

# Síntese de pigmentos pretos à base de Fe, Co e Cr pela rota dos precursores poliméricos

## (*Synthesis of Fe-, Co- and Cr-based black pigments by the polymeric precursor route*)

P. R. G. Gonçalves Jr<sup>1</sup>, J. H. G. Rangel<sup>1</sup>, M. M. Oliveira<sup>1</sup>, E. Azevedo<sup>1</sup>, L. P. S. dos Santos<sup>2</sup>, E. Longo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão, Av. Getúlio Vargas, São Luís, MA 65025-031

<sup>2</sup>Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica, Departamento de Química, UFSCar  
Rod. Washington Luiz, km 235, S. Carlos, SP 13565-905

### Resumo

Pigmentos pretos à base de Co, Fe e Cr foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos. Analizou-se o efeito do tratamento térmico no desenvolvimento da cor e de estabilidade dos pigmentos. O resultado da composição otimizada do pigmento foi a mistura de duas fases cristalográficas:  $Fe_{0,7}Cr_{1,3}O_3$  e  $CoCr_2O_4$ . As fases e a coloração foram desenvolvidas a 1000 °C/2 h. Após tratamento térmico em diferentes temperaturas, os pós pigmentantes foram caracterizados nos aspectos estruturais, morfológicos e colorimétricos. Pela análise de difração de raios X foi determinada a evolução cristalina do pigmento. Através de microscopia eletrônica de varredura analisou-se a morfologia dos pós pigmentantes. A determinação da área superficial específica dos pós foi feita por adsorção de nitrogênio pelo método BET. Na análise colorimétrica foram discutidas as cores dos pós pigmentantes conjuntamente à espectroscopia de absorção na região do visível.

**Palavras-chave:** espinélios, cromita, pigmentos pretos, Pechini.

### Abstract

Black pigments based on Fe, Cr and Co were synthesized by the polymeric precursor method. The thermal treatment effects were analyzed on color development and stability of pigment. The optimized pigment composition results from the  $Fe_{0,7}Cr_{1,3}O_3$  and  $CoCr_2O_4$  mixture, with appropriately development of coloration at 1000 °C/2 h. After thermal treatment at different temperatures, structural, morphologic and colorimetric aspects of the materials were characterized. By using X-ray diffraction, the crystalline evolution of the pigment was determined. Through scanning electron microscopy the powders morphology was observed. Determination of the specific surface area of powders was done by adsorption of nitrogen using the BET method. In the colorimetric analysis, the powders colors and the visible spectroscopy absorption were discussed.

**Keywords:** spinels, chromite, black pigments, Pechini.

## INTRODUÇÃO

Em geral, os pigmentos cerâmicos são formados de substâncias que possuem um arranjo cristalino bem determinado, isto é, são constituídos por uma rede hospedeira na qual se integra o elemento pigmentante, também conhecido como íon cromóforo (geralmente um metal de transição) e os possíveis componentes modificadores que estabilizam, conferem ou reafirmam as características pigmentantes (poder pigmentante e tonalidade da cor).

A determinação da cor é influenciada pela composição química e pela estrutura cristalina, por defeitos estruturais (químicos e reticulares), sub e micro-estruturas, e principalmente, pelo estado de sua superfície. A principal utilização dos pigmentos é na indústria cerâmica, onde são usados para colorir vidrados [1-3].

Os pigmentos para revestimentos cerâmicos podem ser obtidos por diversas técnicas. O método de reação no estado sólido, ou mistura de óxidos, consiste na mistura

estequiométrica dos reagentes de partida e sua posterior homogeneização em um moinho [4]. Este método geralmente fornece materiais com baixa homogeneidade a nível molecular, resultando em produtos finais com fases indesejáveis, o que compromete a sua aplicação não gerando pigmentos reprodutíveis.

O método da coprecipitação baseia-se na precipitação simultânea de compostos metálicos, sob condições controladas de pH e temperatura. Isto envolve a solubilização de um sólido, comumente em solução aquosa, formando íons em solução. Estes íons são então precipitados, objetivando-se que o processo ocorra em quantidades estequiométricas [5]. A desvantagem deste método é que para ter o controle estequiométrico e a obtenção do material desejado, os compostos devem apresentar valores de constantes de solubilidade próximas.

Na síntese hidrotérmica, que consiste no tratamento térmico de soluções aquosas ou suspensões de precursores, os pós são obtidos no próprio tratamento hidrotérmico. A

desvantagem desta técnica é que o tratamento hidrotérmico é realizado em pH controlado e a elevada pressão, o que requer condições especiais [5].

O método sol-gel, pelo qual se obtém um gel ou resina polimérica a partir de precursores orgânicos, permite a obtenção de materiais homogêneos [6]. Uma variação do método sol-gel é o método dos precursores poliméricos, proposto por Pechini [7].

Espinélios pretos foram sintetizados com sistemas de multicomponentes, semelhante ao  $\text{Co}(\text{Fe}_x \text{Cr}_{2-x})\text{O}_4$  ou  $\text{Ni}(\text{Fe}_x \text{Cr}_{2-x})\text{O}_4$ , pelo clássico método de reação no estado sólido ou mistura de óxidos [8]. O grande desafio deste trabalho é a obtenção de uma das cores mais difíceis de ser obtida, no caso a cor preta, com alto grau de homogeneidade, utilizando o método Pechini, conseguindo assim a sua reprodutibilidade.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A solução polimérica precursora foi preparada pelo método Pechini, o qual tem sido usado para síntese de pigmentos policatiónicos. O processo é baseado na polimerização do citrato metálico utilizando etilenoglicol. Um ácido hidroxicarboxílico, como o ácido cítrico, é usado para quelação de cátions em solução aquosa. A adição de um glicol, como o etilenoglicol, conduz a formação de um éster orgânico. A polimerização, promovida pelo aquecimento da mistura, resulta na obtenção de uma resina homogênea na qual íons metálicos são uniformemente distribuídos através da matriz orgânica [9, 10].

### Preparação do citrato de cobalto

Na preparação das resinas precursoras para obtenção do pigmento a partir do citrato de cobalto fez-se o seguinte procedimento: dissolveu-se aproximadamente 180 g de ácido cítrico em 500 mL de água destilada, à temperatura ambiente (30 °C). Em seguida, solubilizou-se nitrato de cobalto (massa aproximadamente igual a 18,5 g) na solução de ácido cítrico, sob agitação constante a 60 °C. Realizou-se então a gravimetria do citrato de cobalto em atmosfera ambiente, utilizando cadinhos de alumina a temperatura de 800 °C por 2 h, para se obter a relação exata da quantidade de  $\text{CoO}$  por  $\text{cm}^3$  de citrato. Após a gravimetria do citrato de cobalto, fez-se cálculos estequiométricos para determinar a razão molar entre os íons cromóforos (Fe e Cr)

Tabela I - Reagentes utilizados na preparação da resina, preparada pelo método Pechini.

[Table I - Reagents used in the resin preparation by the Pechini method.]

PRODUTO	FÓRMULA	PUREZA
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	P.A.
Nitrato de Cobalto	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	P.A.
Nitrato de Ferro	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	P.A.
Nitrato de Cromo	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	P.A.
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3$	P.A.

e adicionar estes dopantes a solução supracitada. Os reagentes usados para a obtenção da resina do pigmento estão listados na Tabela I.

### Preparação da resina

A síntese foi baseada no método Pechini utilizando precursores poliméricos. A resina foi preparada de acordo com o fluxograma da Fig. 1.

Utilizou-se uma razão molar (ácido cítrico:metal) de 3:1 e entre os metais (Co:Fe:Cr) de 0,65:0,9:1,45. A quantidade de etilenoglicol: ácido cítrico foi de 60:40, determinada pela razão em massa.

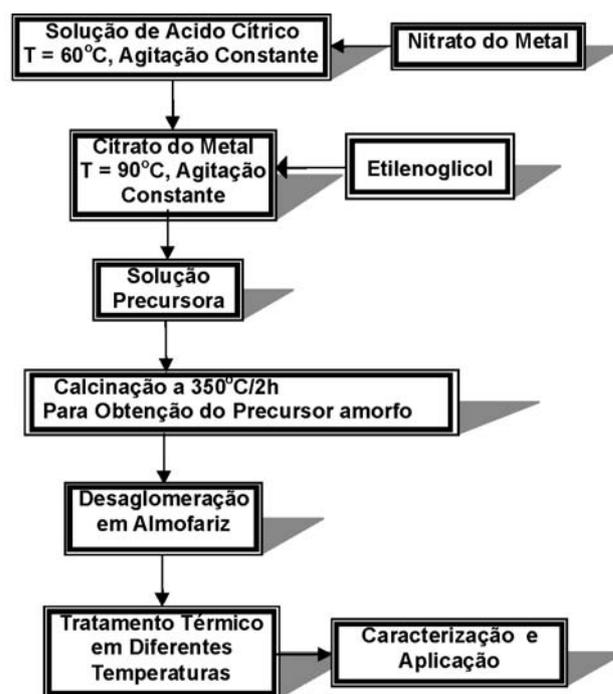


Figura 1: Fluxograma de preparação dos pigmentos pretos, utilizando o método Pechini.

[Figure 1: Fluxogram of the black pigments preparation, using the Pechini method.]

### Tratamento térmico

Após a calcinação da resina a 350 °C durante 2 h, com taxa de aquecimento 3 °C/min, em forno tipo mufla, para obtenção do precursor amorfo, os pós foram desagregados em almofariz de porcelana, e tratados termicamente em diferentes temperaturas (800, 900 e 1000 °C) por 2 h, com taxa de aquecimento 10 °C/min.

### Caracterização do pigmento

Para caracterizar os pós pigmentantes utilizou-se a difração de raios X (Difratômetro de Raios X D-5000 Siemens), com radiação  $\text{Cu K}\alpha$ , faixa de varredura 5°-75°, monocromador de grafite, incidência normal, à temperatura ambiente. Na

determinação das características microestruturais do pigmento, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Zeiss modelo 940 A.

As medidas de área de superfície específica dos pós pigmentantes foram feitas em um equipamento Micromeritics modelo ASAP 2000, utilizando  $N_2$  como gás de adsorção/desorção.

Utilizou-se também um colorímetro Gretac Macbeth Color-eye 2180/2180UV para análise de reflectância difusa e coordenadas cromáticas, como fonte de luz a iluminação de tungstênio (2864 K). As medidas de reflectância difusa foram feitas para a faixa de comprimento de onda na região do visível (400 a 750 nm).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Difração de raios X

Os difratogramas dos pós calcinados a 800, 900 e 1000 °C por 2 h estão ilustrados na Fig. 2. Pode-se destacar de maneira bem definida duas fases cristalinas indexadas nos pigmentos: espinelho de cobalto ( $CoCr_2O_4$ ) e óxido de ferro e cromo ( $Fe_{0,7}Cr_{1,3}O_3$ ). A 800 °C e 900 °C os picos indexados indicam a mistura dos dois óxidos, sendo que se apresentam menos cristalinas quando comparados ao pigmento calcinado a 1000 °C/2 h. Estes resultados são próximos aos reportados [11], no qual foram sintetizados pigmentos pretos por meio da mistura de óxido de cromo puro ( $Cr_2O_3$ ) e óxido de ferro ( $Fe_2O_3$ ) usados para determinação da possível interação entre os pigmentos e vidrados transparentes.

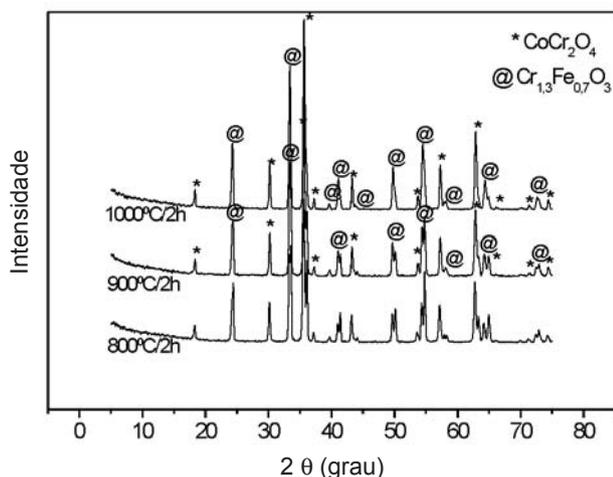


Figura 2: Difratogramas dos pigmentos calcinado à 800, 900 e 1000 °C/2 h.

[Figure 2: Difratograms of the pigments calcinated at 800, 900 and 1000 °C/2 h.]

### Microscopia eletrônica de varredura

Observa-se na micrografia do precursor amorfo que não houve formação completa das partículas, apenas de algumas partículas de contornos mal definidos (Fig. 3a). Nas demais

micrografias (Figs. 3b a 3d) observa-se que o aumento da temperatura contribuiu para o aumento do diâmetro das partículas. Isto sugere a presença de etapa de coalescência, isto é, fusão dos núcleos das partículas (formação de agregados), o que contribui para a diminuição da área superficial.

### Determinação da área de superfície específica

A Fig. 4 ilustra o gráfico da área de superfície específica. O aumento da temperatura de 350 °C para 800 °C provocou uma queda acentuada na área específica do pigmento (a 350 °C a área foi de 124,9  $m^2/g$ , enquanto que a 800 °C, 6,4  $m^2/g$ ). Nos tratamentos da amostra a 900 °C e 1000 °C, a área específica diminuiu um pouco mais (2,4  $m^2/g$ ). A referida diminuição da área específica do pigmento com o aumento da temperatura de calcinação é devida à possível agregação dos grãos. Os valores relativamente baixos encontrados são típicos da síntese pelo método Pechini [12].

### Reflectância difusa na região do visível

A Fig. 5 mostra o espectro de reflectância na região do visível da amostra tratada em diferentes temperaturas. Para o pigmento calcinado a 350 °C/2 h observa-se uma reflexão de cerca de um pouco menos que 6%, sendo que há uma inclinação mais acentuada na faixa de 650 a 700 nm, comprimentos de onda correspondentes à tonalidade vermelha. Esta inclinação é observada para todos os tratamentos térmicos aqui apresentados. A 800 °C/2 h, a reflexão é de cerca de 8,7%, na região da inclinação citada. A 900 °C/2 h, cerca de 8,2% do espectro é refletido pelo pigmento e a 1000 °C/2 h, obteve-se a reflectância na faixa de aproximadamente 7,9%.

Sendo assim, o aumento da temperatura de calcinação do pigmento contribuiu para a diminuição da reflectância, o que sugere a obtenção de um pigmento marrom escuro. Na literatura encontram-se resultados próximos aos apresentados acima. Em um estudo de produção de pigmentos marrons para aplicação em isoladores cerâmicos a base de hematita ( $Fe_2O_3$ ),  $Cr_2O_3$  e  $MnO_2$ , observam-se curvas de reflectância com inclinação a partir de 550 nm. A 650 nm, a reflexão dos pigmentos obtidos por mistura de óxidos é próxima de 10%, apresentando uma coloração intensa marrom chocolate [13].

### Coordenadas colorimétricas

O método colorimétrico CIEL\*a\*b\*, recomendado pela CIE (Commission Internationale de l'Eclairage), foi seguido. Neste método,  $L^*$  é o eixo da Luminosidade [preto (0) □ branco (100)], o parâmetro  $b^*$  varia de azul (-b) a amarelo (+b), o parâmetro  $a^*$  varia de verde (-a) a vermelho (+a) e  $\Delta E$  é a variação da cor [9-13].

Para o cálculo de  $\Delta E$  utiliza-se a equação abaixo:

$$\Delta E^2 = L^2 + a^2 + b^2 \quad (A)$$

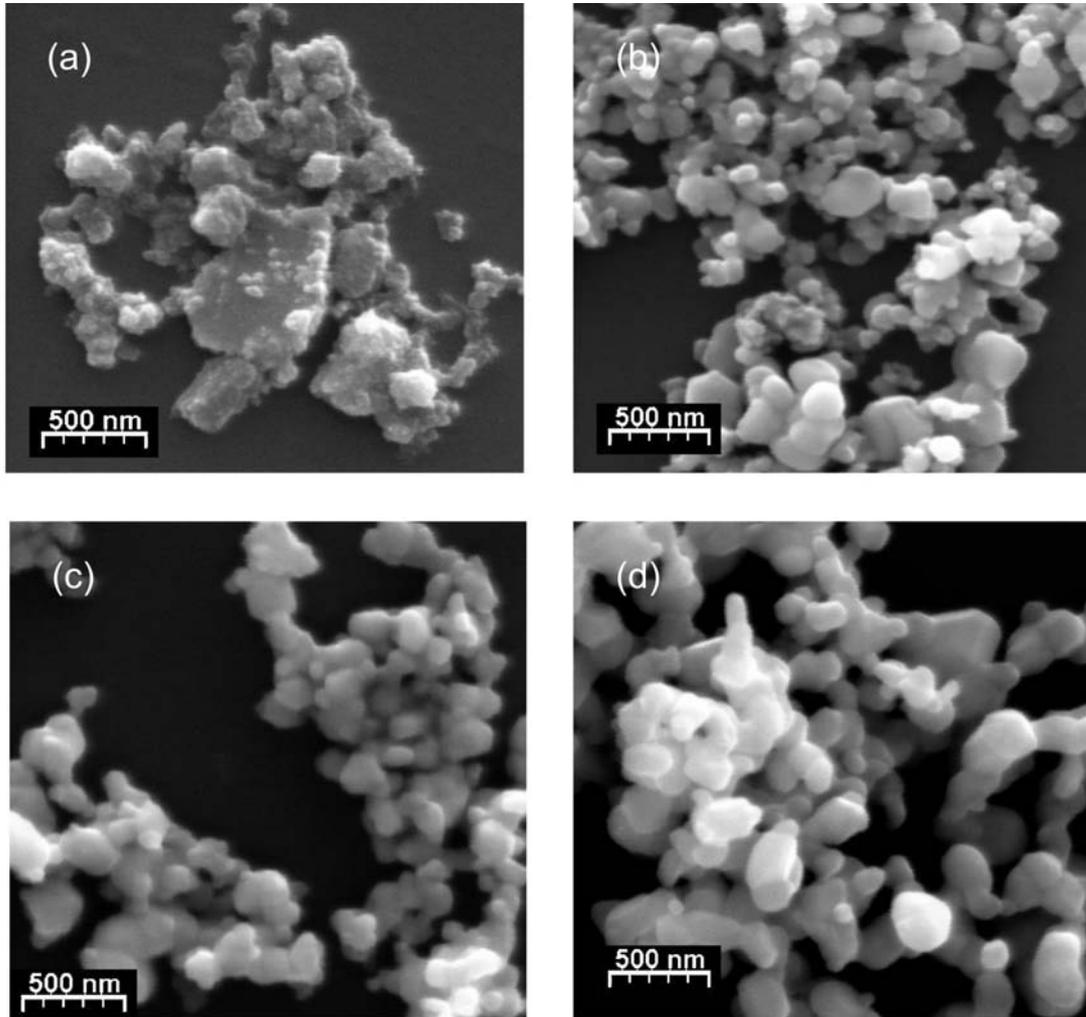


Figura 3: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pigmentantes pretos: (a) precursor amorfo, (b) 800 °C/2 h, (c) 900 °C/2 h e (d) 1000 °C/2 h.

[Figure 3: SEM micrographs of black pigments: (a) amorphous precursor, (b) 800 °C/2 h, (c) 900 °C/2 h and (d) 1000 °C/2 h.]

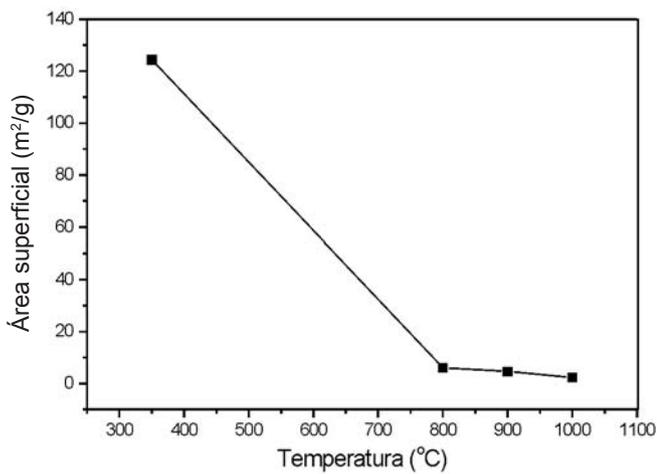


Figura 4: Área de superfície específica do pigmento tratado em diferentes temperaturas.

[Figure 4: Specific surface area of the pigment treated at different temperatures.]

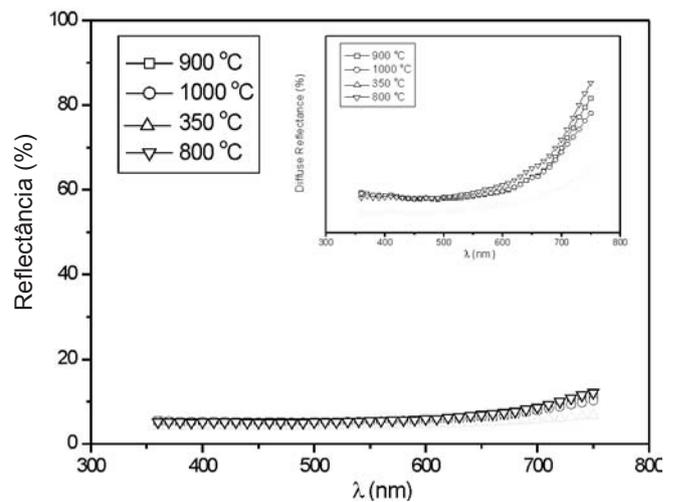


Figura 5: Reflectância difusa dos pigmentos tratados em diferentes temperaturas (350, 800, 900 e 1000 °C/2 h).

[Figure 5: Diffuse reflectance of the pigments treated at different temperatures (350, 800, 900 and 1000 °C/2 h).]

Tabela II - Coordenadas colorimétricas dos pigmentos calcinados a 350 °C/2 h, 800 °C/2 h, 900 °C/2 h e 1000 °C/2 h.  
 [Table II - Colorimetric coordinates of the pigments calcined at 350 °C/2 h, 800 °C/2 h, 900 °C/2 h and 1000 °C/2 h.]

Temperatura (°C)	L*	a*	b*	ΔE
350	25,335	1,352	1,627	25,410
800	27,814	1,807	1,287	27,902
900	28,373	2,589	2,334	28,586
1000	27,663	2,071	1,216	27,767

As coordenadas cromáticas do pigmento tratado em temperaturas diferentes (350, 800, 900 e 1000 °C) confirmam o estudo da espectroscopia na região do visível. O parâmetro *L*, que mede a luminosidade da amostra, indica que o pigmento (em todas as temperaturas) varia de 25 a 28, como pode ser visto na Tabela II. Assim como o parâmetro *a* tende ao verde e o *b* ao azul. A somatória destas variáveis é que gerou o pigmento preto.

## CONCLUSÕES

O método químico, proposto por Pechini, mostrou-se adequado para a síntese de um pigmento preto com composição química razoável. Os resultados de difração de raios X indicaram formação de duas fases cristalinas no pigmento tratado a 1000 °C/2 h: óxido de ferro e cromo ( $\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{1,3}\text{O}_3$ ) e cromita de cobalto ( $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ). Os resultados de microscopia eletrônica de varredura demonstraram que o aumento da temperatura de tratamento dos pós contribuiu para aumentar o tamanho das partículas, o que sugere a formação de agregados moleculares.

A área de superfície específica do material calcinado em temperaturas variando de 350 a 1000 °C diminuiu substancialmente de 124,9 m<sup>2</sup>/g para 2,4 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com as micrografias do pigmento. A reflectância difusa na região visível mostra que o aumento da temperatura de tratamento dos pós contribuiu positivamente para a formação da cor

preta do pigmento, tendo este uma reflectância variando, em toda região do visível, entre 5 e 9% para as amostras tratadas a 800, 900 e 1000 °C. A colorimetria corrobora os resultados da reflectância difusa na região do visível e demonstra que o pigmento tem coloração preta.

## REFERÊNCIAS

- [1] M. I. B. Bernardi, S. Cava, C. O. Paiva-Santos, E. R. Leite, C. A. Paskocimas, E. Longo, J. Eur. Ceram. Soc. **22** (2002) 2911-2919.
  - [2] D. M. A. Melo, J. D. Cunha, J. D. G. Fernandes, M. I. B. Bernardi, M. A. F. Melo, A. E. Martinelli, Mater. Res. Bull. **38** (2003) 1559-1564.
  - [3] R. A. Candeia, M. I. B. Bernardi, E. Longo, I. M. G. Santos, A. G. Souza, Mater. Lett. **58** (2004) 569-572.
  - [4] G. Lorenzi, G. Baldi, F. D. Benedetto, V. Faso, P. Lattanzi, M. Romanelli, J. Eur. Ceram. Soc. **26** (2006) 317-321.
  - [5] U. Gesenhues, J. Colloid Interface Sci. **168** (1994) 428-436.
  - [6] J. H. G. Rangel, "Síntese e Caracterização de Filmes Finos de  $\text{PbLaTiO}_3$  para Aplicação Óptica", Tese de Doutorado, Departamento de Química, Universidade Federal de S. Carlos, SP (2002).
  - [7] M. P. Pechini, Method of Preparing Lead and Alkaline-Earth Titanates and Niobates and Coatings Method Using the Same to form a Capacitor, US Pat. 3.330.697 (1967).
  - [8] J. Calbo, A. Mestre, A. Garcia, M. A. Tena, M. Llusar, G. Monros, J. Sol-Gel Sci. Technol. **26** (2003) 191-194.
  - [9] M. I. B. Bernardi, E. R. Leite, E. Longo, M. M. Conceição, A. G. Souza, J. Therm. Anal. Cal. **75** (2004) 481-486.
  - [10] M. I. B. Bernardi, S. C. L. Crispim, A. P. Maciel, A. G. Souza, M. M. Conceição, E. R. Leite, E. Longo, J. Therm. Anal. Cal. **75** (2004) 475-480.
  - [11] E. Ozel, S. Turan, J. Eur. Ceram. Soc. **23** (2003) 2097-2104.
  - [12] J. D. Cunha, D. M. A. Melo, A. E. Martinelli, M. F. A. Melo, I. Maia, S. D. Cunha, Dyes Pig. **65** (2005) 11-14.
  - [13] E. Ozel, G. Unluturk, S. Turan, J. Eur. Ceram. Soc. **26** (2006) 735-740.
- (Rec. 22/03/2006, Rev. 03/07/2006, Ac. 06/07/2006)