



Selecionando Matérias-Primas para Esmaltes

Richard A. Eppler

Eppler Associates, Cheshire, Connecticut

400 Cedar Lane, Cheshire, CT 06410-2222 USA

e-mail: epplerasc@aol.com

Resumo: A escolha das matérias-primas para a produção de uma determinada formulação de esmalte pode afetar a taxa de fusão e a temperatura de selamento e, conseqüentemente, a qualidade da superfície esmaltada. O presente trabalho apresenta uma série de considerações fundamentais para a escolha das matérias-primas de esmaltes e fritas.

Palavras-chaves: *esmaltes, fritas, matérias-primas*

Introdução

Para se evitar o aparecimento de defeitos no esmalte, há dois passos que precisam ser seguidos para a formulação dos mesmos, principalmente no caso de esmaltes sem chumbo.

O **primeiro passo** é a escolha da fórmula do esmalte em óxidos.

Os vários óxidos que podem ser utilizados têm cada um suas limitações e estas devem ser levadas em consideração¹.

A **sílica** (SiO_2) é a base dos esmaltes e é necessária em concentração suficiente para manter a estrutura do vidro, mas tem como limitação a taxa de fusão.

A adição de **zircônia** (ZrO_2) é limitada por sua solubilidade, a menos que se queira um esmalte opaco. Existe uma concentração ótima de alumina (Al_2O_3) para a "brancura" do esmalte, abaixo da qual ocorre a separação de fase e acima da qual ocorre a cristalização. Esta última pode ser útil em esmaltes acetinados e mates.

A concentração de **óxido de boro** (B_2O_3) é limitada pelo aparecimento de bolhas e por considerações relacionadas à durabilidade. A adição de óxido de boro é freqüentemente necessária para assegurar uma fusão adequada de esmaltes com baixa temperatura de fusão. Similarmente, a concentração de **óxido de zinco** (ZnO) pode ser limitada por defeitos e também pela sensibilidade dos

pigmentos cerâmicos. Além disso, o óxido de zinco, não deve ser utilizado em esmaltes a serem queimados a temperaturas menores que cone pirométrico 2 (1078 °C).

Óxidos de **elementos alcalinoterrosos** (CaO , MgO , SrO) não devem ser usados em esmaltes a serem queimados a temperaturas menores que *cone 1** (1093 °C). Para temperaturas maiores que *cone 1* (1093 °C), as concentrações de óxidos alcalinoterrosos é determinadas pelo brilho desejado. Particularmente não se recomenda o uso de magnésia (MgO) em teores maiores do que os usuais níveis de impureza (contidas em outras matérias-primas).

A concentração de **álcalis** (Na_2O , K_2O , Li_2O) é limitada pelas exigências relativas à expansão térmica. O nível mínimo de álcalis depende do brilho desejado.

Quando essas considerações são balanceadas em uma formulação, o resultado freqüentemente é um esmalte adequado e sem chumbo. Entretanto, essas considerações são somente o primeiro passo.

O **segundo passo** é a **escolha de matérias-primas** que, quando combinadas e queimadas, resultarão em um esmalte sem defeitos. Esta escolha definitivamente não pode ser considerada operação trivial.

A primeira razão para que a escolha das matérias-primas não possa ser considerada uma operação trivial é a **taxa de fusão e/ou dissolução** das mesmas. Durante a queima, no período em que o esmalte está a temperaturas

¹ Não há uma correspondência exata entre o número do cone pirométrico e a temperatura, pois a queda dos mesmos depende do trabalho térmico, ou seja, além da temperatura também depende do tempo do tratamento térmico e conseqüentemente da taxa de aquecimento. Portanto as temperaturas mencionadas são aproximações baseadas no Apêndice III do livro Glazes and Glass Coatings de R. Eppler e D.R. Eppler, publicado pela The American Ceramic Society, Ohio, USA, 2000.

elevadas, todos os constituintes do esmalte devem se fundir ou dissolver (no líquido formado pela fusão das demais matérias-primas). A duração desse período pode ser tão curto quanto 2-10 min em queimas rápidas ou tão longas como 1-6 h em queimas lentas. Além disso, estes processos dependem da cinética das reações de fusão e dissolução e, portanto, são fortemente dependentes da temperatura. Assim sendo, estes processos não devem causar grandes preocupações quando se trata, por exemplo, da queima de louças sanitárias, que se dá a temperaturas relativamente elevadas, *cones 7-10* (1201-1251 °C). Entretanto, adquire maior importância em queimas rápidas, por exemplo, de revestimentos, que se dão em *cone 1* (1154 °C).

Uma segunda razão é o fato de que a fusão do esmalte libera grandes quantidades de gases, que devem ser eliminados durante a queima². O espaço vazio entre as partículas do esmalte seco, antes da queima, corresponde a mais de 40% do volume total, e é mais uma fonte de gás². Este aspecto impõe muitas limitações. Uma limitação surge do fato de que, muito embora os gases escapem rapidamente durante os estágios iniciais da queima, uma vez que o esmalte esteja selado, a única maneira de eliminar o gás é difundindo-o até a superfície do esmalte, onde uma bolha de gás pode estourar e a superfície alisada. Entretanto, este processo de difusão é usualmente muito lento para os processos de fabricação correntes. Desta forma, há uma necessidade de maximizar a temperatura na qual o selamento ocorre³.

Outra limitação é que algumas matérias-primas liberam quantidades substanciais de gás quando aquecidas. Se a temperatura de decomposição não é de várias centenas de graus abaixo da temperatura de queima, uma quantidade grande de gás pode ficar aprisionada no esmalte na forma de bolhas².

Além disso, tem sido demonstrado^{4,5} que partículas não fundidas de sílica e de outros materiais refratários podem servir de âncora para as bolhas impedindo que as mesmas cheguem até a superfície. Isso pode levar ao aprisionamento de bolhas no esmalte, mesmo quando as partículas finalmente se dissolvem antes do final da queima.

O terceiro fator importante é a distribuição do tamanho da partícula. O tamanho das partículas das matérias-primas influencia consideravelmente o comportamento do esmalte na confecção do esmalte⁶. A dissolução e/ou fusão das partículas começa na superfície externa e caminha em direção ao centro. Assim, uma partícula grande demorará mais para reagir do que uma menor. Este raciocínio, entretanto, tem uma limitação em função da aglomeração das partículas. Com a diminuição do tamanho das partículas, a tendência a aglomeração aumenta. Aglomerados não fundem eficientemente. Portanto, o tamanho ideal, na maioria dos casos, é de partículas passantes em #325 e que não sejam submicrométricas (menores que 1 µm).

Comportamento das Matérias-Primas durante a Maturação do Esmalte

Para discutir o comportamento das várias matérias-primas durante a fase de maturação, é útil agrupá-las de acordo com suas propriedades. Primeiramente, há as refratárias, que são materiais com alto ponto de fusão e inércia, com grande resistência à degradação tanto térmica quanto química. Portanto, é preciso atenção especial para as temperaturas necessárias para assegurar que se alcance as taxas de fusão desejadas. Essas matérias-primas são divididas em duas categorias: plásticas e não-plásticas.

As **matérias-primas plásticas** são aquelas que podem ser misturadas com um pouco de água para formar uma massa deformável que pode ser facilmente trabalhada para que adquira as formas desejadas. A origem da plasticidade está relacionada as forças de atração entre as partículas e as moléculas de água. Assim, nos esmaltes elas são importantes agentes suspensores.

A matéria-prima mais comum são as argilas. Existem três importantes classes de argila: caulim, ball clay e montmorilonita.

Caulim é o nome de um grupo de argilas produzidas na sua maior parte na Geórgia, são muito puras e queimam branco. São geralmente usadas em concentrações de até 10% em esmaltes como agentes suspensores da suspensão de barbotina. Durante o processo de queima, primeiramente elas perdem a água estrutural à temperaturas de 500-650 °C.² Acima dessa temperatura o material remanescente é um aluminossilicato moderadamente refratário. Em queimas em *cone 4* (1141 °C) ou temperatura mais elevadas, elas podem ser usadas sem risco. Para temperaturas de queima mais baixas, a quantidade que pode ser utilizada depende do tempo de patamar. Em queimas com patamar de 1 h ou mais pode-se usar teores de 6-8% em peso quando a máxima temperatura corresponder ao *cone 1* (1109 °C), e 3-4% em peso para queimas em *cone 2* (1078 °C). Para ciclos de queima rápida, não se recomenda o uso de caulim para queimas em *cone 1* (1138 °C) ou temperaturas mais baixas, para esmaltes transparentes e brilhantes. Quantidades limitadas (3-4% em peso) podem ser usadas em esmaltes opacos, acetinados e mates, nos quais resíduos de material infundido podem passar despercebidos.

As **ball clays** são uma família de argilas menos puras, produzida principalmente no Kentucky e Tennessee, que queimam mais escuro, mas são agentes suspensores melhores que o caulim. Por causa do problema da cor de queima, somente as que queimam mais claro devem ser consideradas. Seu comportamento na queima é similar ao do caulim.

Finalmente, as argilas **montmoriloníticas**, frequentemente chamadas de bentonitas ou hectoritas, são um grupo de argilas hidratadas produzidas largamente no

Wyoming. Sua grande virtude é que são aproximadamente cinco vezes mais efetivas como agentes suspensores em suspensões de esmaltes do que as outras argilas. Assim, mesmo quando utilizada sozinha, teores de até 2% em peso são suficientes para dar as suspensões de esmalte a estabilidade desejada.

Matérias-primas refratárias não-plásticas são materiais como a **alumina** (Al_2O_3) e a **sílica** (SiO_2), que são muito difíceis de fundir e difíceis de se dissolver. Em esmaltes queimados em temperaturas elevadas, como louças sanitárias, quantidades substanciais desses materiais podem ser dissolvidas no esmalte fundido. Para queimas a temperaturas inferiores seu uso deve ser severamente limitado.

O **quartzito (sílex)** é rapidamente dissolvido em esmaltes queimados em *cone 5* (1159 °C) ou a temperaturas mais altas. Esmaltes para louça sanitária queimada em *cone 8-10* (1211-1251 °C) podem conter 20-30% em peso de sílex sem grandes dificuldades. Por outro lado, em queimas em temperaturas mais baixas, torna-se difícil ou impossível eliminar a presença de sílica residual infundida. Esse é um problema particularmente sério pois a sílica não fundida dificulta a eliminação de bolhas do esmalte^{4,5}. Portanto, para queima em *cone 4* (1141 °C), a quantidade de sílex deve ser limitada a 8-10% em peso, e para temperaturas mais baixas ela não deve ser usada.

A fusão da **alumina calcinada** é ainda mais lenta que a do sílex. Assim, não é recomendável sua utilização em esmaltes. A **alumina hidratada** libera a água de hidratação por volta de 300 °C, e possui partículas muito mais finas do que a alumina calcinada. Portanto, pode ser usada em quantidades limitadas (2-3% em peso) em esmaltes queimados em *cone 2-9* (1112-1224 °C) ou mais altos. Melhores fontes de alumina, além daquelas que contém álcalis, são combinações de caulim e pirofilita.

O caulim calcinado não possui as propriedades reológicas da argila não calcinada. A calcinação da argila converte impurezas de óxido de ferro em hematita, que pode ser removida por ímãs. A pirofilita é um material similar, exceto pelo fato de que o coeficiente sílica/alumina é maior. Teores de até 10% em peso, podem ser usados em esmaltes queimados a temperaturas tão baixas quanto *cone 1* (1154 °C) para queima rápida, e em adição às argilas utilizadas como agentes suspensores da barbotina.

O **zircão (silicato de zircônio)** tem, a temperaturas elevadas, uma solubilidade em esmaltes de aproximadamente 5% em peso, e 2-3% em peso a temperatura ambiente. Portanto, tem um importante uso como opacificante⁷. Além disso, é um material muito refratário e inerte que se dissolve no esmalte fundido com dificuldade. Entretanto, uma pequena quantidade de zircão pode ser um componente útil no esmalte. Para esse propósito, a quantidade adicionada deve ser limitada a 1% em peso em *cone 2* (1164 °C) e a 0,75% em peso para *cone 1* (1154 °C) em queimas rápidas.

A **titânia (TiO_2)** comporta-se de maneira similar no que diz respeito solubilidade a alta temperatura, aproximadamente 10% em peso, e a baixa temperatura de 5% em peso. Também é um material difícil de dissolver, mas menos que o zircão, a alumina ou o sílex. Quantidades de 2-3% em peso podem ser adicionadas em recobrimentos cerâmicos sem dificuldades.

O segundo grupo importante de materiais são os **fluxos**. Esses materiais são usados para formar um tipo de “cola” que faz com que todas as matérias-primas se fundam formando uma única massa. Em recobrimentos cerâmicos, eles são uma grande e essencial parcela da formulação. Eles precisam formar um vidro fundido suficientemente poderoso para dissolver os ingredientes refratários no curto período em que o esmalte está fundido. Como os refratários, existem dois tipos de fluxos. Primeiro, há os fundentes: aqueles materiais que vão se fundir (ou amolecer, no caso das granilhas) e fornecer a fase líquida inicial na temperatura de queima.

Um material desse tipo é o **feldspato**, que é um aluminossilicato alcalino mineral produzido na Carolina do Norte e Dakota do Sul. A maioria dos esmaltes parcialmente moídos contém uma quantidade substancial deste material. As propriedades de fusão do feldspato e a viscosidade do fundido resultante dependem um pouco da razão sódio/potássio (Na/K). O **feldspato sódico** funde completamente a aproximadamente 1100 °C, muito embora seu ponto de fusão formal seja mais baixo. A razão para essa diferença é que a viscosidade do material fundido a temperaturas um pouco mais baixas é tão alto que a fusão não é aparente. Portanto, são utilizáveis como fundentes primários em esmaltes queimados em *cone 1* (1109 °C) ou mais alto, e podem ser usados como fundentes secundário para queima a temperaturas tão baixas como *cone 2* (1078 °C). O **feldspato potássico** não se funde completamente a temperaturas menores que 1150 °C e a viscosidade do fundido resultante é muito alta, tornando difícil a homogeneização do fundido.

Assim, em *cone 1* (1109 °C), temperatura na qual os revestimentos são queimados, é preferível usar o feldspato sódico ao invés do potássico. Por outro lado, em *cone 8-10* (1211-1251 °C), temperatura na qual são queimadas as louças sanitárias, o uso de feldspato potássico é preferível porque a viscosidade muito alta serve para evitar o escoamento nas superfícies verticais.

Um material similar é a **nefelina sienita**. Essa rocha de aluminossilicato alcalino é uma mistura eutética de nefelina e feldspato. Ela é um fundente mais poderoso do que o feldspato e produz um fundido de menor viscosidade. Entretanto, ela possui teores de álcalis maiores que o dos feldspatos, portanto pode-se usar quantidades menores para se alcançar os mesmos teores de álcalis.

Outro material similar é a **mica muscovita**. Muito embora nesse caso o elemento alcalino seja o potássio e a

razão alumina/sílica (Al_2O_3/SiO_2) seja maior do que nos feldspatos, esse material é pelo menos tão fundente quanto o feldspato sódico. Portanto, combinações de feldspato e mica podem ser usadas para ajustar a razão alumina/sílica.

Os **minerais de lítio, espodumênio e petalita** também são fundentes poderosos. Eles são efetivos a temperaturas tão baixas como 1000 °C. Seu uso pode ser considerado sempre que o óxido de lítio for apropriado na fórmula do esmalte.

Outra importante classe de fundentes são as **fritas**, que são vidros pré-fundidos e “estilhaçados” de várias composições. Elas são usadas primeiramente para fornecer elementos como o óxido de boro, que não podem ser encontrados como insolúveis em água em nenhuma matéria-prima natural. Como são vidros, as fritas começam a amolecer a temperaturas de 500-700 °C. Portanto, se não for tomado o devido cuidado na escolha da frita, o esmalte pode selar o corpo cerâmico antes que o mesmo tenha liberado todos os gases produzidos pelas reações sofridas durante a queima assim como o ar contido nos espaços vazios entre as partículas do próprio esmalte. Nesse caso haverá a formação de bolhas e defeitos relacionados.

A “dureza” de uma frita pode ser avaliada a partir da sua temperatura de transição vítrea (T_g), declarada pelos fabricantes de fritas. Para um esmalte queimado em *cone 6* (981 °C), a temperatura de transição vítrea da(s) frita(s) deve ser de aproximadamente 530 °C ou maior. Para um esmalte queimado em *cone 1* (1109 °C), a temperatura deve ser de aproximadamente 665 °C ou maior.

O fundente com temperatura de fusão mais baixa é o **bisilicato de chumbo**. Ele é usado como um fundente até mesmo em pigmentos vítreos a temperaturas tão baixas como 600 °C. Portanto ele praticamente só pode ser usado sobre substratos cerâmicos previamente queimados, pois a temperatura de selamento de um esmalte que contenha bisilicato de chumbo será muito baixa. Ele nunca deve ser usado em esmaltes queimados acima do *cone 2* (1112 °C) em razão da excessiva volatilização. Finalmente, o bisilicato de chumbo é um material altamente tóxico, exigindo extrema precaução para seu uso seguro⁸.

Uma outra categoria de fundentes são os materiais que não possuem baixo ponto de fusão mas são facilmente atacados pelo fundido na temperatura de queima para, e, uma vez dissolvidos, contribuem para as reações que formam o produto final.

O material mais efetivo nessa categoria é a **wolastonita**. Em temperaturas acima de 1050-1100 °C, a wolastonita é facilmente atacada pelos óxidos fundidos. Uma vez dissolvida ela é autocatalítica. Ela reduz a viscosidade dos óxidos fundidos tornando-os mais agressivos na dissolução de outros elementos. Para queimas a temperaturas equivalentes ao *cone 1* (1109 °C) e mais altas, quantidades substanciais podem ser usadas. Esmaltes brilhantes podem conter até 10% em peso. Esmaltes acetinados e mates, nos

quais a presença de infundidos pode ser desejável para reduzir o brilho, podem conter até 30% em peso. Esmaltes brilhantes queimados a temperaturas mais baixas demandam limitação no conteúdo de wolastonita. Para queima em *cone 3* (1071 °C), o teor de wolastonita deve ser limitado a 8% em peso, e para *cone 6* (981 °C), ela não deve ser usada.

O principal material alternativo para a wolastonita é a **calcita** ou **carbonato de cálcio**. Ela tem comportamento e limitações similares às da wolastonita, entretanto a temperaturas correspondentes a um ou dois cones mais altos. Uma das razões para essa diferença é o teor adicional de sílica necessário para alcançar a razão cálcio/silício da wolastonita. Além disso, o carbonato de cálcio libera 44% de seu peso em dióxido de carbono gasoso a aproximadamente 900 °C. Portanto o esmalte final deve ser formulado de modo a assegurar que a temperatura de selamento seja maior que 900 °C. Portanto, o uso de quantidades substanciais é limitado a esmaltes queimados acima do *cone 3* (1115 °C), e quantidades limitadas (3-4% em peso) para esmaltes queimados em *cone 1* (1109 °C) ou mais altos.

A **dolomita** tem comportamento similar ao do carbonato de cálcio e é frequentemente substituída por ele em esmaltes em que MgO é tolerado.

Outro material alternativo é o **talco**. Ele é a principal fonte residual de MgO em esmaltes. A principal limitação para o seu uso é o fato de que ele libera sua água estrutural a aproximadamente 1100 °C. Portanto, é muito difícil utilizar o talco em esmaltes para revestimentos, onde usa-se queima rápida em *cone 1* (1154 °C), sem produzir defeitos relacionados a bolhas. É necessário, no mínimo, que a temperatura de queima corresponda ao *cone 3* (1170 °C) para que se possa usar talco em esmaltes, em queimas rápidas.

As outras duas fontes de MgO, **óxido de magnésio** e **carbonato de magnésio**, também apresentam limitações. O óxido de magnésio é quase tão lento quanto os refratários no que se refere a taxa de dissolução, muito embora, uma vez dissolvido, ele contribua substancialmente para a redução da viscosidade do fundido. O carbonato de magnésio, além de liberar o dióxido de carbono na forma de gás, tem uma densidade de empacotamento extremamente baixa, aumentando o volume de ar entre as partículas, que precisa ser eliminado na queima do esmalte. Portanto, essas duas matérias-primas são raramente usadas.

O **óxido de zinco** (ZnO) é atacado e dissolvido pelos óxidos fundidos a velocidades razoáveis a temperaturas superiores a aproximadamente 1050 °C. Uma vez dissolvido, ele ajuda a diminuir a viscosidade e aumentar o poder de dissolução do fundido. Portanto, ele pode ser usado em esmaltes que serão queimados em *cone 4* (1046 °C) ou mais altos.

Conclusão

Para o sucesso na formulação de um esmalte não basta

obter-se uma fórmula em apropriada em óxidos, muito embora essa etapa seja muito importante. Na escolha das matérias-primas deve se levar em consideração o fato de que elas devem se fundir e/ou dissolver no intervalo de tempo e temperatura correspondente as condições de queima a que se destinam. A fusão não pode começar antes que tempo e temperatura necessários para que os gases produzidos pela maturação do esmalte e da massa cerâmica possam sair. Quando essas recomendações são levadas em consideração na escolha das matérias-primas um esmalte sem defeitos será produzido

Bibliografia

1. Richard A. Eppler and Douglas R. Eppler, "Formulating Lead-Free Glazes", Am. Ceram. Soc. Bull., 75 [9] 62-65 (1996); Ceram. Eng. Sci. Proc., 18 [2] 150-158 (1997).
2. Richard A. Eppler, "Bubble Defects in Leadless Glazes", Am. Ceram. Soc. Bull., 72 [9] 62-65 (1996); 72 [10] 8 (1993).
3. Loris Loricci and Augusto Brusa, "Porous and Vitrified Singles-Fired Tiles," Ceram. Eng. Sci. Pro., 12 [1-2] 183-221 (1991).
4. Allen Dinsdale, Pottery Science – Materials, Processes, and Products, John Wiley & Sons, New York, 1986.
5. Allen Dinsdale, "Crystalline Silica in Whiteware Bodies", Trans. Brit. Ceram. Soc., 62 [4] 321-388 (1963).
6. Richard A. Eppler, "Colorants for Ceramics"; pp. 877-892 in Kirt- Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4 th ed. Vol. 6. 1992.
7. Neil V. Moresca, "Safe use of Lead Compounds"; pp. 159-162 in Lead in the world of Ceramics, John S. Nordyke, ed. The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1984.