011.
8. MASLENNIKOVA, G.N., PISHCH, I. V., RADION, E. V., Current Classification of Ceramic Silicate Pigments (REVIEW), *Glass and Ceramics*, vol. 63, nº 9–10, p. 281–284, 2006.
9. CHANDRAPPA, G.T., GHOSH, S., PATIL, K.C., Synthesis and Properties of Willemite, Zn₂SiO₄, and M²⁺:Zn₂SiO₄ (M = Co and Ni), *Journal of Materials Synthesis and Processing*, vol. 7, nº 5, p. 273–279, 1999.
10. VERGER, L., DARGAUD, O., MENGUY, N., et al., Interaction between Cr-bearing pigments and transparent glaze: A transmission electron microscopy study, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 459, p. 184–191, 2017.
11. DURÁN, A., HEVIA, R., CENTRITTO, N., et al., *Introducción a los esmaltes cerámicos*, Espanha, Faenza Editrice Ibérica, 2002.
12. VIEIRA, L.A., FOLGUERAS, M.V., TOMIYAMA, M., et al., Rice Husk Ash as a Raw Material to Produce Willemite Pigments, *Materials Science Forum*, vol. 912, p. 44–49, 2018.
13. GOMES, V., Desenvolvimento e caracterização de pigmentos cerâmicos baseados em alumina e mulita obtidos a partir de lama de anodização de alumínio, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), 2005.
14. BERNARDIN, A.M., Diffusion of Cr-Fe-Al-Zn pigment in a zirconia glaze, *Dyes and Pigments*, vol. 79, p. 54–58, 2008.
15. BONDIOLI, F., MANFREDINI, T., ROMAGNOLI, M., Color matching algorithms in ceramic tile production, *Journal of American Ceramic Society*, vol. 26, p. 311–316, 2006.

EFFECT OF HEAT TREATMENT CONDITIONS ON COLOR DEVELOPMENT IN CERAMIC ENAMELS WITH WILLEMITA PIGMENTS

ABSTRACT

Inorganic pigments used in ceramic glazes are generally combined with ceramic frits and other additives as opacifiers. In the heating process to obtain the glaze, pigmentation is expected to be obtained by the dispersion of pigment particles in the glaze, without intense chemical interaction with the glass mass formed. The interaction between glaze and pigment depends on factors such as maximum temperature reached, thermal cycle time and composition of the enamel used. In this study, was evaluated the pigmentation effect of cobalt ($Zn_{1,5}Co_{0,5}SiO_4$) and nickel ($Zn_{1,5}Ni_{0,5}SiO_4$) willemite applied in two different types of glazes. The glazes used of industrial origin are routinely used in the production of ceramic coatings, one being transparent glossy and the other matt opaque. The colorimetry tests were performed on compacted specimens and subjected to heat treatment in a conventional laboratory muffle furnace or semi-industrial continuous furnace. In all tests, the incorporation of 3% by weight of pigment on the total enamel mass was used. The temperature used in the heat treatments varied between 1100 °C and 1200 °C. The evaluation of the pigmentation effect was performed by determining the colorimetric parameters L^ , a^* , b^* of the CIELab system. Regardless of the oven used or the heat treatment temperature, cobalt pigments developed blue color as expected. On the other hand, the nickel pigments developed a color between beige and brown, with the exception of the pigment applied in transparent glossy glaze at 1100 °C, which developed a turquoise color but without the desired glossy aspect. However, the color obtained in both cases varied and the use of a short firing cycle provided the greater color intensity of the enamel.*

Keywords: ceramic glaze, pigments, willemite.