

Estudo do Efeito Fotocrômico que Apresentam Vidrados Opacificados por Esfena

E. Bou^{a*}, M. J. Orts^a, C. Moreda^a, A. Gozalbo^a, R. Gimeno^b, A. Sánchez^b

^aInstitut Universitari de Tecnologia Ceràmica – ITC, Asociación de Investigación de lãs Industrias Ceràmicas – AICE, Universitat Jaume I, Av. de Vicente Sos Baynat, s/n, CEP 12006, Castellón, Espanha

^bFritta S.L., Onda, CV 20, Km 8, CEP 12200, Onda, Castellón, Espanha

*e-mail: encarna.bou@itc.uji.es

Resumo: Os vidrados brancos opacificados por esfena, baseados no sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-TiO}_2$, são uma alternativa aos vidrados em que a fase opacificante é o zircônio. No entanto, foi observado que estes tipos de vidrados apresentam fotocromia (mudança reversível da cor após exposição a uma fonte de luz), a qual consiste na aparição de uma tonalidade amarela após submeter o vidro à luz solar após várias horas, que desaparece após alguns dias. Este efeito fez com que o uso deste tipo de vidro não fosse generalizado. No presente trabalho é estabelecido um método para quantificação do efeito fotocrômico pelo uso de uma fonte de luz ultravioleta. A caracterização microestrutural dos vidrados com tendência distinta a apresentar efeito fotocrômico permitiu estabelecer as possíveis causas que provocam tal efeito. Finalmente, foi realizada uma série de ensaios que mostram que o efeito fotocrômico está relacionado com as impurezas presentes no vidro, bem como com o tipo e quantidade de fases cristalinas em seu meio. A bibliografia existente sobre os vidrados brancos opacificados por esfena é muito escassa. Trata-se de um sistema de óxidos muito pouco estudado para sua utilização na fabricação de placas cerâmicas esmaltadas, sendo este o primeiro estudo realizado para a determinação das causas que produzem a fotocromia neste tipo de vidrados.

Palavras-chave: vidrados brancos, opacificação, esfena, fotocromia.

1. Introdução

Os vidrados brancos opacificados por esfena, baseados no sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-TiO}_2$, são uma alternativa aos vidrados nos quais a fase opacificante é o zircônio. No entanto, observou-se que estes tipos de vidrados apresentam fotocromia (alteração reversível da cor após exposição a uma fonte de luz)¹, o qual consiste na aparição de uma tonalidade amarela após submeter o vidro à luz solar durante várias horas, e que desaparece após alguns dias em ausência de luz. Este efeito fez com que sua utilização não fosse generalizada.

O objetivo principal deste estudo é determinar as causas que produzem o efeito fotocrômico nos vidrados brancos opacificados por esfena e propor linhas de trabalho para a obtenção de vidrados que não apresentam este efeito.

A bibliografia existente sobre vidrados brancos opacificados por esfena é muito escassa²⁻⁵, não tendo sido encontrada muita informação sobre a existência do efeito fotocrômico neste tipo de vidro. No entanto, é um efeito que aparece nos vidrados que contêm óxido de titânio e, embora não se conheçam suas causas, diz-se que a intensidade da fotocromia depende da existência de impurezas de óxido de ferro e de compostos de sódio⁶. Um dos trabalhos encontrados⁷ concluiu que o efeito fotocrômico é uma propriedade dos cristais imersos em uma matriz vítrea que contenha titânio e do próprio vidro em si.

A bibliografia⁸ também indica que pigmentos de anatásio de qualidade inferior mostram um escurecimento quando são submetidos a uma radiação intensa. As alterações são reversíveis e são associadas à presença de Ti^{3+} . Outros autores^{9,10} propõem que o efeito é devido à presença de impurezas de ferro e tântalo; quando as amostras são irradiadas é produzida uma transferência eletrônica da impureza para o Ti^{4+} , produzindo-se o Ti^{3+} . Foi encontrada uma patente sobre a produção de um pigmento fotocrômico¹¹, e este pigmento consiste de anatásio com impurezas de óxido de ferro.

Alguns minerais de titânio, entre eles a esfena (CaTiSiO_5), apresentam luminescência¹², o que poderia ser a causa do efeito fotocrômico nos vidrados considerados neste trabalho. A luminescência pode ser devida à existência de centros luminescentes como o Ti^{3+} e diversas impurezas como Pb^{2+} e Mn^{2+} em substituição a Ca^{2+} ; Cr^{3+} ou Mn^{4+} substituindo Ti^{4+} ou Cr^{4+} ; ou Cr^{5+} ou Fe^{3+} substituindo Si^{4+} .

Tendo-se em conta a bibliografia encontrada e resultados de ensaios preliminares com vidrados com distintos comportamentos em relação à radiação solar, este estudo foi centrado na determinação da influência do teor de impurezas de ferro e da esfena sobre o efeito fotocrômico que apresentam os vidrados opacificados por esfena.

2. Ensaios Preliminares

Industrialmente, foi observado que os vidrados brilhantes de titânio apresentam variação de cor, para tonalidades mais amareladas, quando expostos à luz solar, embora os vidrados mates de titânio não; além disto, o efeito é mais forte quando se utiliza caulim na preparação dos vidrados. Este amarelecimento nunca havia sido observado anteriormente em vidrados opacificados por desvitrificação de zircônio (vidrados opacos tradicionais), e desaparece com o tempo se as peças são mantidas no escuro. Na Tabela 1 é mostrada uma descrição dos vidrados brancos e opacos utilizados para a realização dos ensaios preliminares.

Com o objetivo de simular a alteração de cor foi realizada uma série de ensaios expondo-se os vidrados a uma fonte de luz ultravioleta, ensaiando-se diferentes tempos de exposição, sendo assim possível comprovar que o amarelecimento que ocorria nos vidrados B e BK era similar ao observado quando estas peças eram submetidas à luz solar, com tempos de exposição relativamente curtos (máximo de 3 horas). A Tabela 2 mostra os resultados da determinação

da cor dos vidrados antes e após sua irradiação com uma fonte de luz ultravioleta, bem como o resultado da determinação da variação de cor (ΔE^*).

Estes resultados estão em concordância com o que foi observado industrialmente, e mostram que os vidrados brancos, opacos e brilhantes preparados a partir de fritas que contêm titânio em sua composição são aqueles que resultam no efeito de amarelecimento quando são submetidos à radiação ultravioleta.

Com objetivo de conhecer se o efeito fotocromico apresentado por estes vidrados está relacionado com a presença de determinadas fases cristalinas, foi realizada a quantificação das fases cristalinas presentes nos vidrados, indicando-se na Tabela 3 os resultados obtidos. As siglas abreviadas correspondem às seguintes fases cristalinas: E = esfena (titanita, CaTiSiO_5); W = wollastonita (CaSiO_3); D = diopsídio ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$); Q = quartzo (SiO_2); Z = zirconita (ZrSiO_4); C = cristobalita (SiO_2); T = tridimita (SiO_2); Cl = clinopiroxeno ($\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$); De = dellaita ($\text{Ca}_6(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2$).

Pode-se comprovar que os vidrados que apresentam alteração de cor com a luz ultravioleta (B e BK) são os que contêm esfena em sua composição, sendo o conteúdo em esfena igual para as duas composições. Com relação aos vidrados mate, embora apresentem maior quantidade de fases cristalinas, a presença de fases com titânio é muito baixa, não tendo sido identificada esfena nestas amostras.

A observação dos vidrados por microscopia eletrônica de varredura (Figura 1) mostra a maior quantidade de cristais presentes nos vidrados M e MK, sendo que os cristais correspondem às fases cristalinas cristobalita, diopsídio e zirconita para o vidro M, e diopsídio e zirconita para a amostra MK. Os vidrados B e BK apresentam menor proporção de fases cristalinas, podendo-se comprovar por microanálise que se trata da fase cristalina esfena.

Estes resultados, em conjunto com a informação encontrada na bibliografia, permite definir como possíveis causas da fotocromia nestes vidrados a presença de esfena e de impurezas de ferro, pois o uso de caulim na composição praticamente não modifica o conteúdo em esfena, mas aumenta o teor de ferro no vidro. Devido a este fato, este estudo foi centrado na determinação da influência destas duas variáveis.

3. Experimental

Para a realização deste trabalho foi utilizada uma frita cerâmica baseada no sistema SiO_2 - CaO - TiO_2 , que resulta em vidrados opacos por desvitrificação da esfena, e cuja composição é (% em massa): 50-60 SiO_2 , 15-20 CaO , 4-8 TiO_2 , 4-8 Al_2O_3 , 4-8 B_2O_3 , 4-8 K_2O , 1-3 MgO .

As fritas ensaiadas foram obtidas em escala piloto, por fusão a 1500 °C. A partir das fritas foram preparadas peças esmaltadas que foram queimadas em forno piloto em um ciclo de 50 minutos a uma temperatura máxima de 1100 °C. As peças obtidas após queima foram utilizadas para a realização dos ensaios descritos a seguir.

3.1. Quantificação do efeito fotocromico

Para realizar a quantificação do efeito fotocromico foi utilizado um método de ensaio que simula a mudança de cor que as peças vidradas sofrem ao serem expostas à luz solar. As peças vidradas foram expostas durante 3 horas a uma fonte de luz ultravioleta procedente de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W de potência. Para determinar de forma fácil se a luz ultravioleta produz uma variação de cor no vidro, metade da superfície das peças foi oculta.

Após o tempo de exposição as peças foram deixadas por trinta minutos no interior da câmara, no escuro, para que as mesmas tivessem uma temperatura adequada para a medição da cor. A

Tabela 1. Descrição dos vidrados empregados para a realização dos ensaios preliminares.

Ref.	Acabamento	Composição	Mudança de cor com a luz solar
B	Brilhante	Frita de titânio	Amarelecimento
BK	Brilhante	Frita de titânio e caulim	Amarelecimento mais intenso
M	Mate	Frita de titânio	Sem alteração
MK	Mate	Frita de titânio e caulim	Sem alteração
STD	Brilhante	Frita de zircônio	Sem alteração
STDK	Brilhante	Frita de zircônio e caulim	Sem alteração

Tabela 2. Cor inicial do vidro e variação de cor (ΔE^*) após irradiação com luz ultravioleta durante um período de 3 horas (ensaios realizados segundo procedimento indicado na seção 3.1).

Ref.	Inicial				UV (3 horas)				ΔE^*
	L^*_R	a^*_R	b^*_R	Ib_R	L^*	a^*	b^*	Ib	
B	93,9	-0,27	0,95	80,7	93,1	0,15	2,66	71,0	1,9
BK	92,8	-0,17	1,77	74,4	91,8	0,41	4,04	61,4	2,6
M	90,6	-0,46	0,60	74,7	90,2	-0,32	0,77	73,1	0,4
MK	91,7	-0,72	-0,16	80,6	91,2	-0,61	-0,03	79,0	0,5
STD	93,2	-0,07	0,30	82,1	92,6	0,10	0,67	79,0	0,7
STDK	93,2	-0,21	1,31	77,3	92,8	-0,09	1,59	75,0	0,5

Tabela 3. Resultados da quantificação de fases realizada por DRX (ensaios realizados segundo procedimento indicado na seção 3.2).

Ref.	Fases cristalinas (%)									Fase amorfa (%)
	E	W	D	Q	Z	C	T	Cl	De	
B	15	13	<0,5	<0,5	-	-	-	-	-	75
BK	15	<0,5	<0,5	<0,5	-	-	-	-	-	85
M	-	-	26	<0,5	8	17	2	2	1	44
MK	-	-	23	1	7	4	1	7	<0,5	57

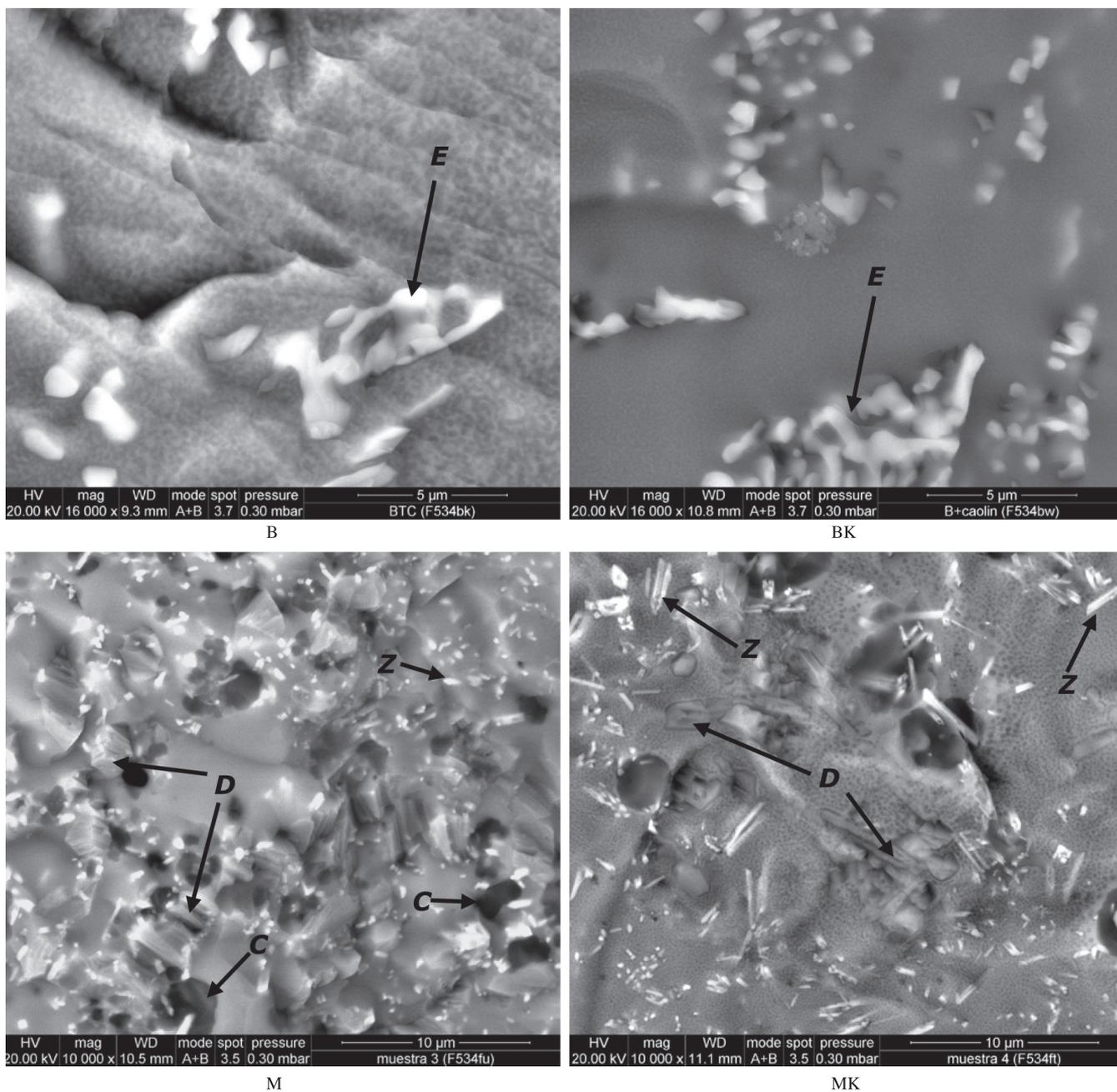


Figura 1. Observação dos vidrados brilhantes e mates preparados com fritas de titânio.

diferença de cor na peça antes e depois de ser submetida à radiação com ultravioleta foi utilizada como variável para quantificação da fotocromia (Equação 1):

$$\Delta E^* = \sqrt{(L^* - L_R^*)^2 + (a^* - a_R^*)^2 + (b^* - b_R^*)^2} \quad (1)$$

onde L_R^* , a_R^* e b_R^* são as coordenadas cromáticas do vidro antes de sua exposição à luz ultravioleta, e L^* , a^* e b^* são as coordenadas cromáticas do vidro após sua exposição à luz ultravioleta.

3.2. Determinação do teor de Fe_2O_3

A determinação do teor de Fe_2O_3 foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimentos de onda, utilizando-se padrões de referência que garantem a rastreabilidade da medição.

3.3. Caracterização microestrutural

3.3.1. Identificação e quantificação das fases presentes nos vidrados

As fases cristalinas foram identificadas por difração de raios X em amostras na forma de pó, obtidas após queima das amostras de vidro em forno elétrico de laboratório a 1100 °C e após sua moagem. As fases cristalinas presentes foram quantificadas pelo método de Rietveld, utilizando um padrão interno para quantificar a fase amorfa. Como padrão interno foi utilizada a fluorita.

3.3.2. Observação por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As peças queimadas em forno piloto foram observadas por MEV, acoplado a uma sonda de microanálise de raios X por energia dispersiva (EDS). As observações foram realizadas em fraturas recentes dos vidrados.

4. Resultados e Discussão

4.1. Influência do teor de ferro

A partir da frita utilizada como referência foram preparadas composições de vidro modificando-se o teor de ferro de três maneiras: utilizando-se uma frita preparada com matérias-primas puras; adicionando-se Fe_2O_3 ao vidro, ensaiadas em proporções de 0,01 e 0,03% de Fe_2O_3 ; e preparação de vidrados com e sem caulim.

Para cada composição de vidro foi determinado o teor de ferro (seção 3.2). A partir dos vidrados, foram preparadas peças vidradas

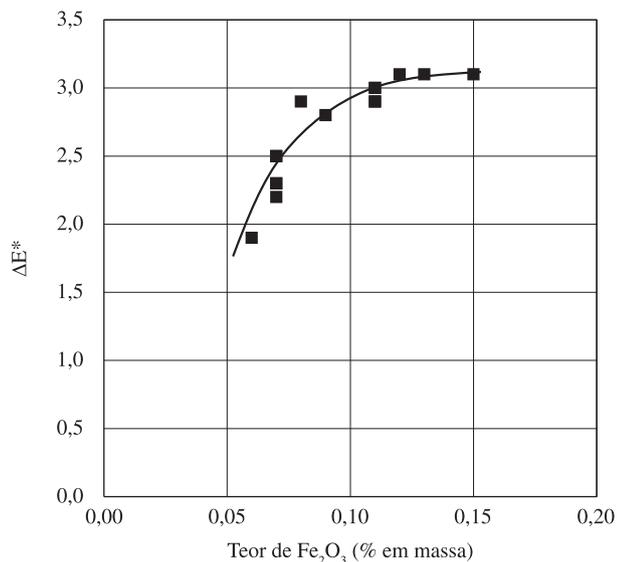


Figura 2. Variação da alteração de cor dos vidrados com o teor de Fe_2O_3 .

Tabela 4. Resultados da quantificação de fases realizada por DRX nos vidrados com titânio.

Ref.	Fases cristalinas (%)				Fase amorfa (%)
	E	W	D	Q	
B	15	13	<0,5	<0,5	75
BK	15	<0,5	<0,5	<0,5	85
A4	8	<0,5	5	<0,5	87
A4K	10	<0,5	2	<0,5	88
A8	2	<0,5	5	<0,5	93
A8K	4	<0,5	2	<0,5	94
B4	12	<0,5	4	<0,5	74
B4K	11	<0,5	2	<0,5	87
B8	6	12	4	<0,5	78
B8K	6	<0,5	2	<0,5	92

Tabela 5. Cor inicial do vidro e variação de cor (ΔE^*) após irradiação com luz ultravioleta durante um período de 3 horas.

Ref.	Inicial				UV (3 horas)				ΔE^*
	L^*_R	a^*_R	b^*_R	Ib_R	L^*	a^*	b^*	Ib	
B	93,9	-0,27	0,95	80,7	93,1	0,15	2,66	71,0	1,9
BK	92,8	-0,17	1,77	74,4	91,8	0,41	4,04	61,4	2,6
A4	92,3	-0,74	-0,16	82,1	91,7	-0,34	1,36	73,6	1,7
A4K	91,5	-0,59	0,65	76,5	90,6	-0,18	2,88	63,9	2,4
A8	90,9	-1,07	-1,21	84,0	90,8	-1,01	-0,90	82,1	0,4
A8K	85,9	-0,44	0,42	65,7	85,7	-0,35	1,11	61,8	0,7
B4	94,1	-0,72	-0,22	86,5	93,2	-0,33	1,87	74,8	2,3
B4K	93,0	-0,60	0,32	81,6	92,0	-0,15	2,95	66,9	2,9
B8	92,7	-0,81	-0,44	84,2	92,1	-0,52	0,87	76,8	1,5
B8K	90,7	-0,51	0,17	77,0	89,9	-0,12	2,00	66,5	2,0

em forno de laboratório, sendo quantificada a alteração de cor destas amostras quando expostas à luz ultravioleta, obtendo-se a Figura 2.

A utilização de fritas preparadas a partir de matérias-primas puras permitiu a preparação de vidrados com um teor de Fe_2O_3 de 0,06% em massa. A adição de caulim aumenta o teor de Fe_2O_3 em 0,04%. Com a combinação das três formas de modificação foi possível obter um intervalo de trabalho de 0,06% a 0,15% de Fe_2O_3 .

A Figura 2 mostra que, para teores de Fe_2O_3 no vidro superiores a 0,01%, a variação de cor no vidro estabiliza-se em um valor próximo a 3,0. Estes resultados mostram que para reduzir o efeito fotocromico nos vidrados estudados deve-se trabalhar com teores de Fe_2O_3 os mais baixos possíveis, o que implica na utilização de fritas preparadas com a utilização de fritas mais puras e caulins com menor teor de Fe_2O_3 .

4.2. Influência do teor de esfena

A partir da frita utilizada como referência, que resulta em vidrados com teor de Fe_2O_3 de 0,08% em massa, foram preparadas fritas cerâmicas modificando-se sua composição para diminuir a proporção de esfena nos vidrados. Foram ensaiadas duas séries onde foram reduzidos, tendo-se em conta a estequiometria da esfena, os óxidos que formam esta fase cristalina (SiO_2 , CaO e TiO_2):

Série A: redução do teor de SiO_2 , CaO e TiO_2 , aumentando-se proporcionalmente o restante dos óxidos (A4 e A8);

Série B: redução do teor de CaO e TiO_2 , aumentando-se o teor de SiO_2 pois este último óxido não é limitante na formação de esfena (B4 e B8).

A partir das novas fritas foram preparados vidrados com e sem caulim (às amostras com caulim foi adicionada a referência K), obtendo-se oito novas composições com distintos teores da fase cristalina esfena. Na Tabela 4 são mostrados os resultados da quantificação de fases realizada nos novos vidrados, incluindo-se também os resultados correspondentes aos vidrados iniciais (B e BK). Para os oito novos vidrados foram identificadas as mesmas fases dos vidrados iniciais.

Pode-se observar (Tabela 4) que com as modificações realizadas foram obtidos vidrados com distintos teores de esfena. Ao se adicionar caulim às composições são obtidos vidrados com uma maior proporção de fase vítrea, ou seja, com inibição da formação de fases cristalinas. Também se pode comprovar a maior redução da esfena na série A, onde foi diminuída a proporção dos elementos que contêm esta fase (SiO_2 , CaO e TiO_2), aumentando-se o restante dos elementos.

A Figura 3 mostra o interior dos vidrados cerâmicos ensaiados, nos quais se observa que a fase cristalina majoritária é a esfena. Os vidrados preparados sem caulim apresentam uma clara separação de fases. O caulim inibe a formação desta separação de fases. No vidro A8 não se observa a fase cristalina esfena, unicamente observa-se uma separação de fases, o que causa a opacidade deste vidro.

A Tabela 5 mostra os resultados da determinação de cor e das variações produzidas ao se submeter as amostras à luz ultravioleta. A

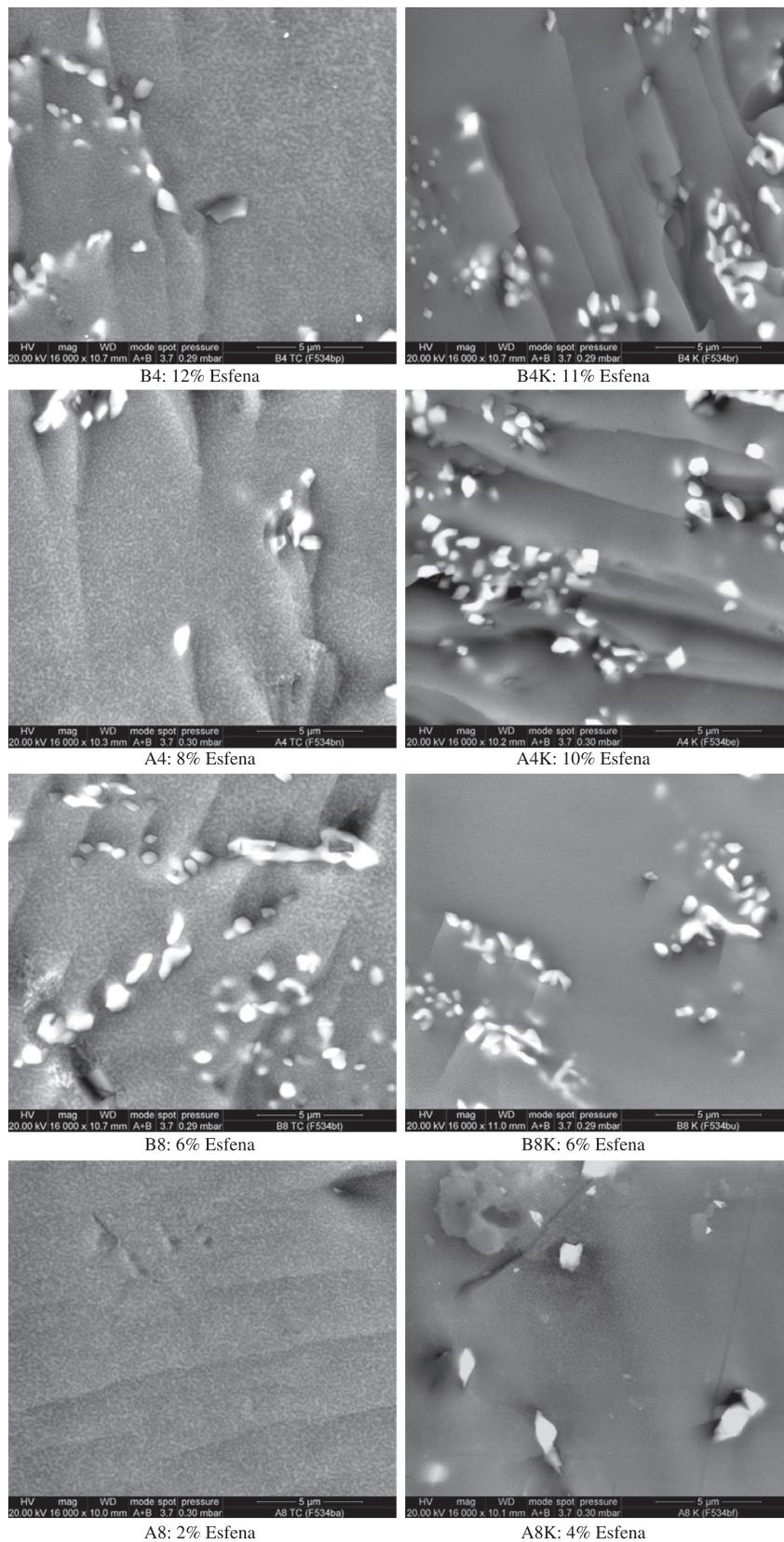


Figura 3. Observação da fratura recente dos vidrados.

Tabela 6. Cor inicial do vidro e variação de cor (ΔE^*) após irradiação com luz ultravioleta durante um período de 3 horas.

Ref.	Inicial				UV (3 horas)				ΔE^*
	L^*_R	a^*_R	b^*_R	Ib_R	L^*	a^*	b^*	Ib	
A8	90,9	-1,07	-1,21	84,0	90,8	-1,01	-0,90	82,1	0,4
STD	93,2	-0,07	0,30	82,1	92,6	0,10	0,67	79,0	0,7

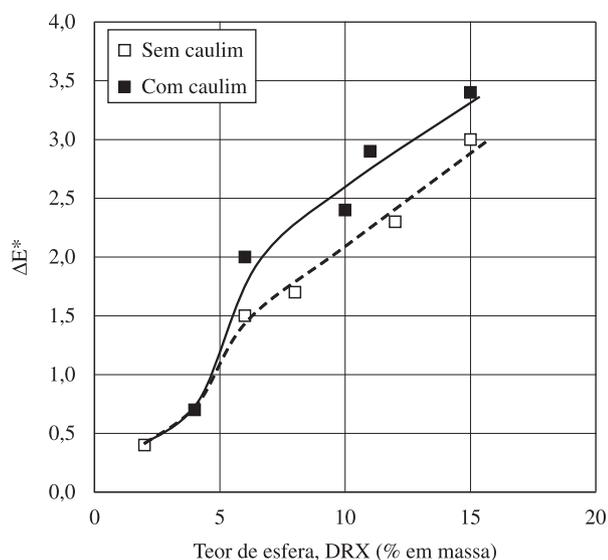


Figura 4. Variação da alteração de cor dos vidrados com o teor de esfena.

Figura 4 mostra a variação de cor dos vidrados com a luz ultravioleta em função de seu teor em esfena. Pode-se comprovar que ao se aumentar o teor de esfena a fotocromia dos vidrados é acentuada. Mesmo assim, os vidrados preparados com caulim apresentam, para um mesmo teor de esfena, maior fotocromia, que pode ser explicada pelo maior teor de Fe_2O_3 destes vidrados.

O vidrado A8 apresenta uma brancura (alvura) aceitável e uma variação de cor com a luz ultravioleta praticamente nula, equivalente à apresentada pelos vidros ao zircônio (STD) (Tabela 6). A opacidade deste vidrado não é causada pela presença de esfena, mas pela existência de separação de fases e, devido a isto, mesmo sendo esta opacidade ligeiramente inferior (menores valores da coordenada cromática L^*), apresenta uma elevada brancura causada por sua tonalidade mais azulada (valores menores de b^*).

5. Conclusões

A realização deste trabalho mostra que o efeito fotocromico dos vidrados que contêm esfena depende do teor em impurezas de Fe_2O_3 e da quantidade de esfena presente no vidrado. À medida que se aumenta o teor destes dois parâmetros aumenta-se a magnitude do efeito fotocromico.

Pela modificação de uma composição de uma frita com titânio foi possível obter vidrados brancos, opacos e brilhantes que não apresentam o efeito fotocromico. Neste vidrado a proporção de

esfena é praticamente nula, e a opacidade deve-se à presença de uma separação de fases no vidrado.

Referências

1. CHROMISM. Disponível em: <<http://homepage.ntlworld.com/colin.pratt/Chromism.pdf>>.
2. VINCENZINI, P.; BIFFI, G.; ORTELLI, G. L'impiego del TiO_2 come opacificante di smalti ceramici cuocenti nell'intervallo termico 900-1000 °C [TiO_2 as an opacifier of ceramic glazes firing in the range 900-1000 °C]. *Ceramurgia*, v. 5, n. 1, p. 3-12, 1975.
3. CHEN, G. K.; LIU, H. S. FTIR, DTA and XRD study of sphene ($CaTiSiO_5$) crystallization in a ceramic frit and a non-borate base glass. *Journal of Materials Science*, v. 29, 2921-2930, 1994 <http://dx.doi.org/10.1007/BF01117602>
4. BOU, E. et al. Microstructural study of opaque glazes obtained from frits of the system: $SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-(P_2O_5)-CaO-K_2O-TiO_2$. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, p. 1791-1796, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceram-soc.2006.04.148>
5. TEIXEIRA, S.; BERNARDIN, A. M. Development of TiO_2 white glazes for ceramic tiles. *Dyes and Pigments*, v. 80, p. 292-296, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2008.07.017>
6. PARMELEE, C. W. *Ceramic glazes*. 3rd ed. Boston: Cahners Books, 1973.
7. WILLIAMSON, W. O. The reversible darkening in daylight of some glazes containing titanium. *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, v. 39, p. 345-368, 1940
8. WINKLER, J. *Titanium dioxide*. Hannover: Vincentz verlag, 2003.
9. McTAGGART, F. K.; BEAR, J. Phototropic effects in oxides I. Titanium dioxide. *Journal of applied chemistry*, v. 5, p. 643-653, 1955.
10. WEYL, W. A.; FÖRLAND, T. Photochemistry of rutile. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 42, p. 257-263, 1950. <http://dx.doi.org/10.1021/ie50482a019>
11. SHISEIDO COMPANY LIMITED. **Photochromic flesh-colored pigment and process for producing the same**. US n. 5176905, 01 may 1993.
12. GAFT, M.; REISFELD, R.; PANCZER, G. *Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials*. Berlin: Springer, 2005. chap. 4 Luminescent Minerals, p. 45-118.