

CARACTERIZAÇÃO DE PIGMENTOS INORGÂNICOS PARA PRODUÇÃO DE ENGOBES COM APLICAÇÃO EM ARTEFATOS CERÂMICOS

Z. M. P. Chrispim¹; M. G. Alves¹; L. L. P. de Almeida²; J. Alexandre¹; R. S. Araújo¹

¹Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF)
Campos dos Goytacazes – RJ

²Universidade Estácio de Sá (UNESA) – Campus Campos dos Goytacazes

¹Av. Alberto Lamego, 2.000 – Parque Califórnia – Campos dos Goytacazes, RJ -
CEP: 28013-602. e-mail: zeliachrispim@terra.com.br

RESUMO

O presente trabalho faz parte de um projeto que vem sendo realizado na Universidade Estadual Norte Fluminense, tendo como ênfase, os pigmentos inorgânicos possíveis de serem empregados para a produção de engobes, que pode ser definido como uma mistura de argila líquida, de óxidos e de outros componentes. Sendo esse utilizado como selante na engenharia civil, acabamento e decoração de artefatos cerâmicos. A carência de estudos sobre pigmentos inorgânicos na região Norte Fluminense, para a produção de engobes, possibilitou o desenvolvimento deste trabalho. A metodologia utilizada foi: caracterização física, química e mineralógica e caracterização das cores, utilizando o Sistema de Münsell. Os resultados analisados mostraram que foi possível observar diversas variações de cores segundo o sistema de Münsell e que a plasticidade do solo é um fator importante para a aplicação do engobe.

Palavras-chave: Caracterização, Engobes, Münsell.

1 INTRODUÇÃO

A região Norte do Estado do Rio de Janeiro tem no pólo cerâmico como uma de suas mais importantes atividades econômicas. Este pólo congrega, hoje, principalmente no Município de Campos dos Goytacazes, mais de cem indústrias produtoras, as quais geram, mensalmente, cerca de noventa milhões peças, entre

telhas, tijolos e lajotas. Essas indústrias atualmente têm gerados empregos, em função do tipo das atividades desenvolvidas, vinculando uma determinada faixa etária de trabalhadores, ou seja, um perfil capaz de desenvolver, de certa forma, trabalhos que exigem esforço físico. Assim excluindo aqueles que não atendem esse perfil⁽¹⁾.

Como percussor da ideia de inclusão social através da arte cerâmica foi criado o projeto *Caminhos de Barro*, implantado pela UENF, no ano de 2000, tendo como finalidade capacitar, na arte cerâmica artesanal, as comunidades excluídas do processo industrial na produção de tijolos e telhas. Contribuindo assim para o processo de desenvolvimento econômico do Pólo Cerâmico da região⁽²⁾.

As artesãs do projeto fazem atualmente, artefatos cerâmicos com a matéria-prima da região, mas o material de acabamento das peças, no caso o engobe, é comprado ou então usado o da própria região, sem nenhum estudo prévio. A falta de estudo destes materiais regionais, para a fabricação do engobe, gera problemas na produção destes artefatos, inutilizando-se várias peças⁽²⁾.

A decoração com engobes finos (“terra sigillata”)⁽³⁾ é uma antiga técnica amplamente utilizada pelos Egípcios, pelos Gregos e pelos Romanos, tendo-se expandido no século XVIII pela Inglaterra e restante da Europa. Trata-se de uma argila líquida, geralmente composta de óxidos e de outros componentes⁽⁴⁾, sendo utilizados como selante na engenharia civil, para acabamento e decoração de artefatos cerâmicos.

A importância da utilização de engobe no artesanato além de dar uma beleza na peça ajuda a proteger e a solucionar diversas imperfeições das argilas. Como por exemplo: ajuda a tapar os poros, mudar a cor da argila de base, contribui para fixar os óxidos e ajudar a fixar os corantes⁽⁵⁾.

O objetivo deste trabalho é estudar diferentes tipos de pigmentos inorgânicos visando aplicação de engobes naturais em cerâmica artística, pois, hoje em dia, a crescente conscientização ecológica vem buscando uma reutilização de matérias-primas naturais, de modo a diminuir o impacto ambiental provocado pelos processos sintéticos de fabricação.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse trabalho foram estudados sete tipos de pigmentos inorgânicos retiradas na região Norte Fluminense – RJ. As amostras foram identificadas por S1, S2, S3, S4, S5, S6 e S7, sendo estas amostras especializadas no Mapa Geológico.

Para a realização dos ensaios foram utilizados cerca de 1kg de matéria-prima de cada amostra. O ensaio de análise Granulométrica foi realizado por via úmido por peneiramento e sedimentação conforme a norma da ABNT -NBR 7181⁽⁶⁾ e ensaio de Massa Específica Real dos Grãos seguiu de acordo a norma da ABNT- NBR 6508⁽⁷⁾. Os limites de Atterberg foram determinados segundo as normas da ABNT - NBR 6459⁽⁸⁾ e NBR7180⁽⁹⁾.

Foram realizados ensaios de Análise Química Quantitativa (EDX-700), Difração de Raios X (XRD7000) com radiação Cu-K α variando de 5º a 80º e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) sendo todos os equipamentos do modelo SHIMADZU, para a realização destas análises as amostras foram peneiradas a 200#. Após a queima da amostra S7 a temperatura de 700º e 1050ºC foi realizada análise de difração de raios X, para verificar as transformações cristalinas dos minerais. Para a identificação das cores foi utilizado o Sistema de Münsell.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 apresenta o mapa geológico da região Norte Fluminense da área de estudo com a identificação dos pontos coletados.

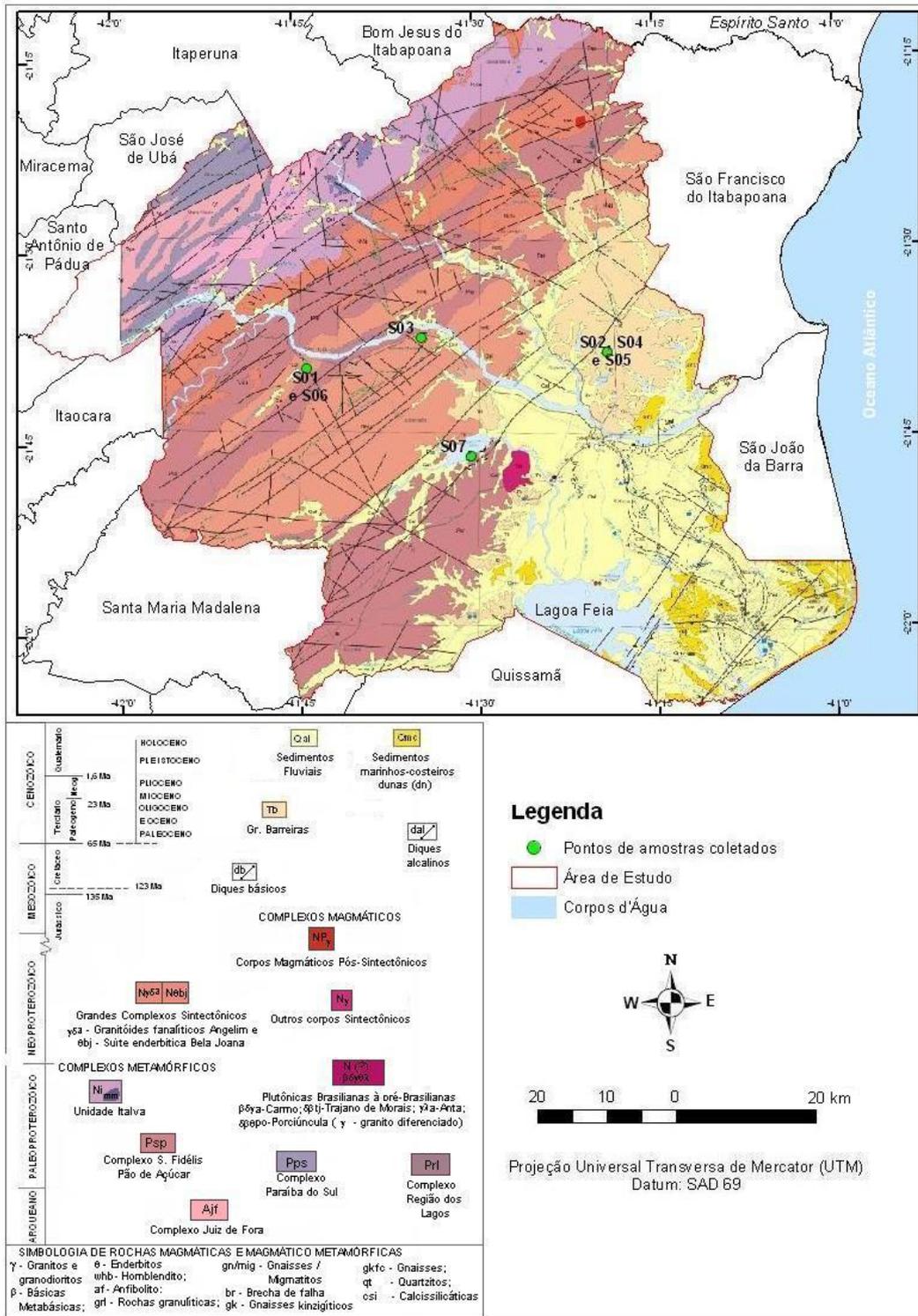


Figura 1 - Pontos coletados localizados no Mapa Geológico (Fonseca et al, 1998)⁽¹⁴⁾

A tabela 1 apresenta os resultados os ensaios de Granulometria, Limites de Atterberg e Massa específica real dos grãos. De acordo com a classificação dos

solos, pode-se observar que as amostras S1, S2, S6 e S7 foram classificadas como argilas inorgânicas de alta plasticidade, as S3 e S4 como argilas inorgânicas de média plasticidade, a S5 como areia argilosa. Já os limites de liquidez variam de 34,4% a 75,5% os limites de plasticidade de 20,1% a 42,5% e o índice de plasticidade de 11,8% a 33,0%. Os resultados da massa específica dos grãos dos solos estudados mostram que a maioria dos solos encontra-se dentro da faixa de valores observados na região (2,64 a 2,77 g/cm³)⁽¹⁰⁾, significando uma composição química similar, como foi observado nos resultados de análise química na Tabela 2.

Tabela 1 - GRANULOMETRIA – PIGMENTOS INORGÂNICOS											
Pontos de Coletas	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)			Ped (%)		LL (%)	LP (%)	IP (%)	Densid. Real dos Grãos (g/cm ³)
			Fina	Média	Grossa	Fino	Médio				
S1	33	53	6	5	3	-	-	50,5	28,7	21,8	2,68
S2	53	20	14	11	2	-	-	55,0	27,0	28,0	2,65
S3	26	37	9	13	13	2	-	49,0	27,8	21,2	2,68
S4	43	13	24	18	2	-	-	46,2	22,0	24,2	2,68
S5	37	9	21	28	5	-	-	34,4	20,1	14,3	2,77
S6	25	46	16	7	2	1	3	40,1	28,3	11,8	2,64
S7	54	7	9	18	12	-	-	75,5	42,5	33,0	2,64

Analisando a tabela 2, observa-se que dentre os óxidos quantificados, os que apresentam maiores teores são: SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ e os menores teores são: K₂O e SO₃. A perda ao fogo (PF) das amostras variou de 5,71% a 13,98%, indicando a perda de água livre, adsorvida e de constituição da matéria-prima e, também, a degradação da matéria orgânica presente nas amostras.

Tabela 2 - COMPONENTES QUÍMICOS (%)									
Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	K ₂ O	V ₂ O ₅	ZrO ₂	*PF (%)
S1	44,60	35,40	3,60	0,57	1,64	3,71	0,07	0,02	10,31
S2	46,72	41,06	2,88	1,73	1,57	0,24	0,04	0,04	5,71
S3	55,34	30,65	3,50	0,48	1,32	0,64	0,04	0,01	8,02
S4	44,72	37,54	6,41	1,66	1,43	0,25	0,10	0,04	7,86
S5	38,96	32,42	15,02	1,31	1,38	0,21	0,08	0,03	10,59
S6	47,15	34,16	0,80	0,11	1,61	2,94	-	-	12,52
S7	44,43	37,20	1,45	1,07	1,28	0,45	0,06	0,03	13,98

A Figura 3 apresenta os difratogramas das amostras S1 a S7, com os seguintes minerais presentes: Caulinita, Minerais Micáceos, Gibssita, Goethita e

Hematita. Observa-se que o mineral Caulinita é predominante na maioria das amostras e o mineral Goethita foi identificado apenas nas amostras com um maior teor de ferro, conforme observado na Tabela 2. Com base nos dados verifica-se que as amostras apresentam composições mineralógicas semelhantes mesmo apresentando coloração diferentes.

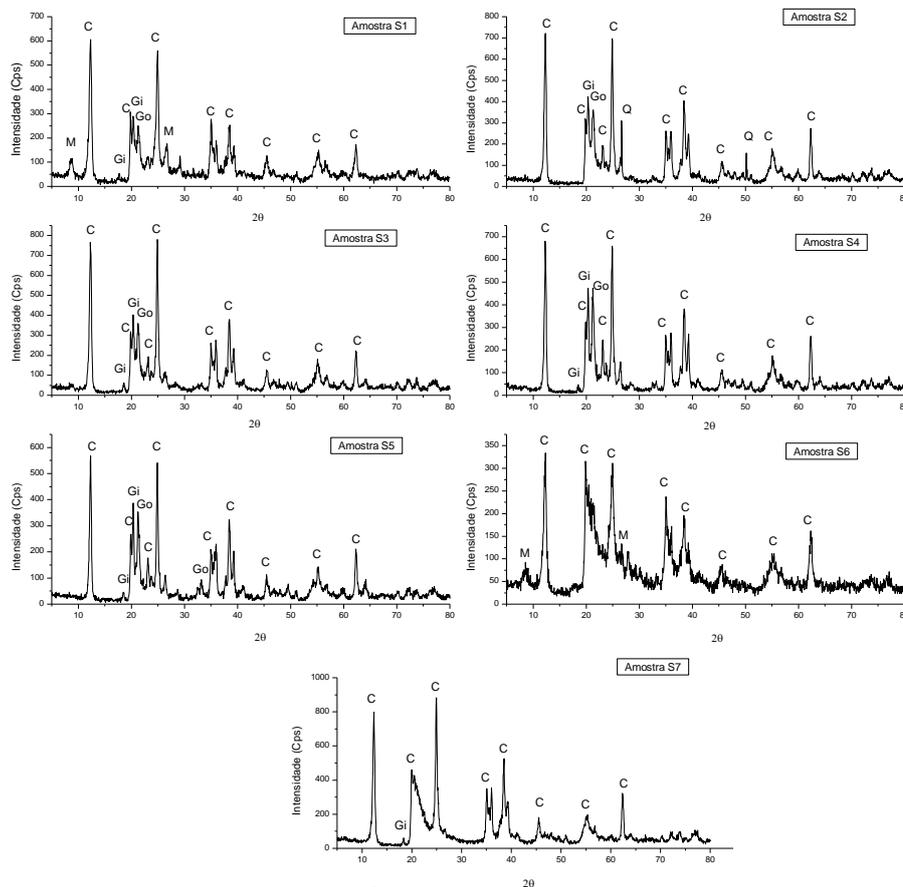


Figura 3 - Difratomogramas de Raios-X das Amostras S1 a S7 na fração argila. C – caulinita; GI – gibssita; Go – goethita, M – mineral micáceo.

As Figuras 4 e 5 mostram as micrografias e os espectros químicos obtidas do MEV/EDS e as tabelas 3 e 4 com os dados quantitativos das análises pontuais das amostras S1 e S7. Pode-se observar que o tamanho de partículas apresenta inferior $2\mu\text{m}$ nas duas amostras. As morfologias ratificam a presença de aglomerados de partículas de caulinita nas amostras, observa-se claramente sua estrutura cristalina no formato de camada⁽¹²⁾.

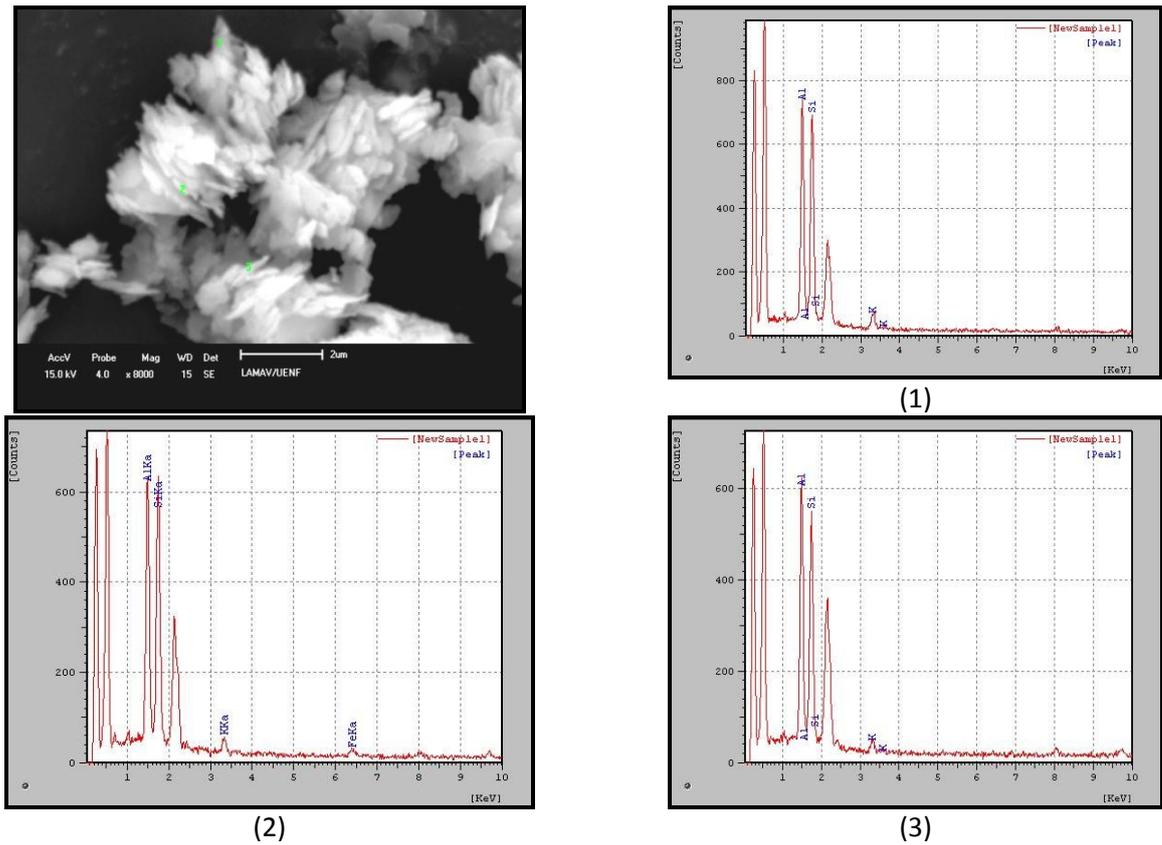


Figura 4 – Microscopia e espectros da análise quantitativa pontual da amostra S1.

Tabela 3 – Análise Química (%) dos pontos selecionados da amostra S1

Elementos Químicos	Ponto 1 (%)	Ponto 2 (%)	Ponto 3 (%)
Al ₂ O ₃	46,65	49,19	49,04
SiO ₂	49,19	49,19	48,81
K ₂ O	4,15	3,25	2,15
Fe ₂ O ₃	-	5,48	-

De acordo com os dados da análise quantitativa pontual da amostra S1 (Figura 4) apresenta os óxidos da composição química dos minerais como a caulinita, minerais micáceos e goethita, conforme resultado já apresentado no DRX e análise química desta amostra.

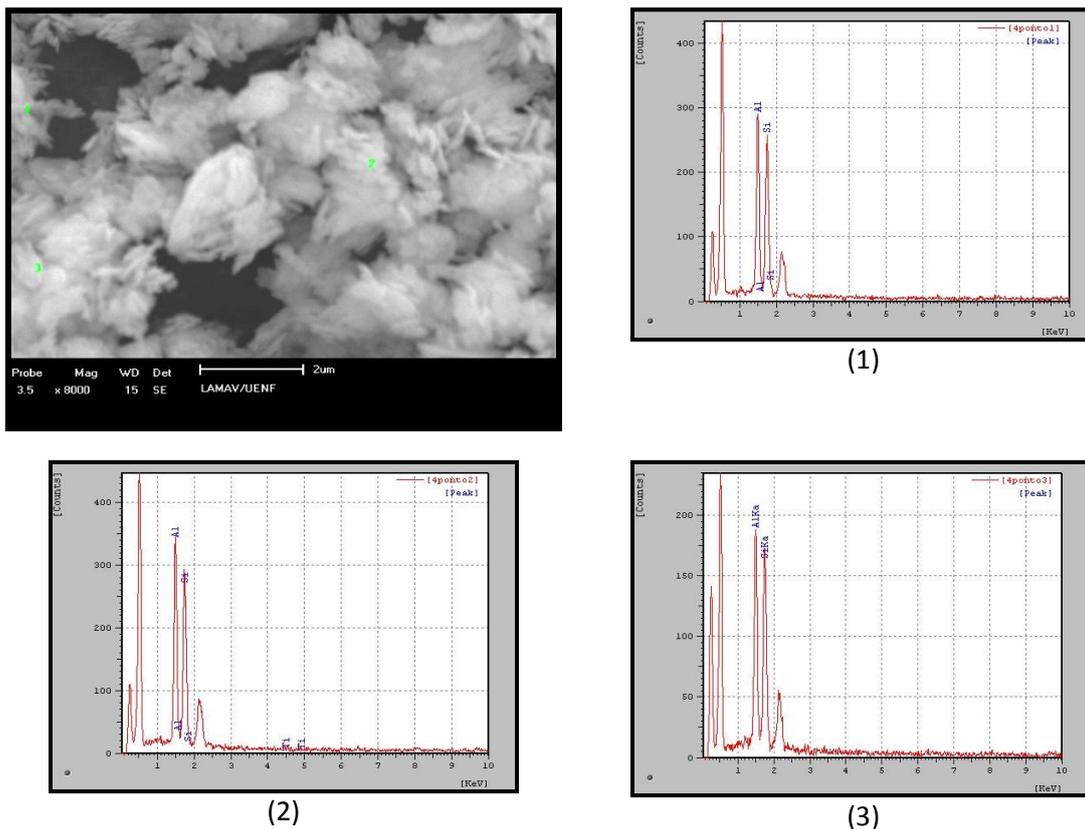


Figura 5 – Microscopia e espectros da análise quantitativa pontual da amostra S7.

Tabela 4 – Análise Química (%) dos pontos selecionados da amostra S7

Elementos Químicos	Ponto 1 (%)	Ponto 2 (%)	Ponto 3 (%)
Al ₂ O ₃	51,54	54,11	52,47
SiO ₂	48,45	45,02	47,53
TiO ₂	-	0,87	-

Já na amostra S7 (figura 5) apresenta os óxidos principais Al₂O₃ e SiO₂ que fazem parte da composição química da Caulinita, Quartzo e da Gibbsita. Na análise do ponto 2 detectou a presença de TiO₂, mas este óxido não foi detectado no DRX pela quantidade(%) encontrada na amostra.

A figura 6 apresenta os corpos de prova pintados e passados na peneira de # 200 nas temperaturas de 110°, 700° e 1050°. A classificação das cores segundo sistema de Munsell pode ser analisado na tabela 3.



Figura 6 - Corpos de prova pintados com engobes, que foram passados nas peneiras # 200, antes (110°C) e após a queima (700-1050°C).

Analisando os dados da tabela 3, verificou-se que as amostras apresentaram vasta gama de cores, com variações nos valores de matiz e cromo.

Tabela 3 – Cores das amostras pintadas com engobes passada na peneira de # 200 nas temperaturas de 110°, 700° e 1050°C segundo sistema de Munsell

Amostras	110 °C	700 °C	1050 °C
S1	5yr 8/3 rosado	2,5yr 8/4 rosado	5yr 8/2 branco-rosado
S2	2,5yr 8/2 rosado	2,5yr 8/3 rosado	7,5r 8/2 rosa-claro
S3	2,5yr 8/3 rosado	7,5r 7/4 vermelho-claro- acinzentado	10r 7/3 vermelho-claro- acinzentado
S4	7,5r 6/4 vermelho-claro- acinzentado	7,5r 7/4 vermelho-claro- acinzentado	7,5r 7/3 vermelho-claro- acinzentado
S5	7,5r 5/6 vermelho	7,5r 5/4 vermelho- acinzentado	5r 5/4 vermelho- acinzentado
S6	2,5y 8,5/1 branco	7,5yr 8,5/2 branco-rosado	7,5yr 9,5/1 branco
S7	7,5yr 8/1 branco	5yr 8/2 branco-rosado	7,5yr 8,5/1 branco

A figura 7 apresenta as transformações cristalográficas através dos difratogramas da amostra S7 nas temperaturas de 110°, 700° e 1050°C. Pode-se observar que a caulinita não é mais identificada a partir da temperatura de 700°C devido à formação da fase amorfa, metacaulinita⁽¹¹⁾. O quartzo quando passa por tratamento térmico acima de 570°C, ocorre à expansão, transformando-se de α para β , porém é estável na temperatura de 700°C, apresentando assim pico de grande

intensidade. A 1050°C a alumina- α já aparece de acordo com a seguinte seqüência: gibssita: al umina- χ : alumina- κ e alumina- α ⁽¹³⁾ e a mulita é proveniente da decomposição da metacaulinita⁽¹¹⁾. Nota-se que as mudanças de fases, das estruturas cristalinas, alteraram as cores durante a queima, levando a uma gama de cores diferentes, na medida em que houve uma variação da temperatura. Isso pode ser observado com a amostra S7, que chegou a apresentar uma coloração branca na temperatura de 1050°C.

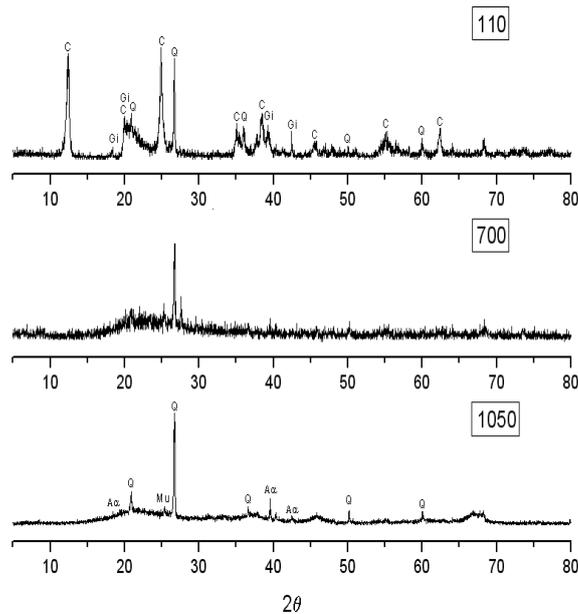


Figura 7 - Representação dos difratogramas da amostra S7 nas temperaturas de 110, 700 e 1050°C. A α = alumina-1000°C =caulinita; Q = quartzo; Gi = gibssita; Mu = mulita.

4 CONCLUSÕES

Conclui-se que os pigmentos inorgânicos da Região Norte Fluminense, identificaram-se diferentes tipos de materiais para produção de engobe com cores variadas.

As amostras utilizadas neste trabalho apresentaram uma boa aplicação e aderência ao serem aplicadas nos corpos de prova, devido à plasticidade encontrada em suas composições. Foi observada uma variedade de cores quando queimadas nas temperaturas 700°C e 1050°C; o que pode ser devido ao apresentarem composições químicas variadas, influenciando, de certa forma, na cor dos pigmentos.

Todas as amostras identificadas na difração de raios-X são de predominância caulíníticas, sendo, porém observadas, como fases minerais secundárias, a gibssita, mineral micáceo, goetita, hematita;

Observou-se que na análise química, o óxido de TiO_2 , teve influência na cores dos engobes, pois, as amostras mesmo tendo apresentado elevado teor de ferro, tiveram tonalidade claras;

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) da fração argilas, as imagens das amostras S1 e S7 mostraram morfologia lamelar semelhante com a do grupo da caulinita. Análise pontual confirmou os elementos (Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , Fe_2O_3 e TiO_2) encontrados na composição química;

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Engenharia civil – LECIV e Laboratório de Materiais avançados – LAMAV pelo apoio ao desenvolvimento deste trabalho. A CAPES e FAPERJ pelo apoio financeiro referente à bolsa de estudos.

6 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. ALEXANDRE, J; ALVES, M. G.; RAMOS, I. S.; VOGEL, V.; GANTOS, M., “Diagnóstico e proposta de melhoria da tecnologia adotada pelas artesãs da baixada campista”, In: Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, 2006.
2. CHRISPIM Z. M.P; “*Levantamento e caracterização de materiais geológicos das regiões Norte e Noroeste Fluminense para produção de engobes*. 2011. Dissertação de Mestrado em Geotecnia. Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes/RJ.
3. GODOY, R.C; SABARIZ, A. L, SCHIAVON, M. A. VIEIRA, A.; MORELLI, M. R. BRAGA, A. M.; Contribuições tecnológicas para o artesanato de cerâmica do vale do jequitinhonha em minas gerais. Revista Brasileira de Tecnologia Cerâmica. Ano 1, nº 4. agost./set. 2005.
4. PEREIRA, A.R.P.; SILVA, M.J.de S.F.; OLIVEIRA, J.A.dos S.; (2007) “Análise química de pigmentos minerais naturais de Itabirito (MG). Cerâmica 53; p. 35-41.
5. FRIGOLA, D. R. (2002) – *Cerâmica*. 1ª ed. Lisboa: Editorial Estampa, 2002.
6. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Determinação da Análise Granulométrica dos Solos, NBR – 7181, (1984).

7. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Determinação da Massa Específica, NBR – 6508, (1984).
8. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas (1984). Solo – Determinação do Limite de Plasticidade. NBR - 7180.
9. ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas (1984). Solo – Determinação do Limite de Liquidez. NBR - 6459.
10. ALEXANDRE, J., *Caracterização das argilas do município de campos dos goytacazes para utilização em cerâmica vermelha*. (1997). Dissertação de Mestrado em Geotecnia. Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes/RJ.
11. VIEIRA, C. M. F.; SOARES, T. M. ; MONTEIRO, S. N. (2003). Massas cerâmicas para telhas: características e comportamento de queima (Ceramicbodies for roofing tiles: characteristics and firing behavior). *Cerâmica* 49; p.245-250.
12. MURRAY, H.H.(2000). Traditional and New Applications for Kaiolin, Smctite, and Paligorskite: A General Overview. *Applied Clay Science*, 17: 207-221.
13. ALCOA (1987). Oxides and Hydroxides of Aluminum. Alcoa Technical Paper nº 19.
14. FONSECA, M. J. G. *et al.* (1998). Mapa geológico do estado do rio de janeiro. Rio de Janeiro: DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral. 141p.

CHARACTERIZATION OF INORGANIC PIGMENTS FOR THE NORTH FLUMINENS E PRODUCTION SLIPS

This work is part of a Project being done in the North Fluminense State University, with emphasis, the inorganic pigments likely to be employed for the production of slips, which can be defined as a mixture of liquid clay, oxides and other components. That being used as a sealant in civil engineering, finishing and decoration of ceramic artifacts. The lack of studies on inorganic pigments in the North Fluminense, for the production of slips, enabled the development of this work. The methodology used was: physical, chemical and mineralogical, composition, and characterize the color using the Münsell System. The analyzed results showed that it was possible to observe several variations of colors according to the Münsell System and the plasticity of the soil and an important factor for the application of slip.

Keywords: Characterization, Slips, Münsell