

## Síntese e caracterização do sistema $ZrO_2$ - $SiO_2$ com adição de cobalto para uso como pigmentos cerâmicos

*(Synthesis and characterization of the system  $ZrO_2$ - $SiO_2$  with cobalt addition for use as ceramic pigments)*

S. Cava<sup>1</sup>, S. M. Tebcherani<sup>1</sup>, S. A. Pianaro<sup>1</sup>, C. A. Paskocimas<sup>2</sup>, E. Longo<sup>3</sup>, J. A. Varela<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Laboratório Interdisciplinar de Materiais Cerâmicos, Centro Interdisciplinar de Pesquisa e Pós-Graduação, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Av. Gal. Carlos Cavalcanti, 4748, Campus - Uvaranas, Ponta Grossa, PR 84035-900

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus Universitário, s/n, Lagoa Nova, Natal, RN 59072-970

<sup>3</sup>Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica, Departamento de Química, Universidade Federal de S. Carlos, Rod. Washington Luiz, km 235, C.P. 676, S. Carlos, SP 13565-905

<sup>4</sup>Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, R. Francisco Degni, s/n, Bairro Quitandinha, Araraquara, SP  
cava@uepg.br

### Resumo

Pós de  $ZrSiO_4$  dopado com cobalto foram sintetizados por meio do método dos precursores poliméricos para obtenção de pigmentos cerâmicos. O efeito de diferentes concentrações de  $Co^{2+}$  na transição de fase  $t-ZrO_2$  para  $ZrSiO_4$  foi estudado por meio de difração de raios X e análise térmica diferencial. Resultados de espectroscopia na região do UV-visível permitiram comparar o deslocamento de bandas em função da transição de fase. Além disso, foi realizado um estudo de estabilidade térmica e intensidade da alteração de cor do azul ao vermelho dos pós sintetizados em função da presença de cobalto e temperatura de calcinação, sendo estes parâmetros comparados com a transição de fase. Os resultados obtidos permitem identificar a transição de fase  $t-ZrO_2$  para  $ZrSiO_4$ .

**Palavras-chave:**  $ZrSiO_4$ ,  $ZrO_2$ , transição de fase, síntese, pigmentos.

### Abstract

Co-doped  $ZrSiO_4$  powders were synthesized by the polymeric precursor method to obtain ceramic pigments. The effect of different  $Co^{2+}$  contents on the  $t-ZrO_2$  to  $ZrSiO_4$  phase transition was studied by X-ray diffraction and differential thermal analysis. UV-Vis spectroscopy of the samples allowed comparing the band shift with the phase transition. Moreover, a study of the thermal stability and intensity of the blue to red color change of the synthesized powders with the presence of cobalt in relation to the calcination temperature was accomplished and compared to the phase transition. The results allowed to identify the  $t-ZrO_2$  to  $ZrSiO_4$  phase transition.

**Keywords:**  $ZrSiO_4$ ,  $ZrO_2$ , phase transition, synthesis, pigments.

## INTRODUÇÃO

Zirconita ( $ZrSiO_4$ ) é um mineral termicamente estável. Processos de alto custo e de alta energia são necessários para que seja reduzido [1, 2]. Por isso, é muito utilizado como matriz para pigmentos cerâmicos. A formação da fase  $ZrSiO_4$  por meio de métodos químicos ocorre por meio de reação entre a fase tetragonal da zircônia ( $t-ZrO_2$ ) e a fase amorfa da sílica ( $SiO_2$ ) [1-6].

A obtenção de pigmentos cerâmicos estáveis a altas temperaturas é resultado da utilização de redes cristalinas estáveis e incolores. A zirconita é um exemplo apropriado,

sendo que pigmentos de diferentes colorações podem ser obtidos introduzindo diferentes cromóforos. Mas, de acordo com a classificação de pigmentos feita pela "Association of the Manufacturers of Dry Colors of the United States (DCMA)" [7], somente cátions de V [3, 8], Pr [9] e Fe [10-14] são utilizados na obtenção de pigmentos com esta matriz. Acredita-se que a adição de Co na matriz  $ZrSiO_4$  resulta em pigmentos vermelhos devido a solução sólida de Co na rede da zirconita, mas há poucos e incompletos estudos a respeito.

Neste trabalho são apresentados resultados a respeito da síntese de pigmentos de zirconita dentro do sistema

ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-CoO. Utilizou-se o método de síntese química dos precursores poliméricos. Deste modo, o objetivo deste estudo é a preparação de soluções sólidas de ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-CoO por meio do método dos precursores poliméricos [15-18] e a relação entre transição de fase e transições espectroscópicas e colorimétricas. Análise de fases por difração de raios X, análise térmica diferencial e espectroscopia na região do UV-visível foram utilizadas para definir a composição das fases e otimizar a temperatura de calcinação.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Utilizou-se tetraetilortossilicato (TEOS) e isopropóxido de zircônio (Zr(OPr)<sub>4</sub>) como matérias-primas para a base ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Sabe-se que as reatividades de tetraetilortossilicato (TEOS) e isopropóxido de zircônio (Zr(OPr)<sub>4</sub>) são muito diferentes quando misturados em uma solução água-álcool [1]. Zr(OPr)<sub>4</sub> hidrolisa muito mais rápido do que o TEOS, levando a uma rede de ZrO<sub>2</sub> independente dentro da rede de sílica. Para diminuir esta reatividade do isopropóxido de zircônio em relação ao TEOS e obter uma rede aleatória constituída de tetraedros de ZrO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> interconectados, o precursor de zircônio foi primeiro quelado com ácido cítrico anidro - HOOCCH<sub>2</sub>C(OH)(COOH)CH<sub>2</sub>COOH. Adicionou-se nitrato de cobalto hexahidratado - Co(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O, em proporções de 1, 2 e 5% em mol, para a obtenção das composições desejadas. A solução de citrato é então misturada com etileno glicol para promover polimerização por meio de uma reação de poliesterificação. Esta reação ocorre a uma faixa entre 90 a 120 °C e é favorecida pela redução da concentração de água. Os precursores poliméricos são calcinados a 400 °C por 4 h em um fluxo de oxigênio para provocar pré-hidrólise e total oxidação da matéria orgânica. Os pós obtidos desta maneira são denominados precursores. Em um forno, estes precursores foram tratados termicamente a temperaturas compreendidas entre 700 e 1200 °C por 2 h, em cadinhos de alumina.

Análise térmica diferencial (ATD) dos precursores foi realizada em um equipamento Netzsch STA409, aquecendo-se 10 mg de amostra a 1200 °C em fluxo de ar a uma taxa de 10 °C/min. As fases cristalinas obtidas em cada temperatura, para todas as composições e temperaturas de tratamento térmico foram determinadas por difração de raios X em um difratômetro Shimadzu LabX 2000 com radiação Cu [ $\lambda = 0,15406$  nm] e  $\theta = 20-75^\circ$  à temperatura ambiente utilizando Si como um padrão. Medidas de espectroscopia na região do UV-visível (reflectância difusa) dos pigmentos (pós) tratados termicamente foram feitas em um espectrofotômetro Varian Cary 100 a uma faixa entre 360-830 nm. Além disso, os parâmetros de cor L\*a\*b\* dos pós tratados termicamente foram medidos usando iluminação padrão C, de acordo com o método colorimétrico CIE-L\*a\*b\* recomendado pela CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) [19]. Neste método, L\* é o eixo do brilho [preto (0) → branco (100)], b\* é o eixo [azul (-) → amarelo (+)], e a\* é o eixo [verde (-) → vermelho (+)].

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando-se que o cobalto diminui o tamanho de partícula da zircônia e afeta a maneira que os sistemas SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> cristalizam-se, espera-se que a formação de ZrSiO<sub>4</sub> deve ser dependente da concentração de cobalto. Esta dependência foi confirmada por ATD dos precursores de zirconita com diferentes adições de Co, como ilustrado na Fig. 1. A Tabela I indica variações nas temperaturas de cristalização das fases ZrO<sub>2</sub> e ZrSiO<sub>4</sub> conforme a adição de cobalto.

O primeiro pico exotérmico de alta temperatura ao redor de 900 °C é devido à cristalização de t-ZrO<sub>2</sub> e o segundo (1300-941 °C) devido à cristalização da zirconita.

Como se pode ver claramente na Fig. 1, sem cobalto, a única fase cristalina presente é a fase tetragonal ZrO<sub>2</sub>, que aparece ao redor de 900 °. Aumentando-se a concentração de cobalto, o pico de t-ZrO<sub>2</sub> desloca-se para temperaturas menores.

Ao mesmo tempo, o pico de zirconita desloca-se a partir de 1500 °C (não mostrado na Fig. 1) sem cobalto para 935 °C a 5% Co. Além disso, observou-se que um pico intermediário é formado entre os dois. Acredita-se que seja a formação de alguma fase intermediária devido a maior concentração de cobalto, porém isto não foi confirmado por outras técnicas.

Os resultado de análise térmica foram confirmados por

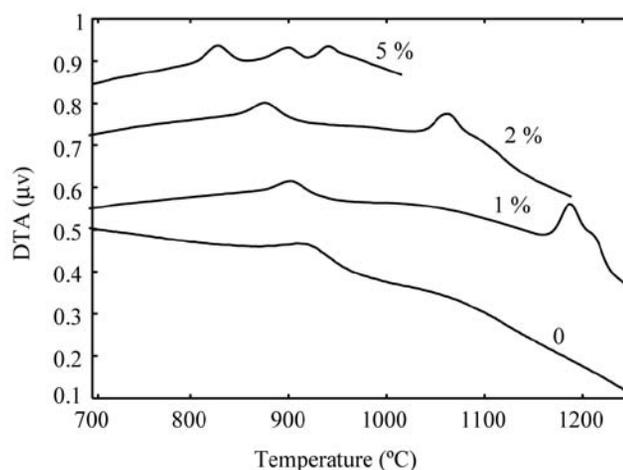


Figura 1: ATD dos precursores de zirconita dopada com cobalto. [Figure 1: DTA of Co doped zircon precursors.]

Tabela I: Temperaturas de cristalização das fases ZrO<sub>2</sub> e ZrSiO<sub>4</sub> em função da adição de cobalto.

[Table I: Crystallization temperatures of ZrO<sub>2</sub> and ZrSiO<sub>4</sub> regarding the addition of cobalt.]

Composition	ZrO <sub>2</sub>	ZrSiO <sub>4</sub>
0% Co	916	> 1300
1% Co	906	1191
2% Co	879	1065
5% Co	828	941

meio de difração de raios X. A Fig. 2 mostra difratogramas de raios X da amostra sem cobalto, em que para todas as temperaturas há somente  $ZrO_2$  tetragonal. A zirconita não apareceu em nenhuma temperatura. Com as adições contínuas de cobalto, a zirconita apareceu a 1000 °C como mostrado na Fig. 3.

A Tabela II demonstra a extensão da transição da fase  $ZrSiO_4$  em função da temperatura e da adição de cobalto. Para 1% Co, observa-se que a 1000 °C, 50% da transição ocorreu, alcançando 78% a 1200 °C. Por outro lado, com 2% Co, a transição de fase foi retida. O mesmo ocorreu para a composição de 5% Co, com a vantagem que a conversão total da zirconita é ligeiramente acima de 1200 °C.

As diferenças de temperaturas encontradas pelas duas técnicas (ATD e DRX) são devido às condições de ensaio. No ATD somente se considera a curva de aquecimento, enquanto no DRX, as amostras são medidas após o resfriamento. A transição da fase também pode ser avaliada por meio de espectros de absorção na região do UV-Vis, como visto na Fig. 4.

O diagrama de níveis de energia para Co (configuração  $3d^7$ ), em campos ligantes octaédricos e tetraédricos, apresenta três transições permitidas de spin. De acordo com a Fig. 4, a 800 °C há  $Co^{2+}$  no campo ligante tetraédrico (na estrutura t- $ZrO_2$ , Fig. 3). Uma faixa tripla foi detectada, atribuída à transição  $[^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)]$  ao redor de 540 nm (região verde), a 580 nm (região amarelo-laranja), e a 640 nm (região vermelha), que deram origem a coloração azul. Esta faixa tripla pode ser atribuída a uma distorção da Jahn-Teller da estrutura tetraédrica [20], ou à interação entre números quânticos L e S [21]. Além disso, durante a transição de fase, na faixa de temperatura 1000-1100 °C (ver Fig. 3), uma transição de ions  $Co^{2+}$  em um campo ligante octaédrico a 480 nm (2,58 eV) (região azul) foi detectada

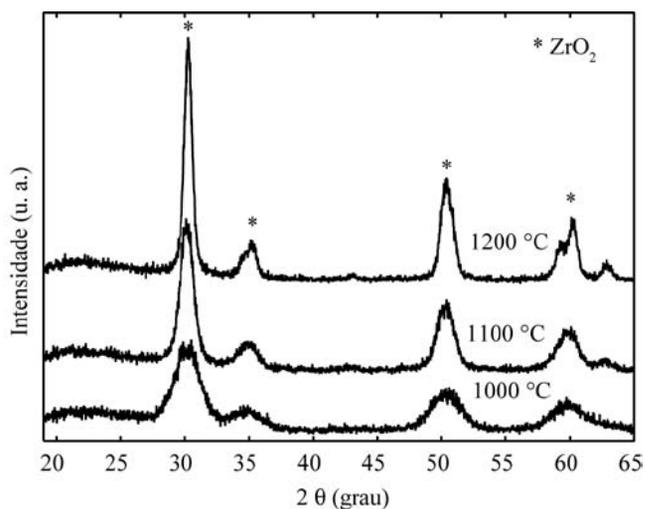


Figura 2: DRX do sistema  $ZrO_2$ - $SiO_2$  em função da temperatura de síntese.

[Figure 2: XRD of  $ZrO_2$ - $SiO_2$  as a function of the synthesis temperature.]

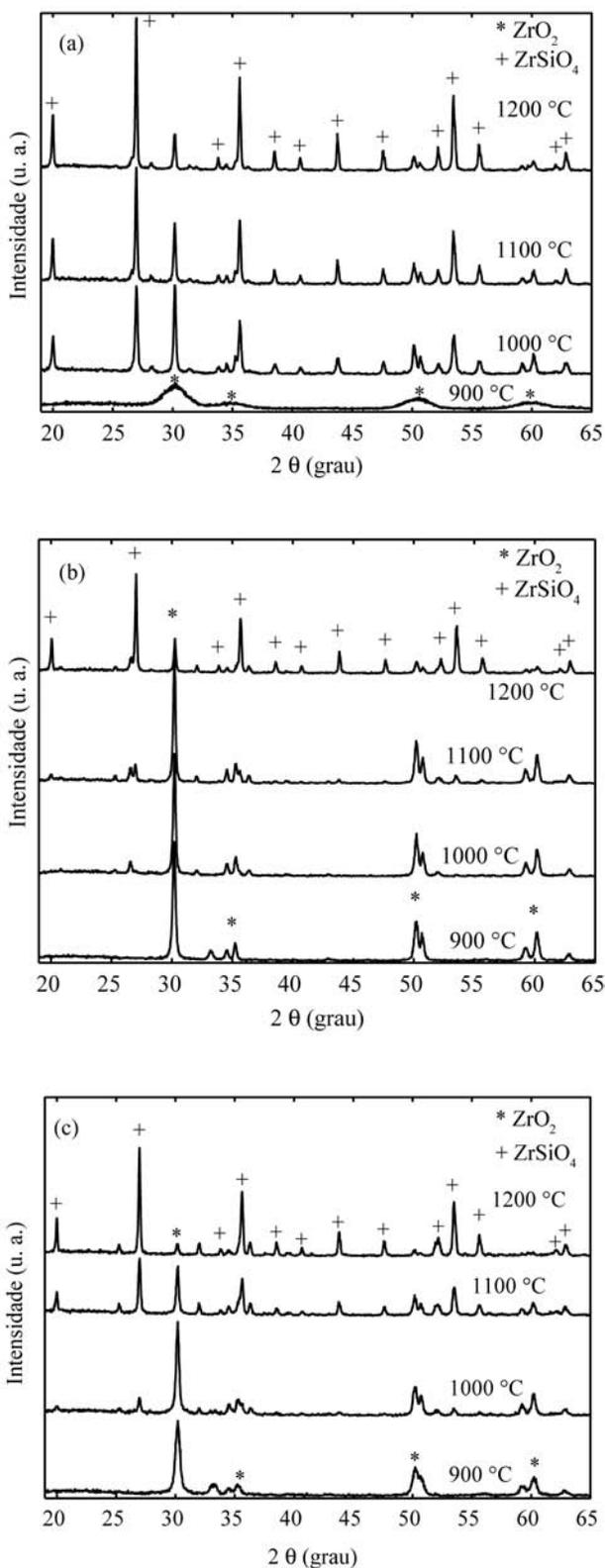


Figura 3: DRX do sistema  $ZrO_2$ - $SiO_2$  em função da adição de (a) 1, (b) 2 e (c) 5% de cobalto em função da temperatura de síntese.

[Figure 3: XRD of  $ZrO_2$ - $SiO_2$  with the presence of (a) 1, (b) 2 and (c) 5% cobalt as a function of the synthesis temperature.]

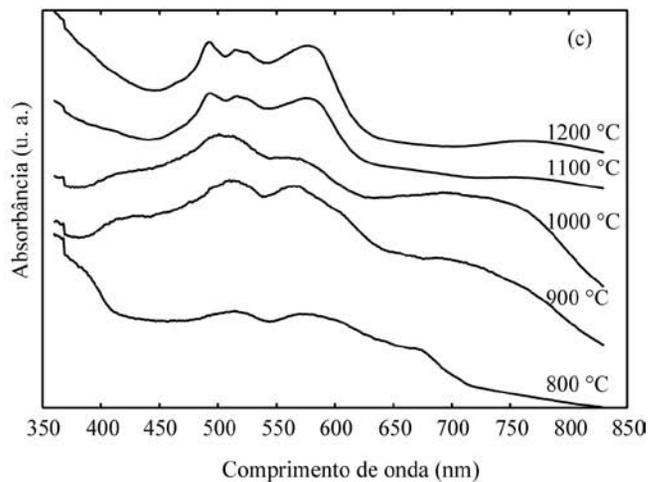
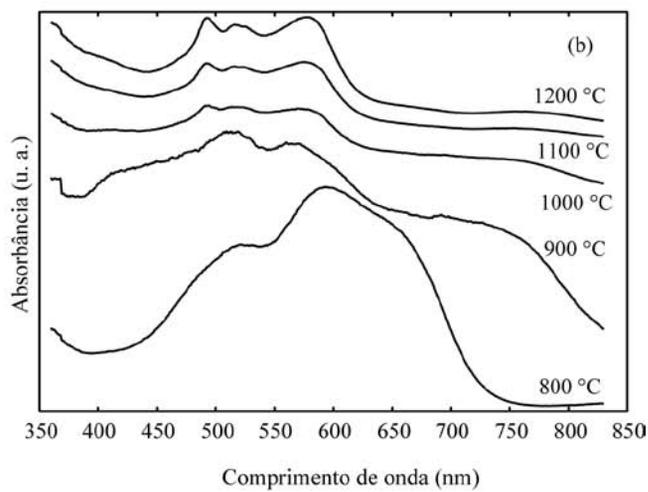
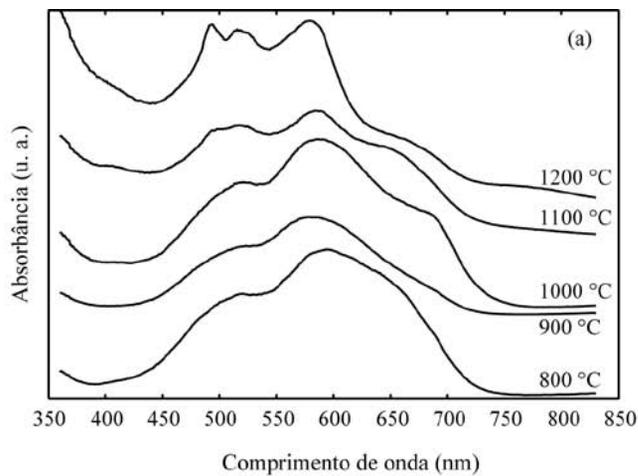


Figura 4: Espectros de absorção na região do UV-vis de pós de zirconita calcinados a diferentes temperaturas. (a) 1% Co, (b) 2% Co, (c) 5% Co.

[Figure 4: UV-vis absorption spectra of the zircon powders calcined at different temperatures. (a) 1% Co, (b) 2% Co, (c) 5% Co.]

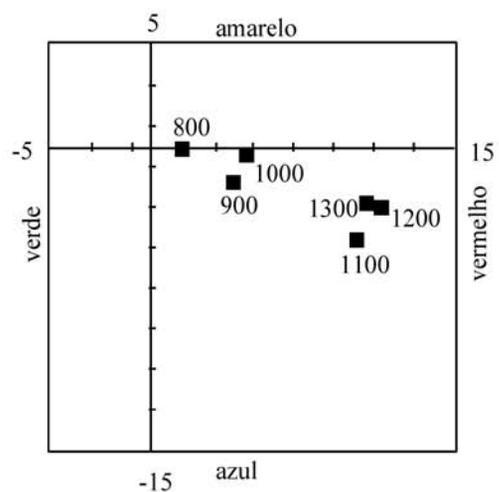
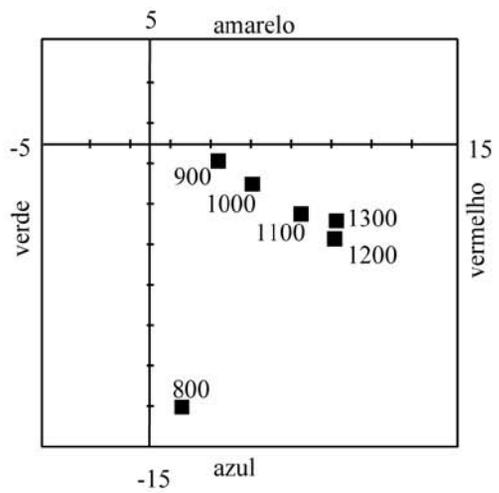
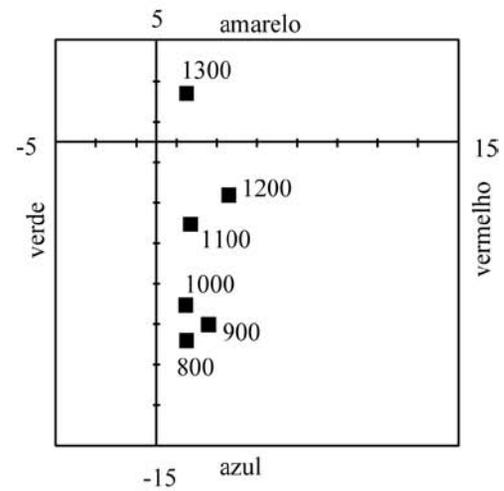


Figura 5: Diagrama colorimétrico para pós de zirconita com diferentes níveis de dopagem de cobalto e tratados termicamente a diferentes temperaturas. (a) 1% Co, (b) 2% Co, (c) 5% Co.

[Figure 5: Colorimetric diagram for the zircon powders with different Co-doping levels and heat-treated at different temperatures. (a) 1% Co, (b) 2% Co, (c) 5% Co.]

Tabela II - Concentração da fase  $ZrSiO_4$  em função da temperatura de calcinação e adição de cobalto.

[Table II - Phase contents of  $ZrSiO_4$  as a function of calcination temperature and cobalt addition.]

Temperature (°C)	0% Co	1% Co	2% Co	5% Co
900	0	0	0	0
1000	0	50	8	11
1100	0	63	10	51
1200	0	78	74	90

e atribuída à  $[^4T_1(F) \rightarrow ^4T_1(P)]$ , sendo suficientemente evidente a 1200 °C. Portanto, a forma geral do espectro, o deslocamento da banda 480 nm (octaédrica) ou uma banda múltipla (tetraédrica) pode ser usada para distinguir as coordenações de  $Co^{2+}$  tetraédrica e octaédrica, com algumas diferenças com respeito à concentração de cobalto.

A mesma análise pode ser feita pela coordenadas colorimétricas da Fig. 5, calculadas por meio dos espectros de UV-vis da Fig. 4. Para as três concentrações de cobalto, é observado que no início, com Co tetraédrico em solução sólida de  $ZrO_2$ , as cores obtidas são azuis. No momento da transição de fase, onde há mistura das duas fases ( $ZrO_2$  e  $ZrSiO_4$ ), a cor é cinza. É possível que isto ocorra devido à menor simetria da estrutura durante a transição de fase. Após a transição de fase, há Co octaédrico em solução sólida em  $ZrSiO_4$ , com tonalidades vermelhas.

Portanto, foi possível por meio de difração de raios X, determinar as fases presentes. As temperaturas em que ocorrem as transições de fases foram obtidas por análise térmica e a localização do cobalto nas respectivas fases por meio de espectroscopia na região do UV-visível.

## CONCLUSÕES

Pós de  $ZrSiO_4$  foram sintetizados por meio do método dos precursores poliméricos. A adição de cobalto na síntese reduziu a temperatura de cristalização da fase de > 1300 °C para 1000 °C, para 5% de Co. A transição de fase de t- $ZrO_2$  para  $ZrSiO_4$  pode ser relacionada com a alteração dos sítios tetraédricos do Co em t- $ZrO_2$  para sítios octaédricos em  $ZrSiO_4$ . O mesmo ocorre com as coordenadas colorimétricas, onde se observou a mudança do azul para o vermelho.

## AGRADECIMENTOS

FAPESP - CEPID, CNPq (Proc. 150330/2003-0) e Fundação Araucária.

## REFERÊNCIAS

[1] P. Leture, M. Prassas, A. Lecomte, A. Dauger, Low temperature synthesis of zircon by sol-gel process, [www.sol-gel.com](http://www.sol-gel.com) (2003).

[2] J. U. Ejiofor, B. A. Okorie, R. G. Reddy, Powder processing and properties of zircon-reinforced Al-13.5Si-2.5Mg alloy composites, *J. Mater. Eng. Perform.* **6** (1997) 326-334.

[3] C. Valentin, M. C. Munoz, J. Alarcon, Synthesis and characterization of vanadium-containing  $ZrSiO_4$  solid solutions from gels, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **15** (1999) 221-230.

[4] C. Veytizou, J. Quinson, O. Valfort, G. Thomas, Zircon formation from amorphous silica and tetragonal zirconia: kinetic study and modelling, *Solid State Ionics* **139**, 3-4 (2001) 315-323.

[5] G. Monros, J. Carda, M. A. Tena, P. Escribano, J. Alarcon, Effects of  $ZrO_2$  precursors on the synthesis of V- $ZrSiO_4$  solid-solutions by the sol-gel method, *J. Mater. Sci.* **27** (1992) 351-357.

[6] G. Monros, J. Carda, M. A. Tena, P. Escribano, M. Sales, J. Alarcon, Synthesis and characterization of  $V_2O_5$ - $SiO_2$ - $ZrO_2$  pigments by sol-gel method, *J. Non-Cryst. Solids* **147** (1992) 588-593.

[7] DCMA Classification and chemical description of the mixed oxide inorganic colored pigments, Dry Color Manufacturer's Assn., Washington DC, 2<sup>nd</sup> Ed. (1982).

[8] C. Valentin, M. Sales, J. Alarcon, V- $ZrSiO_4$  solid solutions prepared from colloidal gels. Synthesis and characterization, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **37** (1998) 39-46.

[9] J. A. Badenes, J. B. Vicent, M. Llusar, M. A. Tena, G. Monros, The nature of Pr- $ZrSiO_4$  yellow ceramic pigment, *J. Mater. Sci.* **37** (2002) 1413-1420.

[10] T. Dimitrov, L. Georgieva, S. Vassilev, Study of ceramic pigments from the  $ZrO_2$ - $SiO_2$ - $Fe_2O_3$  system, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **42** (2003) 235-237.

[11] M. Llusar, J. A. Badenes, J. Calbo, M. A. Tena, G. Monros, Environmental and colour optimisation of mineraliser addition in synthesis of iron zircon ceramic pigment, *Br. Ceram. Trans.* **99** (2000) 14-22.

[12] M. Llusar, J. A. Badenes, J. Calbo, M. A. Tena, G. Monros, Analysis of the effect of different mineralizers in the ceramic synthesis of the "pink coral" iron-zircon pigment, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **38** (1999) 201-208.

[13] I. Nunez, J. V. Pore, E. Cordoncillo, P. Escribano, V. Kozhukharov, J. B. Carda, Study of the synthesis conditions of the ceramic pigment pink coral,  $Fe-ZrSiO_4$ , *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **37** (1998) 299-305.

[14] T. P. Raming, A. J. A. Winnubst, W. E. van Zyl, H. Verweij, Densification of zirconia-hematite nanopowders, *J. Eur. Ceram. Soc.* **23** (2003) 1053-1060.

[15] M. Maurera, A. Souza, L. Soledade, F. Pontes, E. Longo, E. Leite, J. Varela, Microstructural and optical characterization of  $CaWO_3$  and  $SrWO_3$  thin films prepared by a chemical solution method, *Mater. Lett.* **58**, 5 (2004) 727-732.

[16] M. I. B. Bernardi, S. Cava, C. O. Paiva-Santos, E. R. Leite, C. A. Paskocimas, E. Longo, Comparison of blue

pigments prepared by two different methods, *J. Eur. Ceram. Soc.* **22** (2002) 2911-19.

[17] F. M. Pontes, E. Longo, E. R. Leite, J. A. Varela, Improvement of the dielectric and ferroelectric properties in superlattice structure of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  thin films grown by a chemical solution route, *Appl. Phys.Lett.* **84**, 26 (2004) 5470-5472.

[18] F. M. Pontes, E. R. Leite, M. S. J. Nunes, D. S. L. Pontes, E. Longo, R. Magnani, P. S. Pizani, J. A. Varela, Preparation of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  thin films by soft chemical route, *J. Eur. Ceram. Society* **24**, 10-11 (2004) 2969-2976.

[19] CIE, Recommendations on uniform colour spaces, colour difference equations, psychometrics colour terms, Bureau Central de la CIE, Paris, suppl. 2 of CIE Publ. 15 (e1-1.31) 1971 Ed. (1978).

[20] C. R. Bamford, The application of the ligand field theory to coloured glasses, *Phys. Chem. Glasses* **3** (1962) 189-202.

[21] T. Bates, Modern Aspects of the vitreous state, Vol. 2, Butterworths, London (1961) Ch. Ligand field theory and absorption spectra of transition-metal ions in glasses, p. 195-254.