

Aplicação de Pigmentos Perolizados a Base de Mica e Dióxido de Titânio na Cerâmica

**Patrícia Maria Tenório Cavalcante^{a*}, Michele Dondi^b, Guia Guarini^b,
Fernanda Motta de Barros^c, Adão Benvindo da Luz^c, João Alves Sampaio^c**

^aInstituto Nacional de Tecnologia – INT, Av. Venezuela 82/ 602 Saúde, Rio de Janeiro

^bIstituto di Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici – ISTE, Faenza, Itália

^cCentro de Tecnologia Mineral – CETEM, Av. Ipê, 900, Ilha da Cidade Universitária - RJ, Brasil

*e-mail: pagutc@hotmail.com

Resumo: Os pigmentos micáceos perolizados são largamente utilizados na indústria de plásticos e outros mercados consumidores, mas não são muito explorados pela indústria cerâmica de revestimento. Neste trabalho, avaliou-se as potencialidades do uso destes pigmentos na decoração dos pisos de grés porcelanato, misturando diferentes concentrações de pigmentos comerciais (Gold e Silver) com fritas cerâmicas, em aplicações que requerem baixas e altas temperaturas de queima e foram sinterizados em uma grande variedade de temperaturas (700-1150 °C). Com o objetivo de avaliar o comportamento tecnológico desses materiais foi proposto um índice de perolização baseado em parâmetros colorimétricos. A estabilidade térmica dos vidrados produzidos foram avaliados por TGA. Os pigmentos comerciais foram caracterizados por DRX, FTIR, FRX e DTP. Os resultados indicam que este tipo de pigmento é estável até 1000 °C para aplicações de terceira queima e um inesperado efeito acetinado foi verificado nas peças de grés porcelanato produzidas com pequenas quantidades destes pigmentos.

Palavras-chave: pigmento perolizado, mica-titânia, aplicação cerâmica, propriedades tecnológicas

1. Introdução

Pigmento perolizado é um tipo de pigmento que possui um brilho perolado devido ao efeito ângulo dependente proveniente da transmissão da luz através das camadas transparentes de óxidos metálicos sobre substratos minerais com diferentes índices de refração¹. O pigmento mais largamente usado consiste em lamelas de mica recobertas por dióxido de titânio (e algumas vezes outros por óxidos metálicos de transição) e seu único efeito perolado ocorre porque as partículas transparentes de mica permitem que parte da luz incidente seja transmitida. Quando esta luz transmitida atinge a interface entre as camadas depositadas que possuem diferentes índices de refração, uma parte da luz é refletida. A luz total refletida é composta de partes que “viajaram” por diferentes índices de refração produzindo uma interferência ótica^{1,2}. Este efeito perolado é também influenciado pelo tamanho de partícula da mica, de modo que quanto maior a partícula (ex.: > 50 µm) maior é o brilho; o oposto provoca um efeito acetinado^{1,3}.

Os pigmentos de mica recobertos com dióxido de titânio são capazes de suportar meios ácidos e alcalinos e são termicamente estáveis até 800 °C. Além disso, não são combustíveis e não sofrem auto-ignição, não conduzem eletricidade e são inócuos a saúde humana. Por esta razão, os pigmentos perolizados a base de mica podem ser usados em quase todos os tipos de termoplásticos, cosméticos, embalagens de alimentos, brinquedos, tintas e coberturas automobilísticas³. Este pigmento também pode ser usado para propósito de segurança devido ao seu efeito ótico dependente que não permite que seja facilmente copiado por máquinas copiadoras ou técnicas fotográficas e por este motivo são usados na confecção de papel moeda em muitos países⁴.

A peculiar característica dos pigmentos de óxido de titânio em substrato micáceo, como é o caso da ilusão ótica de profundidade ou do efeito ângulo dependente, são também interessante para a decoração cerâmica, já que este tipo de efeito não podem ser reproduzidos

por outros tipos de pigmentos cerâmicos comumente utilizados. Em particular, a possibilidade de reproduzir o efeito metálico, substituindo metais preciosos, como por exemplo o ouro, tem sido recentemente avaliado na produção de cerâmicas sinterizadas em baixas temperaturas⁵, mas não existem dados disponíveis na literatura. Estudos anteriores, apenas indicam que existe utilização do resíduo de mica como pigmento cerâmico⁶ ou componentes vitro-cerâmicos com superfícies iridescentes⁷.

De fato, a estabilidade térmica do pigmento de óxido de titânio em substrato micáceo é um fator limitante para a maioria das aplicações cerâmicas, como os revestimentos de pisos e paredes, pois a temperatura de sinterização normalmente varia entre 1100 e 1250 °C. Todavia, existe um nicho de produtos cerâmicos de terceira queima e outros produtos ditos de baixa temperatura de sinterização que é possível a aplicação de pigmentos perolizados em coberturas vítreas preservando seu efeito ótico.

Outro problema no processamento cerâmico são as tensões mecânicas as quais as partículas do pigmento perolizado são submetidas durante a preparação e aplicação do esmalte. De fato, os pigmentos cerâmicos são comumente misturados com as matérias primas do esmalte e são homogeneizados por moagem a úmido⁵. Esta operação pode quebrar a adesão do titânio ao substrato de mica e consequentemente, provocar a perda do efeito perolado. A adição do pigmento deveria ser feita após a moagem a úmido e o peneiramento, homogeneizando a barbotina com uma agitação moderada.

Atualmente, a indústria cerâmica tem uma busca continua por novos materiais capazes de produzir novos efeitos estéticos para a decoração, especialmente pisos e revestimentos de paredes e cerâmica de mesa. Este trabalho, tem como objetivo estudar a possibilidade de aplicação dos pigmentos perolizados de óxido de titânio em substrato micáceo na decoração de pisos e azulejos cerâmicos, utilizando diferentes tipos de fritas e massas cerâmicas com diferentes concen-

trações de pigmentos e sinterizando-os em várias temperaturas. O comportamento tecnológico e a estabilidade térmica dos pigmentos perolizados foram avaliados por meio de parâmetros colorimétricos, composição de fases e microestrutura da superfície.

2. Materiais e Métodos

Dois pigmentos comerciais foram avaliados: Merck Iriodin® 300 “Gold Pearl” e Merck Iriodin® 100 “Silver Pearl”, denominados no texto de “Gold” e “Silver”, respectivamente. A análise química foi feita por meio de FRX (S4, Explorer, Bruker do Brasil), análise termogravimétrica (10 °C/min até 1000 °C, TA Instruments), área superficial específica por adsorção de nitrogênio – BET (ASAP 2000, Micromeritics), análise de tamanho de partícula por fotosedimentação (0,3-100 µm, Sedigraph 5100, Micromeritics), e FTIR com detetor DTGS (400-2500 cm⁻¹, MB- 102, Bomem). A composição de fase foi analisada por meio de difração de raios X – DRX (5-80° 2θ, radiação CoKα, D5000, Siemens). Parâmetros colorimétricos foram medidos por espectrofotômetro ótico (400-700 nm, MSXP 4000S, Hunterlab) usando vários iluminantes (A, C, D₆₅, F e TL84) e observador 10°, expressando os resultados em forma de coordenadas CIE L*a*b*.

Quatro fritas comerciais usadas para cerâmica de revestimento e grés porcelanato foram usadas para os testes tecnológicos que consistem de adição do pigmento (de 5% a 40% em peso) a uma barbotina seguida de agitação moderada, conformação, secagem, e queima. No caso das fritas, a esmaltação foi feita por aspersão sobre o substrato cerâmico, seguida de queima rápida em um forno elétrico (ciclo total de 60 min) com temperaturas máximas variando entre 700 a 1150 °C dependendo da propriedade da frita. No caso do grés porcelanato, a barbotina foi seca e os pós desaglomerados, umidificados (7% água) e granulados manualmente para então serem prensados (diâmetro de 50 mm, 40 MPa) e sinterizados em forno elétrico a 1200 °C com ciclo total de 60 min.

As amostras queimadas foram caracterizadas por DRX (10-80° 2θ, radiação do Cukα, Geigerflex, Rigaku) e DRS (400-700 nm, MSXP 4000S, Hunterlab) sob iluminante D₆₅ e A para observadores 2 e 10°. A cor é expressa pelo parâmetros colorimétricos CIE L*a*b*: L* = branco (100), preto (0); a* = vermelho (+), verde (-); b* = amarelo (+), azul (-), considerando os diferentes valores medidos entre uma amostra comercial padrão e amostra produzida no laboratório. Com objetivo de quantificar os efeitos óticos dos pigmentos de TiO₂ em substrato micáceo, foram calculados dois índices: Índice de Perolização (PI), e Índice de Metamerismo (MI). O primeiro índice trata de avaliar o efeito ângulo dependente que provoca o efeito perolado^{3,8} envolvendo dois observadores diferentes (2 e 10°) para um mesmo iluminante (D₆₅); e é expressa como:

$$PI = \sqrt{(AL^*_{10} - AL^*_2)^2 + (Aa^*_{10} - Aa^*_2)^2 + (Ab^*_{10} - Ab^*_2)^2} \quad (1)$$

O segundo índice leva em consideração a variação de cor sob diferentes iluminantes (D₆₅ que simula a luz solar e o iluminante A que representa um bulbo incandescente, calculado levando-se em conta um mesmo observador 10°) conhecido como metamerismo (MI):

$$MI = \sqrt{(AL^*_{65} - AL^*_A)^2 + (Aa^*_{65} - Aa^*_A)^2 + (Ab^*_{65} - Ab^*_A)^2} \quad (2)$$

3. Resultados e Discussões

3.1. Propriedades dos pigmentos

Ambos pigmentos Gold e Silver são constituídos de moscovita (mica polítipo 2M₁) e dióxido de titânio na forma cristalina de anatá-

sio⁹, como revelado pela análise de difração de raios X (Figura 1a) e análise de infravermelho (Figura 1b). A amostra Gold contém também hematita como aditivo de cobertura gerando um brilho dourado. A composição química é caracterizada por grandes quantidades de TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, K₂O and Fe₂O₃ (Tabela 1).

A distribuição de tamanho de partículas é praticamente concentrada entre 1-20 µm, com tamanho médio abaixo de 5-6 µm, que corresponde a área superficial específica entre 3 e 12 m².g⁻¹ (Tabela 1). A análise termogravimétrica demonstra ligeira perda de massa até 1200 °C, indicando que estes pigmentos são estáveis a temperaturas maiores que aquelas indicadas na literatura.

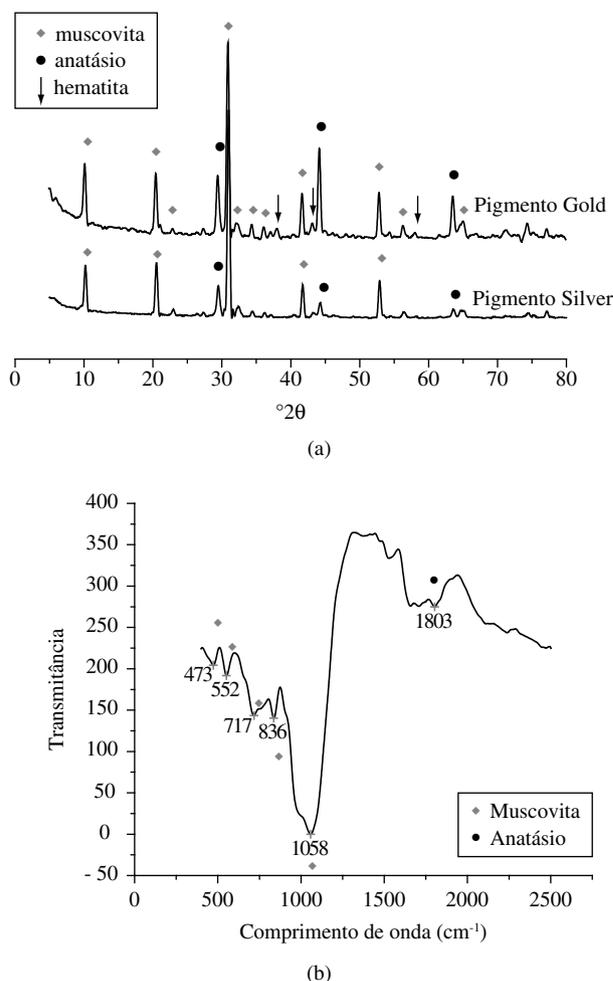


Figura 1. (a) Padrões de raios X dos pigmentos; e (b) FTIR do pigmento Gold.

Tabela 1. Composição química, área superficial específica e distribuição do tamanho de partículas dos pigmentos perolizados.

Componentes/propriedades	Unidades	Pigmento Gold	Pigmento Silver
SiO ₂	% peso	28	22
TiO ₂		38	29
Al ₂ O ₃		22	7
Fe ₂ O ₃		5,3	0,6
Na ₂ O		1,3	0,2
K ₂ O		6,1	1,0
Área específica	m ² .g ⁻¹	3,3	12,4
Tamanho médio de partícula	µm	6,2	5,2
Partículas 1 ÷ 20 µm	% peso	96,7	96,0

O pigmento Gold é caracterizado por uma forte tonalidade amarela ($37 < b^* < 42$) com uma certa quantidade do componente vermelho ($4 < a^* < 10$) que contribui para fornecer a aparência dourada; seus valores colorimétricos modificam significativamente sob os iluminantes, denotando um efeito metamérico. O pigmento Silver não modifica tanto os parâmetros colorimétricos com a mudança de iluminante, demonstrando pouco metamerismo, com alto valor de brilho ($L^* \sim 93$) e pouca coloração amarela ($b^* \sim 3$).

3.2. Comportamento em aplicações cerâmicas

Os pigmentos perolizados foram testados em várias concentrações em diferentes matrizes cerâmicas (fritas para vidrados e massas para pisos de grés porcelanato) que foram submetidos a diferentes condições de sinterização.

Os vidrados obtidos, resultantes da adição de pequenas concentrações de pigmentos perolizados à fritas que utilizam baixas temperaturas de queima, exibem um rápido aumento no índice de perolização e na cor amarela até a concentração de 15% de pigmento (Figura 2). Para altas concentrações, os parâmetros colorimétricos estão em torno de valores médios de $PI = 3,2$, $b^* = 37,5$ e $MI = 6,2$, que correspondem a uma superfície altamente perolada com um grande brilho dourado. Quanto ao pigmento Silver, os parâmetros colorimétricos são completamente diferentes, com baixo índice de perolização ($PI \sim 0,5$), assim como baixos valores de amarelo ($4 < b^* < 6$) e metamerismo ($1 < MI < 2$).

Outros resultados estéticos similares foram alcançados com outras fritas cerâmicas que representam uma larga variedade de composições químicas existentes e que portanto, requerem diferentes condições de queima. Foi observado que o efeito do brilho é mantido até mesmo em temperaturas maiores que $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Em particular, os vidrados misturados ao pigmento Gold são caracterizados por apresentarem uma mesma tendência em função da temperatura de queima (Figura 3).

De fato, entre 1000 e $1150\text{ }^\circ\text{C}$ (para as fritas F1 e F2) ou entre 700 e $800\text{ }^\circ\text{C}$ (para a frita F4):

- PI apresenta um forte decréscimo; e
- A coloração amarela (b^*) exibe uma acentuada queda. Já o metamerismo (MI) exibe um discreto decréscimo em F1 e F2 e uma queda acentuada em F4. Observa-se uma tendência contrária dos dois parâmetros para altas temperaturas.

Contrastando, a frita F3 mostra valores de PI, b^* e MI que aumentam até $900\text{ }^\circ\text{C}$, demonstrando que o pigmento Gold é completamente estável até a temperatura de queima.

A perda do efeito brilhoso em altas temperaturas, com o rápido decréscimo do brilho perolado e da cor amarela, é explicada pela

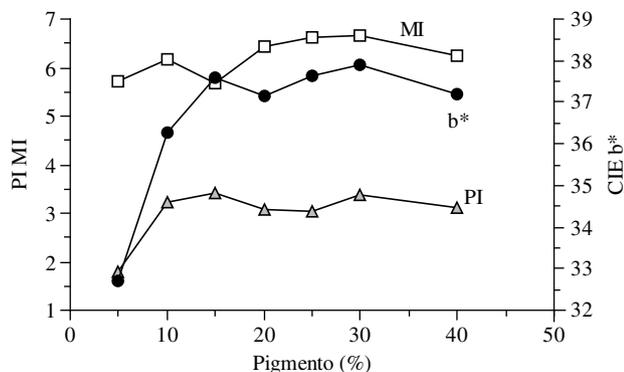


Figura 2. Parâmetros colorimétricos (índice de perolização PI, índice de metamerismo MI, CIE $L^*a^*b^*$) das coberturas vítreas obtidas com a adição do pigmento Gold a fritas F3 e sinterizadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

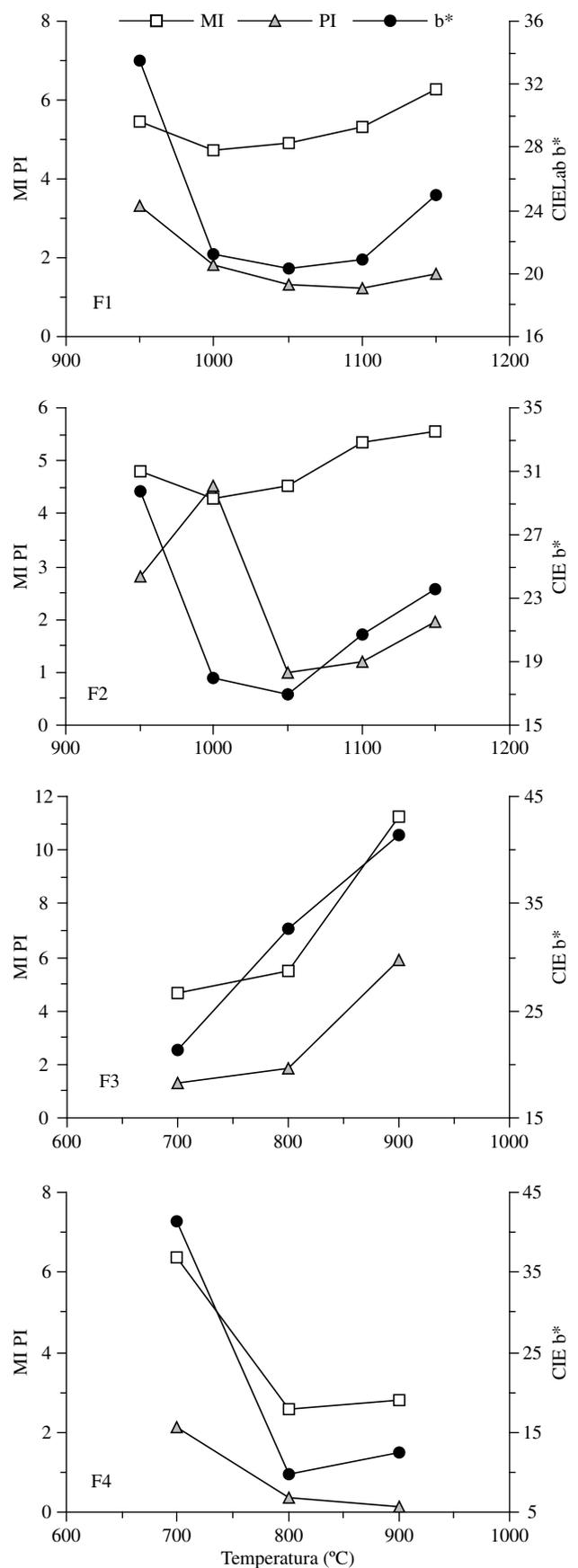
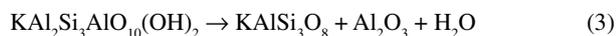


Figura 3. Parâmetros colorimétricos (índice de perolização PI; índice de metamerismo MI; CIE $L^*a^*b^*$) das coberturas vítreas obtidas por meio da adição do pigmento Gold a quatro tipos diferentes de fritas e sinterizadas em diferentes temperaturas.

decomposição do composto de mica-titânia. Esta reação, possui uma taxa lenta em condições rápidas de queima e tanto a moscovita como o anatásio são preservados até mesmo em temperaturas pouco maiores que 1000 °C. Altas temperaturas ou ciclos lentos de queima promovem a transformação do anatásio em rutilo, assim como, da moscovita em feldspato potássico, de acordo com a reação:



Como é claramente visto em amostras sinterizadas em ciclo lento (Figura 4).

Estas reações tendem a opacificar a cobertura dos produtos, modificando a coloração e interferindo no efeito ótico de perolização. O aumento da tonalidade amarela em altas temperaturas está provavelmente relacionada com a convergência de alguns fatores:

- A transformação do anatásio em rutilo implica em mudança na banda de absorção devido ao $\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}$, que absorvendo o comprimento de onda na faixa do violeta causa uma tendência para o amarelo¹⁰; e
- A difusão do óxido de ferro na fase vítrea, no caso do pigmento Gold recoberto com hematita resulta em uma eficiente absorção da cor azul pelo Fe^{3+} deixando uma coloração laranja-amarelada¹⁰.

Os parâmetros colorimétricos obtidos pelas fritas misturadas com o pigmento Silver, obtiveram diferentes comportamentos daqueles apresentados pelo Gold:

- O PI é moderadamente aumentado (ex.: de ~ 0,5 a 1-2); e
- Tanto o MI como o b^* apresentam grande aumento (ex.: de ~ 5 até 23 b^*).

Estas tendências podem ser associadas as transformações acima mencionadas: particularmente o notável aumento da coloração amarela parece ser devido a formação do rutilo, por conseguinte, indicativo da decomposição do pigmento de mica-titânia.

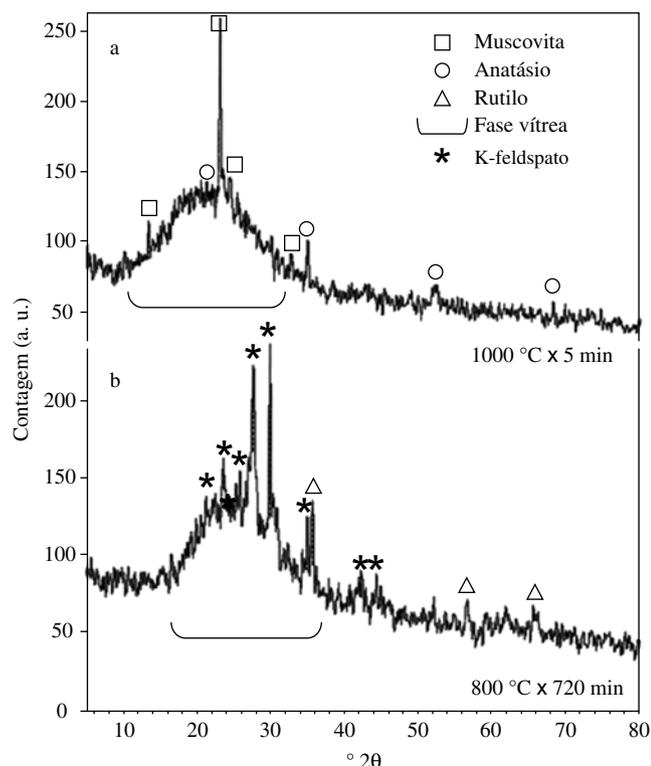


Figura 4. Padrão de raios X das coberturas vítreas obtidas a partir da mistura de 5% de pigmento a frita F2: a) ciclo rápido; e b) ciclo lento.

O comportamento do pigmento de mica-titânia dentro da massa do grés porcelanato, foi de alguma forma surpreendente: mesmo desaparecendo o efeito perolizado como esperado para uma queima rápida a 1200 °C, um aspecto acetinado foi observado, também associado a uma mudança de coloração, consistindo principalmente em um aumento da cor amarela (ex.: de $b^* \sim 12$ do corpo não dopado a $b^* = 17-20$ quando adicionado o pigmento Gold). A variação da cor é também devido a transformação do anatásio em rutilo e a dissolução do ferro pela fase vítrea que em corpos de grés porcelanato geralmente varia de 50 a 70%¹¹. O efeito acetinado pode ser pela permanência de pequenas partículas finas de mica^{1,3}.

4. Conclusões

O pigmento Silver apresenta menor efeito metamérico que o Gold. Embora a literatura indique que este tipo de pigmento é estável até 800 °C, a análise de TGA demonstra que esses pigmentos apresentam um comportamento estável em temperaturas maiores.

Foi proposto um índice de perolização baseado em parâmetros colorimétricos levando-se em conta a diferença dos valores de L^* , a^* e b^* entre dois observadores diferentes (2 e 10°), com o objetivo de melhor medir este efeito perolado.

O índice de perolização (PI) e a cor amarela aumentam quando o pigmento é adicionado em até 15% à frita que utilizam baixas temperaturas de queima (700-900 °C). Acima deste valor, os parâmetros colorimétricos parecem não mudar significativamente.

Os parâmetros colorimétricos do pigmento Silver na frita cerâmica apresenta baixos índices de perolização (PI) e metamerismo (MI) quando comparados com o Gold.

O desejado efeito brilhoso do pigmento Gold é mantido até mesmo para temperaturas em torno de 1000 °C para uma grande variedade de fritas com diferentes composições químicas.

A perda do efeito perolizado nos ciclos lentos (12 horas) com temperaturas em torno dos 1000 °C está relacionada com a transformação da moscovita em feldspato potássico. Esta reação tende a opacificar a coloração do vidrado interferindo no efeito ângulo dependente. Nos ciclos curtos de queima (1 hora) o mesmo não ocorre.

Os parâmetros colorimétricos dos vidrados contendo o pigmento Silver exibem comportamento diferente quando comparados com os resultados do pigmento Gold. Há um aumento moderado de PI enquanto b^* e MI apresentam grande crescimento. Estas tendências são atribuídas as transformações de fase: particularmente o notável aumento da coloração amarela pode ser devido a abundante formação de rutilo.

Ao contrário do que se espera, o pigmento de mica-titânia dentro da massa do grés porcelanato produz um apreciável efeito acetinado embora o ciclo de queima seja em torno de 1200 °C. Isto representa uma aplicação inovadora e também um mercado potencial para o uso deste pigmento.

Estes pigmentos podem ser usados na decoração de cerâmica de terceira queima. Eles poderiam substituir o uso da folha de ouro usada na decoração de bens culturais que são bem mais caras que tal pigmento.

Referências

1. Pfaff G; Reynders P. Angle – dependent optical effects deriving from submicrom structures of films and pigments. **Chem. Rev.** n. 99, p. 1963-1981, 1999.
2. Germer, T. A.; Nadal, M. E. Proc SPIE 4447. In: Gu, Z. H.; Maradudin, A. A. editors. **Modeling appearance of special pigments coatings**. 2001, p. 77-86.
3. Glausch, R. et al. **Special effect pigments**. Hannover: Vincentz, 1998.
4. Maile, F. J.; Pfaff, G., Reynders P., Effect pigments – past, present, and future. **Progress in Organic Coatings**, v. 54, n. 3, p. 150-163, 2005.

5. Società Ceramica Italiana. **Colore, pigmenti e colorazione in ceramica**, Modena SALA, 2003.
6. Agus, M. et al. The use of micronized mica in the ceramic industry. *Fuel and Energy Abstracts*, v. 41, n. 4, p. 236, July 2000.
7. Rincón, J. M. , Romero, M. New glass –ceramics obtained by mica and mineral wastes to obtain reflective iridescent/ aventurine surfaces. **Int. Ceram. J.**, p. 51-56, April 2004.
8. Nadal, M. E., Early, E. A. Color measurements for pearlescent coatings. **Color Research and Application**, v. 29, n. 1, p. 38-42, 2004.
9. Marel, H. W. V. D., Beutelspacher, H. **Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures**. Elsevier Scientific Publishing Company, 1976.
10. Marfunin, A. S. **Physics of minerals and inorganic materials. An introduction**. Berlin: Springer-Verlag; 1979.
11. Tenorio Cavalcante, P. M. et al. The influence of microstructure on the performance of white porcelain stoneware. **Ceram International**, v. 30, n6, p. 953-963, 2004.