

Síntese de Pigmento Cerâmico de Óxido de Ferro Encapsulado em Sílica Amorfa para Aplicações Cerâmicas a Altas Temperaturas (1100-1200 °C)

**A. Spinelli^{1*}, A. Pedro Novaes de Oliveira² e
C. Alberto Paskocimas³**

¹Universidade Federal de Santa Catarina

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PgMat

C.P. 476, Campus Universitário - Trindade, 88040-900 Florianópolis - SC

²SENAI/CTCmat - Centro de Tecnologia em Materiais

Rua Gal. Lauro Sodré 300, C.P. 3247, B. Comerciário, 88020-330 Criciúma - SC

³Universidade Federal de São Carlos, Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e

Cerâmica (LIEC), Rod Washington Luiz km 235, 13560-970 São Carlos - SP

*e-mail: ada36@starmedia.com

Resumo: A indústria de revestimentos cerâmicos tem necessitado, cada vez mais, em função dos novos desenvolvimentos, de pigmentos estáveis quimicamente e termicamente a altas temperaturas (1100-1300 °C). Os pigmentos encapsulados onde um grupo cromóforo, responsável pela cor, é protegido por uma matriz encapsuladora, o que torna o pigmento estável quimicamente e termicamente; tornaram-se alvos de pesquisas para aplicações em revestimentos cerâmicos. Portanto, o objetivo deste trabalho é avaliar o processo de síntese do pigmento de óxido de ferro encapsulado em matriz de sílica amorfa e sua aplicabilidade em revestimentos cerâmicos em temperaturas de (1100-1300 °C). Utilizou-se como processo de síntese, o processo convencional cerâmico de mistura de óxidos. Os resultados experimentais demonstraram que a temperatura e tempo de calcinação do pigmento, proporção em peso do óxido de ferro e sílica amorfa e a granulometria das partículas do precursor de óxido de ferro influenciam na síntese do pigmento; e que o mesmo é estável a altas temperaturas (1100-1200 °C).

Palavras-chaves: pigmento encapsulado, óxido de ferro, aplicações cerâmicas, sílica amorfa

1. Introdução

Os pigmentos são utilizados para produzir cor em materiais, sejam eles poliméricos, cerâmicos ou metálicos. A indústria cerâmica utiliza basicamente pigmentos inorgânicos, destacando-se entre eles os óxidos de ferro por sua variedade de cores (marrom, amarelo, vermelho, preto, verde), atoxidade e baixo custo. Em torno de 6-8% da produção de pigmento de óxido de ferro é consumido para coloração de plásticos, mas a indústria de revestimentos cerâmicos é uma das mais importantes em termos de consumo de pigmento de óxido de ferro.

A palavra pigmento é originária do latim (*pigmentum*), o que denota cor. Na indústria cerâmica os pigmentos podem ser descritos como substâncias inorgânicas, constituídas por uma matriz cerâmica de natureza cristalina e um elemento cromóforo responsável pela coloração que seja estável termicamente, insolúvel nos vidrados, resistente a ataques químicos e físicos e que não produza emissão de gases¹.

Os pigmentos podem ser divididos em dois grupos gerais, pigmentos orgânicos e inorgânicos. Estes dois grupos por sua vez se subdividem em naturais (encontrados na

natureza) e sintéticos (produzidos através de processos termoquímicos). Porém, podemos considerar uma classificação segundo sua estrutura química, onde os pigmentos encapsulados destacam-se devido sua estabilidade térmica e química².

Pigmentos encapsulados são compostos por uma partícula cromófora ocluída em uma matriz encapsuladora, a qual é estável termicamente. O composto cromóforo e a matriz não são solúveis².

Dentre as matrizes encapsuladoras utilizadas para síntese de pigmento encapsulado, destaca-se a sílica amorfa por sua alta estabilidade térmica e química e baixa temperatura de sinterização³.

O presente trabalho visa avaliar a síntese do pigmento encapsulado de óxido de ferro em matriz de sílica amorfa e sua aplicabilidade em revestimento cerâmico a altas temperaturas (1100-1200 °C).

2. Materiais e Métodos

O processo de síntese utilizado foi o processo convencional cerâmico de mistura de óxidos.

As matérias primas utilizadas foram sílica amorfa (cuja área superficial é de 400 m²/g) e goetita (minério de ferro de cor amarela, com tamanhos médios de partículas de 4, 2 e 1 µm). A tabela 1 mostra a proporção em peso das matérias primas utilizadas para a preparação das amostras de pigmentos.

As amostras foram homogeneizadas à úmido com acetona em moinho de ágata por um período de 5 h. As esferas de homogeneização utilizadas foram esferas de ágata (aproximadamente 2 mm de diâmetro) que ocuparam 50% do volume útil do moinho. A quantidade de acetona utilizada foi a necessária para formar uma barbotina cerâmica (aproximadamente 150 ml de acetona).

Posteriormente as amostras foram secadas em estufa a 110 °C até peso constante, e desagregadas em moinho de bolas por um período de 3 min, sendo posteriormente pe-

neiradas em peneira de malha com abertura de 100 mesh.

As amostras devidamente secas e desagregadas foram calcinadas em forno de laboratório a temperatura máxima de 1300 °C. Os tratamentos térmicos foram realizados em temperaturas de 1050, 1100, 1150 e 1200 °C por um período de 60, 120, 240 e 360 min, ao ar, com taxa de aquecimento de 20 °C/min e resfriamento à temperatura ambiente. Após a calcinação, somente os pigmentos calcinados a 1200 °C foram desagregados em moinho de bolas por um período de 2 min, sendo posteriormente peneirados em peneira de malha com abertura de 100 mesh.

As propriedades físicas, químicas e óticas das matérias primas e do pigmento foram determinadas via análises termogravimétrica e termodiferencial, difração de raios X, análises químicas, e espectroscopia na região do visível.

Foram realizados testes de aplicação das amostras de pigmentos A902 e A802 que foram calcinadas na temperatura de 1050 °C por um período de 60 min. Estas foram aplicadas sobre placas cerâmicas com diferentes esmaltes, e queimadas na temperatura de 1100 e 1130 °C, por um período de 10 min.

3. Resultados e Discussão

Análise da Síntese do Pigmento

O mecanismo de síntese de pigmentos encapsulados está diretamente relacionado com o processo de sinterização e cristalização da matriz encapsuladora, e também com o crescimento e oclusão da fase cromófora⁴. Portanto, a temperatura, o tempo de calcinação do pigmento, o tamanho médio de partículas do cromóforo, a proporção em peso da matriz encapsuladora e o cromóforo deveriam ser observados.

As Figs. 1 e 2 demonstram as fases cristalinas presentes nas amostras de pigmentos sintetizadas em diferentes tempos e temperaturas de calcinação, respectivamente.

Observa-se que em todas as temperaturas e tempos de calcinação utilizados para a síntese do pigmento, as amostras apresentaram as mesmas fases cristalinas de hematita, cristobalita e wustita. No entanto, com o aumento da temperatura e tempo de calcinação as intensidades dos picos de hematita e cristobalita aumentam. De fato, em temperaturas superiores a 250 °C a goetita inicialmente utilizada como precursor de óxido de ferro transforma-se em hematita que se transforma em wustita⁵ e a sílica amorfa (utilizada como matriz encapsuladora) na presença de impurezas como Fe₂O₃ transforma-se na fase cristalina da sílica de maior estabilidade, a cristobalita. Portanto, não ocorreu reação no estado sólido entre os óxidos de ferro e silício.

As propriedades óticas do pigmento segundo mudanças na temperatura e tempo de calcinação, granulometria da goetita e proporção em peso de óxido de ferro e sílica amorfa, foram então analisadas através da espectroscopia

Tabela 1. Proporção em peso de sílica amorfa e goetita.

Designação da amostra	Proporção em peso de goetita (%)	Proporção em peso de sílica amorfa (%)
A90	10	90
A80	20	80
A70	30	70
A60	40	60
A50	50	50

Observação: As amostras além da designação A90 possuem um número que indica a granulometria da goetita utilizada como precursor de óxido de ferro; por exemplo: A901 indica que a goetita utilizada para síntese deste pigmento possui um tamanho médio de partículas de 1 µm, A902 a goetita possui 2 µm e A904 a goetita possui tamanho médio de partículas de 4 µm.

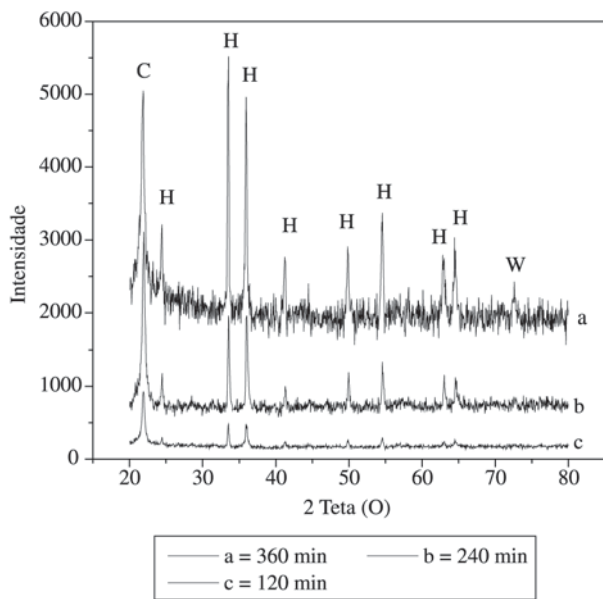


Figura 1. Avaliação dos difratogramas de raios-X da amostra A802 calcinada na temperatura de 1200 °C em diferentes tempos de calcinação. (H- hematita, C- cristobalita, W- wustita).

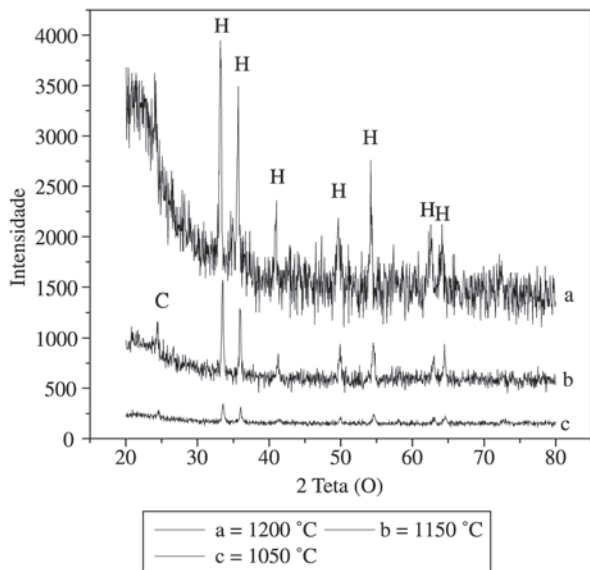


Figura 2. Avaliação dos difratogramas de raios-X da amostra A902 calcinada por um período de 240 minutos em diferentes temperaturas de calcinação. (H- hematita, C- cristobalita).

na região do visível, como demonstram as Figs. 3, 4, 5 e 6, respectivamente.

Os resultados das Figs. 3 e 4 mostram que o pigmento apresenta cor vermelha (valores de a^* positivos e reflectância espectral na região de 600-700 nm), e que o decréscimo na

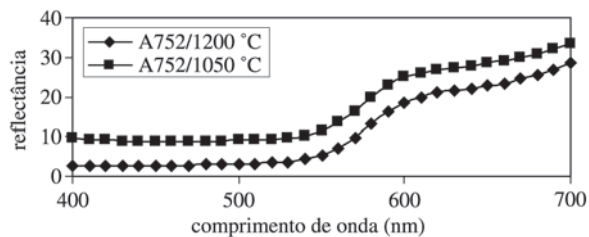


Figura 3. Avaliação dos espectros na região do visível para amostras calcinadas por um período de 240 min em diferentes temperaturas de calcinação.

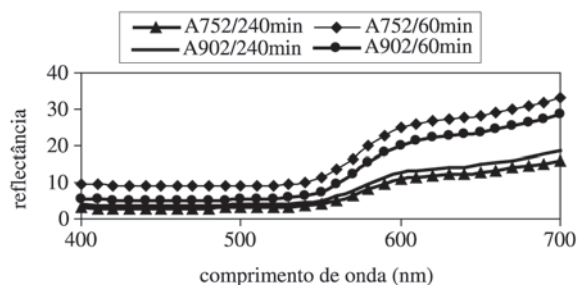


Figura 4. Avaliação dos espectros na região do visível para amostras calcinadas na temperatura de 1200 °C em diferentes tempos de calcinação.

temperatura e tempo de calcinação produz um aumento na intensidade da cor vermelha.

Observa-se através das Figs. 5 e 6 que o pigmento apresenta maior reflectância na região do vermelho quando o tamanho médio de partículas da goetita é menor (2 μm) e a proporção em peso de sílica amorfa é maior que a proporção em peso de goetita [90/10 (%peso)].

A cor vermelha é originária da hematita (identificada nos difratogramas de raios-X) cuja fórmula química é Fe_2O_3 . O ferro apresenta na hematita estado de oxidação igual a +3, configuração eletrônica $3d^5$ e número de coordenação 6. Sendo o ferro um elemento de transição do bloco “d” que possui um nível “d” parcialmente preenchido, sendo sempre possível promover um elétron de um nível energético menor para outro, os saltos de energia eletrônica menores aparecem como uma absorção na região do visível⁶ produzindo cor.

À medida que a temperatura e o tempo de calcinação aumentam ocorre uma maior sinterização e crescimento da matriz encapsuladora (cristobalita) e crescimento do cromóforo (hematita) como demonstrado pelos difratogramas de raios-X, já que com o aumento da temperatura e tempo de calcinação a intensidade do pico dos mesmos aumenta. Isto estaria impedindo a passagem de luz e diminuindo assim o índice de reflexão e a intensidade da cor vermelha em temperaturas de 1200 °C quando comparado com temperaturas de 1050 °C.

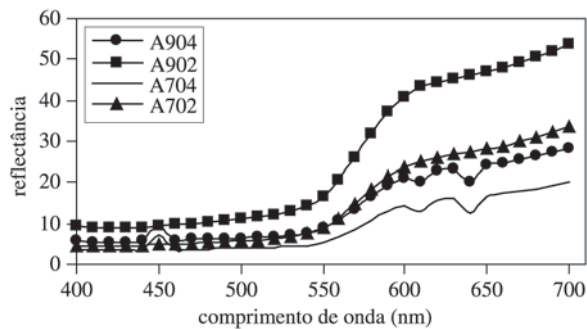


Figura 5. Avaliação dos espectros na região do visível para amostras calcinadas na temperatura de 1200 °C por um período de 240 min com diferentes tamanhos médios de partículas de goetita.

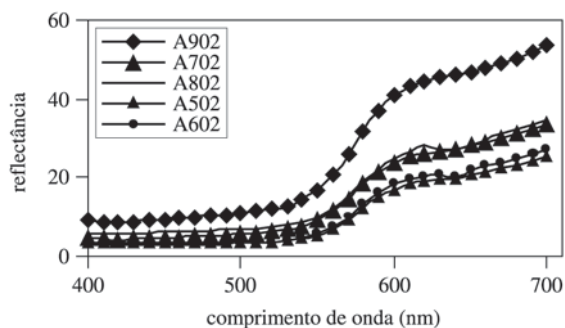


Figura 6. Avaliação dos espectros na região do visível para amostras calcinadas na temperatura de 1200 °C por um período de 240 min com diferentes proporções em peso de goetita e sílica amorfa.

Segundo o mecanismo de oclusão para pigmentos encapsulados, as partículas de hematita (originadas a 300 °C) são facilmente ocluídas pelas partículas de cristobalita quando o tamanho de partículas da goetita é menor; portanto, menor a porção de hematita que se transformará em wustita (cor preta) e maior a intensidade da cor vermelha do pigmento. Quanto maior a proporção em peso de sílica e menor de goetita, nas mesmas condições de tratamento térmico, mais intensa é a cor vermelha do pigmento. A presença de sílica, conforme o mecanismo de oclusão, oclui as partículas de hematita durante o processo de tratamento térmico, impedindo a formação da wustita (cor preta) e mantendo assim intensa a cor vermelha do pigmento. A Fig. 7 demonstra o mecanismo de síntese para pigmentos encapsulados.

Aplicabilidade do pigmento a altas temperaturas (1100-1200 °C)

As amostras de pigmento A902 e A802 aplicadas sobre placas cerâmicas e queimadas a 1100 °C demonstraram es-

1) Partículas de goetita inicialmente misturadas ao acaso com as partículas de sílica no processo de homogeneização a úmido.



2) Reação de transformação da goetita em hematita a 300 °C.

3) Com o aquecimento, as partículas de Si₂O₄ sinterizam-se encapsulando as partículas de hematita.



Figura 7. Mecanismo de oclusão de pigmentos encapsulados segundo trabalhos de LLUSAR (1999).

tabilização da cor rosa com o uso de diferentes esmaltes.

Amostras de pigmentos A902 e A802 queimadas a 1130 °C demonstraram estabilização de cor branca com o uso de diferentes esmaltes.

4. Conclusões

A goetita (minério de ferro de cor amarela) sofre desidratação e transforma-se em hematita (minério de ferro de cor vermelha) a aproximadamente 300 °C.

Não ocorre reação no estado sólido entre sílica amorfa e hematita quando estas são calcinadas em temperaturas na faixa de 300 a 1200 °C.

A sílica amorfa na presença de hematita transforma-se na fase mais estável e de menor energia da sílica cristalina, a cristobalita.

A hematita formada através da desidratação da goetita é responsável pela cor vermelha produzida pelo pigmento de óxido de ferro e sílica amorfa.

O processo de síntese do pigmento é dependente do tempo e temperatura de calcinação, da granulometria do óxido de ferro e da proporção em peso de goetita e sílica amorfa.

Melhores resultados de oclusão das partículas de hematita ocorrem a menores tempos e temperaturas de calcinação (60 min e 1050 °C), menor granulometria de precursor de óxido de ferro (tamanho médio de partículas de 2 µm) e maior proporção em peso de sílica amorfa quando comparada com o óxido de ferro (90/10%).

O pigmento mostrou-se estável a temperaturas na faixa de 1100-1200 °C.

Referências Bibliográficas

1. Nunez, I. et al. Estudio de las condiciones de síntesis del pigmento cerámico pink coral. Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, v. 37, n. 4, p. 291-98, 1998.
2. Vicent, J.B. et al. Oclusión de óxidos cromóforos mediante métodos sol-gel: aplicación a la síntesis de rojo hematita-sílice. Boletín de La Sociedad Española de Cerámica Y Vidrio, v. 39, n.1, p. 83-93, 2000.
3. Bondioli, F. et al. Synthesis of Fe₂O₃/silica red inorganic inclusion pigments for ceramic applications. Materials Research Bulletin, v.33, n. 5, p. 723-29, 1998.
4. Lúsar, M. et al. Estudio del efecto de la adición de distintos mineralizadores en la síntesis cerámica del pigmento rosa coral de hierro-circon. Boletín de La Sociedad Española de Cerámica Y Vidrio, v. 38, n. 3, p. 201-08, 1999.
5. Pomies, M.P. et al. XRD study of the goethite-hemite transformation: application to the identification of heated prehistoric pigments. European Journal Solid State Inorganic Chemistry, n. 35, p. 9-25, 1998.
6. Lee, D.J. Química inorgânica não tão concisa. 5. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999. p. 328-333.

Erratum (v. 7, n. 7, 30-33, 2002)

Devido a problemas na produção da revista, no artigo
Caracterização de uma Jazida de Caulim de Campo Alegre (SC)

de F.G. Melchiades, R. Machado e A.O. Boschi
foi substituída a Fig. 2, p. 31, sendo correta a figura disposta abaixo.

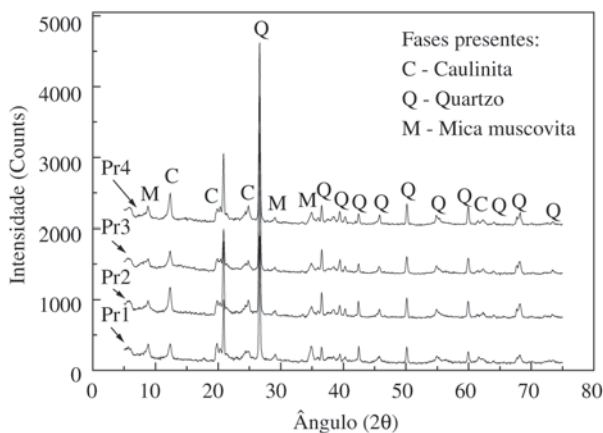


Figura 2. Difratoograma dos caulins da região R2.