Obtenção de pigmentos de hematita em matriz de sílica, a partir da incorporação de subprodutos industrias.

S. R. Prim[1], M. V. Folgueiras[1], M. A. de Lima[1], M. Valle[2]
[1]Universidade Estadual de Santa Catarina – UDESC Centro de Ciências Tecnológicas – CCT Departamento de Engenharia Mecânica – DEM Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PGCEM Campus universitário Avelino Marcante s/n Bairro Bom Retiro – Joinville – SC
[2]Portobello S. A.
sorprim@gmail.com

Resumo

O setor cerâmico busca o desenvolvimento de pigmentos estáveis, com elevado poder de coloração e que atendam a exigências tecnológicas e ambientais. Neste trabalho estudou-se o aproveitamento de subprodutos industriais, ricos em ferro, na síntese de pigmentos encapsulados em matriz de sílica. O subproduto, constituído predominantemente por hematita, foi adicionado à matriz de sílica, cristalina ou amorfa. Após homogeneização, utilizando moagem convencional ou alta energia, o material foi calcinado entre 1050 a 1300ºC por 2 horas. A caracterização dos pigmentos obtidos foi realizada através de DRX e MEV. Os pigmentos foram aplicados em esmalte cerâmico e em massa porcelânica. O efeito pigmentante foi avaliado por análises colorimétricas e MEV. Os resultados evidenciaram que a coloração desenvolvida é influenciada por variáveis como: teor de óxido empregado, condições de moagem e temperatura de processamento. Os resultados mostraram ainda que a utilização do pigmento desenvolvido não interfere nas características microestruturais do material pigmentado.

Palavras-chave: Óxido de ferro, subprodutos industriais, pigmentos cerâmicos.

INTRODUÇÃO

A aplicação de pigmentos em massas e esmaltes cerâmicos destaca-se por aprimorar o aspecto estético do produto final. Neste contexto, o desenvolvimento de

novos produtos para revestimentos cerâmicos passa por etapas que envolvem o design da peça cerâmica, que é acompanhado da escolha de pigmentos adequados.

Desta forma, o valor de um pigmento depende de suas propriedades, nas quais se pode destacar: a baixa solubilidade nos esmaltes cerâmicos, a resistência ao ataque químico de abrasivos, álcalis e ácidos (que podem alterar a cor pela formação de outras fases cristalinas), a alta estabilidade térmica, a pureza e a ausência de emissões gasosas no interior dos esmaltes, evitando assim a formação de defeitos [1-2].

Para serem utilizados industrialmente os pigmentos devem ser compatíveis aos componentes do esmalte ou massa porcelânica no qual serão incorporados, não reagindo quimicamente com estes. Muitos sistemas pigmentados mostram cores típicas ou mudança estrutural quando submetidos a uma intensa radiação ou à água. Esses processos envolvem uma reação fotoquímica em que o pigmento pode atuar como catalisador ou sofrer modificações químicas [3].

A determinação da cor, portanto, é influenciada pela composição química e pela estrutura cristalina, por defeitos estruturais (químicos e reticulares), sub e micro-estruturas, e principalmente, pelo estado de sua superfície, e a obtenção de pigmentos cerâmicos estáveis a altas temperaturas é resultado da utilização de redes cristalinas estáveis e incolores [4-5].

Na formulação de pigmentos heteromórficos que possuem partículas cristalinas (íon cromóforo) responsáveis pela produção de cor, a oclusão acontece por sinterização da matriz circundante ao cromóforo. Portanto, os pigmentos pertencentes a esta classe são constituídos basicamente por duas ou mais fases cristalinas insolúveis, as quais do ponto de vista da cor atuam como uma única unidade cromática. Assim, a cor não se desenvolve por introdução de um íon em um retículo cristalino, mas pelo encapsulamento do cristal responsável pela cor em uma matriz estável durante o processo de sinterização [6-7].

Com base no exposto anteriormente, este trabalho visa o estudo da aplicação do subproduto proveniente da indústria siderúrgica, na obtenção de pigmentos de hematita em matriz de sílica para aplicação em esmalte e massa porcelânica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os pigmentos foram formulados utilizando como rota de síntese o princípio de encapsulamento do íon cromóforo, obtido a partir do processo de tratamento superficial de chapas metálicas, fornecida pela empresa ArcelorMittal.

Para a matriz encapsuladora foram utilizadas duas matérias-primas, ambas compostas por sílica, uma na forma cristalina (quartzo), fornecida pela empresa Endeka e outra na forma amorfa, comercializada pela empresa Degussa.

Nas formulações variou-se o percentual de hematita nas proporções de 5 a 15%. Estas foram homogeneizadas a úmido, utilizando álcool como meio dispersor, em moinho de bolas convencional e em moinho de alta rotação (300 rpm), durante 4 horas para ambos os métodos de moagem.

Em seguida as misturas foram submetidas a um processo de secagem para eliminação do álcool, em estufa até peso constante, e posteriormente desaglomeradas em moinho de bolas por 5 minutos ou em almofariz de porcelana. A desaglomeração manual foi realizada apenas para as amostras processadas por moagem de alta energia, em função do reduzido volume de material utilizado.

A calcinação das misturas foi realizada em ciclos térmicos de temperaturas entre 1050 e 1300ºC, com gradiente 10ºC/min em atmosfera oxidante, e patamar de queima de 2 h.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para avaliar o efeito do percentual de hematita no comportamento térmico das misturas (quartzo-hematita), foram analisadas as fases presentes, após moagem e sinterização. O limite de 15% de cromóforo adiconado foi definido com base em dados da literatura [3-6-8-9]. O aumento no percentual de hematita adicionada não interferiu nas fases cristalinas presentes após sinterização em temperaturas variando de 1050 a 1300ºC. O difratograma apresentado na Figura 1a exemplifica este comportamento para a temperatura de sinterização de 1200ºC. O mesmo comportamento pode ser observado para o processo de encapsulamento em matriz da sílica amorfa, que apresenta como principais fases a cristobalita (ICDD, 27-0605) e a hematita (ICDD, 73-0603) como pode ser observado na figura 1b. O diferencial neste caso é a presença da sílica amorfa, em que se pode observar um halo amorfo no intervalo entre 10 e 35 graus.

Ficou evidenciado que ocorreu apenas variação na intensidade relativa dos picos característicos da presença de hematita, o que está diretamente relacionado ao percentual de óxido adicionado.

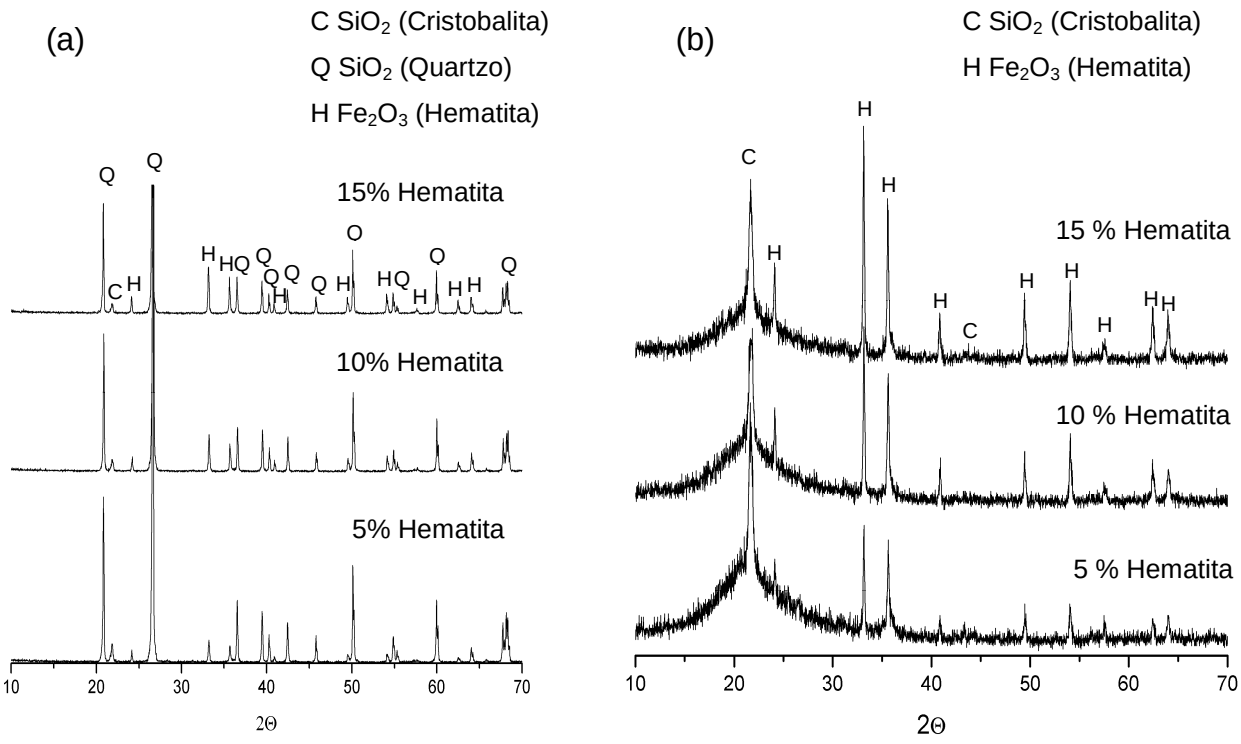

Figura 1 – Difratograma de raios X das misturas de 5, 10 e 15%, realizadas em moagem convencional, moinho de bolas, calcinadas a 1200ºC. (a) matriz de quartzo. (b) matriz amorfa.

A Figura 2 (a-b) mostra o efeito da temperatura sobre as fases presentes no pigmento obtido por moagem convencional e adição de 15% de hematita para ambas as matrizes. As temperaturas de calcinação utilizadas foram de 1050 a 1300ºC. Este intervalo foi definido com base em dados da literatura [3-9-10]. A temperatura de 1300ºC foi selecionada com o intuito de confirmar a tendência de formação de fases especificadas.

De forma geral, pode-se afirmar que o aumento da temperatura de tratamento térmico favorece a formação da cristobalita.

Nos pigmentos encapsulados em matriz de quartzo, o aumento da intensidade relativa dos picos característicos da presença de cristobalita é acompanhado pela redução da intensidade dos picos correspondentes à presença de quartzo. Nos pigmentos encapsulados em matriz amorfa, a identificação da presença de cristobalita é acompanhada pela redução do halo típico da presença de fase amorfa.

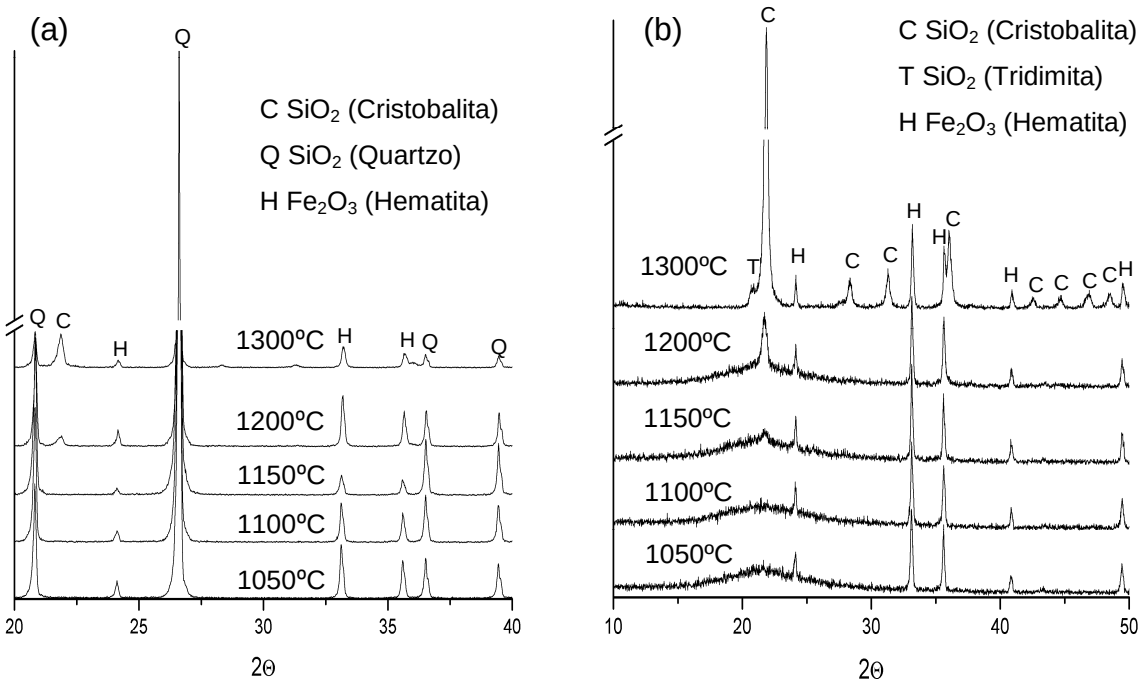

Figura 2 - Difratograma evidenciando o efeito da temperatura sobre as fases presentes no material obtido por moagem convencional com 15% de hematita, calcinadas de 1050 a 1300ºC. (a) matriz quartzo. (b) matriz amorfa.

Mostra-se claramente o diferencial destes dois pigmentos, sendo um formado predominantemente por matriz de quartzo e outra por cristobalita.

As transformações ocorridas com estes materiais dificultam a associação direta da intensidade relativa dos picos característicos da presença de hematita com o efeito de encapsulamento.

Ao avaliar o fator temperatura, aliado ao processo de moagem, foi possível constatar que este não favoreceu o efeito de sinterização quando se fez uso da matriz de quartzo (Figura 3a). Observa-se que o efeito de sinterização não ocorreu e que as partículas mantiveram o formato irregular, permanecendo isoladas. Este

mesmo comportamento foi observado para as demais temperaturas utilizadas, incluindo as homogeneizadas em moagem alta energia.

Os pigmentos formulados com matriz de sílica amorfa e submetidos às mesmas temperaturas de calcinação utilizadas para o processo de encapsulamento em matriz de quartzo apresentaram como grande diferencial a maior eficiência de sinterização como pode ser observado na Figura 3b. Ressaltando que para esta matriz as temperaturas contribuíram de forma significativa na interação da sílica com a hematita, podendo ser observada a ocorrência de sinterização da matriz para os dois processos de moagem. Isto se justifica devido ao reduzido tamanho das partículas da sílica e por sua forma amorfa.

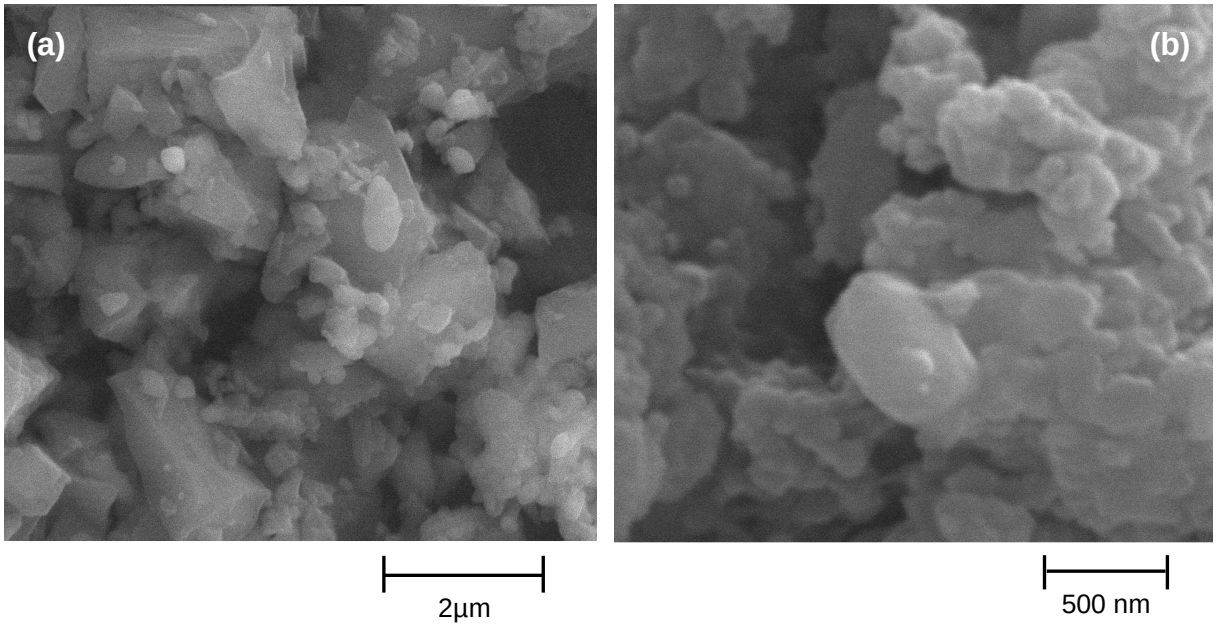

Figura 3 - Micrografia representativa do efeito da temperatura na sinterização do pigmento formulado com 15% em peso de hematita, calcinado a 1200ºC, utilizando moagem convencional. (a) matriz quartzo. (b) matriz amorfa.

Ao avaliar o aspecto visual dos pigmentos sinterizados pode-se observar que os pigmentos encapsulados em matriz de quartzo apresentaram coloração rosa mais claro, com pequenas diferenças de tonalidade quando comparados os processos de moagem utilizados. E, os melhores resultados foram obtidos em matriz de sílica amorfa, que apresentou uma coloração rosa mais intenso. Os pigmentos encapsulados em matriz de sílica amorfa e calcinados a 1200ºC apresentaram coloração mais avermelhada. Todos os pigmentos apresentaram variação de

saturação da cor na medida em que foi aumentado o percentual de cromóforo. A figura 4 apresenta o aspecto visual dos pigmentos contendo 15% de hematita e obtidos após calcinação a 1200ºC/2h.

Um parâmetro importante para a avaliação de um pigmento é a distribuição de tamanho de partículas, visto que existe relação entre o efeito pigmentante e o tamanho das partículas do pigmento [6]. A Figura 5 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de partículas para pigmentos obtidos utilizando quartzo como matriz. Ambos foram desenvolvidos utilizando 15% de hematita e tratamento térmico a 1050ºC, apresentando como diferencial o tipo de moagem empregado na preparação das misturas.

Figura 4 - Fotografias evidenciando o aspecto visual dos pigmentos contendo 15% de hematita e obtidos após calcinação a 1200ºC/2h. (MB) moagem realizada em moinho de bolas; (AE) moagem realizada em moinho de alta energia.

Para a moagem convencional, o diâmetro médio de partícula foi de 5 µm e para a alta energia 3 µm. Os pigmentos obtidos nas demais temperaturas apresentaram resultados semelhantes. Estes dados confirmam que o processo de moagem de alta energia resulta em maior eficiência na redução do tamanho de partícula do quartzo. Para os pigmentos formulados em matriz de sílica amorfa, os resultados de distribuição de tamanho de partículas (DTP) apresentaram valores de tamanho médio de partícula acima de 20 µm. Isto se deve em parte ao processo de encapsulamento e ao efeito de sinterização das partículas durante o tratamento térmico.

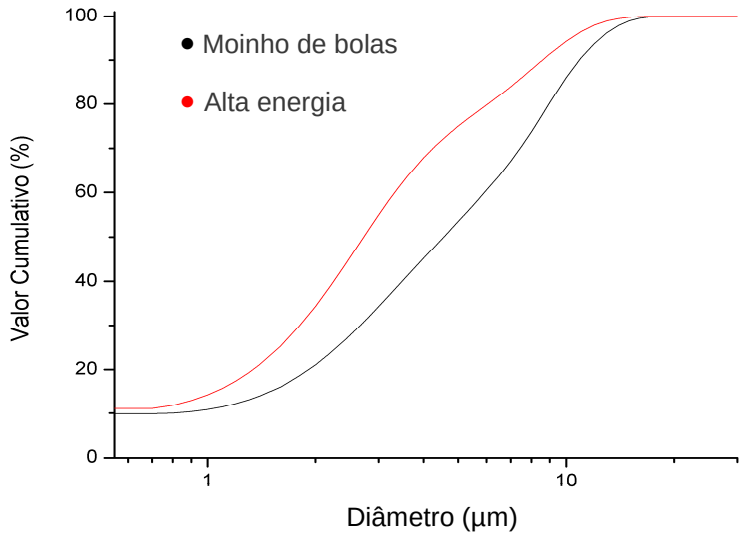

Figura 5 - Gráfico representativo da distribuição do tamanho de partículas evidenciando o comparativo dos processos de moagem para a amostra de 15% em peso de cromóforo adicionado, calcinada a 1050ºC.

Os testes de desenvolvimento de cor em peças esmaltadas foram realizados utilizando como base um esmalte branco. Para as formulações com matriz de quartzo, as amostras com baixo percentual de hematita adicionada não alteraram a cor do esmalte, independentemente da temperatura utilizada.

A Figura 6a apresenta a formulação com 5% de cromóforo adicionado a temperatura de 1050ºC. Foram observados tons levemente amarelados para amostras com maiores percentuais de cromóforo, sinterizadas a temperaturas mais elevadas. Isto pode estar associado ao fato de que pigmentos a base de ferro, aplicados em esmaltes contendo zinco em sua composição, podem reagir entre si

durante o processo de aquecimento formando espinélios, causando alterações na cor [11-13].

Uma leve coloração rosada foi observada quando se fez uso da matriz de sílica amorfa para ambos os processos de moagem. A figura 6b ilustra este comportamento para pigmentos encapsulados em matriz de sílica.

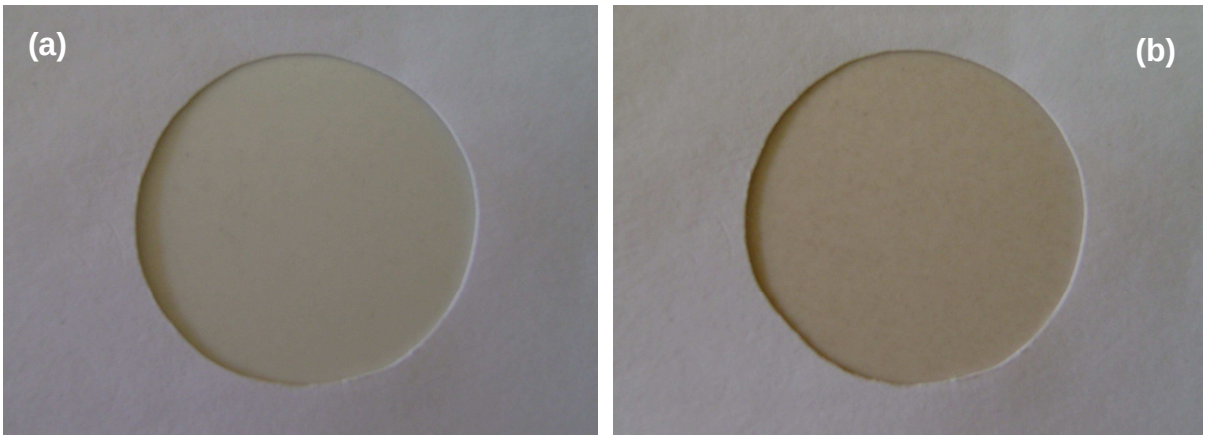

Figura 6 - Fotografias das peças esmaltadas: (a) Q5-AE-B; (b) A15-MB-A. (Q5) matriz de quartzo com 5% de hematita; (A15) matriz de sílica amorfa com 15% de hematita; (AE) moagem de alta energia; (MB) moinho de bolas; (B) pigmento calcinado a 1050ºC/ 2h; (A) pigmento calcinado a 1200ºC/ 2h.

Para a aplicação em massa porcelânica foi utilizado como base um porcelanato técnico usual. Em todos os testes de aplicações realizados foi observado um aumento na intensidade da cor proporcional ao acréscimo do percentual de pigmento adicionado.

Os pigmentos com incorporação do cromóforo em matriz de quartzo apresentaram coloração acentuada para o marrom. Os pigmentos formulados em matriz de sílica, por sua vez, apresentaram coloração mais acentuada para o vermelho (Figura 7 a-b).

Para pigmentos do tipo heteromórficos quase sempre resta um percentual de cromóforo não encapsulado que pode vir a causar distorções nas medidas de cor e no adequado desenvolvimento deste durante sua aplicação [14]. Portanto, é importante ressaltar que a coloração mais acentuada presente nos pigmentos homogeneizados em moinhos de bolas pode estar relacionada à presença de hematita não encapsulada, tendo em vista que este método de moagem se mostrou

menos eficiente. Cabe salientar ainda, que a remoção dos íons não encapsulados poderia resultar em colorações mais claras.

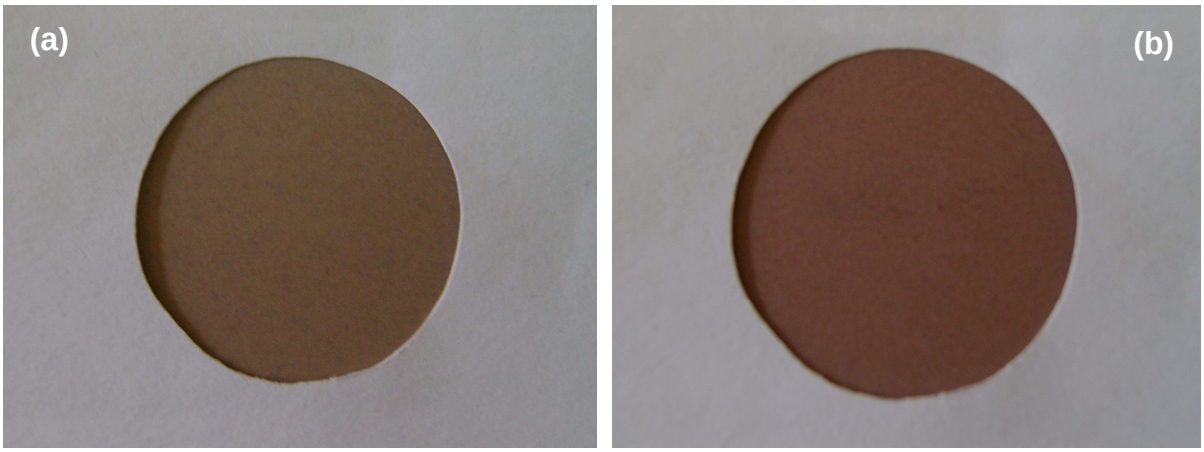

Figura 7 - Fotografias das peças de porcelanato com adição do pigmento: (a) Q15-AE-A, (b) A15-AE-A. (Q15) matriz de quartzo com 15% de hematita; (A15) matriz de sílica amorfa com 15% de hematita; (AE) alta energia; (A) pigmento calcinado a 1200ºC/ 2h.

CONCLUSÕES

Através dos resultados foi possível verificar que o percentual de cromóforo adicionado influência diretamente na intensidade relativa dos picos de hematita, não interferindo nas fases cristalinas presentes: quartzo para matriz cristalina e cristobalita para matriz amorfa. Por sua vez, existe relação direta entre a temperatura utilizada na síntese do pigmento e o efeito pigmentante deste. Os resultados de difratometria de raios X mostraram que o aumento da temperatura favorece a formação de cristobalita e o aumento da cristalinidade, quando utilizada matriz amorfa. A relação entre efeito pigmentante e temperatura está intimamente associada à formação de fases cristalinas e ao efeito encapsulamento do íon cromóforo.

Os resultados referentes aos testes de aplicação evidenciaram que os pigmentos aplicados em massa porcelânica desenvolveram predominantemente a tonalidade rosa com variação de saturação e luminosidade. Entretanto, os pigmentos encapsulados em ambas as matrizes não desenvolveram cor quando aplicados em esmalte. Isto pode ser associado, em parte, a presença de zinco na composição dos esmaltes cerâmicos.

Assim, os resultados obtidos confirmam a possibilidade de valorização e reciclagem do subproduto de óxido de ferro, gerado no processo químico de tratamento superficial de chapas metálicas, na obtenção de pigmentos por encapsulamento em matriz de sílica cristalina e amorfa. Entretanto, torna-se necessário o conhecimento de propriedades como: teor de fonte cromófora, diâmetro médio das partículas e fases presentes.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da Capes, a empresa PORTOBELLO pela importante colaboração na realização deste trabalho e as empresas ARCELLOR MITTAL, ENDEKA CERÂMICA e SCHULZ pelo fornecimento das amostras.

REFERÊNCIAS

(1) HOSSEINI-ZORI, M.; NASSAJ, E. T.; MIRHABIBI, A. R. Effect of synthesis parameters on a hematite-silica red pigment obtined using a coprecipitation routa. **Dyes and pigments,** p. 1-6**,** 2007.

(2) BONDIOLI, F.; ANDREOLA, F.; BARBIERI, L.; MANFREDINI, T.; FERRARI, A. M. Effect of rice husk ash (RHA) in the synthesis of (Pr,Zr)SiO_4 ceramic pigment. Journal of the European Ceramic Society, v. 27, 2007.

(3) SPINELLI, A. **Síntese de pigmento cerâmico contendo óxido de ferro e sílica amorfa**. 2002, 75p. Dissertação - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

(4) CAVA, S.; TEBCHERANI, S. M.; PIANARO, S. A.; PASKOCIMAS, C. A.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Síntese e caracterização do sistema ZrO_2-SiO_2 com adição de cobalto para uso como pigmentos cerâmicos. **Cerâmica 51** (2005) 302-307.

(5) GONÇALVES, P. R. G.; RANGEL, Jr, J. H. G.; OLIVEIRA, M. M.; AZEVEDO, E.; Santos, L. P. S.; LONGO, E. Síntese de pigmentos pretos à base de Fe, Co e Cr pela rota dos precursores poliméricos. **Cerâmica 52** (2006) 293-297.

(6) BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A. P. N. Pigmentos inorgânicos: projeto, produção e aplicação industrial. **Cerâmica Industrial**, v. 3, p. 4-6, jul/dez, 1998.

(7) VICENT, J. B.; LLUSAR, M.; BADENES, J.; TENA, M. A.; VICENTE, M.; MONRÓS, G. Oclusión de óxidos cromoforos mediante métodos sol-gel; aplicación a la síntesis de rojo hematita-sílice. **Boletín de la Sociedad Espanõla de Cerámica y Vidrio.** v. 39, n. 1, Ene.-Feb. 2000, p. 83-93.

(8) GOMES, V. **Desenvolvimento e caracterização de pigmentos cerâmicos baseados em alumina e mulita obtidos a partir de lama de anodização de alumínio.** 2005, 116p. Tese - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

(9) DELLA, V. P. **Síntese e caracterização do pigmento cerâmico de hematita, obtida a partir de carepa de aço, encapsulada em sílica amorfa obtida a partir de casca de arroz.** 2005, 146p. Tese - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

(10) MILANEZ, K. W. **Incorporação de resíduo de galvanoplastia na produção de pigmentos inorgânicos.** 2003, 46p. Dissertação - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolís.

(11) MURDOCK, S. H.; EPPLER, R. A. The interaction of ceramic pigments with glazes. **Ceramic Boletin,** v. 68, n. 1, 1989.

(12) EPPLER, R. D.; EPPLER, R. A. The relative stability of ceramic pigments. **Ceram. Eng. Sci. Proc.,** v. 18, n. 2, 1997.

(13) SPINELLI, A.; OLIVEIRA, A. P. N.; SOLEDADE, L. E. B.; PASSKOCIMAS, C. A.; LONGO, E.; SOUZA, A. G.; CHICARIANO, C. A.; FLORES, J. A. Propiedades ópticas del pigmento α-Fe_2O_3/SiO_2. **Boletin de la Ceramic y vidrio.** V. 44, n. 4, p. 223-227, 2005.

(14) MONRÓS, G.; GARCÍA, A.; SORLI, S.; LLUSAR, M. CALBO, J.; TENA, M. A. Mecanismos de Síntesis de Pigmentos Heteromórficos. **Qualicer** 2002, VII Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerâmico. Castellón, Espana, p. GI. 61-75, 2002.

Synthesis and caracterization of pigments of hematite, obtained through a by-product of the Siderurgical Industry.

Abstract

The ceramic sector search to development the stable ceramic pigment, with high power of color and that answer the environmental and technology requirements. In this search studied the use of industrial waste, rick in iron, in the synthesis of encapsulated pigment in matrix of silica. The waste, consisting predominantly of hematite, was added the silica matrix, crystalline or amorphous. After homogenization, using conventional milling or high energy, the material was calcined between 1050 to 1300ºC for 2 hours. The characterizations of pigments obtained were made through XRD and SEM. The pigments were applied in ceramic enamel and porcelain body. The pigmenting effect was avalued by colorimetric analysis and SEM. The results showed that the color developed is influenced by variables such as oxide content employed, conditions of milling and processing temperature. The results have showed that the use of pigment developed doesn't interfere in microstructural characteristics of pigmented material.

Key-words: Iron Oxide. Industrial Waste. Ceramic Pigments.