Design de Produto para a Ágata: Aplicação de Microcápsulas Fluorescentes em Superfícies Gravadas a Laser

L. C. Duarte[a,b], T. L. A. C. Rocha [c], L. Roldo [b], W. Kindlein Jr.[b], M. K. Cidade [c], S.L. Pedrotti Jr.[d]

[b] **lauren.duarte@ufrgs.br**

[b]*Programa de Pós-Graduação em Design, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil*

[c]*Estudante Programa de Pós-Graduação em Design, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil*

[d]*Bolsista Iniciação Científica CNPq*

Resumo

Esta pesquisa trata do aproveitamento dado á ágata, que é um dos materiais gemológicos mais abundantes do Rio Grande Sul. A ágata, uma variedade de calcedônia, é muito valorizada pelos mercados externos. A carência de beneficiamento dado a este material é um dos pontos de interesse do grupo de pesquisadores do LdSM – Laboratório de Design e Seleção de Materiais. Com utilização de técnicas de gravação a laser na superfície da ágata foi gerada uma porosidade secundária. Esta porosidade é capaz de conter, em suas cavidades, microcápsulas. Para esta pesquisa, foram utilizadas microcápulas fluorescentes contendo o corante rodamina B.Os traços produzidos na ágata por ação do laser a potência de 60 W e velocidades variadas (2 a 65 m/min) foram analisadas quanto à distribuição e dimensões dos poros gerados e conseqüentemente sua capacidade de portar as microcápsulas fluorescentes. O intervalo de 2 a 10 m/min é capaz de gerar cavidades que podem conter microcápsulas fluorescentes.

***Palavras-chave**: ágata, gravação a laser, microcápsulas.*

Product design for agate: Application of fluorescent microcapsules on laser-etched surfaces

Abstract

This research is about the use given to the agate, which is one of the most abundant gemological materials in Rio Grande do Sul. The agate, a variety of chalcedony, is very valued by the external markets. The lack of processing given to this material is one of the points of interest of the researchers group from the LdSM – Design and Material Selection Laboratory. A secondary porosity was generated due the utilization of engrave technique on the agate surface. This porosity is able to store, in its cavities, microcapsules. Fluorescent microcapsules containing the pigment rhodamine B were used in this research. The traces produced in the agate by the action of a 60 W laser and varied velocities - 2 to 65 m/min - were analyzed concerned on the distribution and dimensions of the generated porosity and consequently its capacity to store the florescent microcapsules. Gaps of 2 until 10m/min are able to store fluorescent microcapsules.

Keywords: agate, laser engraved, microcapsules.

1. INTRODUÇÃO

O estado do Rio Grande do Sul destaca-se como o maior produtor de ágata de que se tem conhecimento [1]. A ágata ocorre como preenchimento de geodos (Fig. 1A), que são cavidades alojadas em rochas vulcânicas. As principais jazidas deste material ocorrem próximo ao município de Salto do Jacuí. A atividade de comércio de gemas e materiais gemológicos está concentrada em Soledade, onde estão localizadas as principais indústrias de beneficiamento.

Apesar da valorização dos materiais gemológicos do Rio Grande do Sul, pelo comércio externo, principalmente o asiático, as indústrias desta região utilizam esta matéria-prima de maneira pouco diversificada. O principal beneficiamento destinado à ágata é o corte em chapas, com espessuras entre 2 e 5 mm, em serra circular. Posteriormente estas chapas são levadas a processos de tingimento [2]. Neste processo, a cor natural, que normalmente é de branca a acinzentada, passa a verde, azul, cor-de-rosa, preto, marrom, roxo, dentre outras (Fig. 1B). As chapas tingidas destinam-se à produção de ornamentos de decoração, como móbiles, porta-copo, etc. Também há uma parte deste material destinado à lapidação, principalmente a do tipo cabochão, que consiste de lapidação lisa, sem a formação de facetas.

Visto a carência em inovação tecnológica aplicada a este material, a equipe de pesquisadores do LdSM – Laboratório de Design e Seleção de Materiais, busca agregar um processamento diferencial com utilização de tecnologias como gravação a laser e microcápsulas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir, serão descritos os materiais, ágata e microcápsulas, bem como os métodos utilizados para aplicação e caracterização dos resultados, dentre os quais estão: gravação a laser, difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia confocal e impregnação por microcápsulas.

2.1 Ágata

Ágata é uma variedade de calcedônia, que tem por característica diagnóstica possuir bandamento [3]. Caldedônia, por sua vez, é o nome dado a um grupo de variedades compactadas compostas por pequeninos cristais de quartzo com poros submicroscópicos [4].



Figura 1: Produtos em ágata à venda em comércio de Soledade: A) geodos preenchidos por ágata e B) chapas de ágata tingidas sobre base em madeira.

O bandamento pode ser composto por camadas sucessivas de calcedônia ou pode, por vezes, estar mesclado com opala (Fig. 2A) [3]. A opala é uma gema amorfa constituída por sílica hidratada ($SiO_{2n}H_2O$). As bandas de calcedônia são constituídas de quartzo fibroso, orientado perpendicularmente em relação à superfície das camadas de bandas individuais (Fig. 2B). A dureza na escala Mohs é de 6,5 – 7, e a densidade relativa entre 2,0 a 2,64.

A estrutura das bandas em cristais aciculares favorece a percolação dos corantes quando dissolvidos em água, tornando este material favorável ao tingimento. A porosidade primária da ágata está relacionada aos espaços intersticiais entre os cristais aciculares e é de ordem nanométrica.

2.2 Microcápsulas

Microcápsulas são sistemas de dimensões micrométricas onde uma camada de espessura muito fina (de ordem de grandeza nanométrica) recobre um núcleo ativo de uma determinada substância. No LdSM foram obtidas microcápsulas com diâmetro de aproximadamente de 15 μm (Fig. 3) pelo processo sol-gel.

A utilização de corantes luminescentes, como material ativo do núcleo, permitiu a obtenção de microcápsulas luminescentes à região do vermelho-laranja (Fig. 4). Tetraetil ortossilicato (TEOS, 98%, *purum*) adquirido da Fluka® foi utilizado como precursor da casca de sílica, HCl em solução aquosa (37%, PA, Synth) como catalisador e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB, 98% puro, VETEC) como emulsificante.

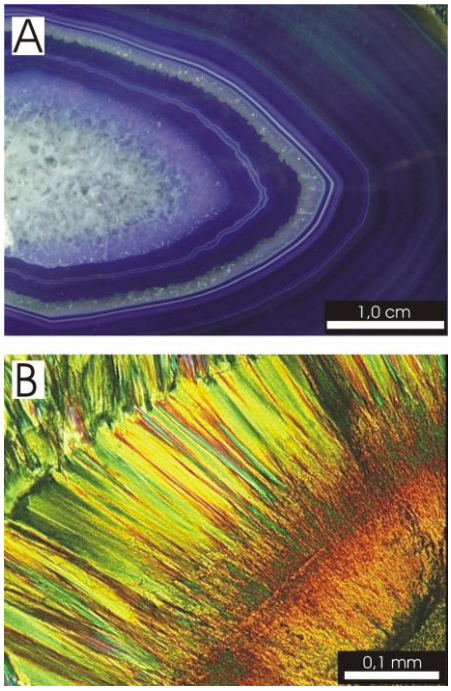


Figura 2: Fotomicrografias da ágata obtida em microscópio óptico de luz transmitida, a luz polarizada: A) bandamento da ágata, mostrando intercalação entre camadas de caldedônia (tingidas), opala (branco, fino) e quartzo incolor cristalino (branco mais espesso) e B) detalhe dos cristais aciculares.

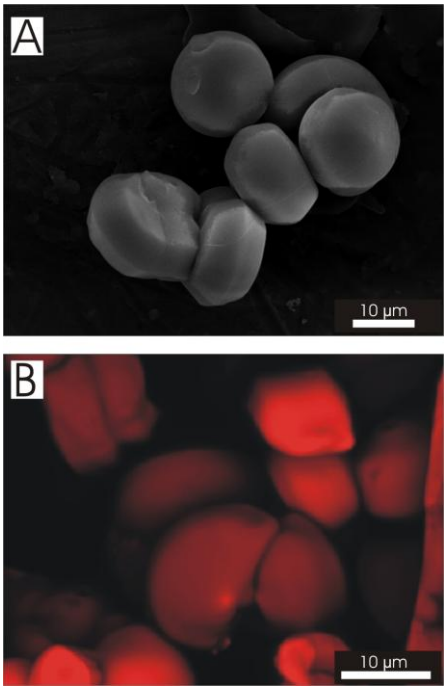


Figura 3: Microcápsulas cerâmicas: A) imagem eletrônica de varredura mostrando a morfologia oblata e B) microcápsulas observadas ao microscópio confocal, com conteúdo fluorescente no interior (rodamina B).

A substância corante encapsulada foi rodamina B (PA, Synth). Todos os reagentes foram utilizados sem nenhuma purificação adicional e como recebidos do fornecedor. Para os experimentos foi utilizada água deionizada.

2.3 Gravação a laser

O equipamento Mira, da empresa Automatisa Sistemas®, corta e grava a laser. O meio ativo para geração da radiação eletromagnética é CO_2, dopado com nitrogênio. A movimentação do feixe laser funciona por sistema galvanométrico e a área de trabalho é de 10 cm x 10 cm (100cm^2). A limitação da área é devida ao tipo de lente acoplado ao equipamento, podendo ser também ampliada ou diminuída. A potência máxima do laser é de 60W e a velocidade máxima de corte é de 500 m/min. O laser - *Light Amplified by Stimulated Emission Radiation*, é caracterizado basicamente como um processo tecnológico rápido e eficaz, com alto grau de detalhamento nas peças a serem cortadas ou gravadas [5].

As amostras elaboradas para os ensaios consistem em traços retos, utilizando a mesma potência (60W) e variando a velocidade, em um intervalo de 2 a 65 m/min (Fig. 4). Os traços foram desenhados no *software* Laser Draw®, o mesmo utilizado para controle da potência e velocidade do feixe laser.

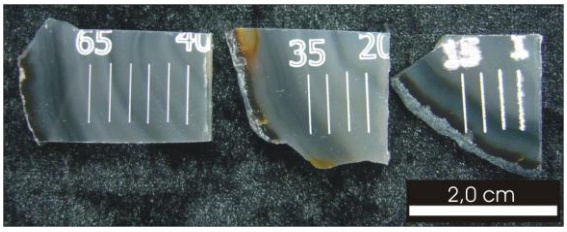


Figura 4: Amostras de ágata gravadas a laser utilizando potência de 60W. Os números acima (1-65) indicam a menor e a maior velocidade em cada amostra, em m/min.

2.4 Difratometria de raios-x

Análises da cristalinidade do material antes e após o tratamento da superfície por laser (Fig. 5) foram feitos por difratometria de raios-X. O equipamento utilizado foi o Philips X'PERT MPD®. As análises foram feitas no LACER – Laboratório de Materiais Cerâmicos/UFRGS.

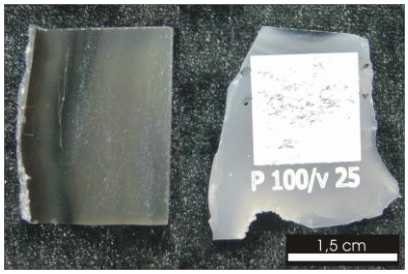


Figura 5: Amostras de ágata para difratometria de raios-X. À esquerda sem tratamento a laser, à direita, com tratamento a laser: potência 60W e velocidade 25 m/min.

2.5 Microscopia eletrônica de varredura

Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas com auxílio do equipamento JSM-6060, da marca Jeol®, no LdSM. As condições analíticas para obtenção de imagens do tipo BSE (*backsacttered electron*) foram de: 15 KeV para a aceleração do feixe de elétrons incidente na amostra e magnificação máxima da ordem de 4.000 vezes. O equipamento opera com aumentos de até 30.000 vezes. Este equipamento dispensa a utilização de metalização para as amostras, facilitando a rotina de laboratório.

2.6 Microscópio confocal

O microscópio confocal possibilita a observação e caracterização de amostras, auxiliando em uma perspectiva tridimensional, devido à obtenção das imagens em inúmeros planos. Este equipamento contém lasers específicos para excitar elementos e compostos fluorocromicos, como a rodamina B, por exemplo.

O microscópio utilizado foi o FluoView 1000, da marca Olympus®. Este equipamento está localizado no CME – Centro de Micrsocopia Eletrônica, na UFRGS.

2.7 Impregnação

A impregnação das amostras de ágata por microcápsulas foi feita em meio aquoso. Para isto, foram inseridos em um bequer, 2g de microcápsulas contendo rodamina B em 500ml de água deionizada. Para movimentação da solução foi utilizado um agitador mecânico equipado com hélice centrífuga, com rotação de 700 rpm. As amostras de ágata ficaram imersas nesta solução por 24 horas. Após, foram retiradas, levadas a um dessecador, a temperatura de 30°C, por um período de aproximadamente 12 horas.

3. INTERAÇÃO ENTRE O LASER E A ÁGATA

A gravação ocorre na ágata pela fusão localizada dos cristais aciculares de quartzo que a compõe O produto da fusão é um material de coloração branca (Fig. 4, 5). Análises por difratometria de raios-X feitos na superfície auxiliaram para caracterização do resultado após o tratamento a laser. Na figura 6, o difratograma mostra dois padrões de reflexões de planos cristalinos. O padrão representado pela linha de cor verde é referente à amostra sem tratamento de superfície a laser. Os picos indicam que o material é composto por quartzo, organizado em uma estrutura cristalina. A linha de cor púrpura mostra, na altura de 20, na coordenada x para o ângulo 2Θ, que houve uma destruição do arranjo cristalino do material. O material resultante é sílica (SiO_2) amorfa, vítrea.

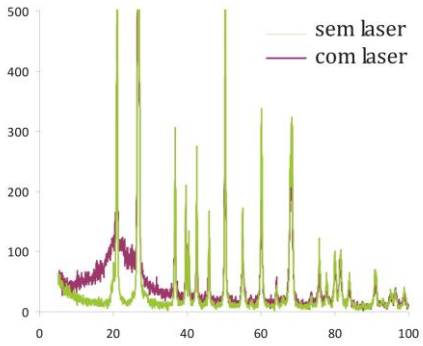


Figura 6: Difratograma de raios-X de amostra de ágata, em verde sem tratamento de superfície a laser e em púrpura, padrão de amostra tratada a laser a 60W. No eixo X estao os valores de reflexao para o ângulo 2Θ e no eixo Y o número de contagens.

A vitrificação do material se deve ao aquecimento a taxas elevadas em um curto espaço de tempo (centésimos). A temperatura estimada de interação entre o laser e a ágata é superior a 1734°C, que é o ponto de fusão para o quartzo puro (SiO_2) [6]. À temperatura ambiente, a taxa de

resfriamento é também muito rápida, não sendo viável e reorganização do material no sistema cristalino trigonal.

O rápido resfriamento do material gera textura porosa semelhante ao púmice, ou pedra-pome. Esta porosidade é uma porosidade secundária, já que a ágata, por ser formada por cristais aciculares, é um material poroso. As dimensões e a distribuição dos poros são resultantes das variações de velocidade a que as amostras foram submetidas. Para este estudo, foi utilizada a potência máxima do equipamento, que é de 60W. A velocidade foi variável para os ensaios, desde 2 a 65 m/min. A velocidades distintas, a espessura resultante da interação entre o feixe laser e a ágata é bastante distinta, sendo que a 2 m/min, a linha marcada na gema fica mais espessa e sucessivamente vai ficando mais definida até velocidades de 65 m/min. A diferença visual se deve ao tempo maior de interação entre laser/gema em determinado espaço de tempo, acarretando uma transferência de calor a taxas distintas. Quanto mais lento o laser passa pelo material, mais fraturadas ficam as adjacências, devido a pouca capacidade deste material em conduzir calor (Fig. 7A). A porosidade secundária gerada também é afetada pela velocidade do feixe. A velocidade de 2 m/min a gema permanece por um intervalo de tempo maior a temperaturas extremas, ocorrendo fusão localizada e solidificação mais lenta. A porosidade fica configurada, neste caso, por poros maiores, formados pela coalescência de várias bolhas de gás geradas pela efervescência do material em fusão (Fig. 7b). Para velocidades maiores, como a 20 m/min, o traço fica mais definido, pois o tempo de interação diminui e não acumula o suficiente para fraturar o material (Fig. 7c). A porosidade gerada neste caso é mais homogênea e os poros são menores (Fig. 7d).

O intervalo de porosidade para cada velocidade a 60 w pode ser observado na tabela 1.

Tabela 1: Estimativa média de distribuição das dimensões máximas e mínimas para cada velocidade, a 60 W de potência.

Velocidade	Mínimo	Máximo
2	8	70
5	7	40
10	6	30
15	6	27
20	5	20
25	5	15
30	5	12
35	5	12
40	5	9
45	4	9
50	4	9
55	4	7
60	3	7
65	3	7

4. MICROCÁPSULAS NAS SUPERFÍCIES TRATADAS A LASER

Após a impregnação, foi possível observar ao MEV que as microcápsulas foram armazenadas nas cavidades geradas pela passagem do laser na superfície da ágata (Fig. 8).

Os melhores resultados foram observados nos traços feitos por laser com potência de 60W e velocidades baixas, dentre as quais destacam-se as de 2 m/min, de 5 m/min e de 10 m/min. A velocidades superiores ocorre impregnação, mas os resultados não são satisfatórios.

A velocidade de 2 m/min utilizada tanto para o traçado da linha, como para o número de referência de velocidades para a amostra com as velocidades mais baixas (1 – 15) (vide figura 4) mostrou-se a mais eficaz para impregnação pelo método utilizado. A porosidade gerada a estas condições, onde as dimensões dos poros alcança até 70 µm, consegue armazenar inúmeras microcápsulas em uma mesma cavidade (fig. 8A). Para velocidades maiores (*e.g.* 10 m/min) os poros acoplam uma microcápsula (Fig. 8B).

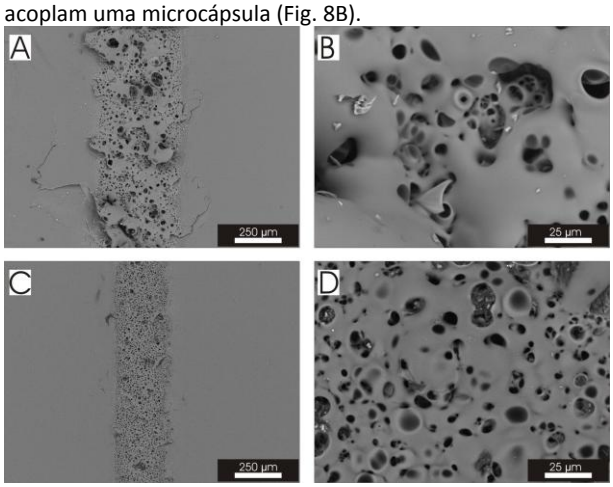


Figura 7 – Imagens eletrônicas de varredura, do tipo BSE, das linhas feitas na ágata, com potência de 60W: A) traço resultante de velocidade de 2 m/min, onde podem ser observadas fraturas nas adjacências, mostrando a heterogeneidade do tamanho dos poros; B) detalhe da figura (A), com poros menores isolados e outros maiores; C) traço gerado por velocidade de 20 m/min, com poucas fraturas nas adjacências; D) porosidade homogênea.

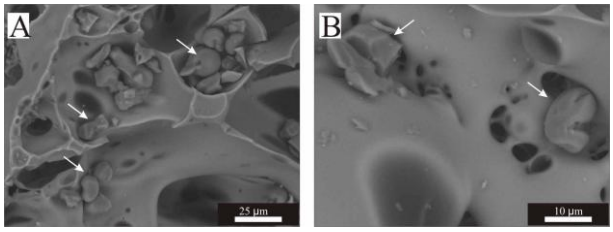


Figura 8 – Imagens eletrônicas de varredura, do tipo BSE, mostrando microcápsulas alojadas na porosidade secundária gerada por laser em ágata: A) porosidade gerada por laser com potência de 60 W e velocidade de 2 m/min; B) detalhe de porosidade gerada por potência de 60 W e velocidade de 10 m/min contendo uma a duas microcápsulas por cavidade. Setas indicam as microcápsulas.

5. CONSIERAÇOES FINAIS

Este trabalho investigou a possibilidade de inserir microcápsulas em superfícies geradas por ação de laser em ágata, visto à carência de inovação tecnológica destinada ao beneficiamento dos materiais gemológicos no Rio Grande do Sul.

Os resultados preliminares são satisfatórios, uma vez que foi possível, com a técnica de impregnação adotada, inserir microcápsulas nas caviaddes. As dimensoes das microcápsulas utilizadas (~15 µm) limita sua utização, visto que a velocidades de passagem do laser superiores a 25 m/min, as caviadades geradas, em sua maioria, não conseguiriam armazenar as microcápsulas. A velocidades menores, entre 2 e 10, a maioria dos poros consegue armazenar as microápsulas (Fig. 9), porém, a estas velocidades, nem sempre a definição do traco é a requerida.

Quanto maior a velocidade de gravação, mais definida fica a linha. A velocidades menores, a formação de trincas adjacentes ao traço formado pelo caminho percorrido pelo laser é indesejável.

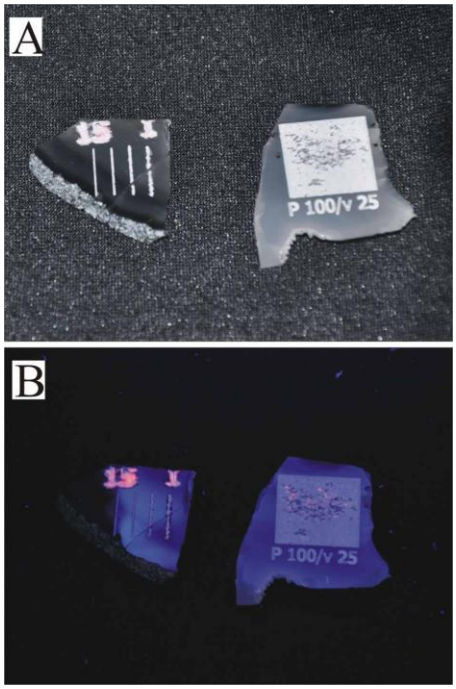


Figura 9: A) amostras observadas a luz natural, B) amostras observadas a luz ultravioleta, onde podem ser observadas regioes e pontos com luminescência gerada pelas microcápsulas.

Para a aplicação das microcápsulas são passíveis de impregnação por microcápsulas luminescentes os traços feitos dentro do intervalo de velocidades entre 2-10 m/min, também a 60W de potência. A velocidades maiores (15-65 m/min), a porosidade é mais homogênea, tanto na distribuição espacial quanto em relação ao tamanho dos poros. Este aspecto textural dificulta a entrada das microcápsulas nas cavidades, ao menos pelo método de impregnação utiizado.

Para trabalhos futuros serão testados outros métodos para impregnação destas superfícies por microscápsulas, como por exemplo em câmera à vácuo. Outra possibilidade é a utilização de microcapsulas com dimensões menores.

Com a utilização de supefícies gravadas a laser e impregnação por micocápsulas, o tingimento fluorescente poderá ser feito em porções específicas da ágata, ou seja, em desenhos feitos na superfícies da ágata (Fig. 10), ampliando as possibilidades de uso para este material gemológico.

O avanço esperado por esta pesquisa é de poder inserir microcápsulas em superfícies geradas a laser e desta forma trazer inovação ao design de produto para o setor de beneficiamento de matriais gemológicos do Rio Grande do Sul.

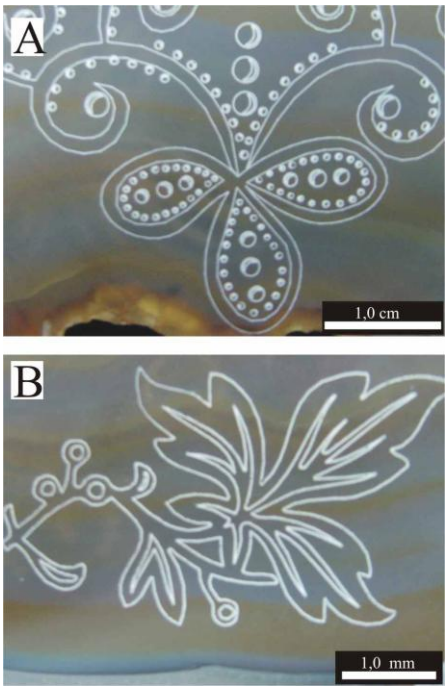


Figura 10: A) desenho gravadado a laser em ágata, com riqueza de detalhes, com velocidade superior a 30 m/min; B) desenho amostras gravado na ágata com velocidade superior a 25 m/min.

AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa teve apoio financeiro do MCT/CNPq – Universal - 014/2008, intitulado: Tecnologia de gravação e corte a laser, como ferramenta de inovação para o design de gemas e joias.

REFERÊNCIAS

[1]. Juchem, P.L and Brum, T.M.M. **Gemologia para designers**. Apostila elaborada ao Programa de Pós-graduação em Design – Laboratório de Gemologia, UFRGS, 2010:

[2]. SILVA, Rodrigo de Almeida. **Avaliação da perda da coloração artificial de ágatas**. 2006 98 fls. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

[3]. SCHUMANN, Walter. **Gemas do Mundo**. Rio de Janeiro: Editora ao Livro Técnico, 2006.

[4]. DEER, William A.; HOWIE, Robert A.; ZUSSMAN, Jack. **Minerais constituintes das rochas – uma introdução**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1981.

[5]. BAGNATO, Vanderlei Salvador. **Laser e suas aplicações em Ciência e Tecnologia**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2008.

[6]. DUARTE, L.C.; CIDADE, M. K.; GOMES, L. E. S.; KINDLEIN JÚNIOR, W. Interação Entre Laser e Materiais Naturais: Exemplos em Ágata. In: 5 Workshop Design&Materiais, 2010, Lorena: Faculdades Integradas Teresa D'ávila, 2010.