

Vidrados cerâmicos aditivados com resíduos de tintas e ferrugem

Ceramic glazes added with paint and rust residues

António Pereira; estudante; ESAD – IPLeia; Portugal
antoniopina99@hotmail.com

José Manuel C. B. C. Frade; Dr.; ESAD – IPLeia; Portugal
jose.frade@ipleiria.pt

Resumo

Na Escola Superior de Artes e Design de Caldas da Rainha - Portugal - foi testada a aplicação de resíduos de tintas e de ferrugem em tratamentos de superfícies de diferentes pastas cerâmicas. Vidrados aditivados com ferrugem dão origem, após cozedura, a peças cerâmicas vidradas de cor castanha, com ausência de defeitos e com um bom nível de homogeneidade do escoamento pela superfície de suporte; observando-se que a cor castanha é tanto mais intensa quanto maior é a proporção de ferrugem na mistura. A tinta também provoca manchas de cor nas superfícies cerâmicas cozidas, no entanto, com uma paleta de cores mais pobre do que a paleta das cores originais destes resíduos.

Palavras-chave: Cerâmica; Cor; Economia Circular; Ferrugem; Tintas

Abstract

The application of paint and rust residues in surface treatments of different ceramic pastes was tested. Glaze additives with rust give rise, after firing, to brown glazed ceramic pieces, with no defects and with a good level of homogeneity of the glaze flow through the support surface; observing that the brown color is more intense the greater the proportion of rust in the mixture with the glaze. The paint also causes color stains on the baked ceramic surfaces, however, with a much poorer color palette than the original color palette of these residues.

Keywords: *Ceramics; colour; Circular Economy; Rust; Paint*

1. Introdução

O descarte de resíduos industriais e domésticos tem criado vários problemas para a sociedade atual porque muitas vezes estes materiais são tóxicos, poluem o ambiente em geral e degradam as condições de vida dos seres vivos. Uma possível minimização ou solução para estes problemas é reutilizar estes resíduos num novo ciclo de criação de produto, ou seja, usando a economia circular [1], valorizando-os mutuamente. Na bibliografia especializada recente [2,3,4] encontram-se vários exemplos de trabalhos sobre a utilização de resíduos industriais no processamento de produtos cerâmicos. No entanto, frequentemente a reutilização dos resíduos tem-se limitado à sua simples incorporação em produtos de menor valor acrescentado, com o único objetivo de os inertizar (resíduo que se mantém sem alterações físicas, químicas ou biológicas relevantes durante um longo período de tempo, não sendo por isso suscetível de aumentar a poluição ambiental nem de afetar outras substâncias com as quais entre em contacto), sem prejudicar as características do produto final, mas sem realmente aproveitar as suas potencialidades, valorizando-os [5]. Em contrapartida têm-se desenvolvido investigações onde os resíduos são incorporados na composição de vidro ou pigmentos por se considerar que deste modo são criados produtos de maior valor acrescentado [6,7].

No mercado das tintas que se utilizam para construção civil, em especial no mercado doméstico, muitas destas tintas são produzidas em máquinas de mistura nas próprias lojas. Este processo de produção de tintas exige uma calibração pelo menos diária dessas máquinas que origina um desperdício que não é normalmente reutilizado ou reciclado. Um contentor com tintas de cores distintas é descartado par o lixo, sempre que necessário, figura 1. Este problema parece ser simultaneamente uma oportunidade para quem encontrar uma solução de aplicar com sentido estes resíduos corantes, valorizando-os.

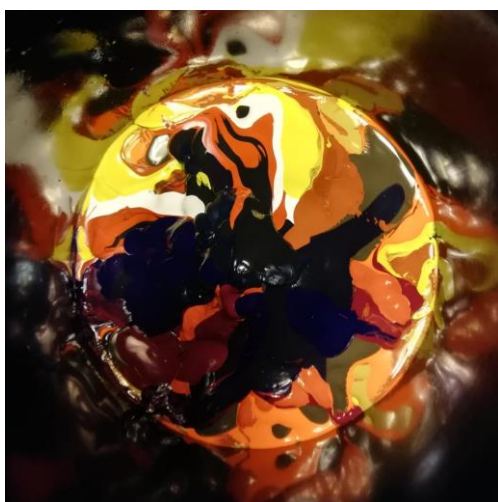


Figura 1 – Desperdício de tintas



Figura 2 - Ferrugem

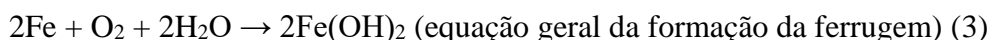
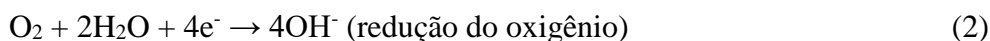
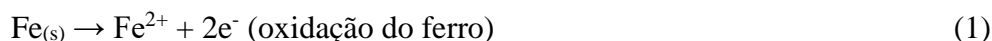
As tintas são compostos geralmente líquidos ou em pó, constituídas de solventes, pigmentos, resina (ligante) e aditivos. O solvente é responsável pela regularização da viscosidade da tinta afim de facilitar a aplicação, dissolução da resina, proporcionando um melhor contato entre a superfície e a tinta. Responsável também pela solubilização dos

componentes, tempo de secagem e espessura das tintas. Após a aplicação da tinta, o solvente evapora deixando uma película de pigmentos estruturada com a resina. Utiliza-se como solventes as porções líquidas água, álcool, aguarrás (essência da terebintina, uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos, com faixa de destilação compreendida entre 151 e 240°C, é utilizada principalmente como solvente e também na fabricação de ceras, graxas e tintas), entre outros. A resina é o material ligante ou aglomerante responsável por aglutinar as partículas de pigmentos e pela aderência da tinta no substrato. Converte também a tinta do estado líquido para o estado sólido, criando a película de tinta. Os aditivos são responsáveis por gerar melhorias nas propriedades das tintas. Os mais comuns são os secantes, plastificantes, bactericidas, antibolhas, reológicos, entre outros. Os pigmentos: são partículas em pó, insolúveis, que são divididos em inertes e ativos. Os chamados inertes possuem função de enchimento, textura e resistência à abrasão. Já os ativos promovem cor à tinta. Os pigmentos podem ser orgânicos (exemplos: ftalocianinas azuis e verdes, quinacridonas violeta e vermelha) ou inorgânicos (exemplos: dióxido de titânio, óxidos de ferro, caulino, caulino calcinado).

Na bibliografia específica sobre tintas [8] encontram-se dados relativos aos teores percentuais de cada componente em diferentes tipos de tintas - resina (ligante): 14 -30%; solvente: 44-50%; aditivos: 5%; pigmentos: 25%; extensor: 0 – 14%. Roobol apresenta as seguintes percentagens volumétricas: solvente 60%, resina 30%, pigmento 7-8%, aditivo 2-3% [9].

Um resíduo metalúrgico muito comum é a ferrugem, figura 2, que é o material que resulta da oxidação do ferro. Este metal em contato com o oxigênio presente na água e no ar oxida-se e desta reação surge a ferrugem que deteriora pouco a pouco o material original.

Na formação da ferrugem, ocorre a oxidação do ferro (1) e redução do oxigênio (2). A soma das duas equações leva à equação geral da formação da ferrugem (3):



Geralmente o $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (hidróxido de ferro II) é oxidado a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (hidróxido de ferro III), que é muitas vezes representado por $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Em regiões litorais ocorre a ferrugem com maior frequência devido a alta concentração de vapor de água e oxigênio.

A ferrugem não é um elemento tóxico, porém não é reutilizada para nenhum fim. Por isso, o objetivo da sua utilização seria para criar um vidro de ferrugem para a cerâmica. Muitos dos corantes e vidrados cerâmicos que originam as cores vermelho, laranja e castanho contêm óxido de ferro nas respectivas composições. Contudo, estes óxidos são de origem sintética feitos por moagem de minério ou processados termicamente a partir de sulfato ferroso/férrico ou hidróxido férrico [10] cuja pegada ecológica é mais significativa que a utilização direta de ferrugem.

2. Experimentação e resultados

Foram preparadas no laboratório de cerâmica da Escola Superior de Artes e Design de Caldas da Rainha amostras dos seguintes quatro tipos de pastas cerâmicas: 1 – porcelana (referência comercial Cristalcer); 2 – grês (referência comercial Cristalcer); 3 – mistura de faiança com terracota (referência comercial LC negócios); 4 – faiança (referência comercial Cristalcer). Sobre estas amostras foram depositadas por via plástica, com auxílio de uma espátula as tintas residuais, cujo aspeto visual antes de qualquer cozedura é evidenciado na figura 3.

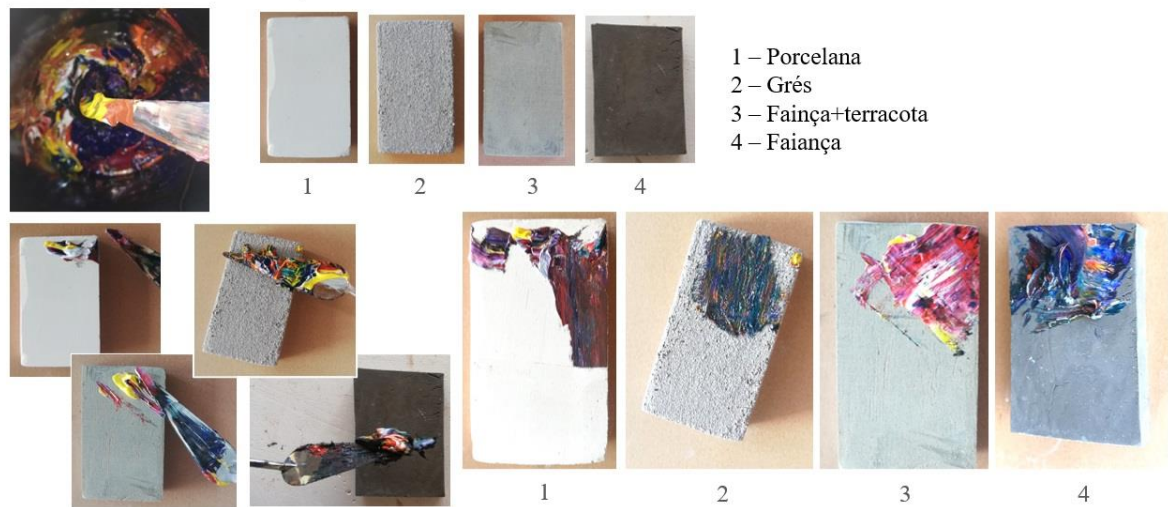


Figura 3 – Conjunto de imagens do processo

As figuras 4 e 5 colocam em confronto o resultado visual do tratamento superficial com as tintas das quatro pastas cerâmicas experimentadas antes e depois da primeira cozedura. É evidente que o aspeto visual de cada uma das quatro amostras cerâmicas são cromaticamente totalmente diferentes, antes e depois da primeira cozedura. Os tons mais escuros nas amostras não cozidas (castanho e violeta, por exemplo) dão manchas de cor mais perceptíveis nas amostras cozidas, independentemente do tipo de pasta cerâmica. Na amostra de faiança, parece que após cozedura o tom mais escuro coincide com uma maior concentração de tinta na amostra não cozida.



Porcelana

Grés

Faiança/Terracota

Faiança



Figuras 4 e 5 – Conjunto de imagens do processo

Num segundo tipo de experiências tentaram-se isolar tintas da mistura das tintas residuais, figura 6. Experimentalmente, as cores das tintas que melhor se conseguiram isolar corresponderam às tonalidades laranja e azul, figura 6.



Figura 6 – Conjunto de imagens do processo

As tintas que foram isoladas conforme figura 6, foram diluídas numa pequena quantidade de água (para melhorar as suas condições de fluxo) e misturadas com barbotinas de três tipos

de pastas cerâmicas: grês, porcelana e faiança, figura 7. Na mesma figura 7, aparece uma imagem relativa à amostra de referência de cada pasta que não foi misturada com as tintas diluídas, para controlo dos resultados de cor. Nas imagens referentes às experiências com faianças, do lado direito da figura 7, apresentam-se duas experiências em que propositamente não se pretendeu uma mistura homogênea entre a mistura da barbotina de faiança com a tinta isolada de cor azul ligeiramente diluída. Os resultados após cozedura parecem concordar com o que foi observado nas experiências onde a tinta foi aplicada via plástica: o azul acabou por desaparecer e dá origem a uma cor branco/alaranjado nas pastas cozidas e a cor laranja parece manter-se após cozedura. Na experiência da mistura não homogênea realizada na faiança observa-se uma heterogeneidade cromática do “tipo raiado” na amostra cozida.



Figura 7 – Conjunto de imagens do processo

Para introduzir mais variáveis ao nível do processo cerâmico firezaram-se mais 3 experiências ilustradas na figura 8. Na 1ª experiência aplicamos resíduos de tinta sobre uma placa de gesso, por cima desta tinta aplicou-se barbotina de faiança, deixou-se a amostra consolidar por secagem e promoveu-se à sua cozedura. Na 2ª experiência, verteu-se para dentro de um recipiente as duas tintas diluídas azul e laranja relatadas na figura 6 e barbotina de faiança. Esta mistura heterogênea foi vertida para dentro de um molde de gesso. Após secagem, as peças foram extraídas do molde e cozidas. Na 3ª experiência aplicou-se o resíduo de tinta numa peça cerâmica chacoçada (sujeita à primeira cozedura), tendo-se posteriormente vidrado a metade direita desta peça e posteriormente cozido (segunda cozedura). Os resultados cromáticos após cozedura obtidos nestas três experiências são visíveis na última imagem da figura 8, para cada uma das experiências.

1ª experiência

2ª experiência

3ª experiência

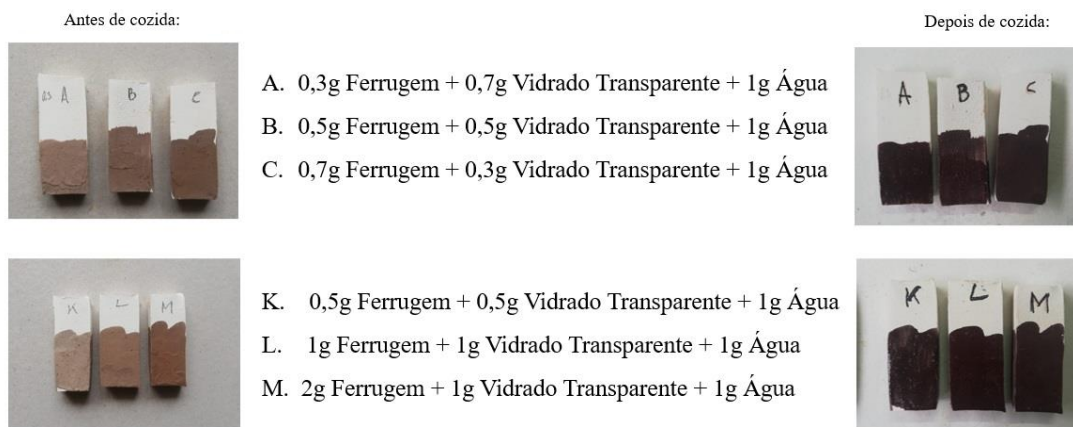


Figura 10 – Conjunto de imagens do processo

Tendo em vista investigar diferentes texturas de superfície e eventuais alterações nas cores das peças vidradas após cozedura, aos vidrados aditivados com ferrugem em diferentes proporções em massa, foram adicionados fundentes e estabilizantes, figura 11.

Os fundentes servem para reduzir o ponto de fusão do vidrado normalmente até cerca de 50° e os estabilizantes aumentam a viscosidade do vidrado e mantêm o vidrado fundido sobre a peça, impedindo o escorrimento.

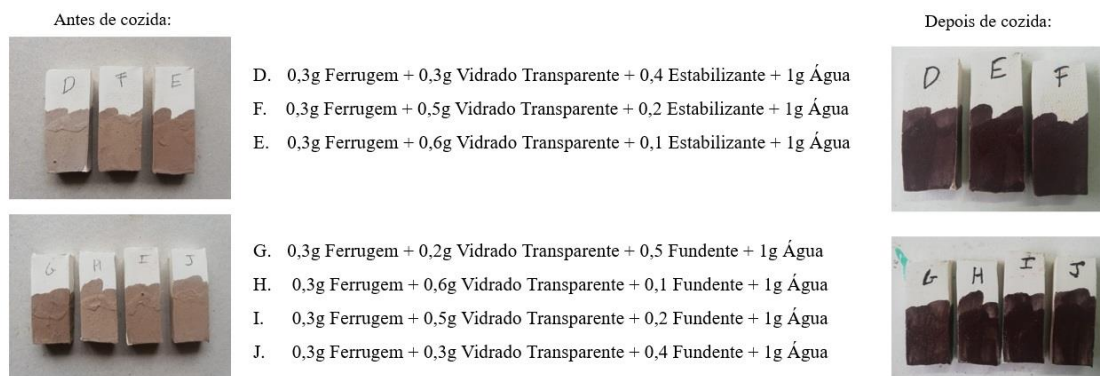


Figura 11 – Conjunto de imagens do processo

Após cozedura, os vidrados com fundente parecem apresentar uma cor castanha mais clara, enquanto ao invés, os vidrados com estabilizante parecem ficar com uma cor castanha mais escura, tal como se continua a confirmar que o castanho resultante nas peças cozidas é tanto mais intenso quanto maior a quantidade de ferrugem na mistura com vidrado. No entanto, a adição de fundentes ou de estabilizantes, não parecem trazer vantagens neste caso particular de vidrados aditivados com ferrugem designadamente ao nível da uniformidade de cor dos vidrados (confronto entre os resultados após cozedura registados nas figuras 10 e 11).

Na figura 12, apresentam-se todas as amostras experimentadas no presente trabalho, antes e após primeira cozedura, mais quatro experiências cujas amostras são as do lado direito da figura. Nas amostras com forma quadrada foram aplicadas sobre o suporte cerâmico várias passagens sucessivas da mistura correspondente à amostra L (1 grama de ferrugem + 1 grama

de vidro transparente + 1 grama de água) cujos resultados correspondem à zona mais saturada em termos de cor destas amostras; e foram aplicadas diluições daquela mistura cujo resultado corresponde à zona menos saturada em termos de cor visível numa destas. No canto inferior direito, apresentam-se os resultados obtidos pela aplicação de um vidro transparente mate sobre as condições referentes às experiências J e D cujo resultado parece ser característico de um vidro reativo.

Antes de cozido:



Depois de cozido:
(1ª vez)



Figura 12 – Conjunto de imagens do processo

Na figura 13, apresentam-se as amostras resultantes da 1ª cozedura (lado esquerdo da figura), cozidas uma segunda vez depois de terem sido mergulhadas em vidro transparente (lado direito da figura). Destas experiências não resultaram diferenças apreciáveis.

Cozido pela 1ª vez:



Depois de cozido pela 2ª vez:

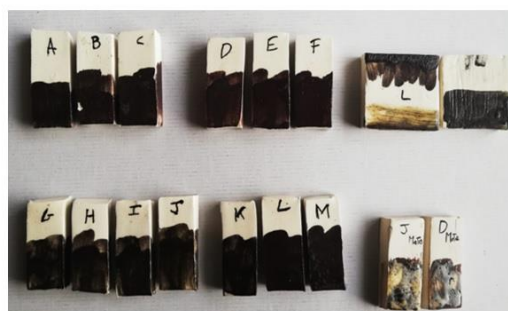


Figura 13 – Conjunto de imagens do processo

O resultado visual das experiências preliminares são 3 cores distintas: um castanho escuro; um castanho intermédio e uma cor mais clara, figura 9. A transição de cor do mais escuro para o mais claro dá-se com a redução da concentração de ferrugem no vidro transparente. Na amostra mais escura observam-se alguns grãos de ferro sobre a superfície cerâmica cozida. Na figura 14 aplicam-se os vidrados aditivados com ferrugem em produtos cerâmicos com forma mais complexa, sendo o resultado muito satisfatório, concluindo-se que estas misturas (Vidrado transparente + ferrugem) são compatíveis

comportamento de escoamento que permitem uma boa cobertura de peças cerâmicas de formas complexas.

Na mesma figura, na superfície do produto com a forma de uma folha de cor mais escura são visíveis as partículas metálicas referidas anteriormente.

A partir da análise dos resultados experimentais apresentados nas figuras 14 e 15 conclui-se que nos vidrados com maior concentração de ferrugem, são visíveis após a primeira cozedura a presença de partículas metálicas na superfície das peças cerâmicas e não ocorre completamente a vitrificação do vidrado. Esta vitrificação ocorre após nova vidragem com vidrado transparente submetida a uma nova cozedura. Os resultados obtidos são independentes da complexidade das formas das peças vidradas. Para evitar uma segunda vidragem e segunda cozedura afim de vitrificar o vidrado, deve-se reduzir a concentração de ferrugem nos vidrados.

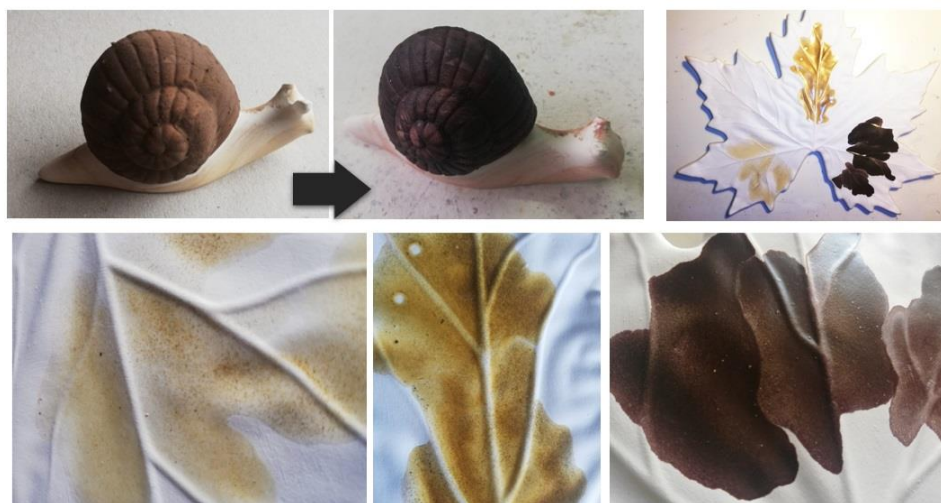


Figura 14 – Conjunto de imagens do processo (caracol vidrado nas condições de experimentação M, à esquerda antes da cozedura; à direita após uma cozedura e folha vidrada nas condições experimentais da digura 9).



Figura 15 – Conjunto de imagens do processo (caracol vidrado nas condições de experimentação M, à esquerda antes da cozedura; no meio após uma cozedura, à direita após uma nova cobertura com vidrado transparente e nova cozedura; e e folha vidrada em três zonas distintas nas condições experimentais G, M e J).

Conclusão:

A ferrugem adicionada a vidrados permite tratamentos de superfície de produtos cerâmicos com qualidade independentemente da complexidade da forma das superfícies das peças em que é aplicado. Observa-se que o vidrado aditivado com ferrugem dá origem após cozedura a peças cerâmicas vidradas com cor castanha, com ausência de defeitos e com um bom nível de homogeneidade do escoamento do vidrado pela superfície de suporte e confirma-se que a cor castanha é tanto mais intensa quanto maior é a proporção de ferrugem na mistura com o vidrado. Para os vidrados experimentados cuja composição é mais elevada em ferrugem, após a primeira cozedura, são visíveis pequenas partículas metálicas num vidrado não completamente vitrificado. Estas peças sujeitas a uma nova vidragem e a uma nova cozedura ficam completamente vitrificadas. As cores obtidas pela ferrugem são similares às obtidas com vidrados ricos em pigmento de ferro sintético que tem um processamento muito mais complexo e por isso de maior impacto ecológico. A utilização de resíduos de tintas sobre superfícies cerâmicas, apesar de alterarem a cor para as várias pastas experimentadas, são pobres em termos dos resultados cromáticos obtidos. A valorização do resíduo de ferrugem como pigmento de vidrados mostra-se promissor e substitui com vantagem ambiental vidrados pigmentados com óxidos de ferro sintéticos.

Referências

- [1] – Implementation of circular economies and industrial waste reuse and prevention solutions; United Nations; Framework Convention on Climate Change; (2018).
- [2] - Sousa, R. B.; Santos, R. A. R e outros; Alternativas de aproveitamento de resíduos industriais para fabricação de refratários; Brazilian Applied Science Review; (2018).
- [3] – Costa, G; Hajjaji; W. e outros; Pigmentos Cerâmicos Formulados com Resíduos Industriais; págs 14-21; (2015)

- [4] - Almeida, K. S.; Soares, R. A. L.; Matos, J. M. E.; Efeito de resíduos de gesso e de granito em produtos da indústria de cerâmica vermelha: revisão bibliográfica; Revista Matéria; V. 25; N. 1; (2019)
- [5] - Costa, M. G. C.; Valorização de resíduos industriais na formulação de produtos e pigmentos cerâmicos: processamento e desenvolvimento de cor. 2009. 193 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Universidade de Aveiro, Aveiro; (2009).
- [6] - Rincón, M. J., Carda, J., Alarcón, J. Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos. Castellón: Faenza Editrice Ibérica y Sociedad Española de Cerámica y Vidrio; (1992).
- [7] - Monrós, G. e outros; El color de la cerámica: nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica. Castellón de la Plana: Publicacions de la Universitat Jaume I; (2003).
- [8]- <https://www.essentialchemicalindustry.org/materials-and-applications/paints.html>; acessível fevereiro 2021.
- [9] - Roobol, N. R.; Industrial Painting & Powdercoating: Principles and Practices;. 3ª ed.; Cincinnati (Ohio): Hanser Gardner Publications; (2003).
- [10]- <https://digitalfire.com/material/iron+oxide+red>; acessível em fevereiro 2021