

Caracterização do pigmento de $ZnCr_2O_4$ sintetizado pelo método dos precursores poliméricos

(Characterization of $ZnCr_2O_4$ pigment synthesized by the polymeric precursor method)

E. V. Senatore¹, S. F. Santos², T. Ogasawara¹

¹Departamento de Eng. Metalúrgica e Materiais, COPPE- UFRJ, Bl. F, sala F210, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, 21941-972

²Centro Universitário Estadual da Zona Oeste - UEZO, Av. Manuel Caldeira de Alvarenga 1203, Campo Grande, RJ 23070-200
shirleny@uezo.rj.gov.br*

Resumo

O pigmento de cromita de zinco foi sintetizado pelo método Pechini. Inicialmente, realizou-se um estudo de análise termodinâmica, visando prever os detalhes operacionais para síntese do pigmento pelo método de co-precipitação química. Entretanto, os resultados deste estudo mostraram que embora possível, o mesmo é de difícil execução prática, já que seria necessário uso de atmosfera inerte, preferencialmente atmosfera de hidrogênio e uma faixa de pH (5,5-6,5) muito estreita. Diante disto, escolheu-se como rota de síntese o método Pechini ou método do precursor polimérico. Após calcinação em diferentes temperaturas, os pigmentos foram caracterizados por análises difração de raios X, análises térmicas, microscopia eletrônica de varredura e análises colorimétricas usando o método CIELAB. Os pigmentos foram incorporados a fritas cerâmicas e seu comportamento neste sistema foi caracterizado. Os resultados de cor confirmaram a cor verde do pigmento que corresponde a valores negativos da coordenada a^* . Além disso, estudou-se estabilidade da cor obtida por meio da avaliação colorimétrica do pigmento em diferentes condições de luminosidade.

Palavras chave: método Pechini, pigmento, cromita de zinco.

Abstract

Zinc chromite pigment was synthesized via Pechini method. Firstly, a thermodynamic study was done in order to predict the operational details for the synthesis of this pigment by the co-precipitation method. However, the results showed that although possible, it is difficult since it would be necessary use of inert atmosphere (hydrogen atmosphere) and a range of pH (5.5-6.5) very narrow. So the polymeric precursor method was chosen to prepare the pigment. After calcination at different temperatures, characterizations were done by X-ray diffraction, thermal analysis, scanning electron microscopy and colorimetric analysis, using the CIELab system. The powders were applied on ceramic pieces in order to evaluate the behavior of the system when added to a glaze. The colorimetric data point out the formation of green pigment, corresponding to negative values of a^* . Color stability obtained from a colorimetric evaluation of the pigment under different illuminants was also studied.

Keywords: Pechini method, pigments, zinc chromite.

INTRODUÇÃO

Os pigmentos cerâmicos são substâncias inorgânicas coloridas que ao serem dispersas em substratos cerâmicos não reagem quimicamente com estes e se mantêm estáveis frente às elevadas temperaturas de calcinação utilizadas. Constituem uma parcela expressiva no custo final de louças sanitárias, porcelanas de mesa e dos revestimentos cerâmicos [1]. Em particular, os pigmentos cerâmicos com estrutura de espinélios têm sido freqüentemente estudados, já que grande parcela dos pigmentos cerâmicos conhecidos apresenta esta estrutura [2]. Estes pigmentos têm sido sintetizados por diversos métodos, como o método cerâmico tradicional, síntese por combustão em solução, coprecipitação, sol-gel, métodos hidrotêmicos

e outros [2, 3]. Na maioria destes estudos observa-se uma tendência na busca de rotas de síntese de espinélios em mais baixas temperaturas e que possibilitem a formação de tamanhos de partículas menores [4]. Nos casos em que a síntese do pigmento envolve íons de comportamento complexo quando tratados ao ar, como é o caso das cromitas, é interessante realizar previamente uma análise termodinâmica. Este tipo de análise é esclarecedora quanto aos pormenores do processo além de ajudarem a economizar tempo no laboratório, prever alguns resultados possíveis, indicar faixas de pH e concentrações, entre outros [5].

Neste trabalho foi realizada uma análise termodinâmica prévia das condições de síntese da cromita de zinco por co-precipitação. Verificou-se, no entanto, que o método da

que, as partículas menores, ou seja, de tamanho $1\ \mu\text{m}$, apresentaram-se aglomeradas (Fig. 5b).

Entretanto, a amostra que foi mantida por longo tempo envelhecendo apresentou uma morfologia distinta (Figs. 6a e 6b). Observou-se a obtenção de estrutura semelhante à de filmes finos, com material na forma de placas uniforme e muitas com formatos pontiagudos. Este tipo de resultado tem sido sugerido em trabalhos de outros pesquisadores que obtiveram filmes finos pelo método Pechini com resultado da alteração de alguns parâmetros, como tempo de envelhecimento, concentração dos reagentes, pH, etc. [9].

As amostras foram ainda caracterizadas quanto a cor utilizando o método CIElab (Commission Internationale de L'Eclairage). Este método permite medir a intensidade de absorção na região visível para obtenção dos parâmetros L^* , referente à luminosidade que varia do negro (0) ao branco (100), a^* que é intensidade de cor vermelho(+)/verde(-) e b^* a intensidade de cor amarelo(+)/azul(-).

Na Tabela I pode-se notar, em relação ao observador padrão D65, o valor negativo da coordenada a^* característico da cor verde. Valor correspondente ao tom verde também

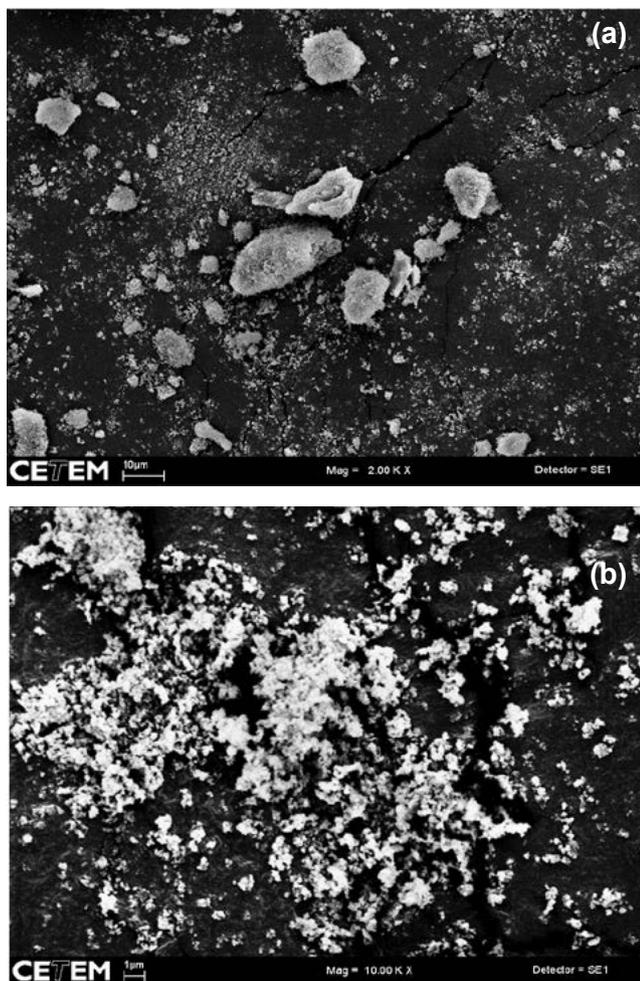


Figura 5: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do pigmento de ZnCr_2O_4 obtido a partir do gel sem envelhecimento.

[Figure 5: SEM micrographs of ZnCr_2O_4 pigment without ageing.]

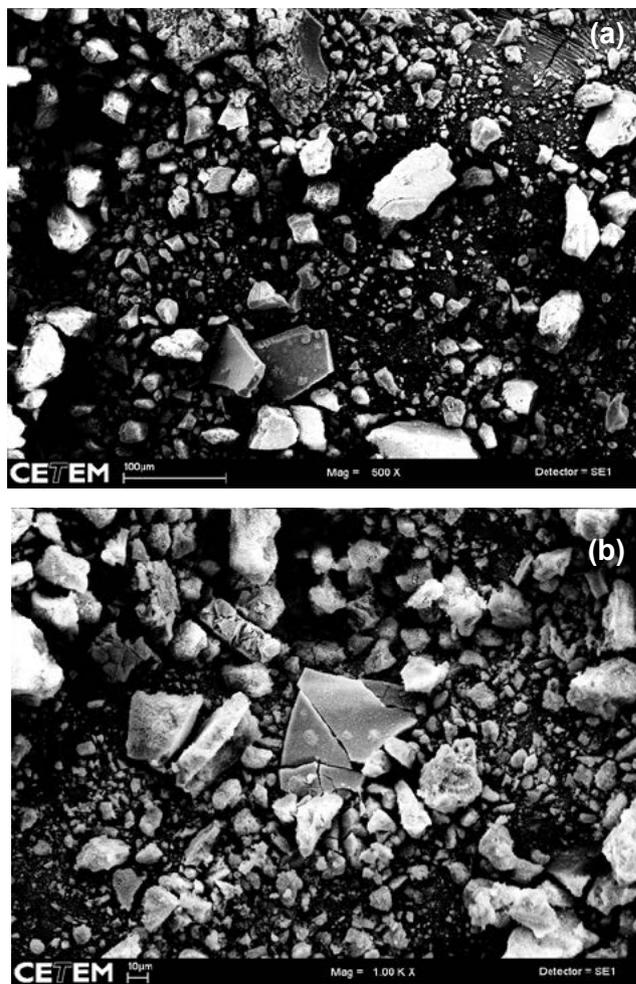


Figura 6: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do pigmento de ZnCr_2O_4 obtido a partir do gel envelhecido por duas semanas.

[Figure 6: SEM micrographs of ZnCr_2O_4 pigment obtained after polymeric intermediate aged for two weeks.]

Tabela I - Resultados de cor obtidos para amostra de pigmento de cromita de zinco calcinado a $800\ ^\circ\text{C}$.

[Table I - Colorimetric coordinates obtained for the zinc chromite pigment calcined at $800\ ^\circ\text{C}$.]

Iluminante*	Pigmento	Vidrado			Frita Pura	
		1	2	3		
D65	L^*	51,33	65,32	78,87	84,59	91,18
	a^*	-2,46	-10,91	-12,33	-9,46	-1,35
	b^*	10,24	34,64	36,04	25,72	5,14
F7	L^*	51,24	62,19	78,83	84,60	91,19
	a^*	-3,11	-12,45	-14,04	-10,81	-1,60
	b^*	10,67	37,02	39,03	27,87	5,32
A	L^*	51,63	62,83	79,39	85,00	91,35
	a^*	2,59	1,52	-0,25	-0,67	0,44
	b^*	9,40	29,99	31,22	22,50	4,82

* D65: luz do dia média (padrão), F7: luz de uma fonte fluorescente fria, A: lâmpada incandescente.

foi observado em relação ao iluminante F7. Sob ação do iluminante A, todavia o valor de a^* foi deslocado para tom de vermelho, entretanto distorções deste tipo são frequentemente observada para este tipo de iluminante por ser ele uma condição de iluminação relativamente precária [10].

Aplicações dos pigmentos em fritas cerâmicas

O pigmento de cromita de zinco obtido foi testado quanto à aplicação em cerâmica por meio da preparação de misturas entre frita de revestimento e 3 diferentes proporções do pigmento, conforme método descrito na metodologia. Estes revestimentos coloridos também foram caracterizados quanto a cor utilizando o método CIElab, como mostrado na Tabela I, em que vidrado 1: frita 97,5% + pigmento 2,5%, vidrado 2: frita 98,5% + pigmento 1,5% e vidrado 3: frita 99,5% + pigmento 0,5%. O tom verde do pigmento manteve-se dentro da matriz vítrea e a tendência de cor nos diferentes iluminantes foi similar àquela observada para pigmentos puros, porém verificou-se luminosidade (L^*) mais elevada e tom mais puros de verde (maior valor de a^*) devido à diluição do pigmento na matriz vítrea [11, 12].

CONCLUSÕES

O estudo na forma de análise termodinâmica de algumas das variáveis envolvidas na obtenção de pigmentos de cromita de zinco revelou ser possível a sua obtenção por método de co-precipitação, entretanto o processo é difícil execução laboratorial. Assim optou-se pelo método Pechini ou método do precursor polimérico. Com uso deste método obteve pigmento de cromita de zinco com boa homogeneidade, alta pureza e baixa temperatura de processamento. Os pigmentos obtidos exibiram capacidade de conferir cor quando aplicados a revestimentos vítreos.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, CAPES e FAPERJ pelo suporte financeiro e ao CETEM/MCT e a UFRJ/COPPE pelas facilidades laboratoriais.

REFERÊNCIAS

- [1] R. G. Casqueira, S. F. Santos, “Pigmentos Inorgânicos: Propriedades, Métodos de Síntese e Aplicações, Série Rochas e Minerais Industriais”, 1ª Ed., Ed. CETEM/MCT, Rio de Janeiro, RJ (2008).
- [2] S. Mestre, M. D. Palacios, P. Agut, J. Eur. Ceram. Soc. **32** (2012) 1995.
- [3] D. Gingasu, I. Mindru D. C. Culita, L. Patron, J. M. Calderon-Moreno, S. Preda, O. Oprea, P. Osiceanu, E. M. Pineda, Mater. Res. Bull. **49** (2014) 151.
- [4] M. Stefanescu, M. Barbu, T. Vlaseb, P. Barvinschi, L. Barbu-Tudoran, M. Stoia, Thermochim. Acta **526** (2011) 130.
- [5] F. Moore, K. M. Ribeiro, E. R. Almendra, T. Ogasawara, Cerâmica **45**, 295 (1999) 137.
- [6] S. F. Santos, M. C. Andrade, J. A. Sampaio, A. B. da Luz, T. Ogasawara, Dyes Pigments **75**, 3 (2007) .
- [7] S. S. Manoharan, K. C. Patil, J. Am. Ceram. Soc. **75**, 4 (1992) 1012.
- [8] D. A. Skoog, J. F. Holler, T. A. Nieman, “Princípios de Análise Instrumental”, Bookman, Porto Alegre, Brasil (2002).
- [9] A. V. Rosário, E. C. Pereira, Cerâmica **45**, 291 (1999).
- [10] S. F. Santos, *Síntese de Pigmentos Cerâmicos e Desenvolvimento de Cor em Porcelanas Feldspáticas*, Diss. Mestrado, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil (2006).
- [11] F. Bondioli, T. Manfredini, A. P. N. Oliveira, Ceram. Ind. **3**, 4-6 (1998) 4.
- [12] D. A. Earl, D. E. Clark, Ceram. Ind. **6**, 1 (2001) 43. (Rec. 26/07/2013, Rev. 07/10/2013, Ac. 15/11/2013)