

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

ADAIANE SPINELLI

***SÍNTESE DE PIGMENTO CERÂMICO CONTENDO
ÓXIDO DE FERRO E SÍLICA AMORFA***

**FLORIANÓPOLIS
2002**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

ADAIANE SPINELLI

***SÍNTESE DE PIGMENTO CERÂMICO CONTENDO
ÓXIDO DE FERRO E SÍLICA AMORFA***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área: Materiais Cerâmicos

Orientador:

Prof. Dr. Ing. Antônio Pedro Novaes de Oliveira

FLORIANÓPOLIS
20002

ADAIANE SPINELLI

SÍNTESE DE PIGMENTO CERÂMICO CONTENDO
ÓXIDO DE FERRO E SÍLICA AMORFA

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dachamir Hotza, Dr.
Coordenador

Banca Examinadora:

Prof. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, Dr.
Orientador

Prof. Orestes Estevam Alarcon, Dr.

Prof. Carlos Alberto Paskocimas, Dr.

Prof. Dachamir Hotza, Dr.

Ficha Catalográfica

SPINELLI, Adaiane.

Síntese de pigmento cerâmico contendo óxido de ferro e sílica amorfa. Florianópolis, UFSC, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2002.

xi, 75 p.

Dissertação: Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais (Área: Materiais Cerâmicos)

Orientador: Antonio Pedro Novaes de Oliveira

1. Pigmento encapsulado 2. óxido de ferro 3. aplicações cerâmicas

I. Universidade Federal de Santa Catarina

II. Título

Dedico a dissertação A DEUS e aos meus Pais Adirce e Inês Spinelli, e Irmãs Kátia e Viviane Spinelli por todo amor, compreensão e carinho que foram essenciais para realização desta dissertação.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ing. e Orientador Antonio Pedro Novaes de Oliveira pelo apoio, orientação e esclarecimentos que muito contribuíram para a “realização/desenvolvimento” deste trabalho.

Ao SENAI/Centro de Tecnologia em Cerâmica-CTC que cedeu espaço, equipamentos e infra-estrutura necessários para a “realização/desenvolvimento” deste trabalho.

A Universidade Federal de Santa Catarina e o Departamento de Engenharia de Materiais pela oportunidade de realizar o mestrado nesta instituição.

Ao CNPq pelo financiamento fornecido para realização deste trabalho de pesquisa, pois sem este, não teria sido possível a realização do mesmo.

Aos Profs. Dr. Cesar A. Chicariano do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto e J. A. Altamirano Flores da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Instituto de Geociências- pelo fornecimento da matéria prima (goetita) para o desenvolvimento deste trabalho.

A Empresa Colorminas Colorifício e Mineração SA pela disponibilidade na realização de testes práticos e constante colaboração.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Paskocimas e à Universidade Federal de São Carlos pela grande contribuição prestada para o desenvolvimento do trabalho.

Aos meus amigos: Marcos, Oscar, Rosaura, Degmar, pelo incentivo, apoio e contribuições que muito ajudaram para a “realização/desenvolvimento” deste trabalho.

Á minha segunda família: Rojane, Jairo, Lucas, Filipe, Adriana, Elisa, Egidio, Jonatas pelo amor, carinho, compreensão durante minha estadia em Criciúma e que muito contribuíram para “realização/desenvolvimento” deste trabalho.

E a todos aqueles que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

*A Vida começou a partir de um sopro
A verdade é que, a todo momento
Ela continua se renovando.
È aí que a ciência entra.
Novas idéias e atitudes com o objetivo
De transformar a realidade, disseminar
Essa transformação e integrar as soluções
Conquistadas.
Apenas a ciência não pode esquecer
Que possui limites, dentro dos quais
O ser humano não pode explicar*

(Autor desconhecido)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 PROBLEMA E JUSTIFICATIVA	1
1.2 OBJETIVO	6
2. REVISÃO DA LITERATURA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS	7
2.1. PIGMENTO	7
2.1.1. Definição	7
2.1.2 Classificação	7
2.1.3. Propriedades Físicas	10
2.1.4. Propriedades Óticas	10
2.1.5. Propriedades Químicas	11
2.1.6. Métodos de Produção	12
2.1.6.1 Método Cerâmico	12
2.1.6.3. Método Sol-Gel	13
2.1.6.4. Método Pechini	14
2.1.7. Seleção e Estabilidade	15
2.1.8. Mecanismos de Formação de Pigmentos Encapsulados ou de Oclusão	16
2.1.8.1. Mecanismo de Oclusão	16
2.1.8.2. Mecanismos de Cristalização-Sinterização	17
2.1.8.3. Mecanismo de Sinterização-Crescimento Cristalino	18
2.1.9. Pigmentos de Óxido de Ferro Natural	19
2.1.10. Pigmentos de Óxido de Ferro Sintéticos	20
2.2. COR	20
2.2.1. Definição	20
2.2.2. O fenômeno cor	21
2.2.2.1. Fonte de radiação	21
2.2.2.2. Observador	22
2.2.2.3. Objeto	22
2.2.6. Reflectância Espectral	24
2.2.7. Origem da cor nos sólidos Inorgânicos	25
2.2.7. Expressão Numérica	25
2.2.7.1. Espaços Colorimétricos	25
2.2.7.1.1. Espaço Yxy	26
2.2.7.1.1. Espaço $L^*a^*b^*$	27

2.2.8. Diferenças de Cor	28
2.3. ÓXIDOS DE FERRO	29
2.3.1. Hematita	29
2.3.2. Goetita	30
2.4. SÍLICA	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1. Considerações Gerais	33
3.2. Preparação do precursor de óxido de ferro	35
3.3. Matriz encapsuladora	37
3.4. Preparação das amostras dos pigmentos	37
3.5. Tratamento Térmico das amostras dos pigmentos	40
3.6. Caracterização dos pigmentos	40
3.6.1. Propriedades Térmicas	40
3.6.2. Propriedades do estado cristalino	40
3.6.3. Propriedades microestruturais	41
3.6.4. Propriedades Químicas	41
3.6.5. Propriedades Óticas	41
3.6.6. Propriedades Físicas	41
3.7. Testes de Aplicação do pigmento	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1. Caracterização dos óxidos constituintes do pigmento	43
4.1.1. Caracterização Química do Precursor de óxido de ferro	43
4.1.1.2. <i>Tratamento Térmico do Precursor de óxido de ferro</i>	44
4.1.1.3. <i>Influência da granulometria das partículas de goetita e do tempo de calcinação da mesma na cor vermelha da hematita.</i>	50
4.1.2. Caracterização da matriz encapsuladora.	53
4.2. Análise das Variáveis que Influenciam a Síntese de Produção do Pigmento.	55
4.2.1. Temperatura de Calcinação do pigmento	55
4.2.1.1. <i>Propriedades Físico-químicas</i>	56
4.2.1.1.a) <i>Análise química e termogravimétrica</i>	56
4.2.1.1.b) <i>Difração de raios-X</i>	59
4.2.1.2. <i>Propriedades óticas</i>	61
4.2.2. Tempo de Calcinação do pigmento	67
4.2.2.1. <i>Propriedades Físico-químicas</i>	67
4.2.2.1.a) <i>Difração de raios-X e análise química</i>	67
4.2.2.2 <i>Propriedades óticas</i>	69
4.2.3. Granulometria do precursor de óxido de ferro.	71
4.2.3.2. <i>Propriedades Físico-químicas</i>	71

4.2.3.2a) Difração de raios-X	71
4.2.3.1. Propriedades óticas	73
4.2.4. Proporção em peso de goetita e sílica amorfa	74
4.2.4.1. Propriedades físico-químicas	74
4.2.4.1.a) Difração de raio-X	74
4.2.4.2. Propriedades óticas	76
4.3. Aplicação do pigmento sintetizado	77
5. CONCLUSÕES	80
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
7. ANEXOS	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Grupos da Classificação de Pigmentos Inorgânicos da Associação de Fabricantes de Cores Secas nos Estados Unidos (SHABBACH, 2001).	9
Figura 2: Demonstração de uma reação no estado sólido.	12
Figura 3: Mecanismo de oclusão de pigmentos encapsulados segundo trabalhos de LLUSAR (1999).	18
Figura 4: Gráfico de reflectância espectral de diferentes cores (SCHABBACH 2001).	24
Figura 5: Diagrama de Cromaticidade XY (SCHABBACH 2001).	27
Figura 6: Espaço de cor $L^*a^*b^*$ (SCHABBACH 2001).	28
Figura 7: Síntese do pigmento de óxido de ferro encapsulado em matriz de sílica amorfa.	34
Figura 8: Difratoograma de raios-X da goetita. (G-goetita)	44
Figura 10: Espectros na região do visível da amostra de goetita com tamanho médio de partículas de $2,08\mu\text{m}$ calcinada em temperaturas de 300, 600, 1100, 1150 e 1200°C .	45
Figura 11: Difratoogramas de raios-X da goetita com tamanho médio de partículas de $2,08\mu\text{m}$ calcinada a 300, 1000, 1100, 1200°C , por um período de 240 minutos. (H-hematita, FeO-Wustita, C-corundum).	47
Figura 12: Diagramas de fases do sistema de Fe-Si-O (DARKEN, 1948).	48
Figura 13: Difratoograma Moss Bauer da goetita de $1\mu\text{m}$ calcinada a 1150°C por um período de 240 minutos.	49
Figura 14: Difratoograma Moss Bauer da goetita de $1\mu\text{m}$ calcinada a 1200°C por um período de 240 minutos.	49
Figura 15: Avaliação dos espectros na região do visível da amostra de goetita calcinada a 300, 1100, 1150 e 1200°C com relação ao tamanho médio de suas partículas.	51
Figura 16: A Variação do espalhamento da luz (A) e da intensidade da cor para um pigmento (B) segundo o tamanho das partículas.	53
Figura 17: Análise térmica diferencial e termogravimétrica da sílica amorfa (área superficial de $400\text{ m}^2/\text{g}$).	53
Figura 18: Variação dimensional em função da temperatura de compactado de sílica amorfa.	54
Figura 19: Representação dos principais tipos de transformações alotrópicas que ocorrem na sílica. (DELLA, 2001).	55
Figura 20: Análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra A902.	56
Figura 21: Análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra A702.	57
Figura 22: Análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra A502.	57

Figura 23: Difractogramas de raios-X das amostras de pigmentos homogeneizadas por um período de 5h, calcinadas por um tempo de 240 minutos e cuja goetita possui tamanho médio de partículas de 2 μ m. (H-hematita, FeO-wustita, C-cristobalita).	59
Figura 24: Difractogramas de raios-X da amostra de pigmento A901 homogeneizadas por um período de 5h, calcinadas por um tempo de 120 minutos.(H-hematita, C- cristobalita)	60
Figura 25: Difractogramas de raios-X das amostras de pigmentos homogeneizadas por um período de 5h, calcinadas por um tempo de 120 minutos.(H- hematita, FeO- Wustita).	60
Figura 26: Espectros na região do visível para amostras homogeneizada durante 5h, e calcinadas por um período de 240 e 60 minutos.	62
Figura 27: Comparação dos difractogramas de raios-X das amostras de goetita com tamanho médio de partículas de 2,08 μ m e dos pigmentos calcinadas a 1200°C por um período de 240 minutos.	64
Figura 28: Micrografia obtida por MEV da amostra de pigmento A802 com aumento de 10000x.	65
Figura 29: Micrografia obtida por MEV da amostra de pigmento A802 com aumento de 1000x.	65
Figura 30: Mecanismo de oclusão para o pigmento de hematita/silica amorfa.	66
Figura 31: Difractogramas de raios-X das amostras de pigmentos calcinadas na temperatura de 1200°C e homogeneizadas por um período de 5 horas.(H-hematita, FeO-Wusita, CR- corundum).	67
Figura 32: Difractogramas de raios-X das amostras A902 calcinadas na temperatura de 1100°C e homogeneizadas por um período de 5 horas.(H-hematita).	68
Figura 33: Difractograma de raio-X das amostras A802 calcinadas na temperatura de 1100°C e homogeneizadas por um período de 5 horas.(H-hematita, FeO-Wusita).	68
Figura 34: Espectros UV-visível para as amostras homogeneizadas durante 5h, e calcinada na temperatura de 1200°C.	70
Figura 35: Difractogramas de raios-X das amostras A90 calcinadas na temperatura de 1100°C e homogeneizadas por um período de 5 horas, com diferentes tamanhos de partícula de goetia.(A901- goetita com tamanho médio de partículas de 1,38 μ m, A902- goetita com tamanho médio de partículas de 2,08 μ m), (H-hematita, FeO-Wusita, CR- corundum, C-cristobalita).	72
Figura 36: Espectros UV-visível das amostras calcinadas em temperatura de 1200°C e tempo de 240 minutos, cuja goetita possui tamanho médio de partícula de 1 e 2 μ m.	73
Figura 37: Difractograma de raio-X das amostras de pigmentos calcinadas por um período de 240 minutos, avaliado segundo a proporção em peso de goetita e sílica. (H-hematita, FeO-Wusita, C-cristobalita).	74
Figura 38: Espectros UV-visível das amostras de pigmentos calcinadas em temperatura de 1200°C e tempo de 240 minutos, avaliado segundo a proporção em peso da goetita e sílica. (H-hematita, FeO-Wusita, C-cristobalita).	75
Figura 39: Espectros UV-visível das amostras de pigmentos calcinadas na temperatura de 1200°C por um período de 240 minutos, com diferentes proporções em peso de goetita e sílica.	76

- Figura 40:** *Avaliação dos Espectros UV-vísivel das amostras de pigmentos A90 calcinada na temperatura de 1100°C por um período de 120 minutos e A80 calcinada na temperatura de 1200°C por um período de 240 minutos, com as amostras de pigmentos sintéticos quando aplicados em esmaltes sob placas cerâmicas e queimados a 1100°C. (TP- esmalte transparente da empresa Portinari, BM5730- pigmento sintético, OF -pigmento de óxido de ferro sintético)* 77
- Figura 41:** *Avaliação dos Espectros UV-vísivel das amostras dos pigmentos sintetizados, e dos pigmentos sintéticos, quando aplicados em esmaltes sob placas cerâmicas e queimados a 1130 e 1100°C.* 78
- Figura 42:** *Avaliação dos Espectros UV-vísivel das amostras dos pigmentos sintetizados, e de amostras de goetita, quando aplicados em esmaltes sob placas cerâmicas e queimados a 1130 e 1100°C.* 79
- Figura 43:** *Amostra A80 aplicada em esmalte branco (coloração rósea), e pigmento sintético de óxido de ferro aplicado em esmalte branco (coloração bege) e queimados a 1100°C.* 85
- Figura 44:** *Amostra A90 aplicada em esmalte transparente (coloração bege), e pigmento sintético de Zircônio e ferro aplicado em esmalte transparente (coloração salmão) e queimados a 1130°C.* 86
- Figura 45:** *Amostra de pigmento A80 aplicada em esmalte transparente (coloração salmão) e pigmento sintético de óxido de ferro aplicado em esmalte transparente (coloração marrom) e queimados a 1100°C.* 87
- Figura 46:** *Amostra de pigmento A90 aplicada em esmalte transparente (coloração salmão) e pigmento sintético de óxido de ferro aplicado em esmalte transparente, e queimados a 1100°C.* 88
- Figura 47:** *Amostra de goetita (coloração marrom) aplicada em esmalte transparente e queimado a 1130°C.* 89
- Figura 48:** *Amostra de goetita (coloração marrom) aplicada em esmalte transparente e queimado a 1100°C.* 90

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Pigmentos usados para aplicações cerâmicas. _____	2
Tabela 2: Pigmentos usados para revestimentos cerâmicos na Itália. _____	3
Tabela 3: Classificação de pigmentos inorgânicos. _____	8
Tabela 4: Estabilidade térmica para pigmentos de uso industrial. _____	16
Tabela 5: Sensibilidade de percepção do olho humano em função do valor numérico de diferença de cor. _____	29
Tabela 6: Propriedades químicas e físicas da hematita. _____	30
Tabela 7: Propriedades químicas e físicas da goetita. _____	31
Tabela 8: Propriedades físicas e químicas da Sílica CAB-O-SIL EH-5. _____	37
Tabela 9: Proporção em peso de sílica amorfa e goetita para cada amostra. _____	38
Tabela 10: Composição química típica por FRX, em óxidos, da goetita (FeOOH). _____	43
Tabela 11: Avaliação dos parâmetros L^* e a^* do sistema de cores CIELAB- $L^*a^*b^*$ para as amostras de goetita com tamanho médio de partículas de 2,08 (a) e 1,38 μm (b). _____	50
Tabela 12: Características granulométricas da hematita após o tratamento térmico da goetita com tamanho médio de partículas de 2,08 μm . _____	52
Tabela 13: Composição química típica por FRX, em óxidos, dos pigmentos sintetizados. _____	58
Tabela 14: Avaliação dos parâmetros L^* e a^* do sistema de cores CIELAB- $L^*a^*b^*$ para as amostras do pigmento de óxido de ferro e sílica amorfa, segundo alterações na temperatura de calcinação. (L^* = indica a luminosidade da cor, a^* =valores de a (+) indicam a cor vermelha). _____	61
Tabela 15: Comparação dos parâmetros L^* e a^* do sistema de cores CIELAB- $L^*a^*b^*$ para amostras de hematita e de pigmentos. (L^* = indica a luminosidade da cor, a^* = valores de a (+) indicam a cor vermelha). _____	63
Tabela 16: Composição química típica por FRX, em óxidos, dos pigmentos sintetizados, em diferentes tempos de calcinação. _____	69
Tabela 17: Avaliação dos parâmetros L^* e a^* do sistema de cores CIELAB- $L^*a^*b^*$ para as amostras do pigmento de óxido de ferro encapsulado em matriz de sílica amorfa, segundo variações no tempo de calcinação. (L^* = indica a luminosidade da cor, a^* =valores de a (+) indicam a cor vermelha). _____	70
Tabela 18: Área superficial das amostras de pigmentos calcinadas na temperatura de 1200°C por um período de 240 minutos com diferentes tamanhos de partículas da goetita. _____	73
Tabela 19: Avaliação dos parâmetros L^* e a^* do sistema de cores CIELAB- $L^*a^*b^*$ para as amostras do pigmento de óxido de ferro e sílica amorfa, segundo alterações no tempo de calcinação. (L^* = indica a luminosidade da cor, a^* =valores de a (+) indicam a cor vermelha). _____	91

RESUMO

O uso de pigmentos na indústria cerâmica tem aumentado cada vez mais. Os pigmentos inorgânicos naturais apresentam menor custo quando comparado com os pigmentos sintéticos. O óxido de ferro é um pigmento natural muito usado devido sua variedade de cores, baixo custo e atoxidade. A indústria cerâmica necessita cada vez mais de pigmentos estáveis quimicamente e termicamente a altas temperaturas. Os pigmentos encapsulados, onde, o íon cromóforo é protegido por uma matriz encapsuladora que é estável quimicamente e termicamente com o substrato a ser aplicado, vem sendo utilizado para aplicações cerâmicas a elevadas temperaturas (1300°C). Com esta finalidade, o objetivo do trabalho é investigar o processo de síntese do pigmento de óxido de ferro e sílica amorfa para aplicações cerâmicas a altas temperaturas. Goetita natural (contendo tamanho médio de partículas de 2,08 e 1,38 μm) e sílica amorfa (contendo área superficial de 400 m^2/g) foram usadas como matérias primas. Amostras com diferentes proporções em peso de goetita e sílica foram homogeneizadas a úmido com acetona em moinho de bolas por um período de 5 horas, e posteriormente secadas em estufa a 110°C até peso constante, desagregado e levado à calcinação. O tratamento térmico foi realizado em um forno elétrico de laboratório no intervalo de temperatura de 1050 a 1200°C por um período de tempo diferentes (60, 120, 240 e 360 minutos) ao ar, aplicando uma velocidade de aquecimento de 20°C/min, sendo o resfriamento das amostras a temperatura ambiente. Após o tratamento térmico as amostras foram encaminhadas para análises de difração de raios-X, espectrocolorimetria, análise química, análise termogravimétrica, e as fases mineralógicas presentes, os parâmetros colorimétricos, e propriedades físicas e químicas, respectivamente, foram determinados. O processo de síntese do pigmento de óxido de ferro e sílica amorfa é dependente do tamanho de partículas do precursor de óxido de ferro, proporção em peso de óxido de ferro e sílica e do tempo e temperatura de calcinação. Melhores resultados de intensidade de cor foram obtidos com a amostra tratada a 1050°C por 60 minutos com 10% em peso de precursor de óxido de ferro com tamanho médio de partícula de 1,38 μm .

ABSTRACT

The use of natural inorganic pigments in the ceramic industry increases more and more. Natural inorganic pigments show low costs when compared with synthetic pigments. The iron oxide is distinguished as an used natural pigment since it presents an ample variety of colors, nontoxicity and also low cost. The ceramic industry requires more and more thermally and chemically stable pigments for high temperature. Encapsulated pigments, where the ion chromophore is protected by a thermally and a chemically stable matrix in the applied substratum, was used for high temperature (1300°C). With this finality, this research work investigates the processes of synthesis of iron oxide and amorphous silica pigment for ceramic applications for high temperature. Natural goethite (having mean particle size in the 2-4 μm range) and amorphous silica (having surface area of 400 m^2/g) were used as raw materials. Samples were wet mixed with acetone in a ball mill for 5 h so that very homogeneous slurries were obtained. Subsequently, slurries were dried at 110°C up to constant weight and desegregated for heat-treatments of calcination. Heat-treatments were carried out in a laboratory electric furnace in the 1050-1200°C temperature range for different times (60, 120, 240 and 360 minutes) in air by applying a heating rate of 20°C/min and then samples were cooled down to the room temperature. The heat-treated samples were then subjected to XRD spectrophotometer-UV-Vis, chemistry and thermogravimetric analyses, so that mineralogical phases, calorimetric parameters, chemistry and physics properties were determined. The synthesis processes of iron oxide and amorphous silica pigments, depends on the precursor iron oxide particle size, iron oxide and silica contents and the applied temperature and time of heat-treatment for calcinations. Best results related to color intensity were obtained for samples heat-treated at 1050°C for 60 min. with 10 wt% of iron oxide precursor with mean particle size of 1,38 μm .

1. INTRODUÇÃO

1.1 PROBLEMA E JUSTIFICATIVA

Desde a pré-história, o ser humano começou a utilizar substâncias orgânicas e inorgânicas naturais para colorir os seus objetos, cavernas e até mesmo os seus corpos.

Com o avanço nos métodos de análises químicas, investigação da química inorgânica e descoberta da química do cromo, cádmio, zircônio, cobre e arsênio, os pesquisadores foram descobrindo novos pigmentos sintéticos, e a ciência das cores e dos pigmentos sofreu um impulso.

Os setores da indústria onde os pigmentos encontram maior aplicação são aqueles dos plásticos, cosméticos, vernizes, tinta de impressão para papel e tecido, decoração, materiais de construção, borracha, papel, vitrocerâmico e esmaltes cerâmicos ou vidrados.

No setor cerâmico os pigmentos são utilizados na produção de cerâmicas de revestimento e pavimento, seja na preparação de esmaltes (coloração do esmalte cerâmico) ou na coloração da massa cerâmica de gres porcelanato.

Dentre os pigmentos inorgânicos naturais mais usados na indústria cerâmica pode-se citar os óxidos simples, em particular os óxidos de ferro que dão origem a diversas colorações, são atóxicos e de baixo custo.

A Indústria de revestimentos cerâmicos é uma das mais importantes em termos de consumo de pigmento de óxido de ferro. Em torno de 6-8% da produção de pigmento de óxido de

ferro é consumido para coloração de plásticos. O mercado requer alta pureza, alto poder de tingimento do pigmento e o uso muitas vezes de pigmento de óxido de ferro sintético para produção de cores vermelhas e amarelas. O uso de pigmentos inorgânicos possui uma vantagem com relação ao uso de pigmentos orgânicos, pois são mais facilmente dispersos na resina plástica.

No setor cerâmico o óxido de ferro é indispensável para produção da cor vermelha e marrom. Os setores de cosméticos e ração são os menores consumidores de pigmentos de óxido de ferro. O óxido de ferro preto (magnetita) é o mais importante componente de muitas tintas de impressão usadas em fotocopiadoras, fax e impressora laser (KENDALL 1994).

Muitos pigmentos para aplicações cerâmicas vêm sendo desenvolvidos mundialmente por diversos pesquisadores. As tabelas 1 e 2 apresentam alguns exemplos.

Tabela 1: *Pigmentos usados para aplicações cerâmicas.*

Pigmento	Cor	Aplicação	País
<i>Fe-ZrSiO₄</i>	<i>Rosa</i>	<i>Frita transparente</i>	<i>Bulgária</i>
<i>Fe₂O₃ incluso em Sílica</i>	<i>Vermelha</i>	<i>Cerâmica não esmaltada</i>	<i>Itália</i>
<i>Hematita inclusa Em Sílica</i>	<i>Vermelha</i>	<i>Vidrados</i>	<i>Espanha</i>
<i>Zr- Fe(SiO₄)</i>	<i>Rosa</i>	<i>Vidrados</i>	<i>Espanha</i>

Fe_2O_3 Cr_2O_3	Preto	Cerâmica	Espanha
Zr	Branco	Dissolução de Zr Em uma camada de Produto branco	Estados Unidos
Y_2BaCuO_5	Verde	Cerâmica	Espanha
$CaSiO_2$ dopado Com Cr	Rosa	Esmaltes	Brasil
$Fe-ZrSiO_4$	Rosa	Cerâmica	Espanha
$R_nO_m-SiO_2$, R= Cr, Co, Ni e Cu	Cores diversas	Vidrados	França
Zr	Verde-marron	Cerâmica	Inglaterra

Fonte: NUNEZ 1998, BONDIOLI 1997, VICENT 2000, LLUSAR 1999, ESCARDINO 2000, EARL e CLARK 2000, FERNANDEZ 1999, ESCRIBANO 1997, LLUSAR 2000, HOLEWA e CZKA 1995, TROZAN 1995.

Tabela 2: Pigmentos usados para revestimentos cerâmicos na Itália.

Pigmento Esmaltado	Consumo (t/ano)	Pigmento Não Esmaltado	Consumo (t/ano)
Laranja (Ti, Cr, Sb) O_2	1000	Laranja (Ti, Cr, Sb) O_2	650
Preto (Co, Fe, Mn) (Mn, Cr) $_2O_4$	750	Preto (Fe, Cr) $_2O_3$	2600

<i>Vermelho</i> (S_xSe_{1-x})	250	<i>Marron</i> $(Zn, Fe) (Fe, Cr, Al)_2 O_4$	1300
<i>Cinza</i> $(Sn, Sb)O_2$	750		
<i>Rosa</i> $ZrSiO_4-$ Fe_2O_3	250	<i>Verde</i> $CoAl_2 O_4$	400
<i>Amarelo</i> $(Zr, Pr)SiO_4$	250	<i>Verde</i> $(Al, Cr)_2 O_3$	1000
<i>Azul</i> $CoAl_2 O_4$	250	<i>Amarelo</i> $(Zr, Pr)SiO_4$	300

Fonte: BONDIOLI (2000).

Segundo KENDALL (1994) a Europa é a maior fonte de óxido de ferro natural. No entanto, há uma produção significativa no Brasil, Chile, Índia e USA. A forma vermelha do óxido de ferro é produzida com a seleção de depósitos de hematita e ocre, já as formas marrons e amarelas são obtidas de depósitos de umbres e siennas, respectivamente.

A Espanha é conhecida pela produção de pigmentos de óxido de ferro vermelho particularmente da área de Tierga de Zaragoza onde a empresa “Promindza é a maior produtora, com produção de 20 toneladas de óxido de ferro vermelho micronizado”.

O Brasil produz de 5-6 toneladas de ocre naturais em reservas no estado de Minas Gerais. As empresas fabricantes e dominantes são a “Morgan Mineração Indústria e Comércio” com sede em Santa Barbara, e “Cobral Abrasivos e Minérios Ltda” que opera em Mogi das Cruzes, SP (KENDALL. P., 1994). O quadrilátero ferrífero da porção central de Minas Gerais é uma das maiores regiões de minério de ferro do mundo, cobrindo uma área de 7.000Km².

A hematita é o principal mineral de ferro encontrado, e numerosos depósitos de alto teor de hematita ocorrem ao longo dos afloramentos da formação Cauê que pertencem ao “Grupo Minas”.

O minério de ferro é o carro-chefe da produção mundial do estado. Minas Gerais produz hoje 141 milhões de toneladas por ano, dentro de um total brasileiro de 190 milhões de toneladas ao ano. As principais mineradoras são a Cia, Vale do Rio Doce, Minerações Brasileiras Reunidas, Ferteco Mineração, Samitri, Samarco, Rio verde e Integral. As exportações de minério de ferro são de aproximadamente 150 milhões de toneladas.

A seleção de um pigmento para determinada aplicação depende de propriedades tais como: estabilidade química, térmica, e granulometria do pigmento. Um ótimo pigmento deve ser estável termicamente e quimicamente quando aplicado.

Existe uma ampla variedade de pigmentos cerâmicos em muitas tonalidades e com propriedades satisfatórias. No entanto a cor vermelha tem sido um problema para a indústria cerâmica. Na atualidade, o único pigmento capaz de produzir cor vermelho sangue quando aplicado é o pigmento composto por Selênio e Cádmio cuja estabilidade térmica não supera os 1000°C, além de ser tóxico. A fabricação deste implica em substâncias nocivas para o homem e o meio ambiente.

As características requeridas para um pigmento cerâmico junto ao vidro, somente são satisfatoriamente obtidas, pela pesquisa de novas sínteses alternativas de processamento do mesmo.

Segundo KISS (1998) os primeiros estudos de pigmentos cerâmicos foram realizados por Beyer e Broll pesquisando o corante rosa no sistema ferro-zircônio. Através de análises por microscopia eletrônica observaram que, existiam duas fases discretas juntas, hematita e zirconita (extremamente resistentes) não atacada por ácido. Até então se pensava que o íon ferro estava disperso na rede da zircônia, mas observou-se o crescimento de um cristal ao redor de um outro cristal, diferente em morfologia e composição química, com elevada taxa de inclusão, e com boa estabilidade química e térmica. Destacou-se então, um processo muito mais complexo do que a formação de uma simples fase mista como se encontra nos

corantes Zr-Si-V e Zr-Si-Pr. Novas sínteses de pigmentos de inclusão (encapsulados) começaram a ser pesquisadas com o interesse de produzir um pigmento estável termicamente e quimicamente a altas temperaturas.

Pigmento encapsulado é aquele em que a partícula cromófora é ocluída em uma matriz encapsuladora, a qual é estável termicamente e quimicamente. O composto cromóforo e a matriz não podem ser solúveis.

Os compostos, zircônio e sílica, são muito utilizados como matriz encapsuladora, pois possuem uma boa estabilidade térmica e química, e no caso do segundo composto baixa temperatura de sinterização.

1.2 OBJETIVO

Desenvolver um pigmento de óxido de ferro para aplicações cerâmicas, estável termicamente a altas temperaturas (na faixa dos 1200°C), utilizando como fonte de óxido de ferro um minério de ferro, para retenção de custos, pois o mesmo torna-se mais barato quando comparado com óxido de ferro sintético.

Investigar as variáveis que influenciam a síntese do pigmento de inclusão de óxido de ferro em matriz de sílica amorfa.

1.3 ESTRUTURA

Após este item introdutório, o ítem 2 apresenta uma fundamentação teórica sobre os temas pigmento, cor, óxidos de ferro e sílica.

No item 3 apresenta-se o desenvolvimento dos métodos experimentais utilizados para a síntese do pigmento encapsulado de óxido de ferro.

No item 4 e 5 expõem-se os resultados e discussões da síntese do pigmento de óxido de ferro e suas aplicações, e as conclusões do trabalho, respectivamente.

2. REVISÃO DA LITERATURA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. PIGMENTO

2.1.1. Definição

Segundo HEINE (1993, p.1) a palavra pigmento é originária do latim (pigmentum), o que denota cor. No entanto, pode-se ainda citar outro conceito da palavra pigmento, o qual indica uma substância que consiste de pequenas partículas que são praticamente insolúveis no meio aplicado e enquadra-se no termo geral de materiais colorantes (que denotam materiais usados por sua propriedade de produzir cor). Estas definições anteriormente citadas tornam-se insatisfatórias diante do amplo emprego dos pigmentos. Uma definição mais abrangente define pigmento como um particulado sólido, orgânico ou inorgânico, branco, preto, colorido ou fluorescente, que seja insolúvel no substrato no qual venha a ser incorporado e que não reaja quimicamente ou fisicamente com este (MANFREDINI et al., 1998).

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 gases (NUNEZ et al., 1998).

2.1.2 Classificação

Dentre as classificações existentes a mais utilizada é aquela que divide os pigmentos 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).

Segundo VICENT (2000, p.2) podemos considerar três famílias de pigmentos sintéticos:

- a) Pigmentos estruturais: o cromóforo se integra estruturalmente na rede cristalina de forma estequiométrica.
- b) Pigmentos mordentes: o cromóforo em forma de partícula coloidal é adsorvido pela estrutura hospedeira, devido forças de quimiadsorção.
- c) Pigmentos encapsulados: a partícula cromófora é ocluída em uma matriz encapsuladora, a qual é estável termicamente. O composto cromóforo e a matriz não são solúveis. Como exemplo pode-se citar a inclusão de hematita em sílica.

Os pigmentos inorgânicos ainda podem ser classificados de outras maneiras. A tabela 3 e a figura 1 apresentam, respectivamente, a classificação recomendada pela ISO (International Standard Organization) baseada nas propriedades químicas e de cor; e a classificação geral de todos os pigmentos inorgânicos estabelecida recentemente pela Associação de Fabricantes de Cores Secas dos Estados Unidos (por exigência da legislação sanitária que pede a caracterização de todos os pigmentos usados e produzidos em seu território).

Tabela 3: *Classificação de pigmentos inorgânicos.*

TERMO	DEFINIÇÃO
<i>Pigmentos brancos</i>	<i>O efeito ótico é causado pela não seletividade do espalhamento da luz. (Ex: dióxido de titânio, sulfeto de zinco.)</i>
<i>Pigmentos coloridos</i>	<i>O efeito ótico é causado pela seletiva absorção e espalhamento da luz. (Ex: óxido de ferro vermelho, pigmentos de cádmio, cobalto azul, cromo amarelo.)</i>
<i>Pigmentos pretos</i>	<i>O efeito ótico é causado pela não seletividade de absorção de luz. (Ex: pigmento de carbono preto, e óxido de ferro preto.)</i>
	<i>Efeito ótico causado pelo efeito de interferência.</i>

<i>Pigmentos interferentes</i>	<i>(Ex: óxido de ferro).</i>
<i>Pigmentos fluorescentes</i>	<i>A luz de longo comprimento de onda é emitida depois da excitação, em um tempo rápido.</i>
<i>Pigmentos fosforescentes</i>	<i>A luz de longo comprimento de onda é emitida por um longo tempo depois da excitação.</i>

Fonte: HEINE, 1993.

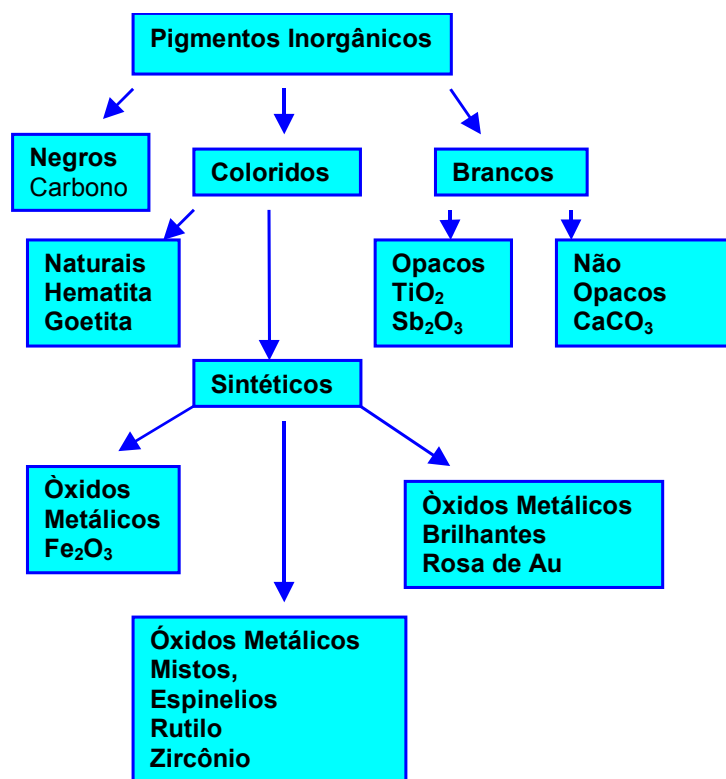


Figura 1: Grupos da Classificação de Pigmentos Inorgânicos da Associação de Fabricantes de Cores Secas nos Estados Unidos (STEFANI, 1997).

2.1.3. Propriedades Físicas

A tendência de um pigmento solubilizar-se na matriz durante a aplicação industrial depende de sua área superficial específica, e, portanto do tamanho e forma e distribuição granulométrica do pigmento. Quanto mais fino é o pigmento, tanto maior é sua tendência a solubilizar-se na matriz. Para a maior parte das aplicações industriais as partículas de pigmentos devem ter dimensões compreendidas entre 0,1 e 10 μm . (MANFREDINI et al., 1998).

A maioria dos pigmentos calcinados está na faixa de 1 a 10 μm , com nenhum resíduo na peneira de malha 325 (44 μm). A determinação de uma distribuição de tamanhos de partículas adequada deve levar em consideração a dissolução e aglomeração das partículas. O pigmento mais fino nem sempre apresentará os melhores resultados.

A aglomeração do pigmento, que evita a dispersão do mesmo no esmalte cerâmico, é também função da área superficial do pigmento por unidade de volume a qual é inversamente proporcional ao tamanho de partícula. A regra é que o maior tamanho de partícula deve ser menor do que 1/10 da espessura da camada do esmalte cerâmico (EPPLER, 1987).

2.1.4. Propriedades Óticas

Entre as mais importantes destaca-se a opacidade, ou melhor, a capacidade de impedir a transmissão da luz através da matriz. Pigmentos brancos difratam todo o espectro da luz visível mais eficientemente do que absorvem. Pigmentos pretos comportam-se exatamente ao contrário. A cor de um pigmento é devida ao fato de que as partículas absorvem somente certos comprimentos de onda do espectro da luz visível, dispersando o resto.

A opacidade de um pigmento depende das dimensões das suas partículas e da diferença entre os índices de refração do pigmento e da matriz na qual o pigmento se encontra disperso. Um pigmento com partículas de dimensões compreendidas entre 0,16 e 0,28 μm produz a máxima dispersão da luz visível. Os pigmentos cerâmicos, em adição, devem ter um índice de refração adequado para auxiliar na obtenção efetiva de uma maior opacidade. O índice de refração de muitos esmaltes cerâmicos varia de 1,5 a 1,6, e portanto, o índice de refração do opacificante deve ser maior ou menor que esses valores. Alguns exemplos de opacificantes são: TiO_2 , ZrO_2 , ZrSiO_4 , ZnO_2 (MANFREDINI et al., 1998).

2.1.5. Propriedades Químicas

Para ser utilizado industrialmente um pigmento deve ser compatível com os outros componentes do esmalte cerâmico ou do corpo cerâmico que devem ser coloridos sem que reaja quimicamente com o pigmento. (BONDIOLI et al., 1998)

Muitos sistemas pigmentados mostram cores típicas ou mudança estrutural quando submetidos a uma intensa radiação ou à água. Esses processos envolvem reação fotoquímica em que o pigmento pode atuar como um catalisador ou sofrer modificações químicas.

A resistência à luz e à água depende da composição química, estrutura, defeitos, forma e tamanho da partícula, e concentração do pigmento. Entretanto, estas propriedades dependem do meio em que o pigmento é utilizado. Os pigmentos de óxidos possuem maior estabilidade térmica. A estabilidade térmica é de grande importância, já que ela define os limites de trabalho. A estabilidade térmica está relacionada a características intrínsecas de cada óxido e a natureza das ligações químicas destes.

A resistência química de pigmentos inorgânicos, especialmente os óxidos é geralmente muito alta. (HEINE et al., 1993).

2.1.6. Métodos de Produção

2.1.6.1 Método Cerâmico

No método cerâmico, óxidos metálicos ou carbonatos são misturados e frequentemente são moídos para intensificar a mistura e reduzir o tamanho de partículas. A mistura é então calcinada a alta temperatura para permitir a interdifusão dos cátions dos elementos constituintes do pigmento.

No início não se consegue uma mistura homogênea já que esta é constituída de partículas grosseiras na faixa de 1-50 μ m. No início a reação é veloz porque os caminhos de difusão são curtos, mas à medida que cresce a camada do produto, os caminhos de difusão dos íons se tornam mais longos e a reação fica cada vez mais lenta (ver figura 2).

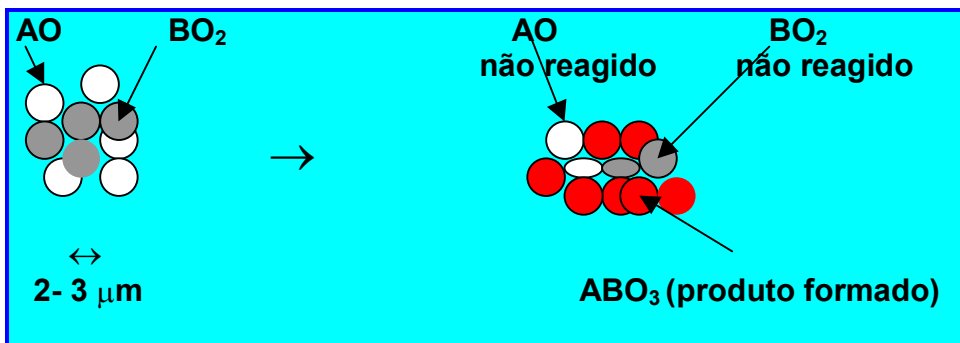


Figura 2: Demonstração de uma reação no estado sólido.

Entretanto, mesmo depois de várias repetições dessas etapas, o pó obtido por este método ainda tem várias desvantagens que podem ser observadas pela sinterização pobre, tamanho e forma de partículas não uniforme, falta de reprodutividade, caráter multifásico, e perda de estequiometria devido à volatilização de reagente a altas temperaturas.

Industrialmente, o processamento convencional de mistura de óxidos é o mais empregado por ser o de mais baixo custo (ZENATTI, 2001).

2.1.6.2. Método de Coprecipitação

A precipitação é um processo em que se forma um sólido insolúvel a partir de uma solução. É uma técnica convencional para a preparação de pigmentos cerâmicos. Parâmetros como pH da solução, temperatura e concentração dos reagentes devem ser controlados para que sejam obtidos pós com características adequadas ao processamento cerâmico.

A precipitação de um sistema multicomponente é denominada coprecipitação. Tal rota de processamento é utilizada para a obtenção de óxidos mistos, pois permite a preparação de pós altamente reativos e com elevado grau de homogeneidade química. Após a etapa de precipitação propriamente dita, os precipitados devem ser filtrados e lavados para serem posteriormente secados e calcinados.

A utilização deste método tem como principal vantagem a obtenção de um material cristalino cuja distribuição granulométrica é estreita com partículas desaglomeradas (ZENATTI, 2001).

2.1.6.3. Método Sol-Gel

O método sol-gel é, basicamente, uma síntese de uma rede inorgânica preparada e obtida via solução química a baixa temperatura. A transição de um líquido (solução ou suspensão) para um sólido (gel) origina a expressão sol-gel.

Existem três tipos básicos de soluções precursoras utilizadas para formar óxidos por intermédio de gelificação: soluções de sais metálicos, sóis coloidais e soluções de classe polimerizante. Embora um estado intermediário em todos os três casos seja chamado de gel, existem diferenças fundamentais no mecanismo de gelificação e na natureza do gel. Dependendo dos precursores e/ou do procedimento de preparação utilizado, os géis

resultantes são classificados como poliméricos quando resultam da polimerização de uma solução química, ou coloidais se obtidos a partir da interação eletrostática de uma suspensão coloidal. Os principais precursores para o processo sol-gel são os alcóxidos e os sais metálicos.

Com a relativa facilidade de controlar o crescimento da rede inorgânica utilizando o pH da solução é possível preparar pós com formas esféricas e com uma faixa estreita de distribuição granulométrica (ZENATTI, 2001).

O processo de preparação de um pó por sol-gel envolve os seguintes passos:

- 1) Formar uma dispersão estável (sol) de partículas menores que 0,1 μm em diâmetro em um líquido.
- 2) Evaporação do excesso de solvente, e adição de um eletrólito satisfatório para produzir um polímero.
- 3) Evaporar o líquido remanescente do gel.
- 4) Aumentar a temperatura para converter o gel desidratado na composição cerâmica.

2.1.6.4. Método Pechini

É um método de polimerização de orgânicos “in situ”, que nada mais é que um processo combinado de formação de complexo-metal e polimerização de orgânicos “in situ”. A idéia básica do método é reduzir as individualidades dos diferentes íons metálicos, que podem ser obtidos cercando o complexo-metal, que é estável, com o crescimento de redes poliméricas. A imobilização do complexo-metal em tal rede rígida de polímero orgânico pode reduzir a segregação do metal particular, desta maneira assegurando a homogeneidade composicional.

Este método é de fundamental importância para a síntese de óxidos multicomponentes com composições complexas.

2.1.7. Seleção e Estabilidade

Segundo EPPLER (1987) vários fatores devem ser considerados na seleção de um ou mais pigmentos para uma aplicação específica. Dentre esses fatores inclui-se: a capacidade de coloração, a uniformidade da cor requerida, custos, a compatibilidade com os componentes do sistema usado (esmalte, suporte, opacificantes, aditivos), e a estabilidade durante o processo e o tamanho requerido de partícula.

A maior limitação na seleção de um pigmento cerâmico está nas condições de processamento a qual ele será submetido durante a aplicação e no processo subsequente para obtenção do produto. Há, no mínimo, cinco maneiras de um pigmento ser adicionado na obtenção de um produto cerâmico: como parte da massa, como engobe, como uma camada colorida abaixo do esmalte, como um esmalte colorido, ou como uma camada sobre o esmalte.

Se o pigmento for usado no engobe ou como constituinte da massa, “ele” deve ser estável à temperatura de queima do suporte, que é compreendida geralmente entre 1080 a 1230°C.

Um pigmento adicionado sob o esmalte ou como um esmalte colorido deve ser estável na queima que acontece geralmente entre 1080 e 1230 °C. Por outro lado, um pigmento que é aplicado sobre o esmalte deve ser estável somente à temperatura de queima de decoração, que está geralmente na faixa de 625 a 775 °C (terceira queima).

A tabela 4 apresenta dados referentes à estabilidade térmica para alguns sistemas de pigmentos de uso industrial.

Tabela 4: Estabilidade térmica para pigmentos de uso industrial.

Sistema de Pigmento	625-775 °C	1000 °C	1200 °C	1225 °C	1300 °C
<i>Corundum rosa Al-Cr</i>	X	X	X	X	X
<i>Corundum rosa Al-Mn</i>	X	X	X	X	X
<i>Hematita Verde-preto Cr</i>	X	X	X	X	X
<i>Hematita marron Fe</i>	X	X	X	X	X
<i>Verde victoria</i>	X	X	X		
<i>Olivina verde silicato-Ni</i>	X	X	X		
<i>Periclase cinza Co-Ni</i>	X	X	X	X	X
<i>Rutilo amarelo Ni-Sb-Ti</i>	X				
<i>Rutilo cinza Ti-V-Sb</i>	X				
Espinélio azul Co-Aluminato	X	X	X	X	X
Espinélio azul-cinza Co-Sn	X	X	X	X	X
Espinélio verde Co-titanato	X	X	X	X	X
Espinélio preto Fe-Co	X	X	X	X	X
Espinélio preto Cu-cromato	X				
Zirconita amarelo zirconita-Pr	X	X	X	X	
Zirconita azul zirconita-V	X	X	X	X	X
Sulfato de cádmio amarelo	X	X			

Fonte: EPPLER, 1997.

2.1.8. Mecanismos de Formação de Pigmentos Encapsulados ou de Oclusão

2.1.8.1. Mecanismo de Oclusão

Os pigmentos encapsulados possuem partículas cristalinas (íon cromóforo) que são responsáveis pela produção de cor, e a oclusão acontece por sinterização da matriz circundante ao cromóforo.

A produção deste tipo de pigmento está diretamente relacionada com o processo de sinterização e ou cristalização da matriz, que deve estar em adequada sincronia com o processo de nucleação-crescimento da fase cromófora ocluída, não interferindo em ambos os processos.

Neste sentido, os controles destas etapas são fundamentais para que em um mesmo intervalo de temperatura, cresça a partícula cromófora de forma adequada em localização e tamanho para que possa ser ocluída pelas partículas da matriz em seu processo de sinterização (VICENT et al., 2000).

2.1.8.2. Mecanismos de Cristalização-Sinterização

A cor dos pigmentos baseada na solubilização no estado sólido de cristais hexagonais de CdS e CdSe abrange a faixa do espectro compreendida entre o amarelo até o vermelho escuro dependendo da quantidade de Se presente na solução sólida. Estes pigmentos são facilmente dissolvidos em esmaltes cerâmicos e são sensíveis a temperatura e a atmosfera de calcinação empregada. Neste caso, o pigmento requer um esmalte cerâmico especial, tipo borossilicato com baixa proporção de alcalinos e contendo uma porcentagem muito alta de óxido de cádmio que retarda o ataque do esmalte cerâmico ao pigmento.

Lambies e Rincon propuseram um mecanismo de cristalização-sinterização para a oclusão dos cristais de uma solução sólida de $Cd(S_xSe_{1-x})$ em rede de Silicato de Zircônio. Com a finalidade de melhorar a estabilidade da cor desenvolveu-se o processo de encapsulamento em Silicato de Zircônio. O mecanismo de formação do pigmento ocluído envolve as seguintes etapas:

- 1) Formação dos cristais hospedeiros de Silicato de Zircônio, de $Cd(S_xSe_{1-x})$ e fases líquidas;
- 2) Sinterização do Silicato de Zircônio e oclusão de $Cd(S_xSe_{1-x})$ (VICENT et al., 2000).

2.1.8.3. Mecanismo de Sinterização-Crescimento Cristalino

Para outros pigmentos como o ferro em silicato de zircônio ou hematita em sílica, o mecanismo anterior não parece ser possível, já que o pigmento pode ser obtido a partir da própria hematita pela seleção de um mineralizador adequado. A cinética de formação deste pigmento tem sido estudada por J. Lahuerta. Lahuerta considera a hipótese de encapsulamento do pigmento, utilizando sempre hematita como precursor de ferro e conclui que o mecanismo de formação do pigmento resulta tanto da formação da microestrutura protetora como da coloração inferida pelas partículas de hematita.

M Llusar utilizando o método sol-gel para síntese de pigmentos como o ferro em silicato de zircônio, propõe que a zircônia composta por uma fina partícula de hematita em sua superfície reage com a sílica segundo um mecanismo binário de difusão originando zirconita, que por sua vez sinteriza com outras partículas encapsulando a partícula de hematita que permanece em sua posição (ver figura 3).

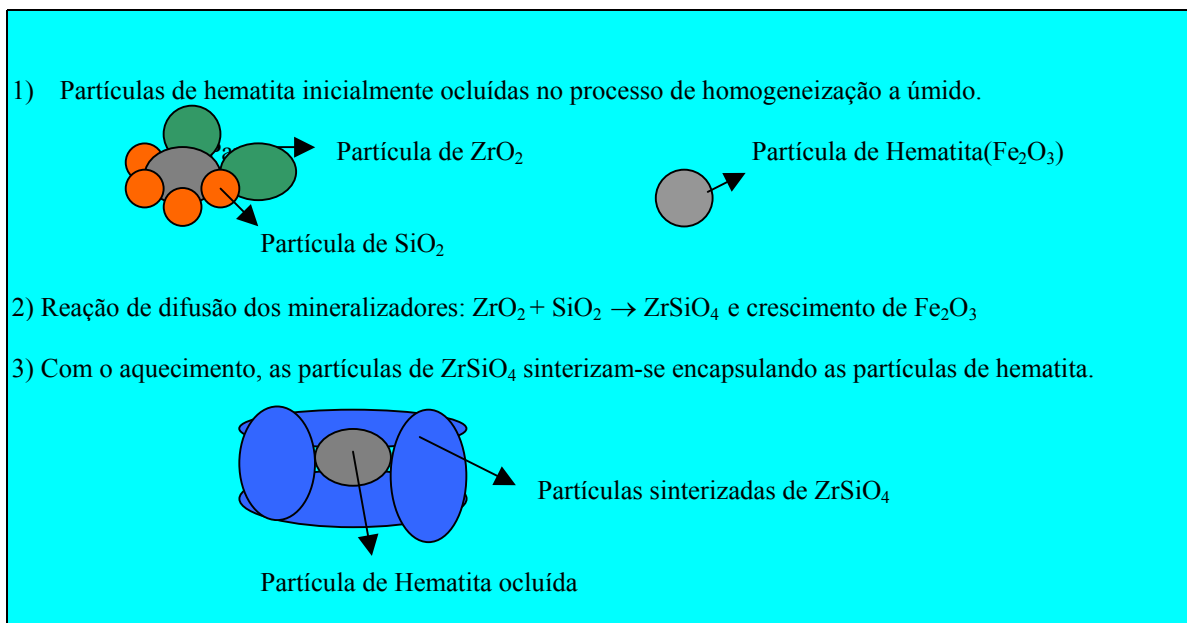


Figura 3: Mecanismo de oclusão de pigmentos encapsulados segundo trabalhos de LLUSAR (1999).

A principal diferença entre este modelo e o anterior é que se considera que transcorram simultaneamente os processos de formação de cristais, sinterização e oclusão, explicando-se que a cinética de reação segue o modelo de nucleação-crescimento observado por Eppler. Em favor deste modelo está demonstrado pela literatura (LLUSAR et al., 2000) que não se pode obter o pigmento rosa de ferro a partir de silicato de zircônio diretamente misturado com mineralizadores e o precursor de ferro. Se o problema fosse só os cristais de silicato de zircônio sinterizando e encapsulando cristais de hematita, dever-se-ia poder obter o pigmento a partir do silicato de zircônio. Isto sugere a simultaneidade dos processos de cristalização-sinterização-occlusão. Em ambos os casos, a presença de fases líquidas geradas pelos mineralizadores (Ex: NaF, MgF₂, NaCl, Na₃SiF₆, Na₂SiF₆, KNO₃) é fundamental para desenvolver-se à velocidades suficientes, os processos difusivos.

2.1.9. Pigmentos de Óxido de Ferro Natural

As contínuas e crescentes utilizações de pigmentos de óxido de ferro naturais são baseadas em sua atoxidade, estabilidade química e térmica, e variedades de cor (amarela, vermelha, preta, marrom e laranja). De fato, de acordo com pigmentos naturais e sintéticos de óxido de ferro, podem, dependendo da sua estrutura cristalina e estado de oxidação, apresentar-se como: (HEINE et al., 1993).

- a) α -FeOOH, goetita, a mudança de cor (de verde-amarelo para marrom-amarelo) ocorre com o aumento do tamanho da partícula deste óxido.
- b) γ -FeOOH, lepidocrocita, a mudança de cor (de amarelo para verde) ocorre com o aumento do tamanho da partícula deste óxido.
- c) α -Fe₂O₃, hematita, a mudança de cor (de vermelho para violeta forte) ocorre com o aumento do tamanho da partícula deste óxido.
- d) γ -Fe₂O₃, hematita, cor marrom.
- e) Fe₃O₄, magnetita, cor preta.
- f) FeO, wustita, cor preta.

2.1.10. Pigmentos de Óxido de Ferro Sintéticos

Sua importância no mercado tem aumentado devido à estabilidade em termos de coloração, e atoxicidade. Os pigmentos sintéticos simples produzidos são das cores vermelho, amarelo, laranja e preta, que correspondem aos minerais hematita, goetita, lepidocrocita e magnetita, respectivamente. Já os pigmentos marrons são formados de misturas de vermelho e/ou amarelo e/ou preto; e fases homogêneas de marrom são produzidas por $(\text{Fe,Mn})_2 \text{O}_3$. (HEINE et al., 1993).

Diversos processos são utilizados para produção de óxido de ferro de alta qualidade, dentre eles pode-se citar:

- a) reação no estado sólido com precipitação e hidrólise de solução de sais de ferro.
- b) processo Laux, envolvendo redução de nitrobenzeno.

2.2. COR

2.2.1. Definição

A palavra cor tem diversos significados segundo um amplo ponto de vista. Por exemplo, o físico pensa em cor como uma classe de vibração no espaço e como fótons de certo nível de energia, o fisiólogo como um estímulo da retina e um químico como um colorante (pigmento, corante).

Segundo CARDA (2001) cor é a sensação causada pela luz visível (que está compreendida entre 400 e 700 nm do espectro de radiação eletromagnética) que é recebida pelo olho humano. Uma determinada cor é o resultado da absorção de uma radiação com um

determinado comprimento de onda característico, e por sua vez do reflexo de outro comprimento de onda característico de uma cor complementar.

Já segundo PETER e GLIESE (2000) cor é a sensação percebida por meio dos nossos olhos devido à observação de um objeto colorido. Envolve aspectos físicos, fisiológicos e psicológicos. É a radiação visível que incide sobre um objeto, e conseqüentemente, resposta dos seres humanos ao estímulo físico-psicológico provocado.

2.2.2. O fenômeno cor

Segundo ZASSO (1997) devem existir três condições básicas para ocorrer o fenômeno da cor:

- ◆ Fonte de radiação;
- ◆ Observador;
- ◆ Objeto.

A variação da descrição da cor pode ser alterada, pela modificação de uma ou mais destas condições básicas.

2.2.2.1. Fonte de radiação

Se alterarmos a fonte iluminante ou de radiação, que possui um espectro de radiações definido, por outro com um espectro diferente, poderá ocorrer uma sensível variação da intensidade e da tonalidade da cor, pois o que vemos nada mais é do que parte desse espectro refletido pelo objeto.

2.2.2.2. Observador

Toda vez que enxergamos algo é devido à nossa retina ser sensibilizada por alguma fonte de luz refletida e/ou refratada em algum objeto, seja ele de dimensões macroscópicas ou microscópicas. Os limites do espectro visível não são bem definidos, porque a curva de sensibilidade do olho aproxima-se assintoticamente do eixo ocular, tanto para os maiores quanto para os menores comprimentos de onda, tendo seu ponto máximo de sensibilidade no centro da região visível. A luz dessa região (aproximadamente 550 nm) produz uma sensação de verde amarelado.

Muitas vezes a avaliação de uma cor, do ponto de vista humano, é muito subjetiva e comparativa, sujeitando-nos a erros de interpretação devido a ilusões de ótica.

2.2.2.3. Objeto

É obvio que se alternarmos o objeto teremos uma variação na intensidade e tonalidade da cor, a menos que o novo objeto reflita os mesmos comprimentos de onda e na mesma intensidade que o anterior.

2.2.3. Caracterização Visual

Segundo CARDA (2001) a cor do ponto de vista sensorial, pode ser definida por três características:

→ Luminosidade: sensação visual que se percebe de uma superfície ao emitir luz. Usa-se o termo claridade, ou seja, sensação causada por um corpo que reflete uma fração de luz incidente.

→ Tom: É a sensação visual que é representada pelas cores azuis, verdes, amarelas, vermelhas, entre outras. Representa um comprimento de onda característico que corresponde a cada cor no espectro.

→ Saturação: É um atributo da sensação visual onde se estima a produção de pureza da cor.

2.2.4. Elementos

Fontes de luz diferentes fazem com que a cor de um objeto seja diferente. Isto porque o percentual de luz refletida por um objeto é função da distribuição espectral do iluminante.

Uma organização internacional interessada em luz e cor, a Comissão Internacional da Iluminação (CIE), definiu as características espectrais de vários iluminantes. Os mais usados são:

Iluminante Padrão D₆₅: corresponde à luz média do dia (incluindo a região de comprimento de onda ultravioleta); deve ser usado para medir a cor de objetos que serão iluminadas pela luz do dia, incluindo a radiação ultravioleta.

Iluminante Padrão C: corresponde à luz do dia (não incluindo a região do ultravioleta), deve ser usado para medir a cor de objetos que serão iluminados pela luz do dia na faixa de comprimento de onda do visível, não incluindo radiação ultravioleta.

Iluminante Padrão A: luz incandescente; deve ser usado para medir a cor de objetos que serão iluminados por lâmpadas incandescentes.

Há ainda os iluminantes fluorescentes que podem ser:

F2- corresponde à luz branca fria;

F7- corresponde à luz do dia;

F11- corresponde a três bandas estreitas da luz branca fria.

2.2.5. Propriedades Físicas

Quando um fóton entra em contato com um filme pigmentado um dos três eventos pode ocorrer:

- a) absorção pela partícula do pigmento;
- b) espelhamento pela partícula do pigmento;
- c) transmissão.

Uma importante propriedade física e ótica dos pigmentos é a absorção e dispersão da luz. Quando a absorção é maior do que a dispersão e acima da região do visível o pigmento é preto. Quando a absorção é menor que a dispersão o pigmento é branco. Em um pigmento colorido a absorção é seletiva. (HEINE et al., 1993).

2.2.6. Reflectância Espectral

As cores são obtidas pela combinação de vários comprimentos de onda da luz visível em proporções apropriadas. A figura 4 apresenta o espectro ou o gráfico de reflectância espectral de diferentes cores. Este gráfico mostra o percentual de luz refletida (reflectância) em cada comprimento de onda ou em cada faixa de comprimento de onda na região do visível. Para um objeto vermelho, por exemplo, o percentual significativo de reflectância encontra-se na faixa de 600-700 nm.

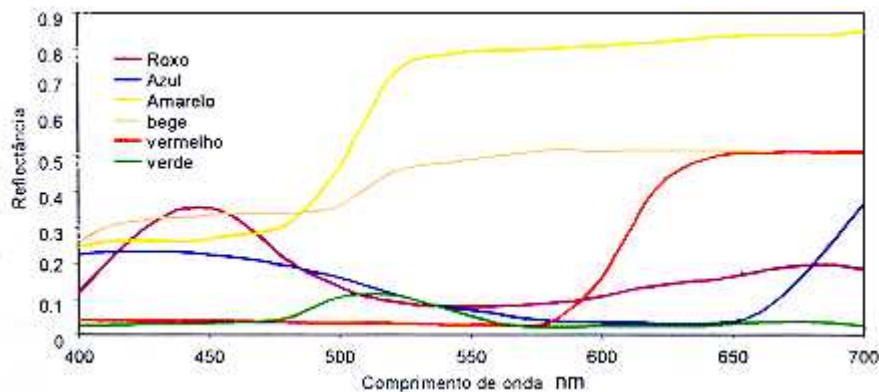


Figura 4: Gráfico de reflectância espectral de diferentes cores (PETTER, 2000).

2.2.7. Origem da cor nos sólidos Inorgânicos

O mecanismo que origina a cor tanto no caso da absorção como na reflexão seletiva, se baseia na associação harmônica dos átomos da substância colorante. É como se o átomo fosse uma mola que ao receber um estímulo entra em sintonia com as possíveis frequências de oscilação.

Os pigmentos mais usados na indústria cerâmica são aqueles que são compostos por elementos de transição, os quais se caracterizam por apresentar os orbitais “d” (metais de transição) e “f” (para as terras raras) incompletos e que possibilitam os fenômenos que são os responsáveis pela aparição da cor:

→ Transições eletrônicas dentro dos níveis d-d

→ Transferências de carga, na qual um elétron é transferido entre um anion e um cátion (CARDA, 2001).

No entanto, a cor de um pigmento pode variar em função do número de coordenação do metal e da natureza do seu ambiente. Dessa forma, o íon individual no seu estado de oxidação tem forte influência nos fenômenos de absorção.

2.2.7. Expressão Numérica

2.2.7.1. Espaços Colorimétricos

Para que a comunicação da cor de um objeto fosse mais fácil e precisa, a CIE (Comissão Internacional da Iluminação) desenvolveu métodos para expressar a cor numericamente. Os

dois métodos mais conhecidos são o espaço de cor Yxy , criado em 1931, e o espaço de cor $L^* a^* b^*$ criado em 1976.

Espaço de cor é o método para expressar a cor de um objeto ou uma fonte de luz usando algum tipo de notação, como números.

2.2.7.1.1. Espaço Yxy

Os valores tristímulos e o espaço de cor Yxy associado formam a base do espaço de cor CIE. O conceito para os valores tristímulos XYZ é baseado na teoria dos três componentes da visão a cores, que afirma que os olhos possuem receptores para três cores primárias (vermelho, verde e azul) e que todas as cores são vistas como mistura destas anteriores.

A CIE em 1931 definiu um espaço de cor para representar a cor em duas dimensões independentes da luminosidade, ou seja, num plano de mesma intensidade luminosa. O valor de Y é a luminosidade (que é idêntico ao valor tristímulo) e x e y são as coordenadas cromáticas calculadas dos valores XYZ.

O diagrama, onde o centro apresenta saturação zero ($X=Y=Z$), a cromaticidade aumenta em direção às extremidades e as cores apresentam saturação igual, é denominado Diagrama de Cromaticidade XY, como indicado na figura 5.

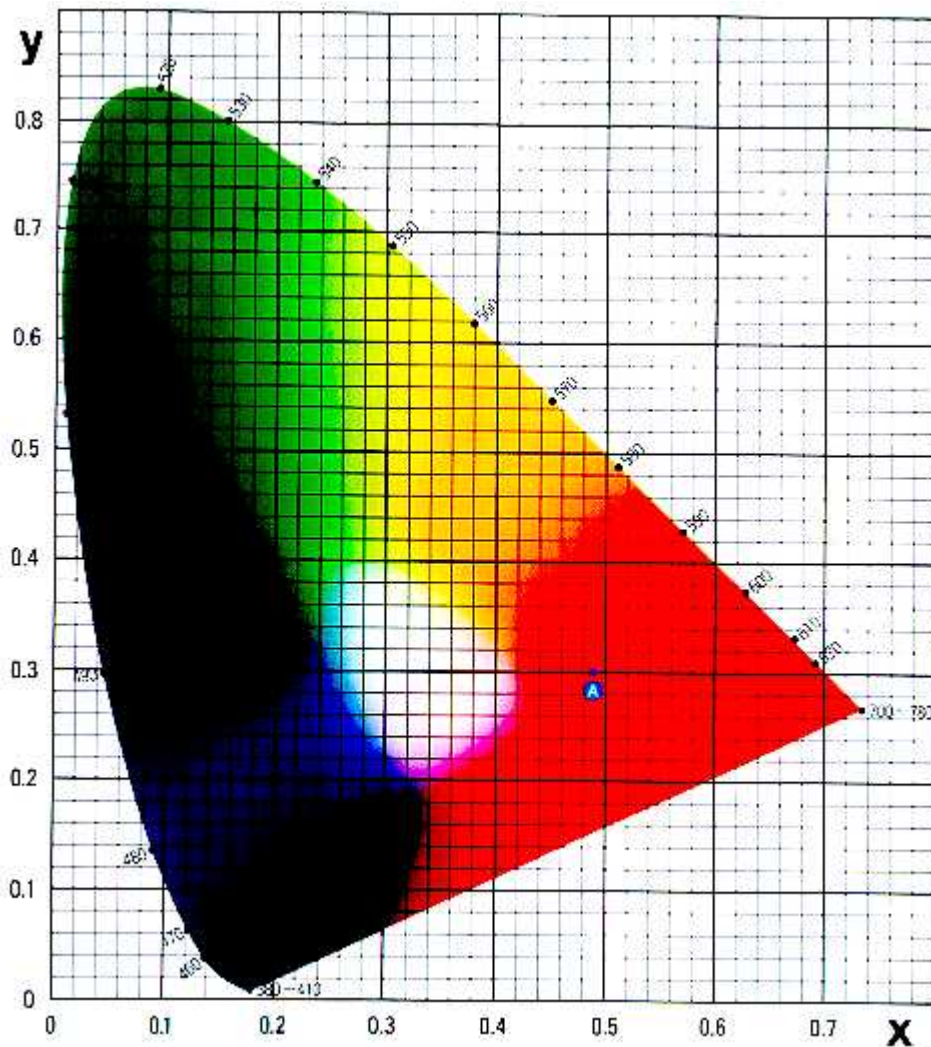


Figura 5: Diagrama de Cromaticidade XY (PETTER, 2000).

2.2.7.1.1. Espaço $L^*a^*b^*$

É atualmente o mais usado para medir cor de objetos, sendo largamente usado em todos os campos visuais. É um dos espaços de cor uniforme definido pela CIE em 1976, com intenção de reduzir um dos principais problemas do espaço de cor original Yxy : onde distâncias iguais nos diagramas de cromaticidade x,y não correspondem a diferenças de cores iguais percebidas. No espaço de cor $L^*a^*b^*$, L^* indica a luminosidade, e a^* e b^*

indicam direções da cor: $+a^*$ (vermelho), $-a^*$ (verde), $+b^*$ (amarelo), $-b^*$ (azul). O centro é acromático, quando os valores de a^* e b^* aumentam e a posição se move para fora do centro, a saturação da cor aumenta. A figura a seguir descreve o diagrama de cores do sistema $L^*a^*b^*$.

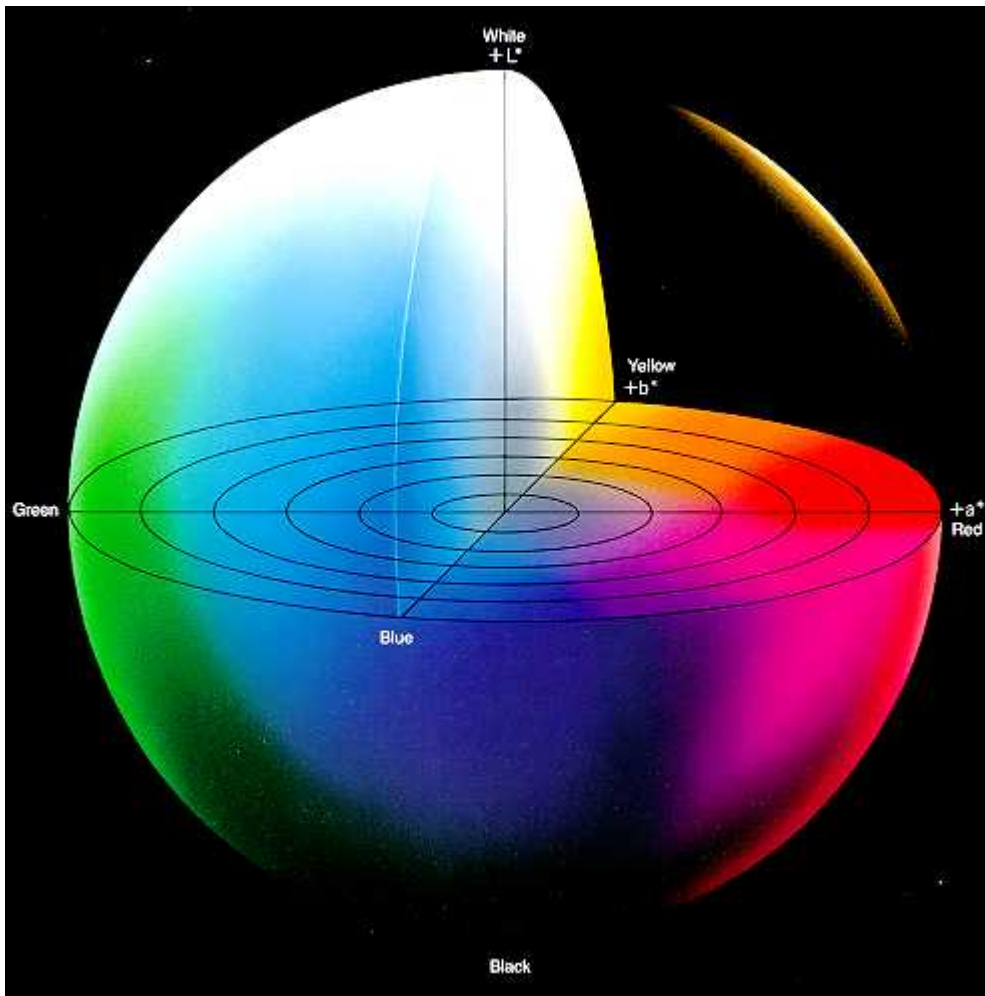


Figura 6: Espaço de cor $L^*a^*b^*$ (LINOCOLOR, 2000).

2.2.8. Diferenças de Cor

A quantificação da diferença entre duas cores é medida pelo parâmetro ΔE = (distância entre dois pontos num espaço de cor).

A tabela a seguir demonstra a sensibilidade da visão em função do valor numérico de diferença de cor obtido.

Tabela 5: *Sensibilidade de percepção do olho humano em função do valor numérico de diferença de cor.*

ΔE	<i>Diferenças de Cor</i>
<0,2	<i>Imperceptível</i>
0,2 a 0,5	<i>Muito pequena</i>
0,5 a 1,5	<i>Pequena</i>
1,5 a 3,0	<i>Distinguível</i>
3,0 a 6,0	<i>Facilmente percebida</i>
6,0 a 12,0	<i>Grande</i>
>12,0	<i>Muito grande</i>

Fonte: (PETTER, 2000).

2.3. ÓXIDOS DE FERRO

2.3.1. Hematita

É um importante minério de ferro cuja cor é vermelho sangue, por isso seu uso como pigmento. A hematita é encontrada em larga escala em Málaga na Espanha, perto do Golfo Pérsico e Áustria. No Brasil o estado de Minas Gerais, Paraná perto de Castro e Itabira são ricos em hematita. Estima-se que em Itabira tenham 15 bilhões de toneladas de hematita pura. (MINERAL GALLERIES, 2001).

A composição ideal da hematita é Fe_2O_3 , mas podem existir pequenas quantidades de MnO e de FeO. No entanto, quaisquer teores de SiO_2 e Al_2O_3 devem ser considerados impurezas.

A hematita possui cor vermelha sanguínea escura e pode apresentar um dicroísmo desde vermelho acastanhado a vermelho amarelado. Possui um poder reflector médio de cerca de 21-28% no ar e pode apresentar reflexões internas de cor vermelha viva (DEER et al., 1966).

A tabela 6 demonstra algumas propriedades físicas e químicas da hematita.

Tabela 6: *Propriedades químicas e físicas da hematita.*

Propriedades	Características
Fórmula química	Fe ₂ O ₃
<i>Cor</i>	<i>Vermelha</i>
<i>Lustre</i>	<i>Metálico</i>
<i>Transparência</i>	<i>Cristais são opacos</i>
<i>Sistema Cristalino</i>	<i>Trigonal</i>
<i>Dureza</i>	<i>5-6 Mohs</i>
<i>Densidade picnométrica</i>	<i>5,3 g/cm³</i>

Fonte: MINERAL GALLERIES, 2001.

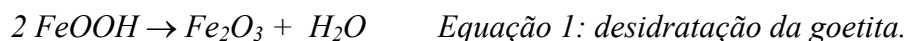
2.3.2. Goetita

Segundo informações da Mineral Galleries (2001) é denominada como um mineral “escuro” e “sujo”, cujos cristais são pretos. Sua maior ocorrência está na Inglaterra, México, Estados Unidos e região do Lago Superior. A tabela 6 apresenta algumas propriedades da goetita.

Sua estrutura é semelhante à do diásporo (AlOOH). Consiste essencialmente de íons oxigênio com disposição hexagonal compacta, estando os íons de ferro nos interstícios dos

octaedros. A maior parte das análises de goetita mostra uma certa quantidade de SiO₂ além de Fe₂O₃ e H₂O, sendo o primeiro devido a impurezas na amostra. Difere da hematita por apresentar cor amarela, e por desidratação origina hematita (DEER et al., 1966).

Quando aquecida à 250 °C a goetita amarela sofre desidratação e transforma-se em hematita vermelha, como indicado na equação 1 (POMIES, M.P. et al., 1998).



A tabela 7 demonstra algumas propriedades físicas e químicas da goetita.

Tabela 7: *Propriedades químicas e físicas da goetita.*

Propriedades	Características
<i>Fórmula química</i>	<i>FeO(OH), óxido de ferro hidratado</i>
<i>Cor</i>	<i>Amarela, marrom e preta</i>
<i>Lustre</i>	<i>Metálico para os cristais e escuro para as diversas formas</i>
<i>Transparência</i>	<i>Cristais são opacos</i>
<i>Densidade picnométrica</i>	<i>3,3-4,3 g/cm³</i>

Fonte: MINERAL GALLERIES, 2001.

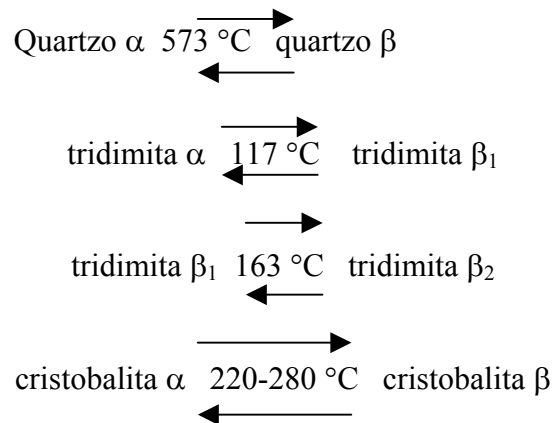
2.4. SÍLICA

Este é um dos mais importantes componentes em um material cerâmico tradicional, usado em grande escala em diversos processos industriais, tais como na fabricação de vidros, refratários e outros produtos cerâmicos. As principais matérias-primas naturais portadoras de SiO₂ na indústria cerâmica compreendem: quartzo cristalino, rochas silíceas (quartzito,

areias) e sílica amorfa, como por exemplo, terra de diatomáceas. A sílica cristalina natural se apresenta em três formas: quartzo, tridimita e cristobalita. As três possuem a mesma fórmula química, SiO_2 , porém diferem na maneira como se ordenam os átomos de silício e oxigênio na estrutura de SiO_2 (alotropia).

O quartzo é a forma estável termodinamicamente até os $870\text{ }^\circ\text{C}$. Entre 870 e $1470\text{ }^\circ\text{C}$ é estável a tridimita. Da mesma forma, a cristobalita experimenta esse intervalo entre $1470\text{ }^\circ\text{C}$ e o ponto de fusão a $1710\text{ }^\circ\text{C}$. Acima desta temperatura forma-se a sílica vítrea após resfriamento controlado.

A forma de temperatura mais baixa é a alfa (α) e a de mais alta temperatura a beta (β). As inversões são processos reversíveis e transcorrem quase instantaneamente. As principais inversões são: (AMOROS, 1994).



3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Considerações Gerais

A parte experimental foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa houve o desenvolvimento e a caracterização do pigmento de óxido de ferro em matriz de sílica amorfa.

O desenvolvimento do pigmento foi realizado no Centro de Tecnologia em Cerâmica (CTC) na cidade de Criciúma, e a caracterização do pigmento realizada no CTC, na Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR) e no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina (LABMAT).

A segunda etapa, realizada na Empresa Colorminas, em Criciúma, referiu-se a testes de aplicação do pigmento em placas cerâmicas.

A figura 7 descreve um breve fluxograma do procedimento experimental utilizado.

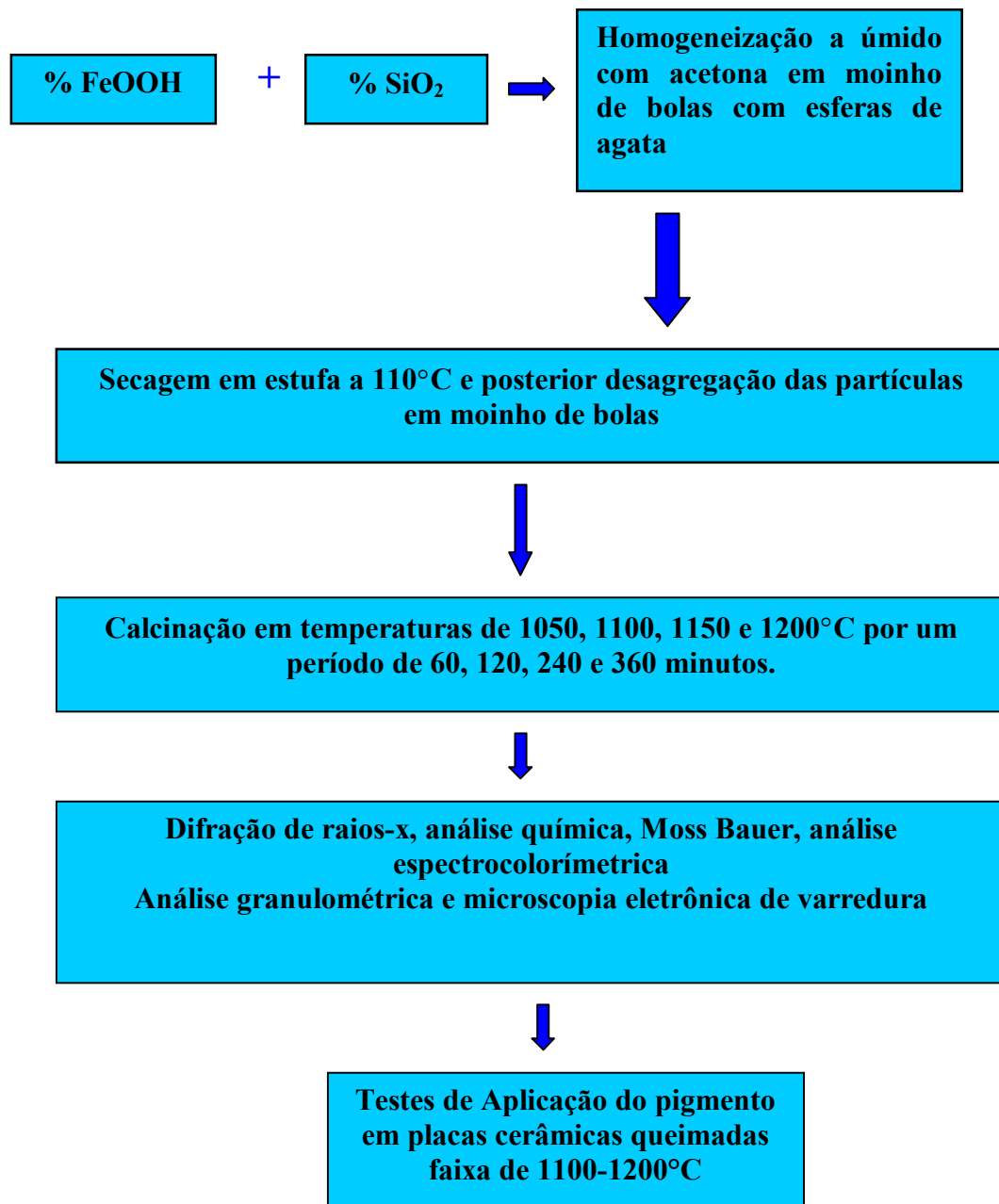


Figura 7: Síntese do pigmento de óxido de ferro encapsulado em matriz de sílica amorfa.

3.2. Preparação do precursor de óxido de ferro

A matéria-prima utilizada como precursor de óxido de ferro foi a Goetita, um óxido de ferro hidratado (FeOOH), fornecido pelo Departamento de Geologia da Universidade Federal de Ouro Preto (MG). A escolha pelo uso da goetita como precursor de óxido de ferro está relacionada com os custos de aquisição da mesma, pois tornava-se mais viável financeiramente, e também pela referência feita por BONDIOLI (1998) em seu trabalho.

Inicialmente o tamanho médio das partículas de goetita era muito grande (na faixa de 40 μm). Para obtermos uma eficiência maior mediante o método de encapsulamento do pigmento, houve a necessidade de se reduzir o tamanho médio das partículas.

Para reduzir o tamanho médio das partículas de goetita utilizou-se um moinho de bolas com rotação de 800 rpm com controlador Eletrônico da NETZSCH. A carga de bolas utilizadas para a moagem a seco foi 50% de bolas de alumina (aproximadamente 4 mm de diâmetro) que ocuparam o volume livre do moinho, por um período de 1h. Obteve-se assim, uma distribuição com tamanho médio de partículas da goetita de 4,32 μm .

Com o intuito de avaliar a influência da granulometria do precursor de óxido de ferro no processo de síntese do pigmento encapsulado em matriz de sílica amorfa, fez-se uma segunda moagem em um micronizador industrial (já que com o moinho de bolas não se conseguiu mais eficiência na moagem) realizado na empresa Colorminas. Os tamanhos médios de partículas obtidos por este processo de micronização foram de 2,08 e 1,38 μm (observar as figuras 8 e 9).

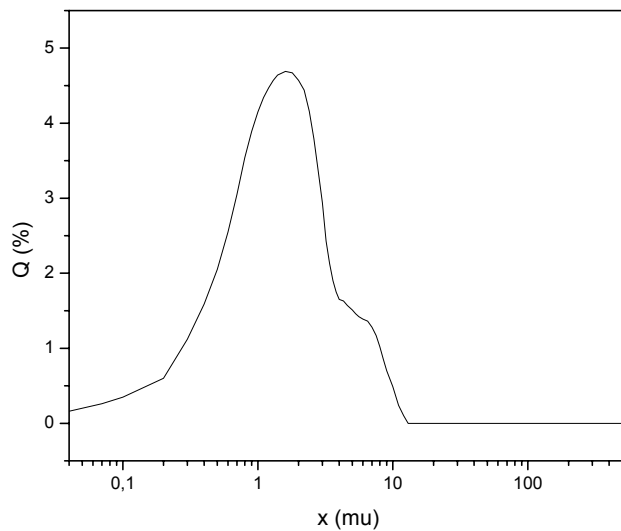


Figura 8: Distribuição granulométrica da partícula de goetita cujo tamanho médio de partículas é de 1,38 μm .

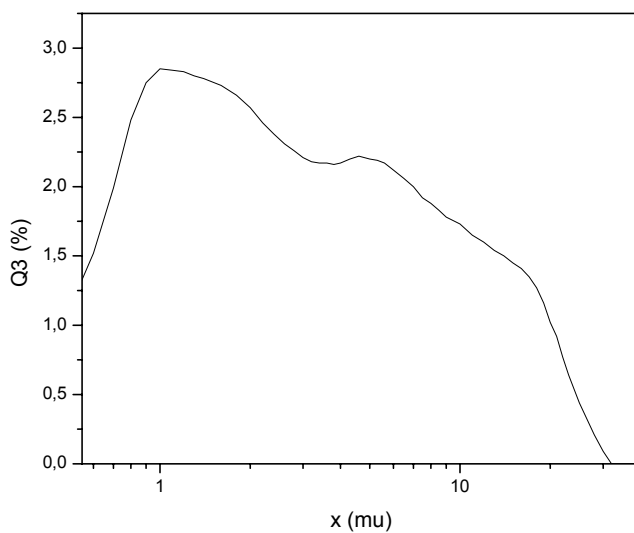


Figura 9: Distribuição granulométrica da partícula de goetita cujo tamanho médio de partículas é de 2,08 μm .

3.3. Matriz encapsuladora

Utilizou-se sílica amorfa tipo EH-5 fornecida pela CABOSIL, cujas propriedades físicas e químicas encontram-se na tabela abaixo. A escolha pela área superficial de aproximadamente 400 m²/g foi baseada em trabalho realizado por BONDIOLLI (1998), onde se verificou que a mesma foi mais eficiente como matriz encapsuladora.

Tabela 8: *Propriedades físicas e químicas da Sílica CAB-O-SIL EH-5.*

<i>Propriedades</i>	<i>Parâmetros</i>
<i>Superfície específica ,m²/g</i>	<i>380 +/- 30</i>
<i>Conteúdo de SiO₂, % em peso</i>	<i>>99,8</i>
<i>Densidade real, g/ml</i>	<i>2,2</i>
<i>Índice de Refração</i>	<i>1,46</i>
<i>Tamanho médio da partículas,</i> <i>nm</i>	<i>7</i>
<i>Cor</i>	<i>Branco</i>
<i>Estrutura por raios- X</i>	<i>amorfa</i>

Para definir a temperatura de sinterização da sílica, a amostra foi prensada em uma prensa de laboratório a 40 MPa, e posteriormente fizeram-se medidas de retração linear em um Dilatometro, ao ar, aplicando uma velocidade de aquecimento de 20°C/min.

3.4. Preparação das amostras dos pigmentos

O pigmento foi produzido via processo cerâmico de mistura de óxidos. Fizeram-se várias amostras das misturas dos óxidos (FeOOH e SiO₂) denominadas de “A” seguido da proporção em peso de sílica, conforme descrito na tabela 9. A pesagem das composições de cada amostra foi realizada em Balança Analítica BP 210s Sartorius.

Tabela 9: *Proporção em peso de sílica amorfa e goetita para cada amostra.*

<i>Designação da Amostra</i>	<i>Sílica (% peso)</i>	<i>Goetita (%peso)</i>
<i>A90</i>	<i>90</i>	<i>10</i>
<i>A80</i>	<i>80</i>	<i>20</i>
<i>A85</i>	<i>85</i>	<i>15</i>
<i>A70</i>	<i>70</i>	<i>30</i>
<i>A60</i>	<i>60</i>	<i>40</i>
<i>A50</i>	<i>50</i>	<i>50</i>

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 1,38 µm, A902 a goetita possui 2,08 µm, A904 a goetita possui de 4,32 µm.*

Após a pesagem dos óxidos, fez-se uma homogeneização dos mesmos, a úmido com acetona, em um moinho de bolas a 800 rpm por um período de 5 e 10 horas. Como os resultados das propriedades óticas dos pigmentos não se alteraram significativamente quando se mudou o período de homogeneização de 5 para 10 horas (ver tabela 10) manteve-se o tempo de 5 horas de homogeneização pois o resultado seria o mesmo em tempo menor e com economia de custos. As esferas de homogeneização utilizadas foram esferas de ágata (aproximadamente 2 nm de diâmetro) que ocuparam 50% do volume útil do moinho. A quantidade de acetona utilizada foi à necessária para formar uma barbotina cerâmica (aproximadamente 150 ml de acetona).

Tabela 10: *Avaliação dos parâmetros L^* e a^* do sistema de cores CIELAB- $L^*a^*b^*$ para as amostras do pigmento de óxido de ferro e sílica amorfa, segundo alterações no tempo de*

homogeneização. (L^* = luminosidade da cor, a^* = valores de $a(+)$ indicam a cor vermelha).

ΔE = diferença entre duas cores.

Amostra	Tempo de homogeneização (horas)	Tempo de calcinação (minutos)	Temperatura de calcinação ($^{\circ}\text{C}$)	Valor de L^*	Valor de a^*
A902	5	240	1200	54,61	27,44
A902	10	240	1200	42,93	57,75
A902	5	60	1100	44,28	26,46
A902	10	60	1100	43,06	27,70

A tabela 10 mostra que para amostra A902 calcinada na temperatura de 1200°C com diferentes tempos de homogeneização o valor de ΔE (diferença de cor entre duas amostras) é 0,31 e da mesma amostra calcinada na temperatura de 1100°C com diferentes tempos de homogeneização o valor de ΔE é 1,2. Quando o valor de ΔE de duas amostras nas mesmas condições de síntese for menor que 2 a diferença de cor é considerada pequena para ser visualizada através do olho humano, portanto o aumento no tempo de homogeneização seria indispensável.

Os valores de L^* , a^* , b^* e ΔE no sistema $L^*a^*b^*$ são obtidos como demonstram as equações 1, 2, 3 e 4.

$$L^* = 116 (Y/Y_n)^{1/3} - 16 \quad (\text{Eq.1})$$

$$a^* = 500 [(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}] \quad (\text{Eq.2})$$

$$b^* = 200 [(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}] \quad (\text{Eq.3})$$

Onde os valores Y_n , X_n e Z_n correspondem ao branco nominal, e X, Y e Z são os valores tristímulos.

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

Posteriormente as amostras foram secadas em estufa a 110°C até peso constante, e desagregadas em moinho de bolas por um período de 3 minutos, sendo posteriormente peneiradas em peneira de malha com abertura de 100 mesh.

3.5. Tratamento Térmico das amostras dos pigmentos

As amostras devidamente secas e desagregadas foram calcinadas em forno de laboratório a temperatura máxima de 1300°C. O tratamento térmico foi realizado em temperaturas de 1050, 1100, 1150 e 1200°C por um período de 60, 120, 240 e 360 minutos, 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 (pois os mesmos encontravam-se compactados, devido a maior sinterização da sílica amorfa) foram desagregados em moinho de bolas por um período de 2 minutos. Posteriormente todos os pigmentos foram peneirados em peneira de malha com abertura de 100 mesh.

3.6. Caracterização dos pigmentos

3.6.1. Propriedades Térmicas

As propriedades térmicas das amostras dos pigmentos e óxidos foram analisadas e determinadas mediante análises térmica diferencial (ATD) e termogravimétricas (ATG) realizadas em um aparelho de Análises Térmicas NETZSCH STA 409 EP, ao ar, com taxa de aquecimento de 20°C/min, do Centro de Tecnologia em Cerâmica (CTC).

3.6.2. Propriedades do estado cristalino

Foram realizadas em um Difratormetro de raios-X Philips Pert ano 1994 no Laboratório de Materiais (LabMat) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.6.3. Propriedades microestruturais

Foram realizadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura Philips XL-30 ano 1993, no Laboratório de Materiais (LabMat) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.6.4. Propriedades Químicas

As medidas da análise química foram realizadas em um Espectrometro de fluorescência de raios-X PW 2400 Philips.

3.6.5. Propriedades Óticas

As medidas de reflectância ótica, visível foram feitas em um espectrofotômetro Hunter Lab Color Quest, nos comprimentos de onda de 400 a 700 nm sob iluminante padrão D65, utilizando o sistema de cores CIELAB-L*a*b*.

3.6.6. Propriedades Físicas

A distribuição do tamanho médio das partículas das amostras dos pigmentos e do precursor de óxido de ferro foram realizadas em um granulometro laser CL301 1064 CILAS, do Centro de Tecnologia em Cerâmica.

3.7. Testes de Aplicação do pigmento

Após a síntese e caracterização do pigmento de óxido de ferro, o mesmo foi aplicado em placas cerâmicas a temperaturas usuais da indústria cerâmica, para verificar sua estabilidade térmica e química, e também suas propriedades óticas pós-aplicação.

Os testes de aplicação foram realizados na empresa Colorminas Colorifício e Mineração SA. As amostras de goetita com tamanho médio de partículas de 2,08 μm e amostras dos pigmentos A90 calcinada na temperatura de 1100°C por um período de 120 minutos e A80 calcinada na temperatura de 1200°C por um período de 240 minutos, foram homogeneizadas com amostras de esmaltes cerâmicos transparente e brancos, sendo posteriormente aplicadas sobre placas cerâmicas e queimadas em temperaturas de 1100, 1130 e 1200°C.

Após o tratamento térmico, foram feitas as medidas de reflectância ótica, visível, em um espectrofotômetro Hunter Lab Color Quest, nos comprimentos de onda de 400 a 700 nm sob iluminante padrão D65, utilizando o sistema de cores CIELAB-L*a*b*, do Centro de Tecnologia em Cerâmica (CTC).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização dos óxidos constituintes do pigmento

4.1.1. Caracterização Química do Precursor de óxido de ferro

A tabela 11 e a figura 10 apresentam os resultados da análise química por fluorescência de raios-X (FRX) e difração de raios -X , respectivamente, da goetita (FeOOH), utilizada como precursor de óxido de ferro.

Tabela 11: *Composição química típica por FRX, em óxidos, da goetita (FeOOH).*

Óxidos	Composição em massa (%)
SiO_2	0,51
Al_2O_3	1,77
Fe_2O_3	73,60
CaO	0,01
Na_2O	0,11
K_2O	<0,01
MnO	<0,01
TiO_2	1,05
MgO	<0,20
P_2O_5	0,75

A análise química mostra que a goetita utilizada neste trabalho apresenta, como óxido predominante, como esperado, o ferro (Fe_2O_3) com pequenos teores de outros óxidos. O difratograma de raios-X (figura 8) mostra, por outro lado, confirmando a matéria-prima utilizada, que a goetita é a fase cristalina predominante.

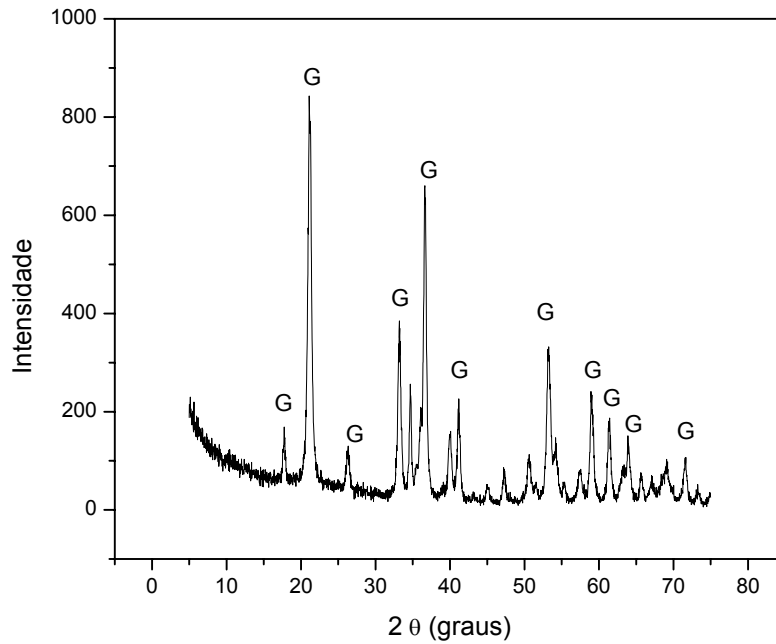


Figura 10: *Difratograma de raios-X da goetita. (G-goetita)*

4.1.1.2. Tratamento Térmico do Precursor de óxido de ferro

A figura 11 e a tabela 12 mostram os resultados das propriedades óticas da goetita calcinada a 300, 1100, 1000, 1150, 600 e 1200°C.

Tabela 12: Avaliação dos parâmetros L^* e a^* do sistema de cores CIELAB- $L^*a^*b^*$ para as amostras de goetita com tamanho médio de partículas de $2,08 \mu\text{m}$ calcinada em diferentes temperaturas de calcinação.

Amostra	Temperatura de calcinação (°C)	Tempo de calcinação (minutos)	Valor do parâmetro L^*	Valor do parâmetro a^*
Goetita	1200	240	24,02	11,17
Goetita	1150	240	23,98	13,80
Goetita	1100	240	24,45	16,60
Goetita	1000	240	31,50	23,81
Goetita	600	240	28,90	23,25
Goetita	300	240	31,11	31,36

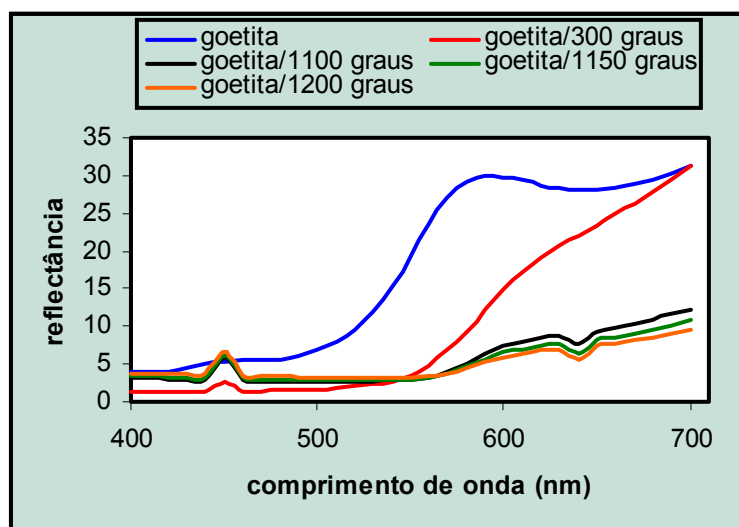
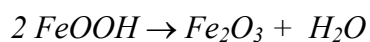


Figura 11: Espectros na região do visível da amostra de goetita com tamanho médio de partículas de $2,08 \mu\text{m}$ calcinada em temperaturas de 300, 600, 1100, 1150 e 1200°C .

A figura 11 e a tabela 12 mostraram que a goetita apresentou um percentual de reflectância significativo na região de 570-590 nm característico da cor amarela (valor de $a^* = 16,19$), e que após o tratamento térmico na temperatura de 300°C passou a apresentar um percentual significativo de reflectância na região de 610-700 nm, característico da cor vermelha, cujo valor de a^* é de 26,65; evidenciado também nas temperaturas de calcinação de 600, 1100, 1150 e 1200°C.

Segundo POMIES (1998) quando aquecida a 250 °C a goetita (minério de ferro cuja cor é amarela) sofre desidratação e transforma-se em hematita (minério de ferro cuja cor é vermelha) como indicado na equação 2.



Equação 2: desidratação da goetita.

Observou-se também, na figura 11 que após o tratamento térmico em temperaturas acima de 300°C a goetita apresentou menor percentual significativo de reflectância na região de 610-700 nm (figura 9) e valores menores de a^* (figura 11). Portanto, em temperaturas superiores a 300°C, menor é a intensidade da cor vermelha da hematita.

A figura 12 mostra o difratograma de raios-X da goetita com tamanho médio de partículas de 2,08 µm quando calcinada nas temperaturas de 300, 1000, 1100 e 1200°C.

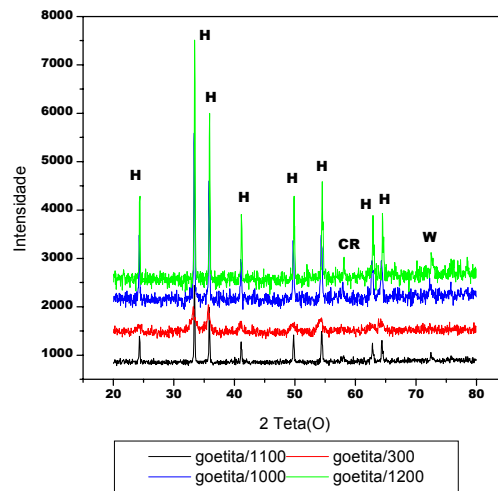


Figura 12: Avaliação dos difratogramas de raios-X da goetita com tamanho médio de partículas de $2,08\mu\text{m}$ calcinada a 300, 1000, 1100, 1200 °C, por um período de 240 minutos. (H-hematita, FeO-Wustita, C-corundum).

A desidratação da goetita também é evidenciada nos difratogramas de raios-X (figura 12), onde picos da fase cristalina da hematita são identificados na temperatura de 300°C.

Observa-se também, nos difratogramas de raios-X a presença da fase cristalina da wustita (em menor intensidade quando comparada com a fase cristalina da hematita) em temperaturas acima de 300°C. Sendo a wustita um minério de ferro cuja cor é preta, provavelmente, estaria contribuindo com o decréscimo na intensidade da cor vermelha da hematita em temperaturas superiores a 300 °C.

Segundo o diagrama de fases (DARKEN, 1948), na faixa de temperaturas de 800 a 1200°C, para um sistema composto por Fe-Si-O observa-se a presença da fase cristalina de wustita e também de hematita (figura 13).

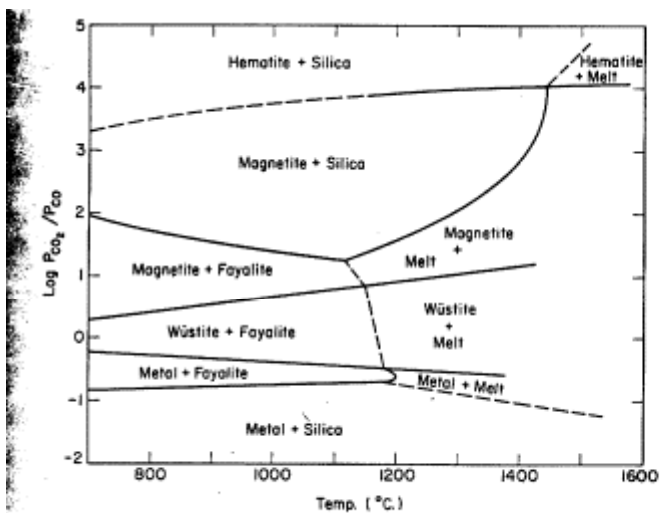


FIG. 85.—Stable phases in system Fe-Si-O at low amounts of silicon. L. S. Darken, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 2051 (1948).

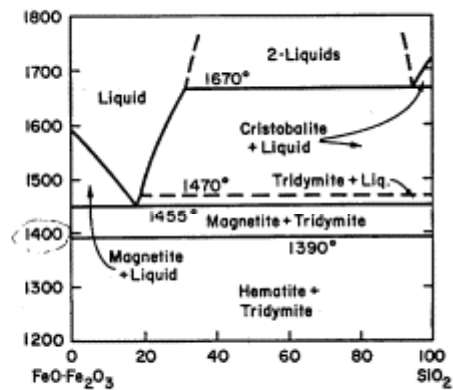


FIG. 87.—System FeO-Fe₂O₃-SiO₂ in air; isobaric. Bert Phillips and Arnulf Muan *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 [9] 415 (1959).

Figura 13: Diagramas de fases do sistema de Fe-Si-O (DARKEN, 1948).

Análises de Moss Bauer foram realizadas com o objetivo de comprovar a existência da fase cristalina hematita e possível presença de outras fases cristalinas que poderiam estar provocando o decréscimo na intensidade da cor vermelha da hematita em temperaturas superiores a 300°C.

As figuras a seguir demonstram os difratogramas Moss Bauer para a amostra de goetita com tamanho médio de partículas de 2,08 µm calcinada na temperatura de 1150 e 1200°C.

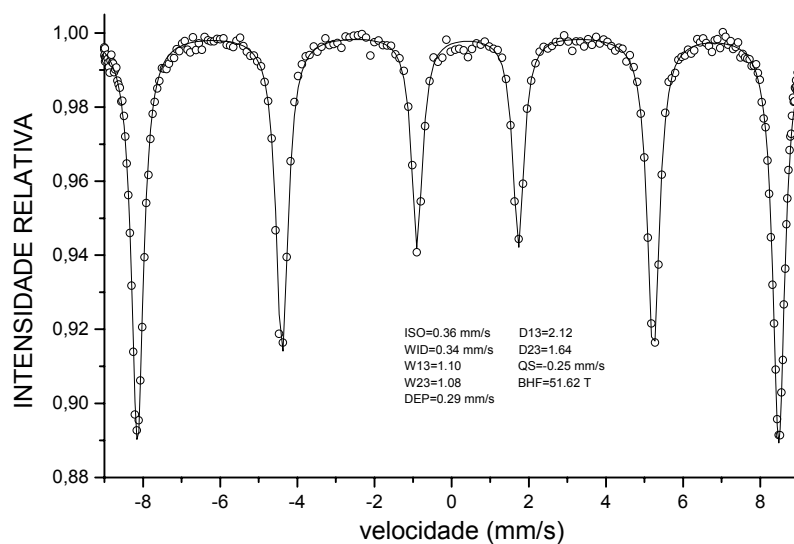


Figura 14: Difratoograma Moss Bauer da goetita de $1\mu\text{m}$ calcinada a 1150°C por um período de 240 minutos.

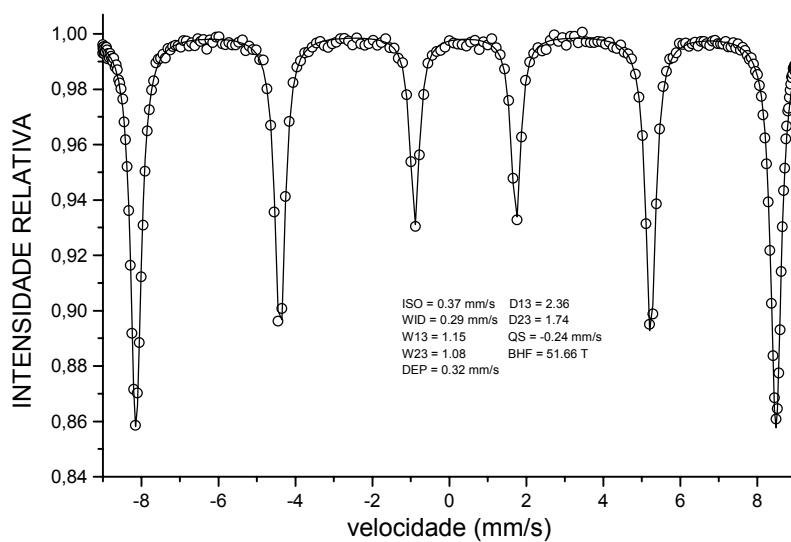


Figura 15: Difratoograma Moss Bauer da goetita de $1\mu\text{m}$ calcinada a 1200°C por um período de 240 minutos.

Os difratogramas Moss Bauer indicam que em temperaturas de 1150 e 1200°C apenas a fase cristalina da Hematita está presente.

Os resultados dos difratogramas de raios-X, difratogramas Moss Bauer e dos espectros de reflectância indicam que, a matéria-prima utilizada como precursor de óxido de ferro (goetita, cor amarela) sofre desidratação na temperatura de 300°C originando a hematita caracterizada pela cor vermelha, a qual permanece até a temperatura de 1200°C. A presença da fase cristalina wustita caracterizada pela cor preta, estaria provocando o decréscimo na intensidade da cor vermelha da hematita em temperaturas superiores a 300°C.

4.1.1.3. Influência da granulometria das partículas de goetita e do tempo de calcinação da mesma na cor vermelha da hematita.

A tabela 13 e a figura 16 apresentam os valores numéricos da cor das amostras de goetita com tamanho médio de partículas de 2,08 e 1,38 μm , tratadas termicamente em temperaturas de 300, 600, 1100, 1150 e 1200°C.

Tabela 13: Avaliação dos parâmetros L^* e a^* do sistema de cores CIELAB- $L^*a^*b^*$ para as amostras de goetita com tamanho médio de partículas de 2,08 (a) e 1,38 μm (b).

Amostra	Temperatura de calcinação (°C)	Tempo de calcinação (minutos)	Valor do parâmetro L^*	Valor do parâmetro a^*
Goetita a	1200	240	28,25	2,01
Goetita b	1200	240	24,02	11,17
Goetita a	1150	240	26,58	6,43
Goetita b	1150	240	23,98	13,80
Goetita a	1100	240	27,32	14,75
Goetita b	1100	240	24,45	16,60
Goetita b	1200	120	28,03	13,79

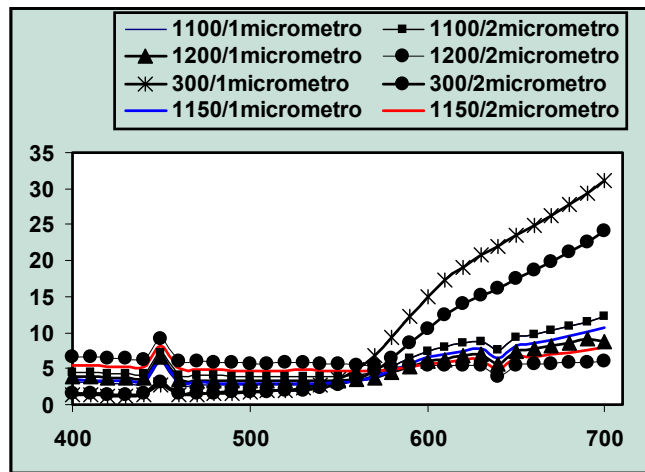


Figura 16: Avaliação dos espectros na região do visível da amostra de goetita calcinada a 300, 1100, 1150 e 1200°C com relação ao tamanho médio de suas partículas.

Os resultados da tabela 13 e da figura 16 mostram que quanto menor o tempo, a temperatura de calcinação e o tamanho médio das partículas da goetita, maiores são os valores do parâmetro a^* e o percentual de reflectância na região de 610-700 nm, característico da cor vermelha da hematita.

A tabela 14 apresenta os resultados das análises granulométricas da hematita após o tratamento térmico da goetita.

Tabela 14: Características granulométricas da hematita após o tratamento térmico da goetita com tamanho médio de partículas de $2,08\mu\text{m}$.

Amostra	Distribuição do tamanho médio de partículas (50% das partículas abaixo de) (μm)
<i>Goetita calcinada por 240 minutos na temperatura de 1200°C</i>	2,80
<i>Goetita calcinada por 120 minutos na temperatura de 1200°C</i>	2,19
<i>Goetita calcinada calcinada por 240 minutos na temperatura de 1100°C</i>	1,26

A tabela 14 indica que com o aumento do tempo e da temperatura de calcinação da goetita o tamanho médio das partículas da hematita aumenta.

Uma determinada cor é o resultado da absorção de uma radiação com um determinado comprimento de onda característico, e por sua vez do reflexo de outro comprimento de onda característico de uma cor complementar. As cores são obtidas pela mistura de vários comprimentos de onda da luz visível em proporções apropriadas. Para um objeto vermelho, por exemplo, o percentual significativo de reflectância encontra-se na faixa de 600-700 nm. Segundo NASSAU (1998) quanto menor o tamanho das partículas maior a intensidade da cor.

Quando o tamanho das partículas se aproxima do comprimento de onda da luz ($0,2$ a $0,4\mu\text{m}$) o espalhamento da luz aumenta. De fato, conforme ilustra a figura 17 quanto menor o tamanho de partícula da goetita, o tempo e a temperatura de calcinação da mesma, maior a intensidade da cor vermelha característica da hematita.

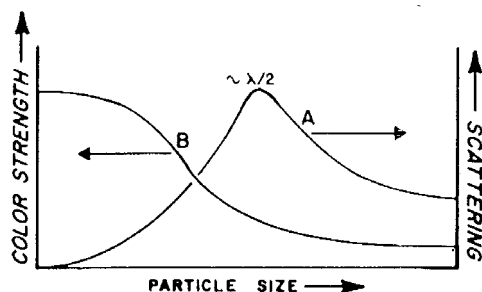


Figura 17: A Variação do espalhamento da luz (A) e da intensidade da cor para um pigmento (B) segundo o tamanho das partículas.

4.1.2. Caracterização da matriz encapsuladora.

As figuras 18 e 19 ilustram as transformações de fase da sílica amorfa quando calcinada em temperaturas no intervalo de 300-1200°C e a faixa de sinterização da mesma.

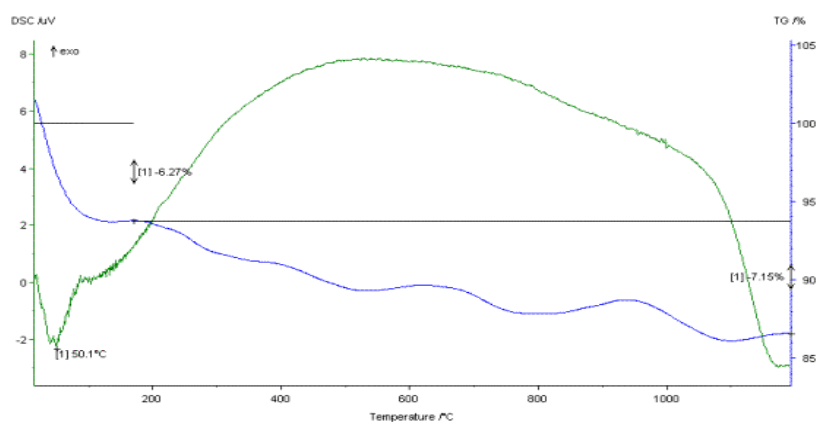


Figura 18: Análise térmica diferencial e termogravimétrica da sílica amorfa (área superficial de 400 m²/g).

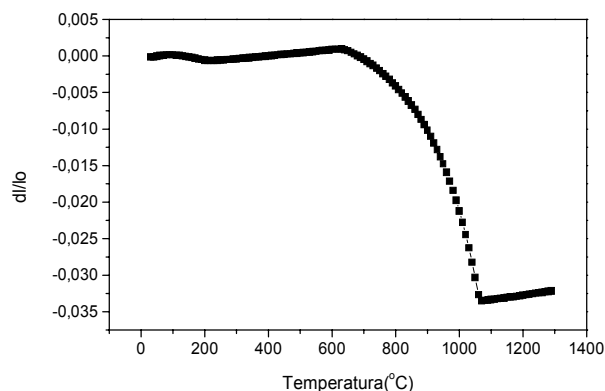


Figura 19: *Variação dimensional em função da temperatura de compactado de sílica amorfa.*

A análise termogravimétrica e termodiferencial da sílica amorfa mostram, respectivamente, um pico endotérmico em 50,1°C e perda de massa de -6,27% indicando perda de água, pois a mesma absorve umidade. Um pico exotérmico extenso na faixa de 700-1200°C é identificado como uma ampla faixa de conversões de fases da sílica cristalina (ver figura 20). A sílica amorfa possui estrutura metaestável e tendência a transformar-se para a forma cristalina mais estável e de menor energia livre, se na presença de impurezas ou agentes catalisadores como íons alcalinos, e mineralizadores como Fe_2O_3 , esta transformação é favorecida (CHESTERS, 1973).

A figura 19 indica que a variação dimensional máxima da sílica ocorre a aproximadamente 1050°C.

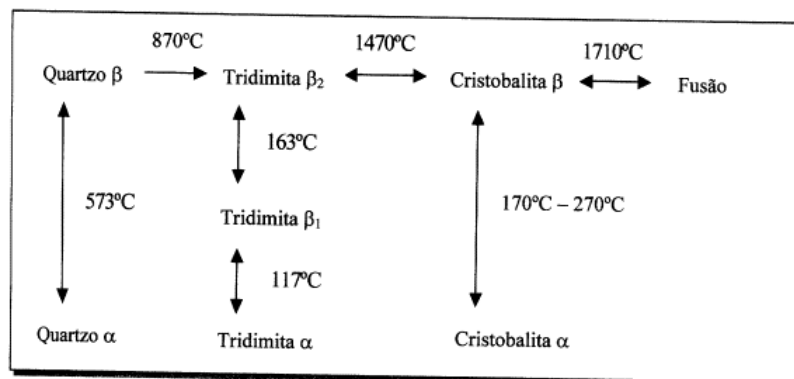


Figura 20: Representação dos principais tipos de transformações alotrópicas que ocorrem na sílica. (CHESTERS, 1973).

4.2. Análise das Variáveis que Influenciam a Síntese de Produção do Pigmento.

4.2.1. Temperatura de Calcinação do pigmento

Segundo LLUSAR (2000) o pigmento composto por hematita e sílica é classificado como pigmento de oclusão, cujo mecanismo de síntese está diretamente relacionado com o processo de sinterização e cristalização da matriz encapsuladora, e também com o crescimento e oclusão da fase cromófora. 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.

Todas as amostras de pigmentos foram calcinadas em temperaturas de 1050, 1100, 1150 e 1200°C, que são temperaturas utilizadas na indústria cerâmica, e a influência destas temperaturas nas propriedades óticas, químicas e físicas do pigmento de óxido de ferro e sílica amorfa foram avaliadas.

4.2.1.1. Propriedades Físico-químicas

4.2.1.1.a) Análise química e termogravimétrica

As figuras 21, 22 e 23 apresentam as análises termogravimétricas e termodiferencial das amostras dos pigmentos A902, A702 e A502, respectivamente.

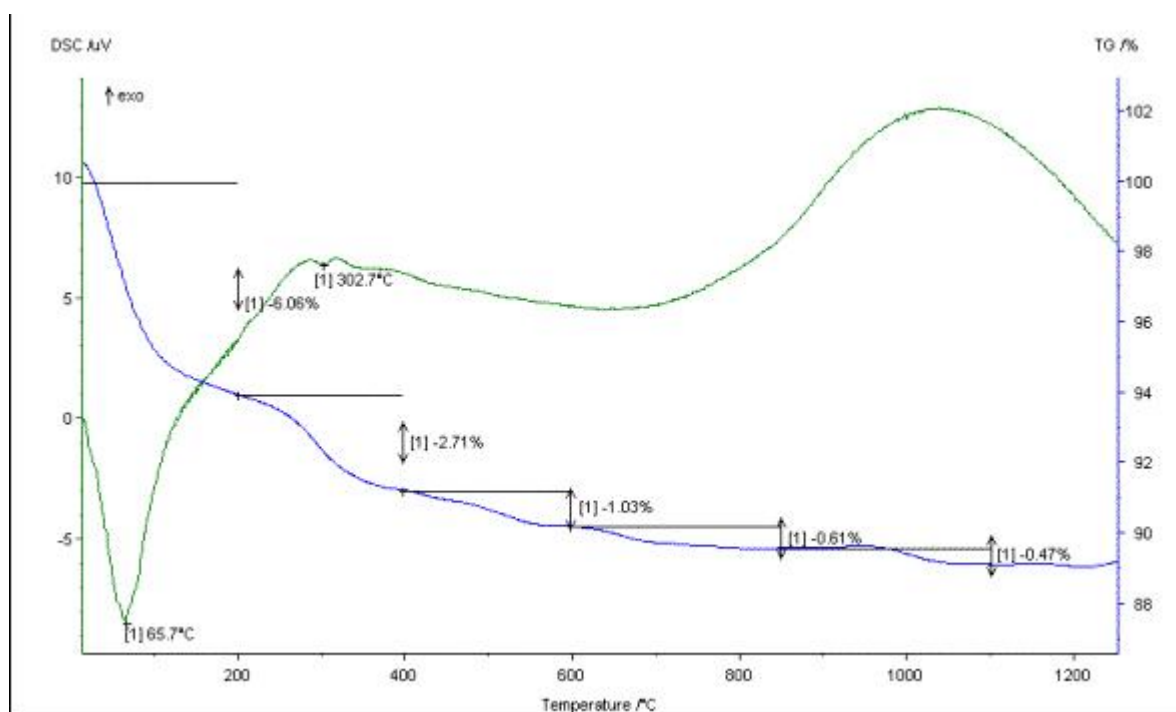


Figura 21: Análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra A902.

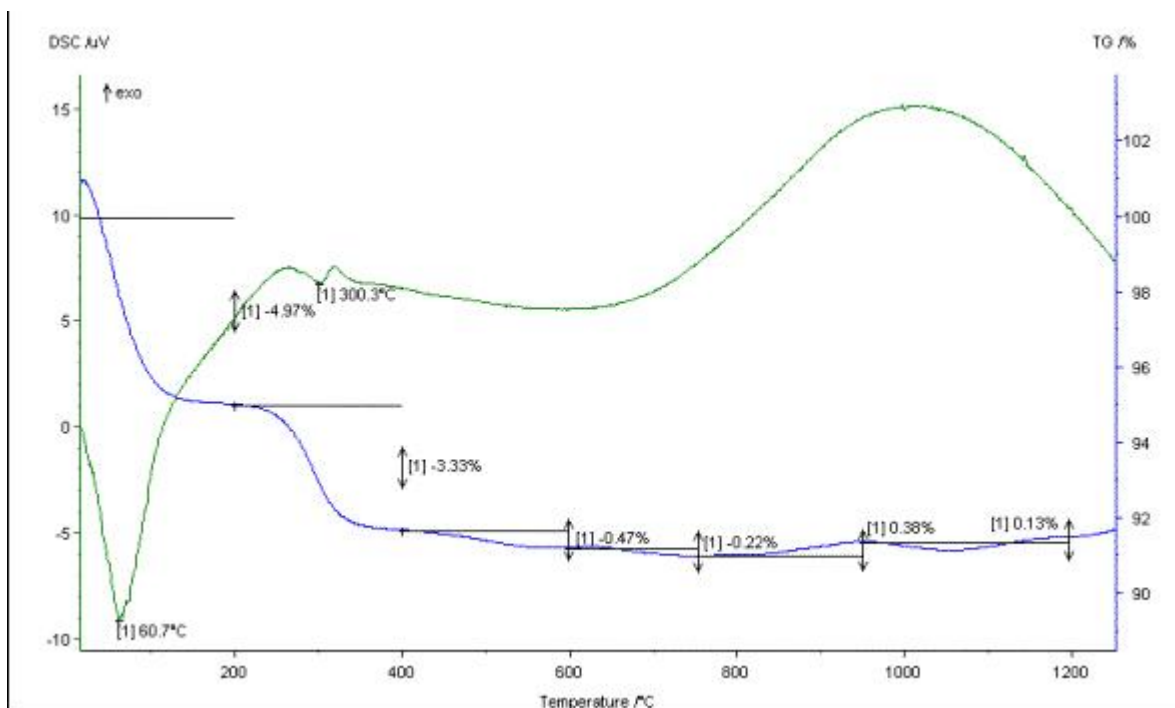


Figura 22: *Análise térmica e diferencial e termogravimétrica da amostra A702.*

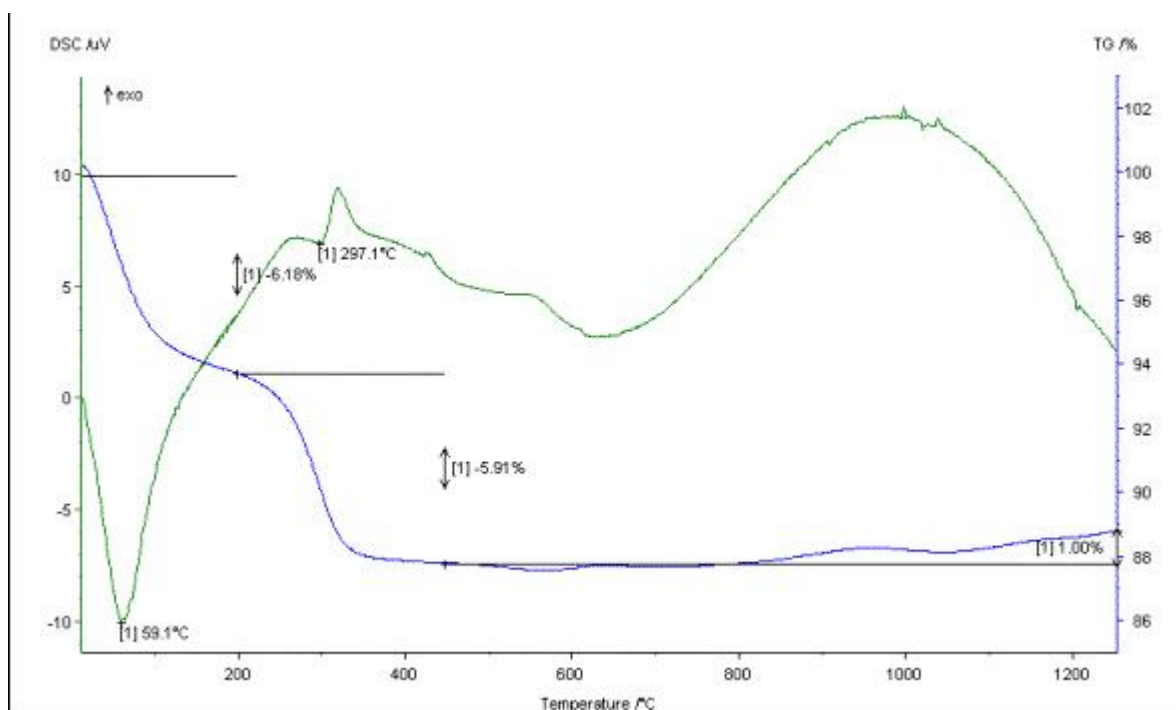


Figura 23: *Análise térmica diferencial e termogravimétrica da amostra A502.*

Todas as análises termogravimétricas e termodiferencial das amostras dos pigmentos mostram a perda de água ao redor de 63°C, a transformação de fase da goetita (utilizada como precursor de óxido de ferro) para hematita ao redor dos 300°C, e as transformações de fases da sílica na faixa de 600-1200°C. Como previsto, à medida que se tem menor quantidade de sílica nas amostras de pigmentos a faixa de transformação de fases da mesma diminui. Como o pigmento é composto por goetia (precursor de óxido de ferro) e sílica amorfa (matriz encapsuladora), as análises termogravimétricas e termodiferencial confirmam o que já foi identificado na caracterização destes óxidos.

A tabela 15 ilustra os resultados de análise química dos pigmentos sintetizados conforme a temperatura de calcinação utilizada.

Tabela 15: *Composição química típica por FRX, em óxidos, dos pigmentos sintetizados.*

Amostra	% massa de SiO ₂	% massa de Al ₂ O ₃	% massa de Fe ₂ O ₃
A801/1200°C/240minutos	59	5	35
A902/1200°C/240minutos	81	0	18
A752/1200°C/240minutos	50	1	47
A752/1050°C/240minutos	52	1	46
A902/1050°C/60 minutos	83	0	16
A902/1050°C/120minutos	79	3	17
A901/1100°C/120minutos	73	4	22
A902/1100°C/120minutos	81	1	17
A902/1100°C/60 minutos	80	3	16

A análise química mostra em todas as temperaturas de calcinação utilizadas como óxidos predominantes, como o esperado, o ferro (Fe₂O₃) e o silício (SiO₂), com pequenos teores de alumínio (Al₂O₃); já que o pigmento é composto por sílica e goetita (a qual contém uma porcentagem de 1,77% de óxido de alumínio). A presença de óxido de alumínio poderia também, ser proveniente de contaminações do moinho de bolas (composto por alumina) utilizado para a homogeneização das amostras dos pigmentos.

4.2.1.1.b) Difração de raios-X

As figuras a seguir demonstram as fases cristalinas presentes em cada temperatura de calcinação dos pigmentos sintetizados.

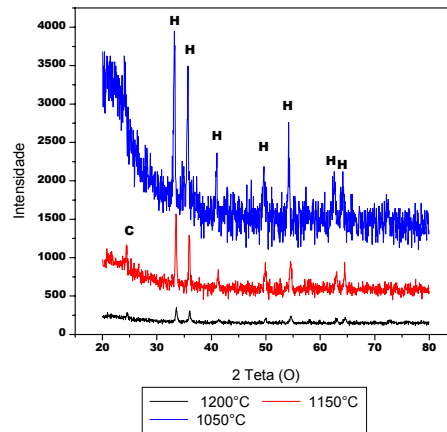


Figura 24: Avaliação dos difratogramas de raios-X da amostra de pigmentos A90 calcinadas pôr um tempo de 240 minutos e cuja goetita possui tamanho médio de partículas de $2\mu\text{m}$, com diferentes temperaturas de calcinação. (H- hematita, FeO- wustita, C- cristobalita).

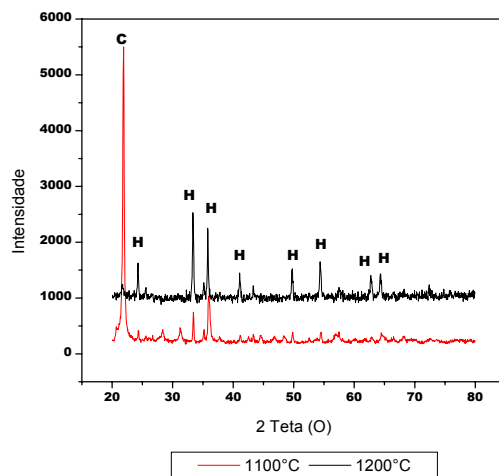


Figura 25: Avaliação dos difratogramas de raios-X da amostra de pigmento A901 calcinada pôr um tempo de 120 minutos, com diferentes temperaturas de calcinação.(H- hematita, C- cristobalita)

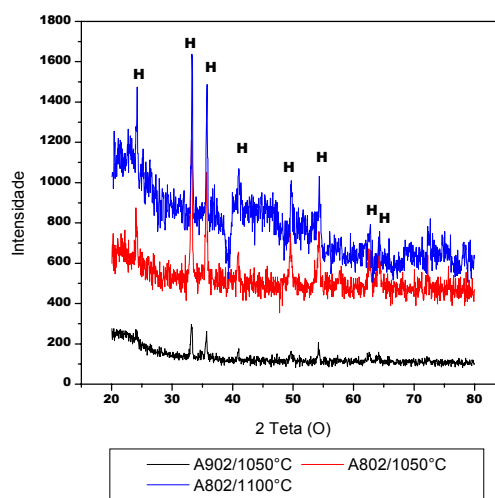


Figura 26: Avaliação dos difratogramas de raios-X das amostras de pigmentos calcinadas pôr um tempo de 120 minutos, com diferentes temperaturas de calcinação.(H- hematita, FeO- Wustita).

Os difratogramas de raios-X mostram que em todas as temperaturas de calcinação utilizadas para a síntese do pigmento, as mostras apresentaram as mesmas fases cristalinas de hematita, cristobalita e wustita, comprovado também nas análises químicas dos pigmentos. Portanto, não ocorreu reação no estado sólido entre os óxidos de ferro e silício.

Observa-se também que com o aumento da temperatura 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 wustita; 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.

4.2.1.2. Propriedades óticas

A tabela a seguir ilustra como a cor do pigmento é alterada com a temperatura de calcinação.

Tabela 16: Avaliação dos parâmetros L^* e a^* do sistema de cores CIELAB- $L^*a^*b^*$ para as amostras do pigmento de óxido de ferro e sílica amorfa, segundo alterações na temperatura de calcinação. (L^* = indica a luminosidade da cor, a^* =valores de a (+) indicam a cor vermelha).

Amostra de pigmento	Temperatura de calinação (°C)	Tempo de calcinação (minutos)	Valor de L^*	Valor de a^*
A902	1200	240	54,61	27,44
A902	1150	240	55,00	28,02
A902	1100	240	53,21	29,27
A702	1200	240	42,21	24,78
A702	1100	240	43,8	27,34
A702	1050	240	43,59	29,23
A502	1200	240	34,67	25,44
A502	1100	240	40,34	28,6
A502	1050	240	40,81	29,59
A801	1100	120	33,11	25,28

A801	1050	120	34,57	26,84
A701	1150	240	36,91	25,47
A701	1100	240	41,62	29,31
A901	1150	240	45,69	26,93
A901	1100	240	47,49	29,47

Os resultados da tabela 16 e da figura 27 mostram que o pigmento apresenta cor vermelha (valores de a^* positivos e reflectância espectral na região de 600-700 nm) e, que independente do tempo de calcinação utilizado, do tamanho médio de partículas do precursor de óxido de ferro, e da proporção em peso do precursor de óxido de ferro e sílica amorfa; o decréscimo da temperatura produz um aumento na intensidade da cor vermelha.

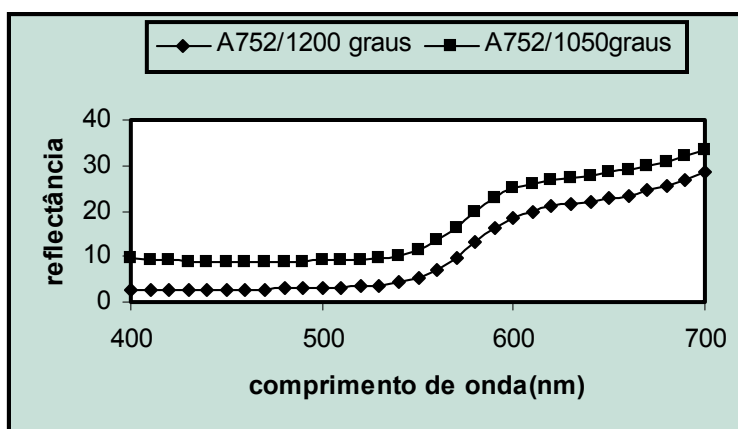


Figura 27: Avaliação dos espectros na região do visível para amostra A752 calcinada pôr um período de 240 minutos com diferentes tempos de calcinação.

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, assim os saltos de

energia eletrônica menores aparecem como uma absorção na região do visível (LEE, 1999), produzindo cor.

Como demonstrado na caracterização do precursor de óxido de ferro (goetita), a mesma transforma-se em hematita a 300°C produzindo cor vermelha. O pigmento sintetizado com os óxidos goetita e sílica amorfa também produzem cor vermelha (também originária da hematita), porém a cor vermelha produzida pelo pigmento é mais intensa que a cor vermelha produzida pela hematita (óxido de ferro). A tabela 17 demonstra que os valores do parâmetro a^* (indicativo da cor vermelha) são maiores para as amostras de pigmentos quando comparado com as amostras de goetita calcinadas nas mesmas condições de temperatura e tempo de calcinação.

Tabela 17: Comparação dos parâmetros L^* e a^* do sistema de cores CIELAB- $L^*a^*b^*$ para amostras de hematita e de pigmentos. (L^* = indica a luminosidade da cor, a^* = valores de a (+) indicam a cor vermelha).

Amostras	Temperatura de calinação (°C)	Tempo de calcinação (minutos)	Valor de L^*	Valor de a^*
A902	1200	240	54,61	27,44
Goetita	1200	240	24,02	11,17
A702	1200	240	42,21	24,78
A502	1200	240	34,67	25,44
A702	1100	240	43,8	27,34
goetita	1100	240	24,45	16,60
A902	1150	240	55,00	28,02
goetita	1150	240	23,98	13,80
A701	1150	240	36,91	25,47

Observando a figura 28 percebemos que nas amostras dos pigmentos as intensidade dos picos de difração de raios-X da wustita é menor que nas amostras de goetita nas mesmas condições de tempo e temperatura de calcinação.

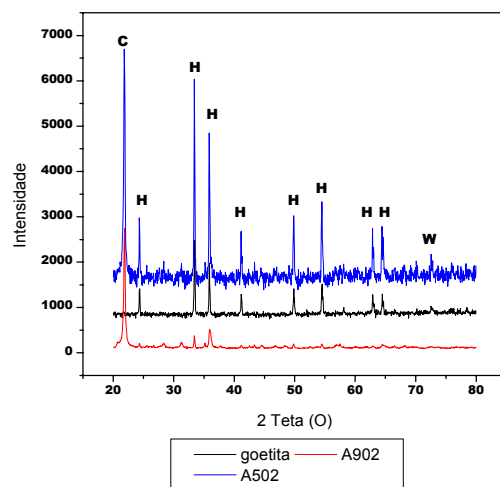


Figura 28: Comparação dos difratogramas de raios-X das amostras de goetita com tamanho médio de partículas de $2,08 \mu\text{m}$ e dos pigmentos calcinadas a 1200°C por um período de 240 minutos.

Segundo trabalhos de LLUSAR (2000) um mecanismo proposto para este pigmento composto por hematita e sílica está diretamente relacionado com o processo de sinterização e cristalização da matriz encapsuladora, crescimento e oclusão da fase cromófora. De fato, à medida que a temperatura aumenta 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 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 1100°C (ver figura 30).

As figuras 29 e 30 demonstram a morfologia das partículas dos pigmentos.

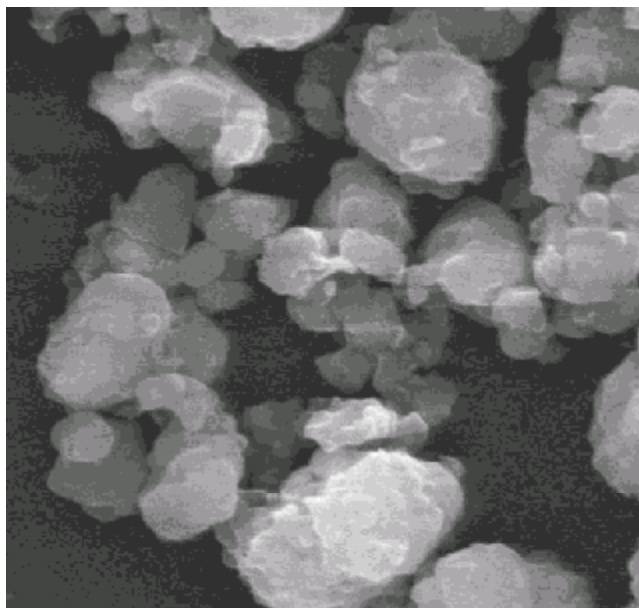


Figura 29: *Micrografia obtida por MEV da amostra de pigmento A802 com aumento de 10000x.*

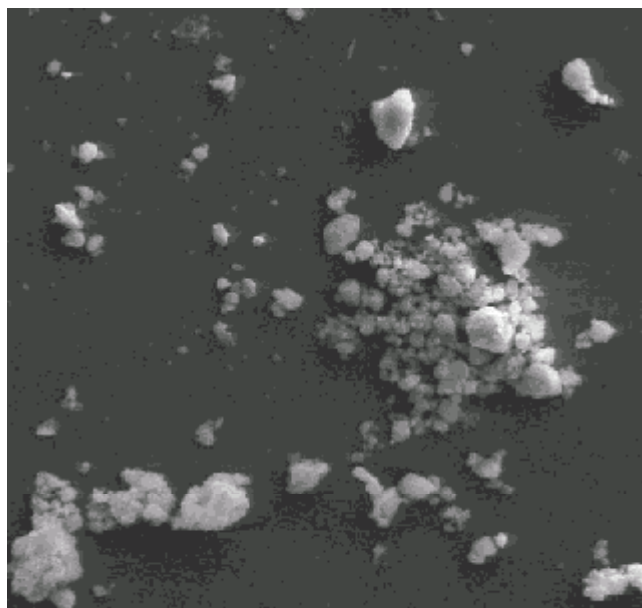


Figura 30: *Micrografia obtida por MEV da amostra de pigmento A802 com aumento de 1000x.*

As micrografias obtidas por MEV mostram que as partículas do pigmento estão aglomeradas. No entanto, como não foi possível realizar análises de EDX, não se pode determinar os elementos químicos constituintes de cada partícula do pigmento, e portanto, verificar a oclusão das partículas de hematita nas partículas de cristobalita.

Mas, todavia, a presença de sílica amorfa no pigmento diminui a intensidade dos picos de raios-X da wustita nas amostras de pigmentos; aumentando a intensidade da cor vermelha da hematita no pigmento, quando comparada com a cor vermelha originária da goetita calcinada. Portanto, estaria a cristobalita encapsulando as partículas de hematita formadas a 300°C, e impedindo assim a formação da wustita (cor preta), intensificando a cor vermelha do pigmento.

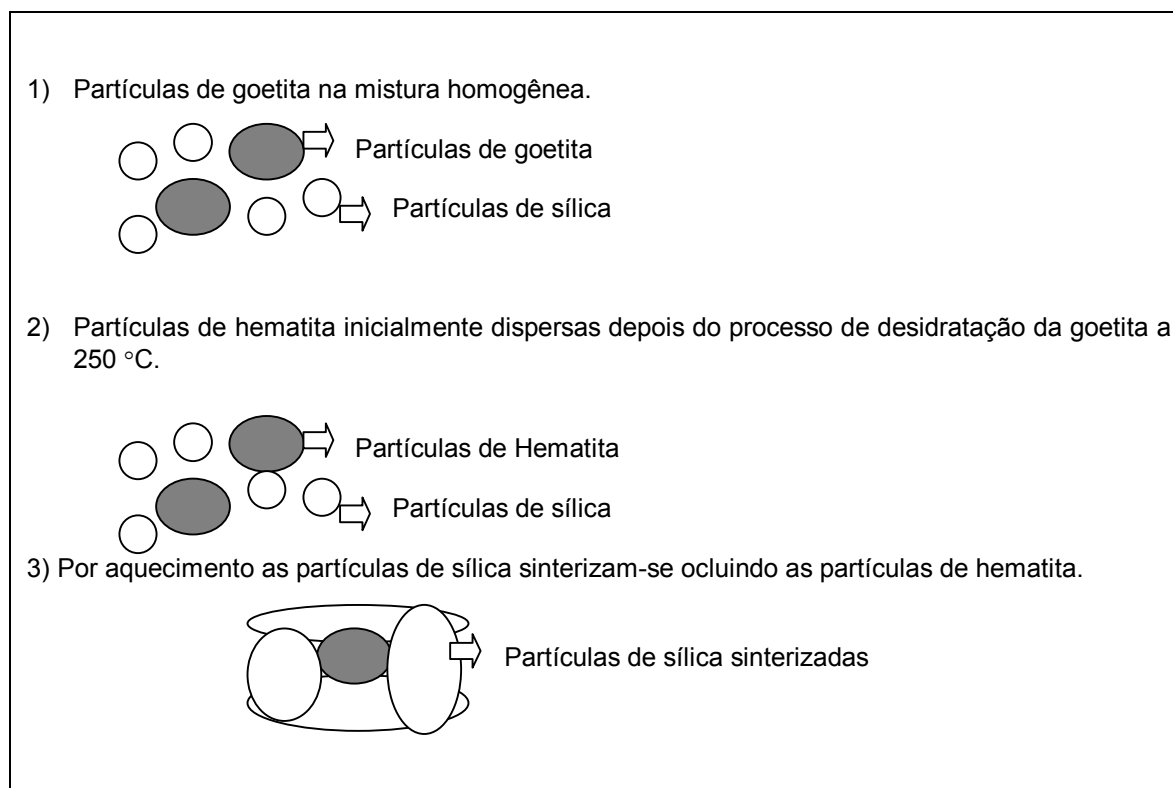


Figura 31: Mecanismo de oclusão para o pigmento de hematita/sílica amorfa.

4.2.2. Tempo de Calcinação do pigmento

4.2.2.1. Propriedades Físico-químicas

4.2.2.1.a) Difração de raios-X e análise química

As figuras 32, 33 e 34 ilustram as fases cristalinas presentes nas amostras de pigmentos segundo a variação no tempo de calcinação.

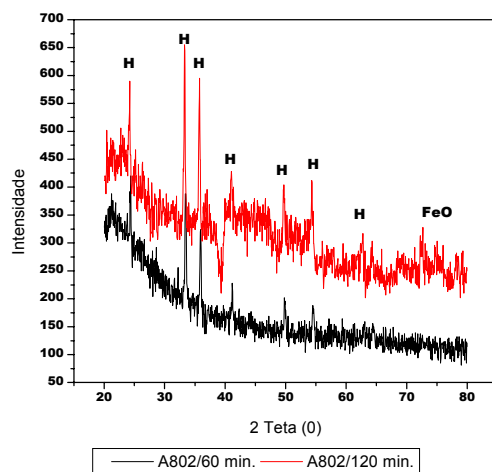


Figura 32: Avaliação dos difratogramas de raios-X das amostras de pigmentos A802 calcinadas na temperatura de 1200°C com diferentes tempos de calcinação. (H- hematita, FeO- wustita, CR- corundum).

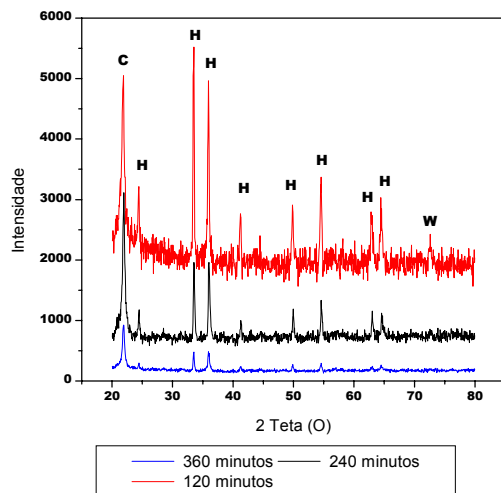


Figura 33: Avaliação dos difratogramas de raios-X das amostras A902 calcinadas na temperatura de 1100°C e calcinadas a diferentes tempos de calcinação.(H- hematita).

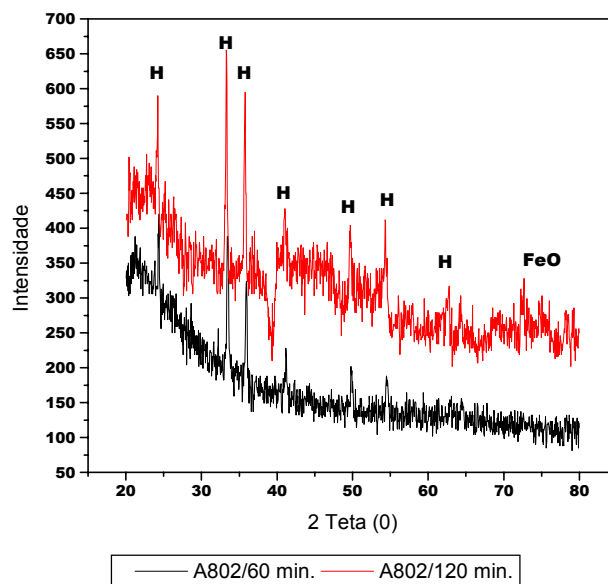


Figura 34: Avaliação dos difratogramas de raios-X das amostras A802 calcinadas na temperatura de 1100°C com diferentes tempos de calcinação.(H- hematita, FeO- wustita).

Conforme mostram os difratogramas de raios-X em todos os tempos de calcinação utilizados para o processo de síntese do pigmento, as fases cristalinas presentes são da hematita, cristobalita, wustita e corundum. Com o aumento do tempo de calcinação observa-se um aumento na intensidade dos picos das fases cristalinas da cristobalita e da hematita.

A tabela a seguir descreve os resultados de análise química dos pigmentos sintetizados conforme o tempo de calcinação utilizado.

Tabela 18: *Composição química típica por FRX, em óxidos, dos pigmentos sintetizados, em diferentes tempos de calcinação.*

Amostra	% massa de SiO ₂	% massa de Al ₂ O ₃	% massa de Fe ₂ O ₃
A902/1050°C/60 minutos	83	0	16
A902/1050°C/120 minutos	79	3	17
A902/1100°C/120 minutos	81	1	17
A902/1100°C/60 minutos	80	3	16

A análise química mostra em todos os tempos de calcinação utilizados como óxidos predominantes, como o esperado, o ferro (Fe₂O₃) e o silício (SiO₂), com pequenos teores de alumínio (Al₂O₃); já que o pigmento é composto por sílica e goetita (a qual contém uma porcentagem de 1,77% de óxido de alumínio).

4.2.2.2 Propriedades óticas

A tabela 19 e a figura 35 ilustram a variação da cor do pigmento com a mudança no tempo de calcinação de síntese do mesmo.

Tabela 19: Avaliação dos parâmetros L^* e a^* do sistema de cores CIELAB- $L^*a^*b^*$ para as amostras do pigmento de óxido de ferro encapsulado em matriz de sílica amorfa, segundo variações no tempo de calcinação. (L^* = indica a luminosidade da cor, a^* =valores de a (+) indicam a cor vermelha).

Amostra de pigmento	Temperatura de calinação (°C)	Tempo de calcinação (minutos)	Valor de L^*	Valor de a^*
A801	1200	360	36,01	22,78
A801	1200	240	35,71	23,61
A801	1200	120	32,96	24,37
A801	1200	60	37,54	25,13
A901	1100	240	47,49	29,47
A901	1100	120	44,91	30,52
A902	1200	360	43,67	18,96
A902	1200	240	54,61	27,44
A802	1100	120	45,82	22,81
A802	1100	60	38,52	27,02
A802	1200	240	37,28	19,75
A802	1200	120	41,98	21,21

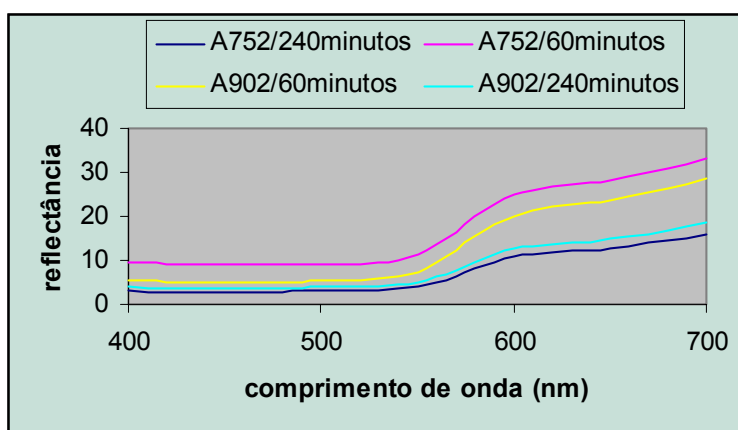


Figura 35: Avaliação dos espectros UV-visível para as amostras de pigmentos calcinadas na temperatura de 1200°C com diferentes tempos de calcinação.

Observa-se na tabela 19 e na figura 35 que à medida que o tempo de calcinação diminui ocorre uma intensificação da cor vermelha do pigmento (valores positivos de a^* maiores e maior intensidade de reflectância na região de 600-700 nm).

Quando o tempo de calcinação aumenta ocorre uma maior sinterização e crescimento da matriz encapsuladora (cristobalita) e crescimento do cromóforo (hematita) aumentando assim a intensidade de pico dos mesmos, demonstrado pelos difratogramas de raios-X. Isto estaria impedindo a passagem de luz e diminuindo assim o índice de reflexão e a intensidade da cor vermelha em tempos de 360 minutos quando comparado com 60 minutos.

4.2.3. Granulometria do precursor de óxido de ferro.

4.2.3.2. Propriedades Físico-químicas

4.2.3.2a) Difração de raios-X

A figura 36 mostra as fases cristalinas presentes nas amostras de pigmentos sintetizadas com diferentes tamanhos de partículas de goetita.

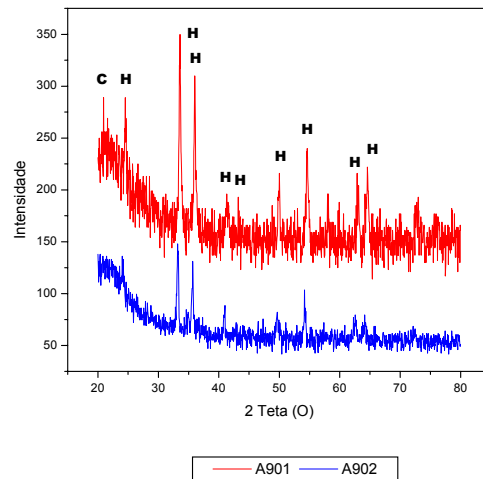


Figura 36: Avaliação dos difratogramas de raios-X das amostras A90 calcinadas na temperatura de 1100°C e tempo de 240 minutos com diferentes tamanhos de partícula de goetita. (A901- goetita com tamanho médio de partícula de 1,38 μm , A902- goetita com tamanho médio de partícula de 2,08 μm), (H- hematita, FeO- wustita, CR- corundum, C- cristobalita).

Os resultados da figura 36 mostram que independente do tamanho de partículas da goetita utilizada como precursor de óxido de ferro, as fases cristalinas presentes são as mesmas (hematita, cristobalita, wustita e corundum), porém a intensidade dos picos de raios-X das mesmas torna-se mais intenso com o uso da goetita de menor tamanho de partículas.

O pigmento sintetizado com goetita de menor tamanho de partícula apresentou área superficial maior (menor granulometria) quando comparado com o pigmento sintetizado com goetita de maior tamanho de partícula (tabela 20), o que explica o fato do pigmento sintetizado com goetita de menor tamanho de partículas apresentar picos de raios-X mais intensos.

A tabela 20 demonstra a área superficial do pigmento sintetizado com goetita de maior e menor tamanho de partículas.

Tabela 20: Área superficial das amostras de pigmentos calcinadas na temperatura de 1200°C pôr um período de 240 minutos com diferentes tamanhos de partículas da goetita.

Amostra	Superfície BET, sq m/g
A902	3,2885
A904	2,0668

4.2.3.1. Propriedades óticas

A figura 37 ilustra a variação da cor do pigmento com a mudança na granulometria da goetita.

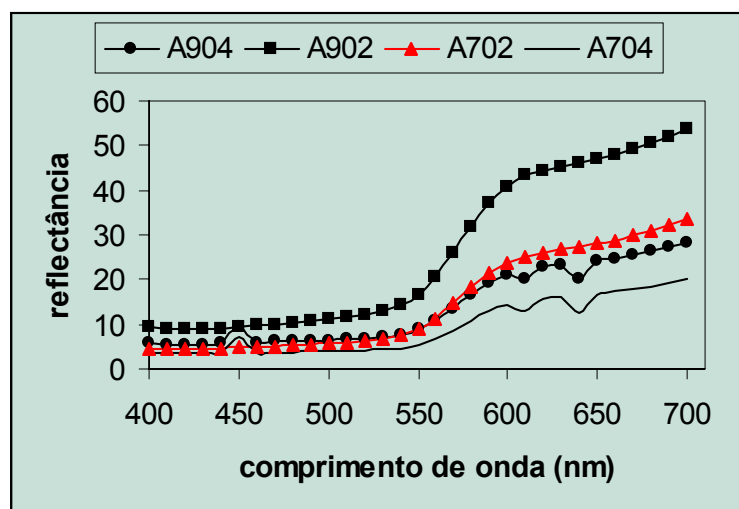


Figura 37: Avaliação dos espectros na região do visível das amostras calcinadas em temperatura de 1200°C e tempo de 240 minutos, cuja goetita possui diferentes tamanhos médios de partículas.

A cor do pigmento está diretamente relacionada com a granulometria do precursor de óxido de ferro, pois quanto menor a granulometria do mesmo maior é a intensidade da cor vermelha do pigmento.

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.

Os resultados da tabela 20, como visto anteriormente, mostram que a granulometria do pigmento sintetizado com goetita de menor tamanho é menor, por isso, a intensidade da cor vermelha aumenta.

4.2.4. Proporção em peso de goetita e sílica amorfa

4.2.4.1. Propriedades físico-químicas

4.2.4.1.a) Difração de raio-X

As figuras 38 e 39 ilustram as fases cristalinas presentes nas amostras de pigmentos correlacionadas com a proporção em peso da goetita e sílica.

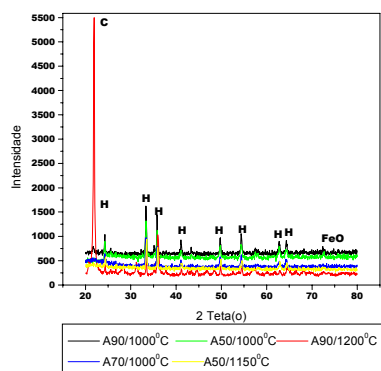


Figura 38: Avaliação dos difratogramas de raio-X das amostras de pigmentos calcinadas por um período de 240 minutos, avaliado segundo a proporção em peso de goetita e sílica. (H-hematita, FeO-Wustita, C-cristobalita).

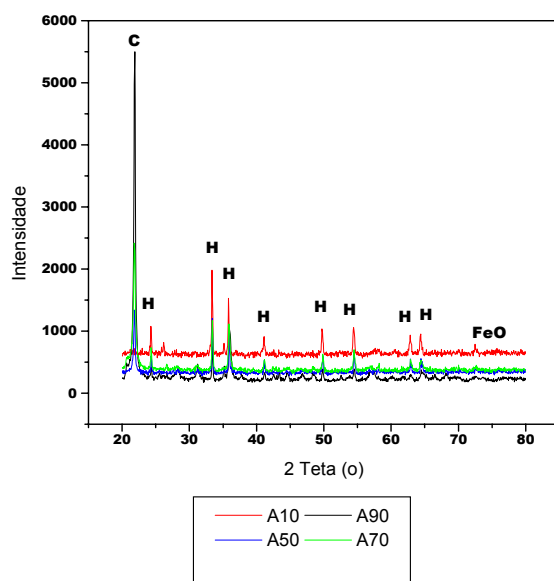


Figura 39: Avaliação dos espectros na região do visível das amostras de pigmentos calcinadas em temperatura de 1200°C e tempo de 240 minutos, avaliado segundo a proporção em peso da goetita e sílica. (H-hematita, FeO-Wustita, C-cristobalita).

Conforme indicam os difratogramas de raios-X as propriedades cristalinas do pigmento mantiveram-se as mesmas com as alterações na proporção em peso do precursor de óxido de ferro e sílica, porém as intensidades das fases cristalinas presentes foram alteradas. Pois, quanto maior a percentagem em sílica maior a formação de cristobalita e mais intenso o pico de raio-X da mesma, sendo verdadeiro o oposto para a hematita.

Observa-se também que na medida que a proporção em peso de sílica aumenta a intensidade de pico de raios-X da wustita diminui. A sílica presente oclui as partículas de hematita (segundo o mecanismo de oclusão de pigmentos encapsulados) impedindo a transformação de fase a wustita, e diminuindo portanto a intensidade do pico de raios-X da wustita.

4.2.4.2. Propriedades óticas

A figura 40 ilustra a variação da cor do pigmento com as alterações na proporção em peso de goetita e sílica.

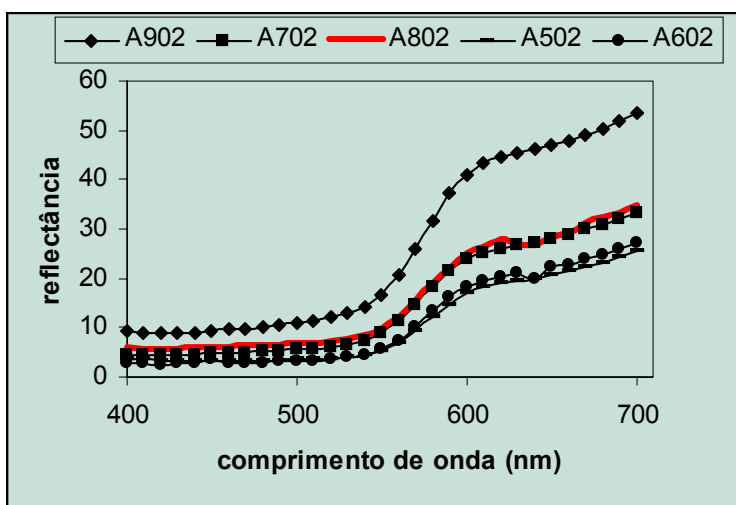


Figura 40: Avaliação dos espectros na região do visível das amostras de pigmentos calcinadas na temperatura de 1200°C por um período de 240 minutos, com diferentes proporções em peso de goetita e sílica.

Conforme indicado na figura 40 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.

4.3. Aplicação do pigmento sintetizado

Após a caracterização do pigmento de hematita e sílica, fez-se testes de aplicação de duas amostras de pigmentos para verificar a sua estabilidade térmica e química, e sua cor mediante esmaltes utilizados comercialmente.

As figuras 41, 42 e 43 ilustram o comportamento da cor do pigmento quando aplicado em esmaltes comerciais a temperaturas de 1100 e 1130°C.

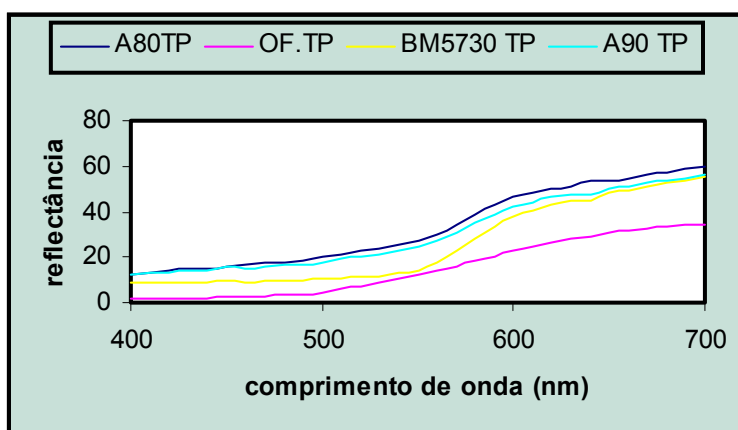


Figura 41: Avaliação dos Espectros na região do visível das amostras de pigmentos A90 calcinada na temperatura de 1100°C por um período de 120 minutos e A80 calcinada na temperatura de 1200°C por um período de 240 minutos, com as amostras de pigmentos sintéticos quando aplicados em esmaltes sob placas cerâmicas e queimados a 1100°C. (TP- esmalte transparente da empresa Portinari, BM5730- pigmento sintético, OF -pigmento de óxido de ferro sintético)

Como demonstra a figura 41 todas as amostras de pigmentos possuem reflectância na região de 560-700 nm, coloração salmão, tendendo ao vermelho. O pigmento A80 apresentou maior intensidade de cor salmão quando comparado com o pigmento industrial de óxido de ferro que mostrou coloração marrom. Já o pigmento A90 apesar de apresentar menor intensidade de cor que o pigmento A80 mostra-se com intensidade de cor maior que o pigmento sintético (ver anexos 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7).

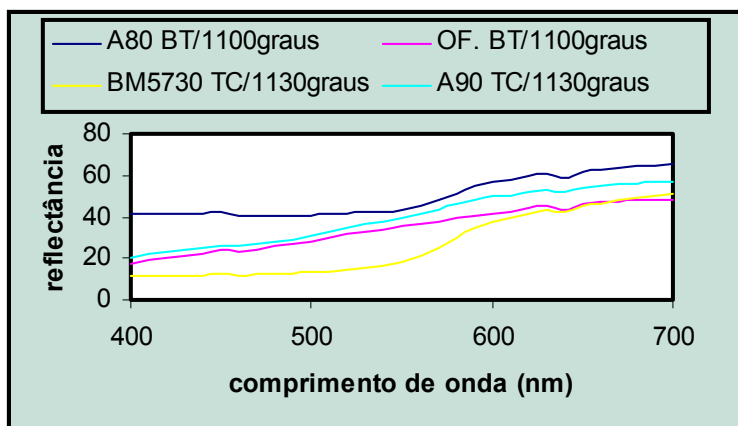


Figura 42: Avaliação dos Espectros na região do visível das amostras dos pigmentos sintetizados, e dos pigmentos sintéticos, quando aplicados em esmaltes sob placas cerâmicas e queimados a 1130 e 1100°C.

A90 TC/1130= pigmento A90 calcinado na temperatura de 1100°C por um período de 120 minutos e aplicado em esmalte transparente da empresa Cemina e queimado na temperatura de 1130°C.

A80BT= pigmento A80 calcinado na temperatura de 1200°C por um período de 240 minutos e aplicado em esmalte branco da empresa Portinari. e queimado na temperatura de 1100°C.

OF.BT= pigmento sintético de óxido de ferro aplicado em esmalte branco da empresa Portinari e queimado na temperatura de 1100°C.

BM5730TC= pigmento sintético de óxido de ferro aplicado em esmalte transparente da empresa Cemina e queimado na temperatura de 1130°C.

Os resultados demonstram que todas as amostras de pigmentos possuem reflectância na região de 560-700 nm. A amostra de pigmento sintetizada A80 quando aplicada em esmalte branco passa a apresentar uma coloração rósea diferindo da amostra de pigmento sintético de óxido de ferro que apresentou coloração marrom no mesmo esmalte e temperatura de queima. O pigmento A90 quando aplicado sobre esmalte transparente a 1130°C apresenta coloração bege (ver anexos 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7).

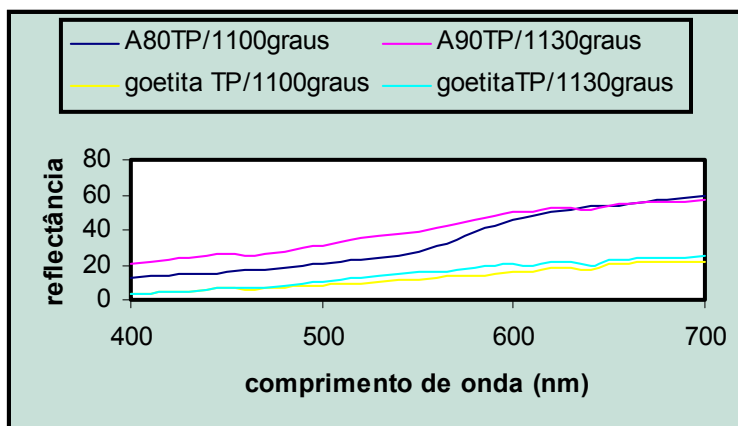


Figura 43: Avaliação dos Espectros na região do visível das amostras dos pigmentos sintetizados, e de amostras de goetita, quando aplicados em esmaltes sob placas cerâmicas e queimados a 1130 e 1100°C.

A90 TP= pigmento A90 calcinado na temperatura de 1100°C por um período de 120 minutos e aplicado em esmalte transparente da empresa Portinari e queimado na temperatura de 1130°C.

A80TP= pigmento A80 calcinado na temperatura de 1200°C por um período de 240 minutos e aplicado em esmalte transparente da empresa Portinari. e queimado na temperatura de 1100°C.

goetitaTP= goetita aplicada em esmalte transparente da empresa Portinari e queimado na temperatura de 1130 e 1100°C.

A figura 43 demonstra que as amostras de goetita aplicadas sobre esmalte transparente e queimadas em temperaturas de 1130 e 1100°C apresentam coloração marrom, enquanto que as amostras de pigmentos A90 e A80 quando aplicadas sobre as mesmas condições mostram coloração salmão, tendendo ao vermelho; confirmando portanto que a presença de sílica no pigmento é importante para manter a coloração próxima ao vermelho quando aplicado (ver anexos 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7).

Como demonstram os espectros de reflectância na região do visível às amostras de pigmentos sintetizadas pelo processo cerâmico apresentaram após aplicação, intensidade da

cor salmão maior quando comparada com os pigmentos industriais. (ver anexos 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7).

5. CONCLUSÕES

Melhores resultados da cor vermelha do pigmento de inclusão de hematita em sílica amorfa são obtidos a menores temperaturas (1050°C) e tempos de calcinação (60 min.), com baixa granulometria do precursor de óxido de ferro (goetita), e maior porcentagem em peso de sílica amorfa.

Após aplicação do pigmento no esmalte cerâmico, o mesmo apresenta coloração salmão mais intensa quando comparado com pigmentos sintéticos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMOROS, J. L. et al . **Estructuras Cristalinas de Los Silicatos y Oxidos de las Materias Primas Ceramicas**. 1. ed. Instituto de Tecnologia Cerâmica, 1994. p. 157-59.

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.

BONDIOLI, F. et al. Inorganic pigment for ceramic application: new systems and synthesis methods. **In: Congresso Argentino e Internacional de Ceramica, Vidro e Refratário**, p.10, 2000.

CARDA, J. et al. **Nuevos Productos y Tecnologias de Esmaltes y Pigmentos Ceramicos**. Castellon: Faenza Editrice Iberica, 2001. 96p.

CHABBACH, M. L. **Estudo da Espectrocolorimetria na Caracterização e Predição de Cores de Revestimentos Cerâmicos Esmaltados**. 2001. 50f. Qualificação de Tese (Tese em Ciência e Engenharia de Materiais)- Universidade Federal de Santa Catarina- Florianópolis.

CHOLEWA, K. e CZKA, M.L. Cromium, Cobalt, Nickel and Cooper as pigments of sol-gel glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 218, n. 1, p. 77-85, 15 fev. 1995.

DARKEN, L.S. Phase equilibrium diagrams of oxide systems. **Journal of American Chemistry Society**, v.70, n.2051. 1948.

DEER, H. W. et al. **Minerais Constituintes das Rochas, Uma Introdução**. Edição da Fundação Calouste Gulben Rian, London, 1966.

DELLA, P.V. **Processamento e caracterização de sílica ativa obtida a partir de cinza de casca de arroz**. 2001. 69f.. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

EARL, A. D. e CLARK, E. D. Effect of glasses frit oxides on crystallization and zircon pigment dissolution in whiteware coatings. *Journal of American Ceramics Society*, v. 83, n. 9, set. 200. Não paginado. Disponível em: < <http://www.ceramicjournal.org>>. Acesso em: 16 jan. 2001.

ESCARDINO, A. et al. Synthesis mechanism of iron chromium ceramic pigment. *Journal of the American Ceramics Society*, v. 83, n.1, jan. 2000. Não paginado. Disponível em: < <http://www.ceramicjournal.org>>. Acesso em: 16 jan. 2001.

ESCRIBANO, P. et al. Developing a pink pigment for glazes. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 76, n. 9, set. 1997.

FERNANDEZ, F. et al. The Y_2BaCuO_5 oxide as green pigment in ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 275-77, p. 750-53, 24 jul. 1998.

HARIMA, E. **Estabilização da fase β e obtenção da fase α da cristobalita a partir do resíduo da casca de arroz queimada**. 1997. 84f.. Dissertação(Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais)-Universidade de São Paulo, São Carlos.

HEINE, H. et al. **Industrial Inorganic Pigments**. 1. ed. New York: Gunter Buxbaum, 1993. 281p.

KENDALL, T. Inorganic coloured pigments iron oxides looking for a rosy future. **Industrial Minerals**, p. 49-61, 1994.

KISS, A. et al. **Soluções para Melhoria da Estabilidade de Corantes em Vidradros Cerâmicos**. Criciúma, CERDEC, 15p. Trabalho não publicado.

LEE, D.J. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999. p. 328-333.

LLUSAR, 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.

MANFREDINI, T. et al. Pigmentos inorgânicos: projeto, produção e aplicação industrial. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 3, n. 4-6, p. 13-17, 1998.

MINERAL GALLERIES. Disponível em: <
<http://www.mineral.galleries.com/minerals/oxides.htm>>. Acesso em: 09 jan. 2001.

NASSAU, K. **The physics and chemistry of color**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1998. p.291.

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.

PETTER, O. C. e GLIESE, R. **Curso de Fundamentos de Colorimetria**. Laboratório de Processamento Mineral, UFRGS, 27 e 28 nov. 2000.

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.

TORJAN, M. et al. Thermal preparation of green-brown zircon pigments. **Journal of Thermal Analysis**, v. 43, p. 335-38, 1995.

VICENT, J. B. et al. Oclusion 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.

ZASSO, F. C. A influência da granulometria de corantes e esmaltes no desenvolvimento das cores. **Cerâmica Industrial**, n. 2, p. 41-9, 1997.

ZENATTI, A. **Síntese e caracterização de compostos de óxidos de titânio e titanatos e suas propriedades**. 2001. 180f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)- Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

