



# Vidrados Cerâmicos com Efeito Aventurina

### A. Gonzalboa\*, M. J. Ortsa, S. Mestrea, P. Gómeza, P. Aguta

F. Lucas<sup>b</sup>, A. Belda<sup>b</sup>, C. Blanco<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas Universitat Jaume I de Castellón. España <sup>b</sup>FRITTA, S. L. \*e-mail: ana.gozalbo@itc.uji.es

Resumo: Os vidrados aventurina consistem numa matriz vítrea que contêm cristais laminares de alta reflectividade distribuídos aleatoriamente. Ao incidir a luz direta estes cristais produzem brilho, dando um efeito cintilante que varia com o ângulo de incidência da luz. Estes vidrados podem ser obtidos com Cr, Cu, Fe e U, cristalizando o metal ou o óxido. O efeito pode ser obtido misturando óxidos de elementos metálicos com fritas ou com "esmaltes crus", partindo exclusivamente de matérias-primas cristalinas. Durante a queima o óxido metálico se dissolve para dar lugar posteriormente, no resfriamento, aos cristais laminares mencionados anteriormente. Na literatura foram encontradas algumas referências sobre o emprego de vidrados de aventurina em cerâmica artística. Estes vidrados têm origem no século XVII. Neste trabalho foram estudados os mecanismos de formação deste tipo de efeito para tentar adaptá-lo aos ciclos térmicos de menor duração que os empregados em cerâmica artística. Foi analisado o efeito da mistura de óxidos de ferro e cobre com fritas cerâmicas, visando obter vidrados aventurina. Foram variados o conteúdo de óxido metálico, a composição da frita, a espessura da camada de esmalte aplicada e o ciclo térmico. Foi comprovado que com o ferro se obtém aventurinas nas quais o brilho é produzido por cristais de hematitas na forma dendrítica ou de lâminas hexagonais. Em função de uma ou outra forma de cristal, a tonalidade das reflexões varia. A adição de cobre, substituindo o ferro, pode conduzir a diferentes efeitos como vidrados com cor verde intensa, metalizados brilhantes de tonalidade azul, prateada ou dourada, ou metalizados de superfície mate e tonalidade prateada.

Palavras-chave: efeito aventurina, brilho, vidrados, óxido de ferro, óxido de cobre.

# 1. Introdução

Em cerâmica artística são empregados muitos efeitos decorativos causados por devitrificações de cristais de grande tamanho<sup>1-6</sup>, merecendo destaque os baseados em cristais de willemita na forma de estrelas, de alguns milímetros de diâmetro, e os vidrados de aventurina. Existe uma confusão em relação à descrição deste último efeito. A maioria dos autores<sup>2-7,14-18</sup> o descrevem como a dispersão de cristais laminares, com elevado índice de refração, envolvido por uma matriz vítrea com certo grau de transparência, que refletem a luz em distintas direções dando um aspecto cintilante. Também foram localizados alguns trabalhos nos quais se fala de "dispersão de microcristais que conferem um aspecto brilhante" ou "brilho superficial com coloração variável que produz aspecto metálico"<sup>9,10</sup>. Outros autores estudam a formação de cristais sem descrever o aspecto superficial dos vidrados<sup>11-13</sup>.

O efeito, descrito como pequenos raios ou brilho do vidrado que variam com o ângulo de incidência da luz, tem sua origem no século XVII em Veneza, onde acidentalmente foram derramadas limalhas de cobre sobre vidro fundido, com um resultado tão surpreendente que passou a formar parte da produção da fábrica. Sendo assim, o nome "aventurina" procede do italiano "a aventura", que significa "por casualidade". Posteriormente, se utilizou o mesmo nome para denominar um mineral formado por quartzo com inclusões de mica, cujas lâminas proporcionam um efeito cintilante ao variar o ângulo de incidência da luz.

De acordo com a revisão bibliográfica realizada os elementos susceptíveis de cristalizar na forma de metal ou óxido, para dar o efeito aventurina, são: Fe, Cr, Cu, Ni, Mn e U. Existe muito pouca informação sistemática sobre as composições e as condições de obtenção destes vidrados, não sendo encontradas referências sobre os mecanismos de formação. O conteúdo ótimo de óxido metálico é variável para cada tipo de composição, de forma que, se for baixo se dissolve no vidro e não confere o efeito, entretanto, se for excessivo é possível produzir grandes cristais na superfície e gerar um aspecto metálico no lugar do efeito buscado<sup>6</sup>.

Foram encontradas algumas referências de composições para vidrados aventurina de ferro<sup>3-5,14,15</sup>. De maneira geral, os conteúdos de Fe<sub>3</sub>O<sub>2</sub> estão compreendidos entre 10 e 30% em peso e são empregados em dois grupos de vidrados: plúmbicos e borácicos, tendo em vista que é necessária uma fase fundida com baixa viscosidade para permitir o crescimento dos cristais laminares. Os conteúdos de alumina devem ser baixos e a proporção de SiO<sub>2</sub> é controlada para conseguir a viscosidade adequada, em função do ciclo com o qual se obtém o vidrado. Os vidrados podem ser obtidos partindo de esmaltes constituídos por matérias-primas naturais ou por misturas de fritas e matérias-primas naturais. O Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode fazer parte ou não da frita. Na maioria das composições o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é misturado diretamente no esmalte, devido aos inconvenientes gerados na síntese de fritas coloridas e porque a cristalização se dá mais facilmente do que quando se parte de um vidro homogêneo16. As únicas referências encontradas sobre as aventurinas relacionadas ao restante dos óxidos metálicos foram qualitativas: a proporção de óxido metálico varia muito com a composição, sendo introduzido através de mistura com o esmalte.

O ciclo térmico com o qual se obtém estes vidrados pode ser constituído por duas etapas: uma primeira onde ocorre a dissolução do óxido metálico no fundido, seguida por um resfriamento lento e controlado que permite a formação dos cristais laminares, ou ainda, certo tempo de permanência numa temperatura mais baixa, onde a velocidade de crescimento cristalino seja elevada. A duração dos ciclos é muito elevada: desde 7 a 8 horas<sup>17</sup> até 24 horas<sup>18</sup>.

O mecanismo de formação não aparece descrito com profundidade. As aventurinas de cobre são produzidas pela cristalização de Cu<sup>o</sup> e necessitam de um agente redutor que possa ser introduzido no esmalte<sup>11,13</sup>, ou que seja a própria atmosfera do forno. A complexidade do sistema justifica que, apesar de ser o elemento com o qual foram obtidas as primeiras aventurinas, não tenha sido estudado com profundiade. Nas aventurinas de Cr são formados cristais hexagonais de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fuchsita<sup>8,12</sup>, nas de ferro se produz a cristalização de hematitas<sup>17,18</sup> ou de misturas de hematitas e fayalita<sup>15</sup>. Em qualquer caso a dissolução-cristalização do óxido responsável pelo efeito do metal implica em reações do tipo redox, cujo equilíbrio depende fortemente da temperatura e da composição do fundido<sup>19</sup>, sendo que é freqüente a formação de bolhas no vidrado se a composição de partida não está equilibrada.

O objetivo deste trabalho é estudar os mecanismos de formação do efeito aventurina, entendido como a dispersão de cristais envolvidos por um vidro não opaco que produzem pequenos brilhos ou raios ao incidir a luz, para tentar adaptar os esmaltes que produzem este efeito a ciclos térmicos de menor duração que os empregados na cerâmica artística.

# 2. Experimental

Com base na bibliografia consultada foi selecionada uma frita cuja composição continha 19% em peso de  $Fe_2O_3$ , representando um grupo de fritas que desenvolviam o efeito aventurina de ferro. Após comprovar que com a frita era possível obter vidrados que apresentassem efeito aventurina, foi preparada uma frita isenta de ferro com o objetivo de produzir o efeito com esmaltes que contivessem uma mistura da mesma com o óxido de ferro. A composição desta frita base, denominada A1, é apresentada na Tabela 1.

A frita A1 foi obtida por fusão a 1550 °C com um aquecimento de 10 °C/minutos e uma permanência de 30 minutos nesta temperatura.

A partir da frita A1 foram preparadas suspensões de esmalte com diferentes proporções de hematitas, sendo aplicadas sobre suportes queimados. Após comprovar que o efeito almejado era obtido com uma das proporções ensaiadas, foram preparadas suspensões com 20% de hematita, 80% de frita, 6% de caulim em adição à mistura de frita e hematita (percentuais em peso), tripolifosfato de sódio e carboximetilcelulose sódica como aditivos, aplicando-as sobre suportes cerâmicos previamente queimados para a obtenção de vidrados. Os ciclos térmicos adotados para a obtenção dos vidrados aparecem detalhados na seção destinada aos resultados correspondentes. A caracterização dos vidrados foi realizada por microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV).

Para o estudo da cinética de dissolução da hematita, introduzida como matéria-prima na composição do esmalte, foram realizados uma série de experimentos em cadinhos de porcelana, contendo no seu interior uma suspensão. Após a secagem, os cristais foram submetidos ao tratamento térmico estabelecido para cada experimento, sendo extraídos do forno na temperatura desejada para provocar o congelamento do sistema. Quando a temperatura ambiente foi atingida se separou o vidro obtido do cadinho através de um disco de corte.

As amostras de vidro sintetizadas foram moídas em moinho de anéis e as fases cristalinas presentes analisadas por difração de raios X (DRX). A estimativa da proporção de hematitas foi realizada tendo como referência o sinal correspondente ao pico mais intenso de hematitas no esmalte cru.

Tabela	<ol> <li>Composição da frita</li> </ol>	ı A1 (% molar)
--------	---	----------------

Óxido	SiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	$B_2O_3$	Na <sub>2</sub> O	BaO
(%)	65,9	0,7	22,2	10,0	1,2

Para determinar a influência da composição da frita sobre a obtenção do efeito aventurina, foram preparados esmaltes com outra frita de baixa viscosidade, contendo elevado teor de boro. Com esta frita foram realizados os experimentos em cadinhos descritos anteriormente para estudar a dissolução de hematitas no fundido.

Para investigar se os mecanismos encontrados eram comuns a outros tipos de aventurina, foram preparados esmaltes misturando as fritas ensaiadas com CuO, sendo aplicadas sobre suportes cerâmicos e queimadas em diferentes ciclos térmicos para obter o efeito aventurina.

### 3. Resultados

### 3.1. Aventurinas de ferro, efeito do conteúdo de hematitas do esmalte

Nas referências bibliográficas sobre o efeito aventurina são citados intervalos muito amplos em relação à proporção de hematitas, de modo que o primeiro passo foi determinar a proporção de  $Fe_2O_3$ mais adequada para obter o efeito aventurina com a frita A1. Para isto foram preparados esmaltes com as relações hematitas/frita: 5/95, 10/90, 15/85 e 20/80 (relações em peso), e as peças onde se aplicou os mesmos foram submetidas aos tratamentos térmicos com as seguintes características:

- Etapa de dissolução das hematitas no intervalo entre 1180 °C e 1200 °C, com tempo de patamar de 6 a 30 minutos; e
- Etapa de cristalização de hematitas no intervalo entre 950 °C e 1050 °C, com duas horas de patamar.

Os ensaios realizados indicaram que as características do vidrado obtido dependem principalmente da proporção de ferro no mesmo, tal com se observa na Tabela 2.

Os resultados indicam que é necessário um percentual de hematitas igual a 20% para se obter um vidrado sem defeitos, e que, além disso, possa gerar o efeito aventurina. O restante dos ensaios foi realizado com o percentual mais elevado de hematitas. Cabe destacar que a presença de bolhas no vidrado parece estar relacionada com o conteúdo inicial de hematitas e deve ser conseqüência do equilíbrio Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> no fundido.

# 3.2. Dissolução de hematitas

O primeiro requisito para obter um vidrado de aventurina é que a fase cristalina se dissolva no vidro, para que a mesma possa cristalizar durante o resfriamento na forma de cristais laminares de grande tamanho. Por isso se estudou a solubilidade de hematitas na frita.

Na primeira etapa foi analisada a proporção de hematitas que se dissolvem na frita A1 durante a etapa de aquecimento, com o esmalte contendo 20% em peso de hematitas. Os cadinhos contendo o esmalte seco foram submetidos a um aquecimento a 25 °C/minutos até atingir as diferentes temperaturas máximas, sendo extraídos do forno quando alcançadas. O aspecto do vidro foi muito diferente dependendo da temperatura máxima (Figura 1). Em geral, ao aumentar a temperatura máxima, a fluidez do conjunto também aumentou, gerando um maior volume de gases na matriz vítrea, e variando a cor de vermelho a preto.

Os resultados das análises por DRX mostraram que em todas as amostras analisadas a única fase cristalina presente era a hematita, cuja proporção diminuía notavelmente à medida que se aumentava a temperatura máxima, seguindo uma tendência aproximadamente linear, tal como pode ser observado na Figura 2. Para a temperatura de 800 °C apenas são dissolvidas as hematitas, porém ao aumentar a temperatura a dissolução é intensificada. Entretanto, a dissolução nunca é completa no intervalo explorado, já que a 1200 °C ainda pode ser observado um percentual considerável.

A origem dos gases no vidrado pode ser atribuída ao equilíbrio redox Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>, que se desloca para o termo mais reduzido à medida

Tabela 2. Características dos vidrados obtidos
--

$Fe_{2}O_{3}(\%)$	Aspecto do vidrado	Bolhas	Cristais
5	Verde transparente e homogêneo	Muito pequenas e numerosas	Inexistentes
10	Avermelhado, muito escuro e homogêneo	Grandes e numerosas	Inexistentes
15	Diferentes tonalidades de marrom, muito heterogêneo	Grandes e pouco freqüentes	São detectados alguns em pontos con- cretos
20	Marrom avermelhado homogêneo	Inexistentes	Muitos com efeito aventurina

a



**Figura 1.** Esmalte 80% A1 + 20%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  submetido a diferentes tratamentos témicos.



**Figura 2.** Evolução da fração de  $Fe_2O_3$  não dissolvida, frente à temperatura máxima do tratamento térmico.

que ocorre o aumento da temperatura, dando lugar à formação de oxigênio, o qual uma vez alcançado a saturação no vidro, tenderá a nuclear em forma de bolhas.

Para determinar a solubilidade máxima das hematitas no vidro foram realizados ensaios modificando o tempo de permanência a 1200 °C, até atingir o tempo máximo de 60 minutos. A análise por DRX das amostras obtidas (Figura 3) indica que com 60 minutos de permanência é possível reduzir em até 4% a quantidade de hematitas não dissolvidas no vidro, frente aos 8,5% remanescentes ao término do aquecimento até esta temperatura. Observa-se que em 15 minutos de permanência, já está dissolvida uma quantidade expressiva.



Figura 3. Evolução da fração de  $Fe_2O_3$  não dissolvida, frente ao tempo de permanência a 1200 °C.

#### 3.3. Cristalização das hematitas

Os ensaios de cristalização das hematitas foram realizados através de um tratamento térmico de duas horas na temperatura selecionada para provocar a cristalização após um tempo de permanência de 15 minutos a 1200 °C.

Os resultados de DRX mostram que a fração de hematitas devitrificadas é muito pequena para as temperaturas próximas a 1200 °C (Figura 4), porém ao diminuir a temperatura de cristalização esta fração aumenta até atingir um máximo na temperatura de 950 °C, a partir da qual posteriores reduções na temperatura provocam uma redução na fração de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> devitrificada. Este comportamento se enquadra na teoria clássica da cristalização, já que ao reduzir a temperatura ocorre um aumento da tendência à devitrificação, ao mesmo tempo em que se reduz a mobilidade dos componentes do cristal, com o qual para uma determinada temperatura é gerado um máximo na quantidade de fase cristalina formada.

Para obter o efeito aventurina não somente é importante que as hematitas devitrifiquem, mas também que estas formem cristais laminares de tamanho suficiente o bastante para produzir reflexões intensas quando se ilumina com ângulo adequado. Por isso, foram analisados por MO e MEV o hábito e o tamanho dos cristais presentes nos vidrados obtidos, extraindo as seguintes relações entre a microestrutura dos vidrados e o ciclo térmico adotado para a obtenção dos mesmos.

A cristalização acontece no interior do vidro, já que a presença de cristais na superfície é praticamente nula. Os poucos cristais presentes na superfície estão parcialmente submergidos no vidro e sua nucleação pode acontecer abaixo da superfície (Figura 5).



Figura 4. Fração de hematitas presente no vidrado após o tratamento de cristalização.



Figura 5. Superfície do vidrado após o tratamento de cristalização a 1050 °C.

São observados dois tipos de hábitos cristalinos claramente diferenciados, que aparecem em zonas distintas do vidro. Existem cristais de hábito irregular que procedem das hematitas iniciais, parcialmente dissolvidas, e outros laminares de hábito hexagonal, que correspondem aos cristais devitrificados, cuja forma sofre distorções em temperaturas de cristalização mais elevadas.

O tamanho dos cristais laminares atinge um máximo para a temperatura de cristalização de 1000 °C, superando os 40  $\mu$ m (Figura 6). Para temperaturas de cristalização superiores ou inferiores, o tamanho dos cristais é menor, e na temperatura de cristalização de 950 °C observa-se a aparição do crescimento dendrítico (Figura 7). Entretanto, os cristais irregulares menores aparentemente não modificam seu tamanho de forma apreciável em todo o intervalo de temperaturas de cristalização. De acordo com a bibliografia consultada<sup>20</sup> o crescimento dendrítico é produzido quando a velocidade de crescimento do cristal é muito elevada e a viscosidade do fundido é moderada. Para viscosidades menores, os cristais que se formam adquirem um hábito regular.



Figura 6. Interior do vidrado (fratura) após o tratamento de cristalização a 1000 °C.



Figura 7. Interior do vidrado (fratura) após o tratamento de cristalização a 950 °C.

# 3.4. Obtenção do efeito aventurina em vidrados contendo ferro

Os resultados descritos, previamente definiram as condições de partida para obter vidrados com o efeito aventurina, a partir do esmalte formulado com a frita A1: uma etapa de dissolução de 15 minutos a 1200 °C e uma de cristalização com duas horas de permanência na temperatura de cristalização. Sobre este ciclo básico foram estudadas a influência da temperatura de dissolução, do tempo de permanência na mesma e da temperatura de cristalização, sobre o aspecto dos vidrados, obtendo assim os seguintes resultados:

O efeito da temperatura de cristalização sobre o aspecto do vidrado é muito acentuado no intervalo entre 950 e 1100 °C. Em primeiro lugar, a elevada quantidade de cristais devitrificados em temperaturas entre 950 e 1000 °C confere ao vidrado um efeito aventurina com raios cinza-metálicos e superfície irregular, provocada como conseqüência da grande densidade de cristais devido ao afloramento de muitos à superfície. Para temperaturas de cristalização superiores a fração de cristais presentes é menor, com o qual se obtém o efeito aventurina buscado, com raios dourado-avermelhado. No nível microscópico, os cristais adotam um hábito mais hexagonal e menos dendrítico à medida que se incrementa temperatura de cristalização, diminuindo dessa forma a densidade de cristais (Figuras 8 e 9);



Figura 8. Cristais gerados após o tratamento de cristalização a 950 °C (dissolução: 15 minutos a 1200 °C).



**Figura 9.** Cristais gerados após o tratamento de cristalização a 1100 °C (dissolução: 15 minutos a 1200 °C).

- A temperatura de dissolução também influencia notavelmente sobre o aspecto do vidrado. Nos vidrados obtidos mantendo a etapa de cristalização constante (2 horas a 1050 °C) nota-se que na temperatura de dissolução de 1180 °C aparece uma estrutura celular, constituída por cristais de hematitas que não se dissolveram, e somente aparecem os cristais da nova formação nas fronteiras entre as células. Entretanto, quando a temperatura de dissolução é de 1220 °C (a permanência foi limitada a 5 minutos para evitar a degradação do suporte), a maior proporção de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dissolvido provoca uma cristalização em massa, que confere ao vidrado reflexos cinza-metálico, perdendo parcialmente o efeito almejado. No nível microscópico, observa-se uma tendência à formação de um número maior de cristais do tipo dendrítico à medida que ocorre o aumento da temperatura de dissolução (Figuras 10 e 11);
- O tempo de permanência na temperatura de dissolução parece exercer um efeito muito mais limitado sobre o aspecto do vidrado, já que no intervalo de tempo ensaiado (entre 5 e 30 minutos), não se observou diferenças importantes, e tampouco foram detectadas diferenças em nível microscópico. Estes resultados são consistentes em relação aos obtidos ao se estudar a dissolução de hematitas (Figura 3);
- A estrutura celular observada está relacionada com gradientes de composição e de cristalização. Após polir a superfície vidrada, foi comprovado que as fronteiras entre as células são as posições favoráveis para o desenvolvimento de grandes cristais laminares de hematitas (Figura 12), e, além disso, a matriz vítrea revela um pequeno aumento no teor de Ba e uma redução no teor de Al. Por outro lado, no interior das células aparecem cristais devitrificados, porém pequenos, junto com partículas de hematitas que não se dissolveram completamente,





**Figura 10.** Cristais gerados com o tratamento de dissolução de 15 minutos a 1180 °C (cristalização - 2 horas a 1200 °C).



**Figura 11.** Cristais gerados com o tratamento de dissolução de 5 minutos a 1220 °C (cristalização - 2 horas a 1050 °C).

e nelas a matriz vítrea tem um pequeno enriquecimento em Al (Figura 13); e

 Os ensaios realizados demonstraram que a introdução de Fe como Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> facilita a etapa de dissolução (é necessário um tempo menor de permanência a 1200 °C para se obter o efeito aventurina), porém são geradas mais bolhas, sendo estas eliminadas durante o período de cristalização se o tempo de permanência é suficientemente grande.

### 3.5. Influência da composição da frita sobre o desenvolvimento do efeito aventurina em vidrados contendo ferro

Para analisar a influência da composição da frita sobre o desenvolvimento do efeito aventurina em vidrados foi preparado um esmalte misturando  $Fe_2O_3$  a uma nova frita A2, com composição similar a A1. A frita A2 também é muito rica em  $B_2O_3$  e  $Na_2O$  e contém uma quantidade menor de  $SiO_2$ , que havia sido substituído por alcalino-terrosos. Foi comprovado primeiramente, que o esmalte com 20% de hematitas resultava em vidrados muito opacos, portanto, constatou-se que esta quantidade era excessiva. O esmalte com 15% de  $Fe_2O_3$  desenvolvia o efeito, porém foi observada uma tendência muito elevada em direção a formação de bolhas no vidrado, cuja intensidade dependia do tratamento térmico.

Na seqüência foi estudado o processo de dissolução das hematitas em um esmalte composto por 85% de A2 e 15% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, observando, em uma série de experimentos, como descrito no item 3.2, que durante o aquecimento o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se dissolve parcialmente no vidro, surgindo a magnetita, a qual se dissolve por completo quando atinge a temperatura de 1100 °C, como pode ser observado na Figura 14. Por outro lado, foi comprovado que em temperaturas inferiores a 1100 °C é possível eliminar completamente as hematitas se o vidrado for mantido o tempo necessário em temperatura constante, porém leva-



Figura 12. Superfície polida do vidrado. Fronteira entre as células onde são observados os cristais de grande tamanho.



Figura 13. Cristais de hematitas no interior do vidrado.

se assintoticamente a uma quantidade de magnetita, que só diminui com o aumento da temperatura (Figura 15).

A formação da magnetita implica na intervenção do equilíbrio redox Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> (Equação 1) no mecanismo de dissolução, o qual pode estar relacionado com a aparição de bolhas que se formam no vidrado durante o tratamento térmico, já que a formação de magnetita provoca a liberação de oxigênio, que por sua vez pode se dissolver no vidro até alcançar a saturação, e nesse instante acontecerá a formação de bolhas.

$$\operatorname{Fe_2O_3} \quad \longleftarrow \quad 2 \operatorname{FeO} + \frac{1}{2} \operatorname{O_2}$$
 (1)

Também é possível interpretar que a quantidade de FeO gerada durante o aquecimento não leva ao efeito aventurina, já que para isso seria necessário sua oxidação a  $Fe_2O_3$ , e portanto, a quantidade de óxido de ferro realmente disponível para a devitrificação dos cristais laminares teria que ser inferior à teoricamente incorporada, com a qual se obteria uma menor quantidade de cristais.

Os resultados indicam que o mecanismo de dissolução das hematitas, e a produção do efeito aventurina, dependem totalmente da composição da fase vítrea, e, portanto é necessário um estudo específico para cada frita, para determinar se é possível obter o efeito aventurina sem que se produzam defeitos devido à geração de gases no vidro.



Figura 14. Evolução da intensidade das duas fases cristalinas presentes nos vidrados, frente à temperatura máxima de dissolução.



Figura 15. Evolução do sinal correspondente às duas fases cristalinas presentes no vidrado, frente ao tempo de permanência a 900 °C.

### 3.6. Obtenção do efeito aventurina em vidrados contendo cobre

Para comparar o comportamento dos óxidos de ferro e cobre sobre o desenvolvimento do efeito aventurina, foram preparados esmaltes misturando a frita A2 com 15 e 20% de CuO, aplicando-os sobre suportes de massa branca previamente queimados. As peças foram queimadas em forno elétrico de laboratório numa velocidade de aquecimento de 25 °C/minutos até atingirem as respectivas temperaturas máximas. O tempo de permanência na temperatura máxima foi de 6 minutos e o resfriamento aconteceu livremente no forno. As temperaturas máximas ensaiadas encontravam-se no intervalo entre 900 e 1150 °C.

Foi constatado que, diferentemente do que acontecia com a adição de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, não se produziam bolhas nos vidrados. Os resultados obtidos

para os dois esmaltes foram similares: em temperaturas máximas da ordem de 900 °C os vidrados eram brilhantes e com tonalidade azulada, a partir de 950 °C desenvolviam uma tonalidade dourada que passava de brilhante à mate ao aumentar a temperatura de queima. A partir de 1000 °C os vidrados eram mates com cor cinza metálico, apresentando aspecto similar ao de um metalizado mate.

Ao polir ligeiramente a superfície destes últimos vidrados foi observada a eliminação completa do aspecto metálico dos mesmos, passando a serem vidros escuros, o que indicou que ser tratava de um efeito superficial. Para obter mais dados sobre este efeito foram realizadas análises por DRX e EDS, tanto da superfície original do vidrado, como da polida. Foi constatado que havia CuO na superfície do vidrado. A análise por EDS da superfície polida revelou que o interior do vidrado apenas continha cobre. Estas diferenças de composição, junto à observação no microscópio óptico da seção polida do vidrado, levaram a pensar que no fundido havia uma separação estável de fases vítreas imiscíveis e que o Cu se concentrava na fase menos densa. Todavia, a não obtenção do efeito aventurina almejado implicou na desconsideração dos esmaltes e dos ciclos térmicos empregados.

Em algumas referências consultadas associava-se o efeito aventurina com a cristalização de Cu metálico, como conseqüência da presença de algum agente redutor<sup>11,13</sup>. Por outro lado, também aparecia descrito que o excesso do elemento poderia conferir aspecto metálico<sup>6</sup>. Com base nestes antecedentes foram preparados esmaltes contendo as fritas A1 e A2, com 6% em peso de CuO. Em alguns dos esmaltes foi introduzido Fe metálico como agente redutor e em outros CSi. Os esmaltes foram queimados utilizando um ciclo térmico dividido em duas etapas: uma para a dissolução do CuO (6 minutos entre 1100 e 1150 °C) e outra com um tempo de permanência relativamente grande numa temperatura mais baixa para favorecer a cristalização (60 minutos a 950 °C). Em uma das queimas a peça foi cercada por grafite sendo tampada por um refratário, de modo que acontecesse em atmosfera redutora. Os vidrados obtidos eram verdes, transparentes, brilhantes e apresentavam numerosas bolhas, como consequência das reações redox que haviam acontecido. Ao observar as superfícies vidradas no microscópio estereoscópico, foram detectados unicamente alguns cristais isolados de Cu metálico, obtidos pela queima do esmalte em atmosfera redutora. Estes cristais estavam cercados por uma nuvem de bolhas. Os resultados comprovam a dificuldade de se obter vidrados de Cu com efeito aventurina e justificam que a escassa informação técnica disponível sobre este efeito decorativo se limite aos esmaltes contendo ferro.

# 4. Conclusões

Em vidrados contendo óxido de ferro se comprovou que o efeito aventurina, entendido como raios ou brilhos produzidos ao incidir a luz direta sobre o vidrado, são originados pela formação de grandes cristais laminares de hematitas no interior do vidro, sendo praticamente nula a presença destes cristais na superfície vidrada.

O conteúdo em óxido de ferro necessário no esmalte de partida depende da forma como este é introduzido: hematita ou magnetita, e, sobretudo, da composição da frita base. O grau de saturação em  $Fe^{3+}$  necessário para a devitrificação de hematitas não só depende de ambas variáveis, mas também do tratamento térmico, que se relaciona possivelmente com a velocidade na qual o equilíbrio é alcançado no par redox  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ .

O mecanismo de formação do efeito aventurina em vidrados contendo óxido de ferro, nos quais se havia introduzido este como matéria-prima do esmalte, supõe duas etapas: dissolução no fundido e posterior cristalização de hematitas. No sistema estudado a máxima velocidade de crescimento cristalino é obtida em 950 °C, devitrificando uma elevada quantidade de hematitas com cristais na forma dendrítica. Em temperaturas ligeiramente superiores (1000 °C)

diminui o número de cristais formados, aumentando seus tamanhos e mudando seus hábitos cristalinos, já que passam a constituir lâminas hexagonais, o que beneficia o efeito decorativo devido o aumento de sua intensidade.

O ciclo térmico adotado para a obtenção do efeito utilizando a composição estudada, foi constituído por uma etapa de dissolução a 1200 °C, com um tempo de permanência de 6 a 15 minutos, seguida de uma etapa de cristalização a 1000 °C, com um tempo de permanência entre 1 e 2 horas. A construção e duração do ciclo dependem da composição do esmalte, devendo ser ajustado para cada caso.

O efeito aventurina em vidrados contendo cobre foi alcançado através da precipitação de cobre metálico no fundido, o que requer uma atmosfera redutora, sendo descartada em conseqüência sua obtenção.

# Referências

- Shimbo, F. Crystal glazes: understanding the process and materials. 2. ed. Alberta: Digitalfire, 2003.
- Sanders, H. Glazes for special effects. New York: Watson-Guptill, 1974.
- Stefanov, S.; Batschwarov, S. Ceramic glazes: chemistry, technology and practical application with 1400 glaze formulae. Wiesbaden: Bauverlag, 1988.
- 4. Eppler, R. A.; Eppler, D. R. Glazes and glass coatings. Westerville: ACERS, 2000.
- 5. Parmelee, C. W. Ceramic glazes. 3. ed. Boston: Cahners Books, 1973.
- Taylor, J. R.; Bull, A. C. Ceramics glaze technology. Oxford: Pergamon Press, 1986.
- Nassau, K. The physics and chemistry of color: the fifteen causes of color. New York: John Wiley, 1983.
- Takahashi, S. et al. Morphology and visible ray reflection of aventurine glass including Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microcrystals. Japanese journal of applied physics 40, L961-L963, 2001.
- Rincón, J. M.; Callejas, P. Aventurine optical effects produced at the surface of basalt and mica-amblygonite glass-ceramics. Riv Staz Sper Vetro, v. 19, n. 1, p. 153-158, 1989.
- Rincón, J. M.; Romero, M. New glass-ceramics obtained by mica and mineral waste to obtain reflective iridescent/aventurine surfaces. Int. Ceram. J. p. 51-56, april, 2004.
- Shcheglova, M. D. et al. Mechanism of aventurine formation in coppercontaining alkali-lead silicate glass. Glass Ceram., v. 53, n. 1-2, 14-17, 1996.
- 12. Eliseev, S. Y.; Rodtsevich, S. P.; Dostanko, E. V. Enamel with the aventurine effect. Glass Ceram, v. 57, n. 3-4, p. 140-142, 2000.
- Greiner Wronowa, E.; Suwalski, J. 57Fe Mössbauer effect of aventurine copper glass. Journal of alloys and compounds, 264, p. 115-118, 1998.
- Matthes, W. E. Vidriados cerámicos: fundamentos, propiedades, recetas, métodos. Barcelona: Omega, 1990.
- Pearson, R. S.; Pearson, B. I. Esmaltes de aventurina. Cerámica (Madr.), 44, p. 52-56, 1992.
- Levitskii, I. A. Mechanism of phase formation in aventurine glaze. Glass Ceram, v. 58, n. 5-6, p. 223-226, 2001.
- Dvornichenko, I. N.; Matsenko, S. V. Production of iron-containing crystalline glazes. Glass Ceram., v. 57, n. 1-2, p. 67-68, 2000.
- Yalçin, N.; Sevinç, V. The use of red mud for the production of aventurine glazes. Interceram, v. 48, n. 4, p. 231-236, 1999.
- Buhler, P. Thermodynamics of the redox reactions between the oxygen and the oxides of the polyvalent elements in glass melts. Glastech. Ber. Glass Sci. Technol., v. 72 n. 8, p. 245-253, 1999.
- Faure, F.; et al. A developmental model of olivine morphology as a function of the cooling rate and the degree of undercooling. Contrib. Mineral Petrol., 145, p. 251-263, 2003.