



SÍNTESE DE PIGMENTOS INORGÂNICOS NANOMÉTRICOS PELA ROTA DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

E. M. da SILVA (1); S. B. GALVÃO (1); C. A. PASKOCIMAS (1)

(1) Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Caixa Postal 1524 - Campus Universitário Lagoa Nova. CEP 59072-970. Natal - RN – Brasil

Rua Marize Bastier, 02. Lagoa Nova. CEP: 59056-070. Natal – RN. –

everlania_silva@yahoo.com.br

RESUMO

A obtenção convencional de nanopigmentos inorgânicos é, geralmente, por métodos complicados, energeticamente dispendiosos e difíceis de reproduzir. A pesquisa e desenvolvimento do método de Pechinni para nanopigmentos cerâmicos a base de óxidos de Ferro e de Cromo justifica-se pela simplicidade, rapidez e baixo consumo energético. O método utiliza um gel polimérico que, após calcinação gera o sistema desejado, como base dissolução em água dos cátions precursores dos óxidos, complexação por ácido cítrico e polimerização com etileno glicol. No processo sol-gel, uma solução homogênea dá origem a um gel homogêneo, que após calcinação permite obtenção de uma matriz amorfa, na qual os cátions estão em poliedros de coordenação semelhantes ao da fase cristalina, permitindo atingir estado de equilíbrio em temperaturas baixas. Os pós foram calcinados entre 700°C a 1000 °C e caracterizados por DRX, MEV e TGA. Com os resultados obtidos, foi possível observar formação de 100% da fase cristalina.

Palavras-chave: Pechini, pigmentos, óxidos, cerâmicos.

INTRODUÇÃO

Sabe-se que apesar dos pigmentos inorgânicos serem usados há milhares de anos, só modernamente a pesquisa nesse campo foi acelerada, objetivando o desenvolvimento de rotas de produção que consumam menos energia, sejam mais reprodutíveis, aumentem as opções de cores e permitam a obtenção de novos materiais a fim de acompanhar a crescente demanda do mercado.

Uma classe especial de materiais pigmentantes é a de sistemas formados por partículas nanométricas. A obtenção convencional destes materiais é, em geral, feita

por métodos de síntese complicados, lentos, energeticamente dispendiosos e extremamente difíceis de reproduzir. Por isso, busca-se o desenvolvimento de métodos de síntese para pigmentos à base de óxidos tradicionais que ofereçam simplicidade, rapidez e baixo consumo de energia, que são características de alguns métodos de síntese química. Dentre estes, podemos destacar o método dos precursores poliméricos modificado.

O método utiliza um gel polimérico que após calcinação gera o sistema desejado. Como base a dissolução em água dos cátions precursores dos óxidos, complexação dos cátions por ácido cítrico e polimerização com etileno glicol. O trabalho utilizou dois sistemas como fonte de cátions: titânia/cromo e titânia/ferro. Esses íons metálicos são imobilizados em uma rede de poliéster, o que reduz a segregação durante a etapa de tratamento térmico. Uma grande vantagem é a facilidade de obtenção de óxidos mistos, aliada ao controle dos processos de nucleação e crescimento. Ao contrário do processo convencional, onde há dificuldade de se atingir o estado de equilíbrio, nesse processo, uma solução homogênea dá origem a um gel homogêneo que após a calcinação permite a obtenção de uma matriz amorfa, na qual os cátions estão em poliedros de coordenação semelhantes ao da fase cristalina, permitindo que o equilíbrio seja atingido em temperaturas baixas. Permitindo também um melhor controle da estequiometria, pureza e composição dos pigmentos nas suas diversas fases e a obtenção de nanopartículas pigmentantes em temperaturas bem mais baixas que as rotas convencionais.

MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho de pesquisa foi desenvolvido através de várias etapas: seleção de matéria prima, mistura e polimerização, calcinação, moagem e peneiração, calcinação a diferentes temperaturas e caracterização.

Seleção de matéria prima

Foram utilizados Óxido de titânio (TiO_2), Nitrato de Cromo ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e Nitrato de Ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), como base para as resinas. Ácido cítrico e água destilada, para dissolução. E por fim, Etileno Glicol, para polimerização.

Mistura e polimerização

Foi diluído ácido cítrico em água destilada, em um agitador magnético, a 65°C, por 30 minutos; acrescido o nitrato (de ferro ou de cromo), que continuou em agitação constante, na mesma temperatura, por mais 1 hora; em seguida, acrescido o Etileno Glicol, para polimerização, por 2 horas de agitação, a 75°C. A solução foi tirada do agitador, recebendo o óxido de titânio, e colocada no misturador elétrico por 15 minutos.

Calcinação

Após a etapa de mistura, as resinas foram levadas ao forno de mufla, por 1h, a 350°C.

Moagem e peneiração

Nesta etapa são retirados os carvões gerados na queima das resinas, estes passam por repetições de moagem no almofariz e peneiração até que se obtenha a granulometria desejada (por peneira de malha 100).

Calcinação a diferentes temperaturas

Os pós peneirados são levados ao forno de mufla, passando ambos os óxidos (Titanato de cromo e Titanato de ferro), por diferentes calcinações a 700°C, 800°C, 900 °C, 1000 °C e 1100 °C.

Caracterização

Foram realizadas análises de caracterização nas amostras produzidas dos pós calcinados, tais como: Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Termogravimétrica (TGA).

Difração de Raios-X: Esta análise visa análise qualitativa e quantitativa de fases e determinação da cristalinidade dos pós.

Microscopia Eletrônica de Varredura: analisar a composição química das amostras em escala micrométrica e para identificar, se houvesse, heterogeneidades não previstas no processo.

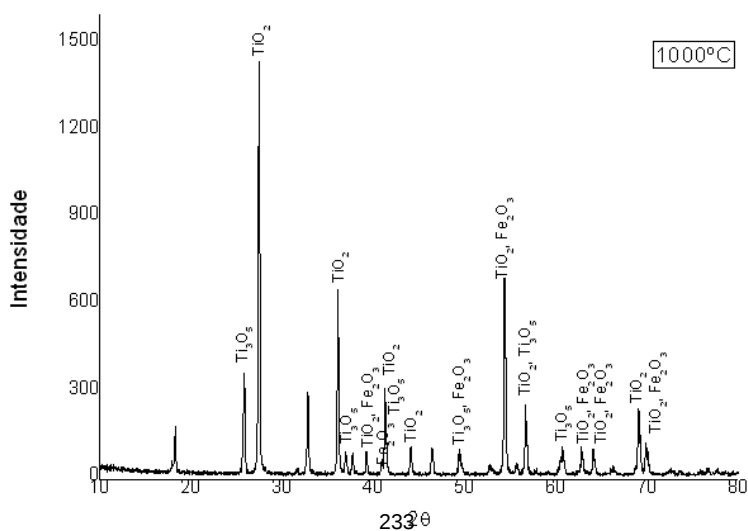
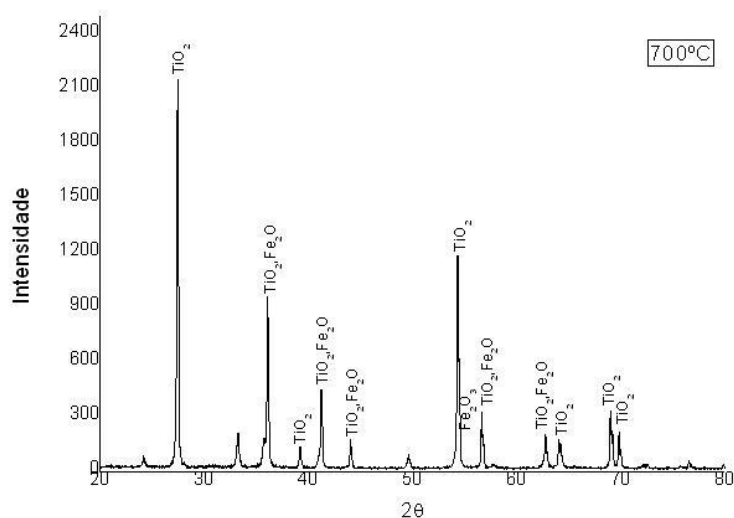
Análise Termogravimétrica: Esta análise indica a alteração de massa das amostras em função de uma variação de temperatura programada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de tornar sucinto o resultado e, tendo como base a semelhança de comportamento nas diferentes temperaturas de calcinação, vamos nos ater a comparação das análises em duas destas temperaturas.

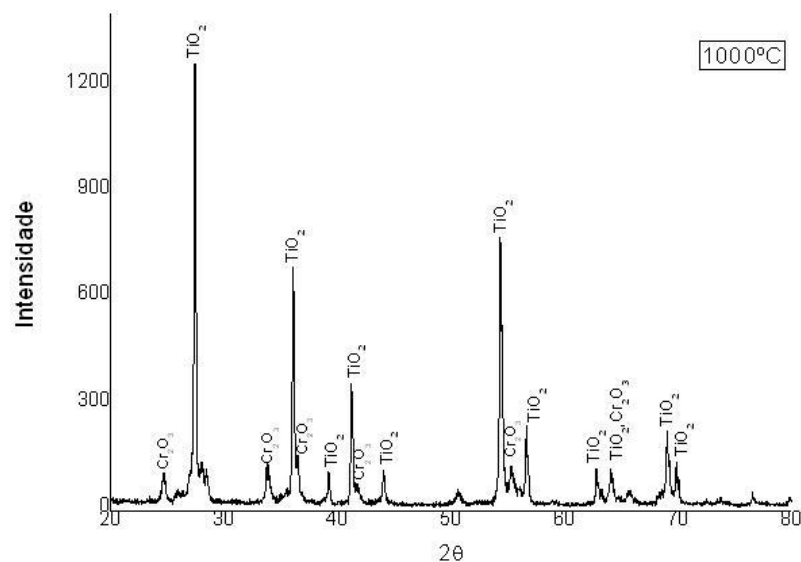
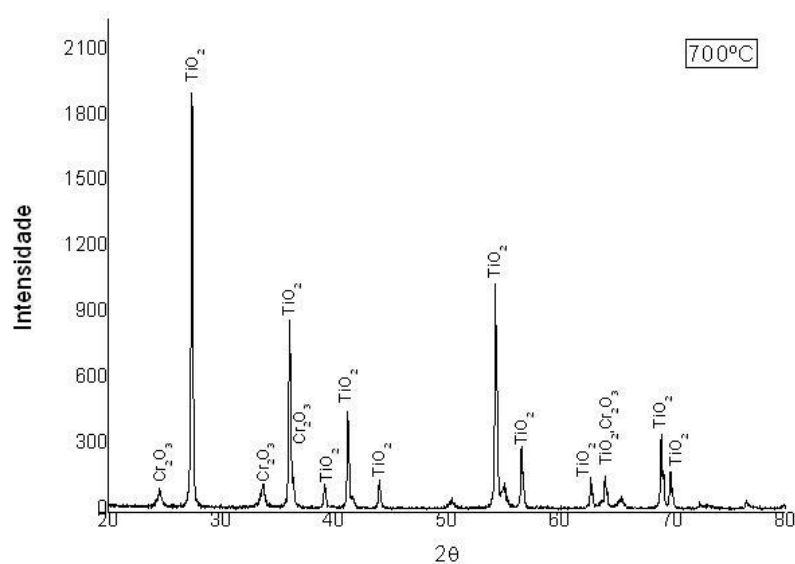
Difração de Raios-X

Os gráficos abaixo apresentam o comportamento dos pós à base de Nitrato de Ferro, sob análise de DRX.



Utilizando como referência as temperaturas de calcinação de 700°C e 1000°C, foram verificados cristais de Rutilo (TiO_2) e óxido de ferro.

Os gráficos seguintes, mostram a mesma análise, para os pós à base de Nitrato de Cromo.

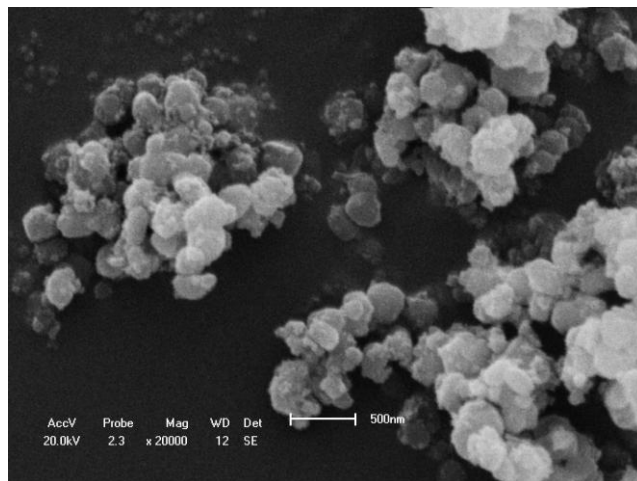
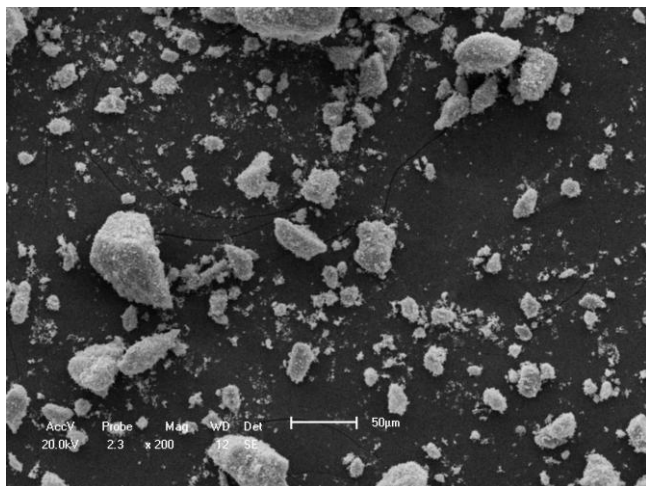


Os picos mostram a presença de Rutilo e óxido de cromo III.

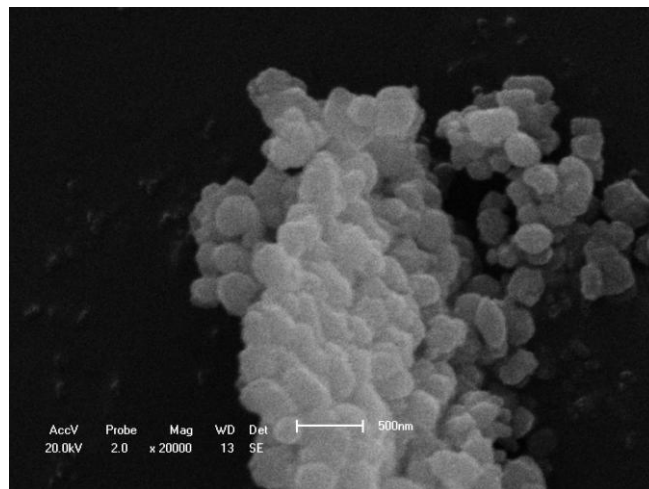
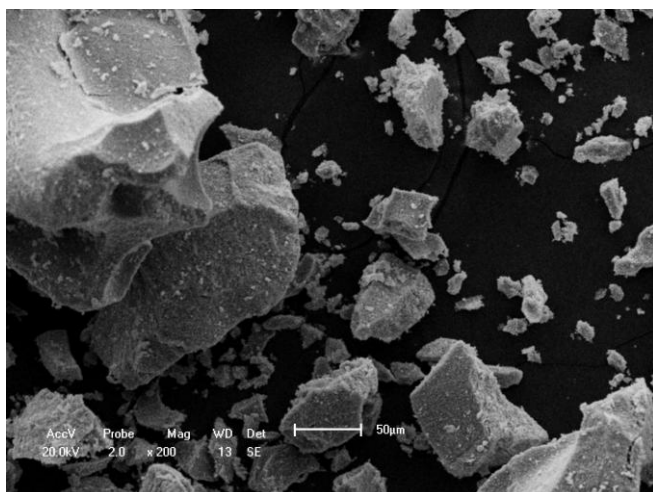
A análise para os dois sistemas mostra fase 100% cristalina e comprova pureza do material verificado.

Microscopia Eletrônica de Varredura:

As imagens abaixo são dos grãos do Titanato de Ferro, analisadas por MEV, com aumentos de 200 e 20.000 vezes, respectivamente.

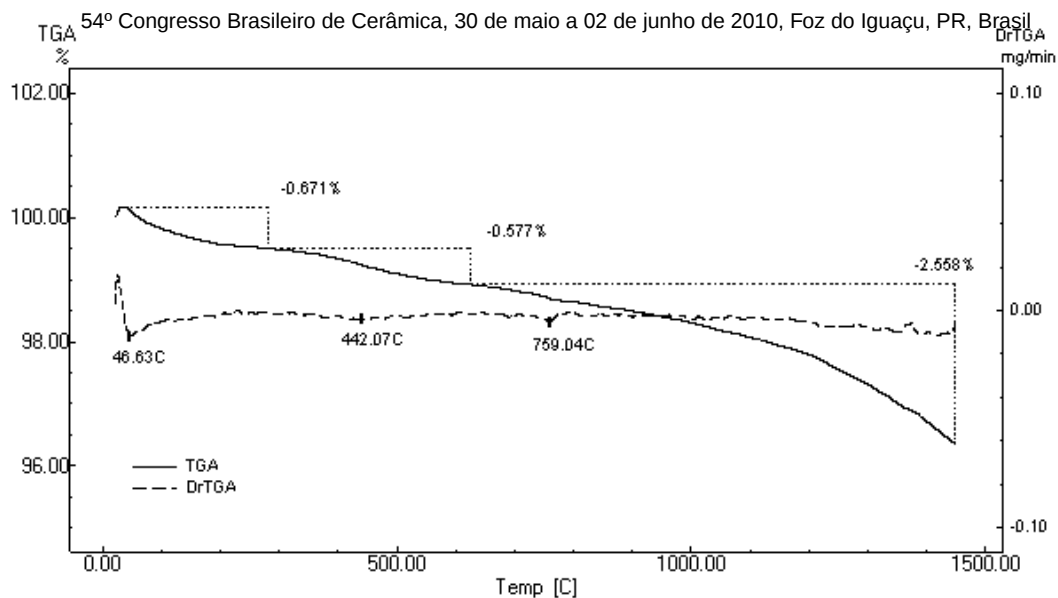


As seguintes mostram os grãos do Titanato de Cromo, sob mesmas condições.

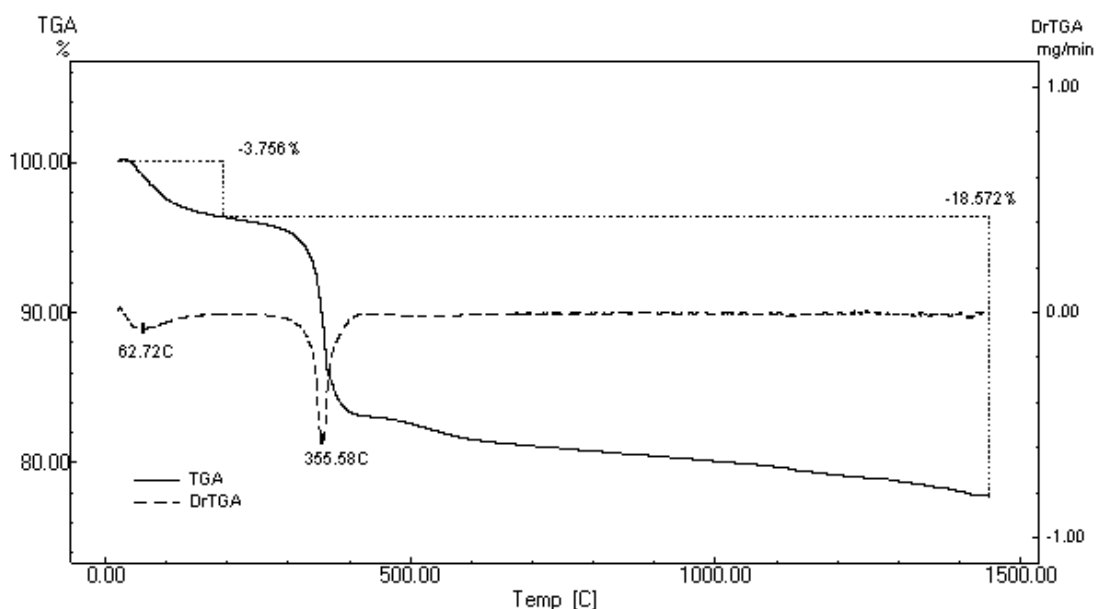


Análise Termogravimétrica:

Abaixo temos as curvas de TGA, para os sistemas de ferro/titânio e cromo/titânio, respectivamente.



Pode-se observar no gráfico do material, a perda de massa gradativa em função da temperatura.



O comportamento de perda de massa pode ser observado também no segundo gráfico, com grande percentual de redução e oxidação dos pós à temperatura de 355,68°C.

CONCLUSÕES

A adição de cátions precursores dos pigmentos gerou a cor laranja para os óxidos de Ferro e Verde para os de cromo. Foi percebido após as calcinações, que as tonalidades das cores podem ser ajustadas com o aumento da temperatura, verificando-se que foram ficando mais foscas entre as temperaturas 700°C e 1000°C. A possibilidade de controle na reprodução vem confirmar o proposto, de que as Rotas Químicas, como o Método dos Precursores Poliméricos, para obtenção de

pigmentos cerâmicos são uma opção extremamente viável, em tempo, custo e pureza na fabricação.

REFERÊNCIAS

Cava, S.S. et al "Structural and Spectroscopic Characterization of $\text{Al}_2\text{-XCr}_x\text{O}_3$ Powders Obtained by Polymeric Precursor Method". Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 97, p. 102-108, 2007.

Bernardi, M.I.B. et al "Effect of the modifier ion on the properties of MgFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 pigments". Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 87, p. 709-713, 2007.

Bondioli, F. et al. "Pigmentos Inorgânicos: projeto, Produção e Aplicação Industrial". Cerâmica Industrial, 3, 13 – 17, 1998.

Zanetti, S. M. et al. "Crystallographic, dielectric and optical properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films prepared by the polymeric precursor method". Ferroelectrics, v. 271, p. 1849–1854, 2002.

Bouquet, V. et al. "Multi-layered LiNbO_3 films prepared by a polymeric precursor method". J. European Ceram. Soc., v. 21, p. 1521–1524, 2001.

Nunes, M. S. J. et al. "Microstructural and ferroelectric properties of $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ thin films prepared by the polymeric precursor method". Mater. Lett., v. 49, p. 365–370, 2001.

Pontes, D. S. L. et al. "Preparation and properties of ferroelectric $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ thin films produced by the polymeric precursor method". J.Mater. Sci., v. 36, p. 3461–3466, 2001.

Bernardi, M.I.B. et al. "Study on the orientation degree of $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ thin films by the rocking curve technique and its morphological aspects". Surface and Coatings Technology, v. 201, p. 6345-6351, 2007.

Ferreira, A.L.M. et al. "Yellow $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{WO}_4$ pigments obtained using a polymeric precursor method". Dyes and Pigments, v. 1, p. 1, 2007.

J.D. Cunha, D.M.A. Melo*, A.E. Martinelli, M.A.F. Melo, I. Maia, S.D. Cunha

SUMMARY OF INORGANIC PIGMENTS BY ROUTE OF THE POLYMERIC PRECURSORS

ABSTRACT

Obtaining conventional inorganic nanopigmentos is often complicated by other

methods, energy-expensive and difficult to reproduce. The research and method development for Pechinni nanopigmentos ceramic-based oxides of Iron and Chromium is justified by the simplicity, speed and low power consumption. The method uses a polymer gel which, after calcination produces the desired system, based on dissolution in water of cations precursors of oxides, complexation by citric acid and polymerization with ethylene glycol. In the sol-gel process, a homogeneous solution gives rise to a homogeneous gel, which after calcination allows obtaining an amorphous matrix in which the cations are similar to the coordination polyhedra of the crystalline phase, allowing to reach equilibrium at low temperatures. The powders were calcined between 700 ° C to 1000 ° C and characterized by XRD, SEM and TGA. With these results, we observed formation of 100% crystalline phase.

Keywords: Pechini, pigments, oxides, ceramics.