

A PLASTICIDADE DOS AMORFOS: FAZENDO PIGMENTOS BRANCOS COM FOSFATO DE ALUMÍNIO

Fernando Galembeck*, Maria do Carmo V. M. da Silva e Renato Rosseto

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-971 Campinas – SP, Brasil

Recebido em 9/6/06; aceito em 28/9/06; publicado na web em 26/3/07

THE PLASTICITY OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS: ALUMINUM PHOSPHATE WHITE PIGMENTS. A new white pigment made out of nano-structured non-crystalline aluminum phosphate was recently launched as an industrial product. Pigment opacifying properties are not intrinsic to aluminum phosphate but they arise as the result of a rare hollow particle nano-structure. This is in turn derived from the core-and-shell structure of amorphous aluminum phosphate precipitated under well-defined conditions. The new pigment is a product of the often neglected chemistry of non-crystalline ionic solids that can probably be a rich source of new successful products. The text describes a short account of the R&D activities, from the initial ideas to the present.

Keywords: amorphous aluminum phosphate; pigment; nanotechnology.

INTRODUÇÃO

Nos dias 14 a 16 de setembro de 2005 foi realizada a 9ª Exposição Internacional de Fornecedores para Tintas, organizada pela Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas, Abrafati. Participaram dessa exposição 150 empresas, que receberam aproximadamente 16.500 visitantes¹. Durante a exposição foi lançado um novo produto para tintas, um pigmento branco feito de fosfato de alumínio nano-estruturado, que atraiu a atenção de muitos visitantes. O grande interesse observado durante a exposição na Abrafati continua depois do evento, sendo agora manifestado por empresas de vários países¹.

Esse sucesso é proveniente de um produto inventado e desenvolvido no Brasil que, por sua vez, é resultado de uma nanotecnologia fortemente apoiada na Química: trata-se de uma substância química trivial, mas que apresenta uma propriedade desejada e rara, obtida através da auto-organização dos seus constituintes.

O QUE É UM PIGMENTO BRANCO?

Pigmentos brancos fazem parte da vida humana, há milênios. Hoje em dia, o dióxido de titânio é o pigmento branco dominante e constitui-se em um mercado de cerca de 5 bilhões de dólares por ano. Sua superioridade é devida a duas propriedades intrínsecas: o elevado índice de refração e a quase inexistência de absorção na região do visível. O dióxido de titânio, nas formas de rutilo ou de anatásio, não absorve luz visível exceto na região próxima a 400 nanômetros, devido a uma forte banda que tem o máximo de absorção entre 275 e 365 nanômetros, já na região do ultravioleta². A pouca absorção de luz visível é compartilhada por muitos outros sólidos, como o carbonato de cálcio e a sílica, mas o índice de refração muito elevado é único.

Infelizmente, os processos de fabricação do dióxido de titânio não são triviais, o que faz com que este pigmento seja, quase sempre, o componente mais caro de uma tinta.

Pode haver um pigmento branco que iguale ou supere o dióxido de titânio? Não, se depender das propriedades intrínsecas da substância. Já há décadas que se sabe calcular índices de refração, até mesmo de substâncias ainda inexistentes, e ninguém conseguiu uma

indicação da existência de uma substância que supere o dióxido de titânio, quanto ao índice de refração.

Entretanto, a teoria de Mie do espalhamento da luz³ mostra que é possível produzir excelentes pigmentos brancos, desde que se consiga criar vazios fechados dentro de partículas ou filmes.

Um exemplo disso é uma folha de papel branca e opaca. O papel nos parece branco porque ele espalha a luz incidente em todas as direções, especialmente para trás, o que é chamado de retro-espalhamento. O papel espalha, porque ele é formado por fibras agregadas, entre as quais permanece o ar. A grande diferença de índice de refração entre a celulose do papel e o ar é responsável pelo intenso espalhamento da luz, especialmente a 180° da direção de incidência. Entretanto, uma folha de papel molhada torna-se menos branca e menos opaca, porque a água substitui o ar dos interstícios entre as fibras e os índices de refração da água e da celulose são próximos, o que causa uma diminuição na intensidade da luz retro-espalhada a 180°.

Uma outra situação familiar que exemplifica a importância do espalhamento de luz é a seguinte: a cerveja Pilsen é transparente e amarela, mas a sua espuma é opaca e branca, devido ao espalhamento da luz nas interfaces entre o líquido que rodeia as bolhinhas e o ar que está no seu interior.

Baseados nessas idéias, muitos pesquisadores procuraram criar sistemas de partículas ocas ou de partículas que se estruturam formando pequenos volumes preenchidos com ar⁴⁻⁶. O sucesso alcançado, até o surgimento do pigmento de fosfato de alumínio, foi limitado: os melhores produtos substituem o dióxido de titânio apenas parcialmente, cerca de 15 a 20%. Mesmo assim, alguns produtos existentes no mercado são muito úteis por permitirem aos fabricantes de tintas uma considerável redução de custos, preservando a qualidade dos seus produtos.

UM POUCO DA HISTÓRIA: AS PRIMEIRAS DESCOBERTAS

Três fatores levaram à idéia de se fazer um pigmento branco de fosfato de alumínio. Primeiro, a observação da existência de uma vasta literatura científica sobre dióxido de titânio, especialmente de autores australianos e ingleses, freqüentemente apoiados por empresas importantes, como a ICI e a Tioxide. Esta literatura é uma demonstração prática da importância da pesquisa para que se possa

*e-mail: fernagal@iqm.unicamp.br

aproveitar ao máximo as propriedades deste pigmento. Em segundo lugar, o contato dos autores com profissionais de P&D em empresas fabricantes de tintas tornou claro o desejo destes de encontrarem pelo menos uma alternativa ao dióxido de titânio. Finalmente, houve uma observação importante feita no laboratório da Unicamp em fins dos anos 80, a da formação de espumas de polifosfato de ferro (III), descrito por Abreu em seu trabalho de mestrado^{7,8}. Esta observação, somada a experiências anteriores com a fabricação de espumas poliméricas e também a experiências e reflexões sobre a plasticidade de sólidos inorgânicos amorfos, levou à formulação da seguinte hipótese: “o aquecimento de partículas de polifosfato de alumínio deve produzir vazios, no seu interior, e esses vazios devem ser poros fechados, devido à plasticidade do polifosfato; estas partículas deverão ter as propriedades requeridas de um pigmento branco, se for possível evitar a sua coalescência”.

Essa hipótese foi verificada por Lima^{9,10} em seu trabalho de mestrado e, posteriormente, no seu doutoramento através da obtenção e caracterização de polifosfatos de alumínio, seja com partículas densas seja com partículas ocas⁹. A formação de vazios *in situ*, durante a secagem de dispersões de látex e de partículas de fosfato de alumínio, formando filmes brancos opacos, foi descrita por Beppu em seu trabalho de mestrado^{10,11}. No mesmo período, estudos visando compreender a formação de géis, vidros e compósitos de polifosfatos¹² foram conduzidos por Masson. Importantes contribuições estruturais sobre as possibilidades estruturais dos polifosfatos foram feitas por Souza e por Monteiro, que demonstraram a formação de redes interpenetrantes de fosfato-látex e a obtenção de nanopartículas de polifosfatos, respectivamente^{13,14}.

ENTRA A INDÚSTRIA

Em 1994, a Dra. Elizabeth F. de Souza e a técnica Maria do Carmo V. M. da Silva realizaram ensaios de produção de bateladas de 20 kg, na planta piloto do Instituto de Química da Unicamp e na Codetec. Já havia informação suficiente para que se passasse a pensar em aumento de escala e em desenvolvimento de um processo de produção de um pigmento de polifosfato de alumínio. Entretanto, também estava claro que essa produção teria de ser feita em grande escala, por uma razão muito simples: o preço que poderia ser atingido pelo produto teria de ser inferior ao do dióxido de titânio, isto é, seria de no máximo 2 dólares por quilo. Portanto, uma empresa pequena que pretendesse fabricar o produto teria de produzir 250 t por ano, para chegar a um modesto faturamento de 500 mil dólares/ano. Portanto, seriam cerca de 5 t por semana ou 1 t/dia. Entretanto, mesmo uma planta produtora de 1 t por dia significava um investimento de centenas de milhares de dólares, que nessa escala produziria pouco retorno.

Por essa razão, o interesse demonstrado pela companhia Serrana de Mineração S/A, empresa do grupo Bunge, foi muito bem recebido. A empresa é proprietária de um importante parque de mineração de jacupiranguito, uma rocha carbonato-fosfática, junto ao qual há fábricas de derivados do ácido fosfórico: fertilizantes, fosfato de cálcio para nutrição animal e ácido fosfórico de grau alimentício. Portanto, ela é detentora de uma das matérias-primas principais na produção de fosfatos e tem uma experiência importante em química inorgânica industrial de grande escala.

Um papel fundamental nesse processo foi desempenhado pelo então presidente da empresa, Enrique Drewes, que mostrou grande empenho na elaboração de um convênio entre a Serrana e a Unicamp. O convênio foi assinado em 1 de dezembro de 1995 e o objeto do contrato dividia-se em três partes: estudo de viabilidade; desenvolvimento de ensaios experimentais nos laboratórios da Unicamp, com o objetivo de testar algumas matérias-primas

fosfatadas produzidas pela Serrana S/A; estudo piloto: desenvolvimento, em Cajati, pela Serrana S/A, a partir de “know-how”, informações, assessoria e assistência técnica da Unicamp, de uma planta piloto experimental com capacidade de fabricar de 100 a 300 kg de fosfato de alumínio por dia durante os meses de setembro a dezembro de 1995; transferência de informações e conhecimentos técnicos da Unicamp para a Serrana S/A para a fabricação do pigmento de fosfato de alumínio.

No período entre 1999 e 2004, o projeto evoluiu lentamente quanto à construção da planta industrial, por uma série de razões. Entretanto, esse foi um período muito útil. No início do período, foram realizadas duas avaliações independentes do produto. A primeira foi feita pela Albri Tintas (hoje, Carol) e a segunda, pelo consultor Miguel Salazar. Foi então executado um extenso trabalho de qualificação de matérias-primas e de otimização de processo, foram produzidos lotes experimentais e estes foram ensaiados pela empresa produtora de tintas Inquine, de Recife.

No primeiro semestre de 2004, a direção da Bunge Internacional decidiu acelerar o projeto baseada em análises e investigações feitas pelo seu diretor, Dr. Marc Samson, e pelos consultores Carl Mondoro e Don Miller. Em agosto de 2004 foi depositada uma nova patente¹⁵, que incorporava os desenvolvimentos posteriores a 1997, especialmente os relativos ao processo produtivo realizados sob a orientação de João de Brito, e foi seguida de uma reivindicação de prioridade em muitos países, feita em 2005¹⁶. Esta beneficiou-se ainda de um esforço intensivo de caracterização do produto, realizado em 2004-5, do qual participou grande parte do grupo de pesquisa do laboratório dos autores na Unicamp, ao lado de uma já numerosa e qualificada equipe da Bunge.

Na mesma época também foi construída uma unidade capaz de produzir mil t/ano em bateladas, com a dupla finalidade de produzir amostras para desenvolvimento, especialmente para formuladores e pesquisadores de empresas produtoras de tintas. Esta unidade começou a operar em setembro de 2005 e fornecerá parâmetros de processo para as futuras unidades de produção, que poderão atingir mais de cem mil t/ano, até 2007.

ONDE ESTÁ A NANOTECNOLOGIA

Por que o fosfato de alumínio forma partículas ocas nanoestruturadas? As respostas a esta pergunta estão apoiadas em observações macroscópicas e microscópicas. Macroscopicamente, pode-se observar em géis de fosfato de alumínio o seguinte: um monolito de gel exposto ao ar seca e a sua superfície enrijece, tomando a aparência de um vidro^{9,17}. Entretanto, deixando-se este “vidro” ao ar percebe-se a formação de bolhas no seu interior, que se multiplicam. Isto ocorre apesar de que a superfície externa do monolito permanece inalterada. Esse comportamento pode ser entendido da seguinte forma: quando o monolito seca, forma-se inicialmente uma casca rígida, mas ainda permeável ao vapor de água. Em seguida, a contínua evaporação da água causa o surgimento de bolhas no interior do monolito, uma vez que há uma redução da massa (e, portanto, do volume), sem que a superfície seja reduzida. Esse comportamento está ilustrado na Figura 1.

O monolito e os vazios formados no seu interior não têm nenhum interesse para a fabricação de pigmentos, devido à pouca capacidade de espalhamento das bolhas grandes. Entretanto, caso o mesmo fenômeno ocorra com partículas micrométricas ou nanométricas dispersas em uma resina, estas passarão a espalhar a luz intensamente, atuando como pigmentos brancos. A existência de vazios nanométricos no interior de nanopartículas está mostrada na Figura 2.

Portanto, o pigmento branco é formado desde que as partículas

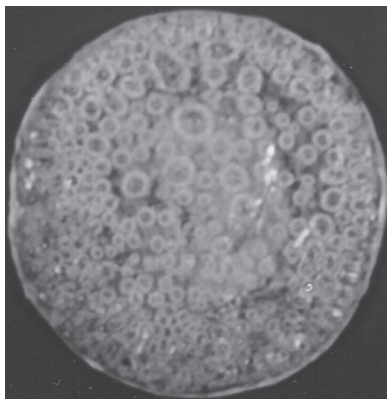


Figura 1. Formação de bolhas no interior do gel de polifosfato de alumínio, seco à temperatura ambiente sobre pentóxido de fósforo por 10 dias. Diâmetro do gel: 5 cm

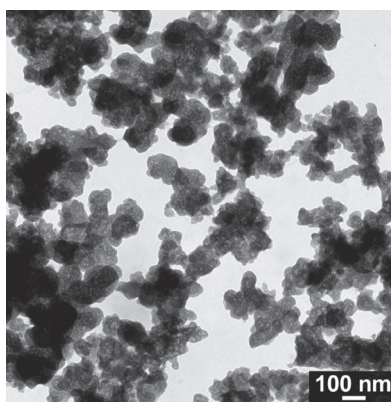


Figura 2. Micrografia eletrônica de transmissão em campo claro de partículas do pigmento de fosfato de alumínio amorfo

de fosfato de alumínio apresentem duas características: uma pequena tendência à coalescência, permanecendo coloidalmente estáveis com dimensões micrométricas ou nanométricas. Em segundo lugar, as partículas devem mostrar o comportamento descrito na Figura 1 para o monólito, isto é, sua casca deve enrijecer na secagem, mas ainda permitindo a perda de água e a formação de vazios no seu interior.

Esta capacidade de formação espontânea de estruturas complexamente organizadas na escala nanométrica é o que se chama de auto-organização (ou auto-montagem, ou “self-assembly”) e é uma das três principais ferramentas de fabricação de materiais e dispositivos das nanotecnologias. As outras duas ferramentas são a síntese química e a nanofabricação. A síntese química racional é explorada há mais de um século e as possibilidades da nanofabricação são fortemente limitadas pelo número de Avogadro. Portanto, as maiores possibilidades de criação de novos materiais, como o pigmento branco descrito neste trabalho, amparam-se nos fenômenos de auto-organização.

UMA QUÍMICA NEGLIGENCIADA

O caso presente é um bom exemplo de uma Química constantemente negligenciada, que muitos consideram simples e trivial, mas que, de fato, merece a maior atenção. Trata-se da formação de hidróxidos, óxidos hidratados, fosfatos, silicatos e muitos outros sais de íons multivalentes.

Um ingressante em curso superior já deve ser capaz de representar a formação de fosfato de alumínio através da reação entre

um fosfato solúvel (de sódio, potássio, amônio) ou o ácido fosfórico e um sal solúvel de alumínio, como o sulfato. O mesmo estudante também sabe, provavelmente, que o fosfato de alumínio é solúvel em meio ácido (ou melhor, que os hidrogenofosfatos de alumínio são solúveis), mas não é solúvel em pH próximo da neutralidade. Usando informações sobre os comportamentos de íons fosfato e alumínio em solução, é possível fazer várias suposições sobre as propriedades de sistemas formados por fosfatos e sais de alumínio, em diversas condições. O acerto dessas suposições é facilmente verificado, experimentalmente. Por isso, muitas pessoas tendem a acreditar que se trate de um sistema trivial, que não ofereça surpresas, desafios ou oportunidades de pesquisa.

Isso seria verdade se estas substâncias existissem sempre em uma, duas ou poucas formas cristalinas, apenas. Nesse caso, pouco haveria a diferenciar fosfatos de alumínio, além do tamanho, hábito e textura dos cristais. Acontece que muitos compostos inorgânicos simples podem ser obtidos em forma não-cristalina ou amorfa, o que cria algumas possibilidades muito importantes: 1) as substâncias encontram-se em um estado de não-equilíbrio, portanto, apresentam propriedades dependentes das suas histórias, que por sua vez podem variar indefinidamente; 2) sua estequiometria é variável: ao se mencionar “fosfato de alumínio” é possível estar se referindo a um composto bem definido como o AlPO_4 , mas também a compostos de fórmula $\text{M}_x\text{Al}_y(\text{OH})_z\text{H}_t(\text{PO}_4)_u\text{A}_v$, onde: M é um cátion (Na^+ , etc.); A é um co-ânion (carbonato, cloreto, etc.); x, y, z, t, u, v são coeficientes não-inteiros; 3) tratando-se de compostos iônicos e não-cristalinos, cada íon pode apresentar um grau de solvatação que depende das condições de secagem a que a substância foi submetida. A própria água pode estar presente em forma molecular ou através de seus produtos de dissociação, formando íons hidroxialumínio e hidrogenofosfatos; 4) ainda dependendo do grau de hidratação, fosfatos podem se condensar, formando polifosfatos lineares, cíclicos ou reticulados; 5) aquo-hidroxo-alumínio pode estar presente em forma monomérica ou polimérica¹⁸.

Toda essa grande diversidade de estruturas permite que os fosfatos de alumínio existam como partículas coloidais e nanopartículas¹⁹, como géis, vidros (particulados ou monólitos), fibras e filmes finos. Portanto, eles têm todas as mesmas e vastas possibilidades dos polímeros orgânicos, como materiais estruturais ou funcionais.

Por essas razões, é melhor pensar nos fosfatos (e também em silicatos etc.) como substâncias estruturalmente intermediárias entre os polímeros não-lineares formados por condensação, os líquidos iônicos e os vidros. Comparando-se com os polímeros orgânicos, há uma diferença fundamental: enquanto estes são formados principalmente por ligações covalentes, que são inertes, ou seja, têm grande estabilidade cinética, os fosfatos são formados por ligações iônicas, que podem ser muito fortes (energeticamente/termodinamicamente) mas são lábeis, isto é, não envolvem energias de ativação elevadas para serem rompidas.

Além das ligações iônicas, os fosfatos de alumínio apresentam ligações coordenativas da água, dos íons fosfato e outros constituintes aos íons alumínio. Estas ligações podem apresentar uma ampla gama de cinéticas de formação e dissociação, desde muito lentas a muito rápidas, que por sua vez abrem um grande número de possibilidades de geração de sólidos diferenciados.

Portanto, substâncias que parecem ser simples são na verdade bastante complexas e ricas de possibilidades que, até aqui, permaneceram quase inexploradas. Os autores esperam que o sucesso na obtenção de pigmentos brancos de fosfato de alumínio estimule a pesquisa nesta área e permita o surgimento de um grande número de novos produtos, com diferentes funcionalidades para muitas aplicações.

Informações adicionais sobre o produto podem ser obtidas no *site* do produto, mantido pela Bunge²⁰.

AGRADECIMENTOS

Ao PADCT/CNPq (Instituto do Milênio de Materiais Complexos) e à Bunge Fertilizantes pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

1. http://www.abrafati.com.br/bn_conteudo.asp?cod=188, acessada em Outubro 2005.
2. Cabrera, M. I.; Alfano, O. M.; Cassano, A. E.; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 20043.
3. Kerker, M.; Cooke, D. D.; Ross, W. D.; *J. Paint Technology* **1975**, *47*, 33 (CA 83:81306); Jones, A. R.; *Progress in Energy and Combustion Science* **1999**, *25*, 1; Strawbridge, K. B.; Hallett, F. R.; *Can. J. Phys.* **1992**, *70*, 401.
4. Kawahashi, N.; Matijevic, E.; *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *143*, 103.
5. Ramamurthi, M.; Leong, K. H.; *J. Aerosol Sci.* **1987**, *18*, 175.
6. Durand-Keklikian, L.; Partch, R. E.; *J. Aerosol Sci.* **1988**, *19*, 511.
7. De Abreu-Filho, P. P.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1990.
8. De Abreu, P. P.; Galembeck, F.; Gandra, F. C. G.; Baesso, M. L.; da Silva, E. C.; Vargas, H.; *Langmuir* **1990**, *6*, 1013.
9. Lima, E. C. O.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1991; Lima, E. C. O.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1995.
10. Beppu, M. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1996.
11. Beppu, M. M.; Lima, E. C. O.; Galembeck, F.; *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *178*, 93; Lima, E. C. D.; Beppu, M. M.; Galembeck, F.; Valente, J. F.; Soares, D. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1996**, *7*, 209; Lima, E. C. D.; Beppu, M. M.; Galembeck, F.; *Langmuir* **1996**, *12*, 1701; Beppu, M. M.; Lima, E. C. D.; Sasaki, R. M.; Galembeck, F.; *J. Coating Technol.* **1997**, *69*, 81 (CA 126:344520).
12. Masson, N. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1996.
13. De Souza, E. F.; Bezerra, C. C.; Galembeck, F.; *Polymer* **1997**, *38*, 6285; Monteiro, V. A. R.; de Souza, E. F.; de Azevedo, M. M. M.; Galembeck, F.; *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *217*, 237; De Souza, E. F.; da Silva, M. C. V. M.; Galembeck, F.; *J. Adhes. Sci. Technol.* **1999**, *13*, 357; Azevedo, M. M. M.; Bueno, M. I. M. S.; Davanzo C. U.; Galembeck, F.; *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *248*, 185.
14. Monteiro, V. A. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1998.
15. Galembeck, F.; De Brito, J.; *Br PI 0403713-8*, **2004**.
16. Galembeck, F.; De Brito, J.; *US pat. appl. publ. 2006045831*, **2006**. (CA 144:255750).
17. Lima, E. C. O.; Galembeck, F.; *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, *166*, 309; Lima E. C. O.; Neto, J. M. M.; Fujiwara, F. Y.; Galembeck, F.; *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, *176*, 388; Masson, N. C.; De Souza E. F.; Galembeck, F.; *Colloid Surf., A* **1997**, *121*, 247.
18. Galembeck, F.; Lima, E. C. O.; Beppu, M. M.; Sasaki, R. M., Masson, N. C.; Souza, E. F. Em *Fine Particles Science and Technology*; Pelizzetti, E., ed.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1996, p. 267 (CA 125:228511).
19. Lima, E. C. O.; Beppu, M. M.; Galembeck, F.; *Langmuir* **1996**, *12*, 1701.
20. <http://www.biphorpigments.com>, acessada em Setembro 2006.