

Síntese de Pigmentos Cerâmicos por Precipitação Homogênea e Heterogênea

Renata Nigri de Almeida

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UFRJ

Mônica Calixto de Andrade

Orientadora, Engenheira Química, D. Sc.

Resumo

Este trabalho teve o objetivo de sintetizar pigmentos utilizados em revestimentos cerâmicos pela técnica de precipitação, possibilitando a recuperação de cobre e manganês de efluentes sintéticos e o aproveitamento de rejeitos de moscovita. Os pigmentos cerâmicos são óxidos que devem manter-se estáveis em elevadas temperaturas, em contraposição dos hidróxidos de cobre e manganês que obtidos após a precipitação necessitam da etapa de calcinação antes da utilização nos revestimentos cerâmicos. Estes pigmentos sintetizados foram aplicados para revestir substrato cerâmico de alumina densa, misturando estes na proporção de 10% em três fritas de diferentes composições. Observou-se diversas tonalidades do revestimento cerâmico de acordo com a condição de síntese dos pigmentos, da temperatura de queima dos revestimentos e do tipo de frita utilizada. As cores foram registradas por meio de colorímetro com medidas nos padrões CIELAB e constatou-se que os pigmentos sintetizados com moscovita possuíam tonalidades mais claras, nas diversas temperaturas. Cabe ressaltar que, a composição da frita, geralmente produzidas com base em feldspato, influencia na estabilidade dos pigmentos cerâmicos.

1. Introdução

Vários processos industriais geram rejeitos e efluentes que necessitam de algum tipo de tratamento para diminuir os impactos ambientais. Nas próprias unidades de tratamento de efluente ocorre a formação de lamas, com constituintes que podem ter aplicações industriais valiosas. A técnica de precipitação por neutralização dos efluentes é tradicional nas unidades de tratamento de efluente para recuperação de íons metálicos, considerando a formação de compostos utilizados como pigmentos nas indústrias cerâmicas. Este trabalho propõe um destino para estes rejeitos sólidos, como também para os rejeitos do processo de beneficiamento das rochas pegmatíticas, os quais contêm quantidades significativas de moscovita.

À necessidade de novas tonalidades de pigmentos cerâmicos tem ampliado, já que ocorre uma grande demanda de cerâmicas para decoração de ambientes, tanto domésticos quanto comerciais, visto que, nos últimos anos a indústria cerâmica ganha um espaço cada vez maior no mercado mundial.

Os pigmentos cerâmicos são substâncias capazes de dar cor em um meio no qual seja insolúvel e que não interage física e quimicamente. Um bom pigmento caracteriza-se por possuir baixa solubilidade nos vidrados, alta estabilidade térmica, resistência ao ataque físico químico de abrasivos, álcalis e ácidos, distribuição granulométrica homogênea e adequadamente baixa, ausência de emissões gasosas no seio dos vidrados, pois

provocariam defeitos nos mesmos (Stefani et al, 1999). Do ponto de vista químico a cor em cerâmica é proveniente de um íon cromóforo (metais de transição) que absorve radiação visível de forma seletiva e é estabilizado por mecanismos químicos apropriados para conseguir manter sua ação pigmentante sob condições químicas e de temperatura desfavoráveis (Picon et al, 2002).

Nesse trabalho focou-se a síntese de pigmentos a base de óxido, com preferência aos óxidos de cobre e manganês. Eles são largamente utilizados no mercado por algumas de suas características: opacidade elevada; alto poder de cobertura; facilidade de uso; ótima relação custo/benefício; possibilidade de produtos micronizados e baixa absorção de óleo (ABIQUIM, 2003).

Os principais métodos para a obtenção dos óxidos (pigmentos) são: cerâmico convencional, Pechinni, reação de combustão, sol-gel, precipitação, dentre outros. (Santos, 2004)

Neste trabalho foi empregado o método da precipitação para a síntese dos pigmentos. Este método é muito promissor para produção de pigmentos cerâmicos, tornando possível à redução de consumo de calor e energia para obter pigmentos, com altos parâmetros cromóforos. Os parâmetros como o valor do pH da solução, a temperatura, a velocidade de adição e a concentração dos reagentes devem ser controlados, para que sejam obtidos pós com características adequadas ao processo de revestimento cerâmico. Um fator limitante desta técnica é a lenta velocidade em que costumam ser realizadas as reações de precipitação, de modo a assegurar o equilíbrio de solubilidade, em vista que a tentativa de apressar a adição de reagente pode gerar a formação de complexos solúveis e a não homogeneidade do tamanho das partículas, portanto o efeito oposto ao desejado (Milanez, 2003).

Foram realizadas precipitações homogêneas e heterogêneas. Na precipitação homogênea, foi adicionado o hidróxido de sódio nas soluções com íons cobre e manganês para proporcionar as reações químicas. Realizou-se também co-precipitação para obter óxidos mistos, de cobre e manganês. Esse processo permite que substâncias solúveis se incorporam aos precipitados durante sua formação e pode-se dar de duas maneiras: por formação de soluções sólidas ou por adsorção na superfície (Skoog, 1996).

A precipitação heterogênea diferiu da homogênea pela utilização da moscovita. Ela é um silicato de alumínio estratificado de textura lamelar. As resistências à altas temperaturas e dos choques térmicos sem sofrer alterações físicas ou químicas contribuem para que a moscovita seja utilizada com vantagem na produção de pigmento. Sua estrutura em forma de lamelas, permite que ela atue como uma barreira na interface com o metal fundido (Dana, 1976).

Para que uma cerâmica atinja as características técnicas e estéticas adequadas ao uso, um revestimento torna-se necessário, principalmente para impermeabilizar o suporte. Geralmente esses revestimentos são realizados com pigmentos e fritas, que são materiais de natureza vítrea, preparados por fusão, em elevadas temperatura, à base de uma mistura de matérias-primas, cujos constituintes principais são minerais industriais (Sánchez, 1997; Eppler, 2002) .

2. Materiais e Métodos

Na precipitação homogênea utilizou 50 mL de $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M / 50 mL de $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ 0,1 M com 100 mL de NaOH 0,1M. As mesmas quantidades foram utilizadas na precipitação heterogênea, entretanto adicionou 1,0 g de moscovita. Na co-precipitação necessitou de 50 mL de $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M com 50 mL de $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ 0,1M e 200 mL de NaOH 0,1 M. Na etapa seguinte procederam-se as operações de: filtragem, lavagem, secagem, moagem e calcinação a 900°C durante 2 h. O processo de síntese do pigmento está esquematizado na Figura 1.

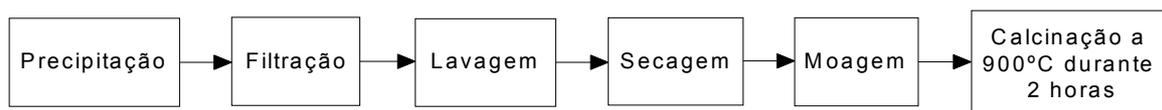


Figura 1. Fluxograma do processo de formação do pigmento cerâmico.

Para revestir a placa cerâmica, misturaram-se os pigmentos nas diferentes composições de frita. As fritas foram obtidas pela fusão das diversas composições (Tabela 1), as quais são constituídas principalmente de feldspato. Na confecção das fritas utilizou-se um maçarico com duas saídas de gás (oxigênio e acetileno), para atingir a temperatura necessária à fusão do mineral industrial. Após a fusão verteu-se em água, pois torna-se necessário um resfriamento rápido para garantir uma estrutura amorfa.

Tabela 1. Composição das Fritas.

Substâncias	Frita 1	Frita 2	Frita 3
SiO_2	66,00	53,63	62,67
Al_2O_3	20,00	16,25	18,99
CaO	0,26	0,21	0,25
K_2O e Na_2O	11,40	9,26	10,82
ZrO_2	0,00	4,47	0,00
P_2O_5	0,34	0,28	0,32
Rb_2O	0,07	0,06	0,07
NiO	0,11	0,00	0,00
MgO	0,00	9,95	0,00
H_3BO_3	0,00	5,89	6,88

Os revestimentos cerâmicos são compostos de 10% de pigmento, 90% de frita e ligante orgânico (seis partes de ligante orgânico). Esta mistura foi aplicada sobre o substrato com pincel. Foram utilizados substratos cerâmicos de alumina densa, e as temperaturas de queimas foram de 900 e 1200°C durante 30 minutos. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min e a de resfriamento, 20°C/min. O fluxograma do processo de revestimento está esquematizados na Figura 2.

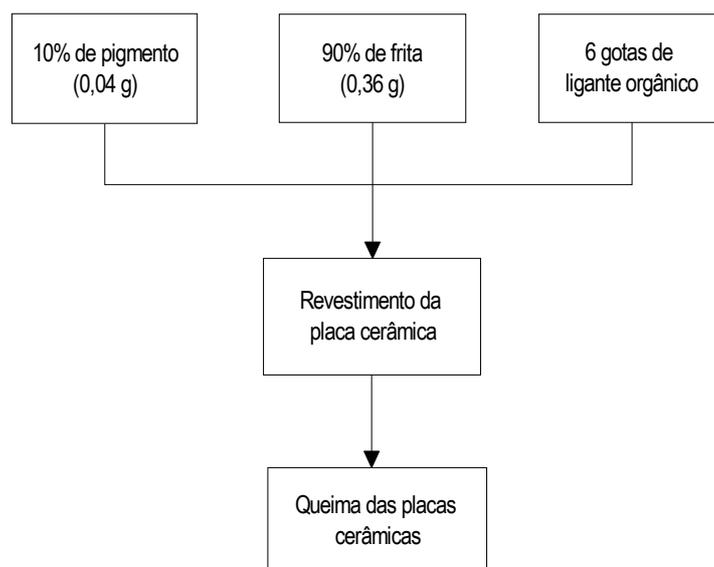


Figura 2. Fluxograma do processo de revestimento da placa cerâmica.

Para as medidas de cores dos revestimentos, utilizou-se um colorímetro nos padrões CIELAB. Esse método permite medir a intensidade de absorção na região visível para obtenção dos parâmetros L^* , referente à luminosidade que varia do negro (0) ao branco (100), a^* que é intensidade de cor vermelho (+) / verde (-) e b^* a intensidade de cor amarelo (+) / azul (-).

3. Resultados e Discussões

As Tabelas 2 e 3 mostram os valores das medidas dos padrões de cores dos revestimentos obtidos na temperatura de 900 e 1.200°C, respectivamente.

Tabela 2. Medidas de cor das placas de cerâmica com 10% de pigmento calcinado a 900°C durante 30 min.

Amostra	ΔL	Δa	Δb	L^*	a^*	b^*	Alvura
CuO + Frita 1	-57,14	0,06	-0,49	39,91	-0,62	1,34	9,65
CuO + moscovita + Frita 1	-52,10	1,33	4,00	42,79	0,44	5,98	10,85
MnO + Frita 1	-61,02	2,95	2,09	29,94	2,28	4,12	5,21
MnO + moscovita + Frita 1	-37,79	3,99	9,10	51,97	2,96	11,21	14,97
MnO + Frita 2	-59,84	2,07	1,45	30,18	1,43	3,28	5,63
MnO + moscovita + Frita 2	-40,52	4,52	11,31	50,47	3,48	13,66	12,12
MnO + Frita 3	-62,27	2,52	1,28	27,97	1,82	3,41	4,75
MnO + moscovita + Frita 3	-46,31	5,72	8,98	44,09	4,79	11,38	9,51
MnO + CuO + Frita 1	-62,41	1,21	-2,02	32,83	0,49	0,62	7,30
MnO + CuO + moscovita + Frita 1	-53,36	1,98	4,54	40,33	0,88	6,76	9,26
MnO + CuO + Frita 2	-57,39	1,01	0,32	36,22	0,13	2,75	8,34
MnO + CuO + moscovita + Frita 2	-50,99	2,26	6,03	43,21	1,10	8,32	10,36
MnO + CuO + Frita 3	-65,93	0,73	0,05	27,69	-0,10	2,24	4,89
MnO + CuO + moscovita + Frita 3	-48,54	2,23	6,83	45,99	1,05	9,30	11,67
Alumina				95,05	-0,67	1,83	

Tabela 3. Medidas de cor das placas de cerâmica com 10% de pigmento calcinado a 1.200°C durante 30 min.

Amostra	ΔL	Δa	Δb	L*	a*	b*	Alvura
CuO + Frita 1	-51,43	0,41	3,58	43,32	-0,32	6,30	11,07
CuO + moscovita + Frita 1	-26,59	-3,30	13,64	68,17	-4,04	16,36	26,88
MnO + Frita 1	-33,96	5,35	16,08	60,89	3,83	18,94	18,45
MnO + moscovita + Frita 1	-12,35	0,47	5,16	82,44	-0,54	7,86	53,22
MnO + Frita 2	-23,25	3,31	19,41	71,56	1,75	22,27	26,77
MnO + moscovita + Frita 2	-12,85	-0,98	5,05	81,92	-1,91	7,76	52,47
MnO + Frita 3	-52,72	5,20	3,48	37,11	4,15	6,23	7,77
MnO + moscovita + Frita 3	-23,52	6,28	11,14	71,33	4,90	13,94	31,83
MnO + CuO + Frita 1	-61,52	0,76	-2,05	33,72	0,02	0,61	7,51
MnO + CuO + moscovita + Frita 1	-22,26	-2,82	7,93	77,49	-3,90	10,66	36,10
MnO + CuO + Frita 2	-57,16	-1,58	7,88	38,86	-2,66	10,83	7,40
MnO + CuO + moscovita + Frita 2	-19,55	-7,36	7,26	75,13	-8,26	10,01	40,28
MnO + CuO + Frita 3	-66,18	1,50	-0,69	28,60	0,68	2,00	5,25
MnO + CuO + moscovita + Frita 3	-28,19	-2,06	9,91	66,54	-3,24	12,68	27,42
Alumina				95,05	-0,67	1,83	

Como previsto, os revestimentos tornaram-se mais vítreos com o aumento da temperatura. O revestimento com pigmento de óxido de cobre e moscovita, na temperatura de 900°C (Figura 3 (a)), permitiu a obtenção de um produto mais opaco do que na temperatura de 1.200°C (Figura 3 (b)). Também constatou-se que a diferença de tonalidade dos revestimentos com o aumento da temperatura de queima foi significativa, principalmente para os pigmentos com óxidos de manganês puro e todos os pigmentos sintetizados com moscovita, cujos valores de cores medidas no colorímetro, pelo padrão CIELAB estão registrados nas Tabela 2 e 3. Existe uma coerência na diferença dos valores de a* e b*, nas respectivas temperaturas para os revestimentos mostrados na Figura 3, observando uma variação de tom de marrom para verde claro. O valor de a* variou de 0,44 para - 4,04; indicando que o tom aproximou-se do verde, pois os valores de a* correspondem às intensidades de cor vermelha, eixo positivo (+) e cor verde, eixo negativo (-).



Figura 3. Revestimentos cerâmicos com pigmento de óxido de cobre e moscovita utilizando frita composta de feldspato (frita 1). (a) queima a 900°C; (b) queima a 1.200°C.

Cabe ressaltar, que os pigmentos sintetizados com moscovita produziram revestimentos mais claros. Isto indica que a moscovita pode auxiliar na produção de pigmentos de tonalidades mais claras ou, a sua presença torna o pigmento menos estável em elevadas temperaturas, necessitando de utilizar fritas que estabilizem este tipo de

pigmento. Particularmente, os pigmentos sintetizados por precipitação homogênea de óxidos mistos de cobre e manganês (Figura 4(a)) apresentam cores mais intensas do que estes com moscovita (Figura 4(b)). Os valores das cores destes revestimentos estão apresentados na Tabela 3 e podem constatar a diferença nos valores a^* e L^* para os revestimentos utilizando pigmento com e sem moscovita. O valor de L^* variou de 38,86 para 75,13, indicando um aumento de luminosidade (que varia de negro (0) ao branco (100)) do revestimento com pigmento sintetizado com moscovita, comprovando a diminuição da intensidade da cor deste pigmento.

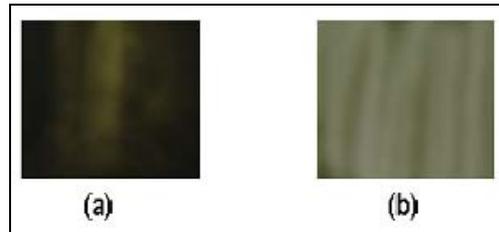


Figura 4. Revestimentos cerâmicos com pigmento de óxido de cobre e manganês utilizando frita composta de feldspato, ácido bórico, óxido de magnésio e de zircônio (frita 2) na temperatura de 1.200°C (a) pigmento sem moscovita; (b) pigmento com moscovita.

A composição da frita utilizada para obter o revestimento cerâmico mostrou-se importante para manter a cor dos pigmentos em elevadas temperaturas, como pode ser observado na Figura 5. Quando utilizou-se a frita três a cor do pigmento manteve-se constante, tanto a 900°C, como a 1.200°C (Tabela 2 e 3), entretanto, com as outras fritas os valores de L^* foram maiores em elevada temperatura. Neste contexto, dependendo da composição da frita o pigmento terá aplicação industrial ou não, já que este acabamento tem por finalidade aprimorar a estética, tornar a peça impermeável, aumentar a resistência mecânica e melhorar ou proporcionar outras características à cerâmica.

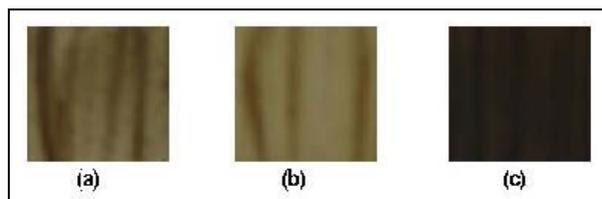


Figura 5. Revestimentos cerâmicos com pigmento de óxido de manganês utilizando três tipos de fritas na temperatura de 1.200°C (a) frita 1, (b) frita 2 e (c) frita 3.

5. Conclusões

Para a obtenção de revestimentos cerâmicos com diversas tonalidades torna-se necessário avaliar as condições de processamento ideal para o produto obtido, conseqüentemente, a temperatura de queima, o tipo de pigmento e a frita utilizada são fundamentais para atingir o objetivo do mercado. Cabe ressaltar que a utilização dos minerais industriais, na forma de fritas, é fundamental para a obtenção de revestimentos cerâmicos impermeáveis e com características estéticas adequadas. Neste contexto, os resultados experimentais do trabalho possibilitaram concluir que:

- a) Todos os revestimentos apresentaram boa adesão ao substrato;
- b) Uma maior vitrificação ocorreu nas temperaturas mais elevadas de queima dos revestimentos;
- c) Na maioria dos revestimentos, o tom tornou-se mais claro com o aumento da temperatura, principalmente com os pigmentos constituídos somente de óxido de manganês e todos os outros com moscovita;
- d) Os revestimentos compostos de pigmentos a base de moscovita são também mais claros na temperatura mais baixa de queima;
- e) Principalmente para os revestimentos obtidos em elevadas temperaturas, a composição da frita tem um papel fundamental para manter os pigmentos estáveis.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro e ao CETEM pela estrutura laboratorial na realização deste trabalho.

7. Seção de Referências Bibliográficas

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. São Paulo, 2003. Disponível em: <http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_aplicações.asp>
- DANA, H. Manual de Mineralogia. Vol. 2. 3 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 1976.
- EPPLER, R. A. **Selecionando Matérias-Primas para Esmaltes**. American Ceramic Society, v. 19, p.14-18, 2002.
- MILANEZ, K. W. **Incorporação de Resíduos de Galvanoplastia na Produção de Pigmentos Inorgânicos**. 2003. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC. Disponível em: <<http://www2.enq.ufsc.br/teses/search='pigmento%20cerâmico>> Acesso em: 30 maio 2005.
- PÍCON, F. C. et al. **Síntese de Pigmentos de Al₂O₃ Dopada com Cromo**. In: ANAIS DO 16º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 2002, São Carlos, SP, p.1506-1512.
- SÁNCHEZ, E. **Matérias-Primas para a Fabricação de Fritas e Esmaltes Cerâmicos**. p.32-40, 1997.
- SANTOS, S. F. **Síntese de Pigmentos Cerâmicos e Desenvolvimento de Cores em Porcelana Feldspática**. 2004. Tese (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- SKOOG, D. A. et al. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 7 ed. Flórida, 1996.
- STEFANI, R.; LONGO, E.; ESCRIBANO, P.; MONRÓS, G.; CORDONCILLO, E.; CARDA, J.B. **Estudo da síntese de Pigmento Rosa de Cromo e Estanho**, Cerâmica Informação, n. 4, 1999. Disponível em: <www.liec.ufscar.br/ceramica/pesquisa/pigmentos/page2.html>