

Análise da viabilidade de síntese de pigmentos $\text{ZrSiO}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$, a partir da decomposição da zirconita.

S. R. Prim¹, M. V. Folgueiras¹, D. M. Winter¹.

**¹Universidade 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
sorprim@gmail.com**

Resumo

Pigmentos de zirconita (ZrSiO_4) são frequentemente utilizados na indústria cerâmica devido a sua elevada estabilidade química e resistência térmica. Neste trabalho estudou-se a viabilidade de síntese de um pigmentos cerâmico de silicato de zircônio, a partir de um produto intermediário obtido por decomposição da zirconita com NaOH e/ou KOH a 750 e 850 °C. O produto decomposto foi utilizado como matéria-prima para a produção do pigmento. Óxido de ferro proveniente de um processo de tratamento de chapas metálicas foi utilizado como agente pigmentante. As fases cristalinas formadas após a decomposição foram caracterizadas por DRX, mostrando que é possível obter a decomposição parcial da zirconita o que viabiliza o desenvolvimento da síntese do pigmento a base de zirconita.

Palavras-chave: Pigmentos cerâmicos, zirconita, óxido de ferro, subprodutos industriais.

INTRODUÇÃO

A cor é usualmente introduzida em esmaltes e massas cerâmicas pela dispersão de fases cristalinas coloridas em uma matriz. Esta fase cristalina, denominada de pigmento, deve apresentar estabilidade química e estrutural quando submetida a altas temperaturas e ambientes corrosivos ⁽¹⁾.

Muitos dos cristais utilizados como pigmentos cerâmicos são misturas de óxidos, tais como silicatos e espinélios. O silicato de zircônio tem atraído considerável interesse no campo da ciência dos materiais devido a suas propriedades físico-químicas, como alto índice de refração, inércia química e capacidade de acomodar um número grande de íons dopantes⁽²⁾.

Desta forma, a zirconita, atua como cristal hospedeiro, apresentando a cor amarela quando dopado com íons Pr^{4+} , azul turquesa com V^{4+} e rosa-coral com o encapsulamento da hematita⁽³⁻⁶⁾.

As indústrias de vidrados e esmaltes cerâmicos utilizam o silicato de zircônio de origem natural ou beneficiado, porém a obtenção de pigmentos cerâmicos ocorre através da reação de formação da zirconita (ZrSiO_4) a partir dos minerais individuais, óxido de zircônio (ZrO_2) e sílica (SiO_2).

Entretanto, o alto custo para a obtenção do óxido de zircônio tem impulsionado novas investigações que visem obter pigmentos cerâmicos a base de zirconita, utilizando o processo de decomposição do silicato de zircônio⁽⁷⁾.

Com base no exposto anteriormente, este trabalho visa o estudo da viabilidade de síntese de pigmentos $\text{ZrSiO}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$, a partir da decomposição da zirconita. Como fonte cromófora será utilizado um subproduto industrial, rico em ferro, proveniente de um processo de tratamento de chapas metálicas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Decomposição da Zirconita:

Para o processo de decomposição da zirconita foram utilizados dois fundentes: Hidróxido de sódio (NaOH) e uma mistura deste com hidróxido de potássio (KOH), em uma proporção molar de 2:1 respectivamente. A escolha do uso de hidróxidos como fundentes esta associado a uma menor temperatura requerida durante o processo de decomposição, quando comparados a adição de carbonatos (Na_2CO_3 ou CaCO_3)⁽⁷⁾.

Foi utilizado um mol de zirconita para 4 moles de Hidróxidos, definidos com base em dados da literatura⁽⁷⁾. O tratamento térmico das misturas foi realizado em temperaturas de 750 e 850 °C, com gradiente 10 °C/min em atmosfera oxidante, por 2 h.

O produto intermediário obtido foi lavado com uma solução de H_2SO_4 a 5% por meia hora sob aquecimento constante a 70 °C. A finalidade foi de remover os compostos intermediários formados durante o processo. A solução foi filtrada a vácuo e o pó retido foi submetido a um processo de secagem. A desaglomeração foi realizada em almofariz de porcelana. Por fim, passado por peneira de malha de 100 mesh.

Síntese do Pigmento:

Para o processo de síntese do pigmento, o produto intermediário obtido na etapa anterior foi utilizado como matriz juntamente com sílica coloidal. Como fonte cromófora foi utilizada hematita, proveniente de um processo de decomposição de chapas metálicas.

Nas formulações foi utilizado 51% do produto intermediário, 26% de sílica coloidal e 16% de hematita. Estas foram homogeneizadas em moinho de moinho de alta rotação (350 rpm), durante 4 horas. O processo foi realizado a úmido, utilizando acetona como meio dispersor. Formulações contendo 10% de uma mistura de NaCl e NaF também foram realizadas a fim de avaliar o efeito dos mineralizadores durante o processo de síntese.

A secagem foi realizada em estufa, até peso constante, empregando temperatura de 60 °C para eliminação da acetona. Posteriormente foram desaglomeradas em almofariz de porcelana e passadas em peneira de malha de 100 mesh.

A calcinação das misturas foi realizada em uma temperatura de 950 °C, com gradiente 10 °C/min em atmosfera oxidante, e patamar de queima de 2 h. O produto obtido foi submetido a um processo de lavagem com H_2O , a fim de remover sais solúveis que quando presentes podem causar um efeito indesejável durante a queima.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Decomposição da Zirconita:

Para avaliar o efeito do processo de decomposição da zirconita proposto a partir da mistura ($\text{ZrSiO}_4\text{-NaOH}$), foram analisadas as fases presentes antes e após

cada etapa experimental. O difratograma do material submetido a tratamento térmico em 750 °C (Figura 1b), comparado com o difratograma do material de origem (Figura 1a), evidenciam que o processo de decomposição da zirconita ocorreu de forma parcial. Foram identificadas como principais fases a zirconita, NaZrO_3 e NaSiO_3 . Foi evidenciada também a presença de fase vítrea, mostrando a efetiva decomposição da zirconita. Esta fase vítrea pode favorecer o processo de encapsulamento do íon cromóforo durante o processo de cristalização em tratamento térmico. Para que isto ocorra deve existir compatibilidade entre a cinética de cristalização e de sinterização do sistema. (figura 1b).

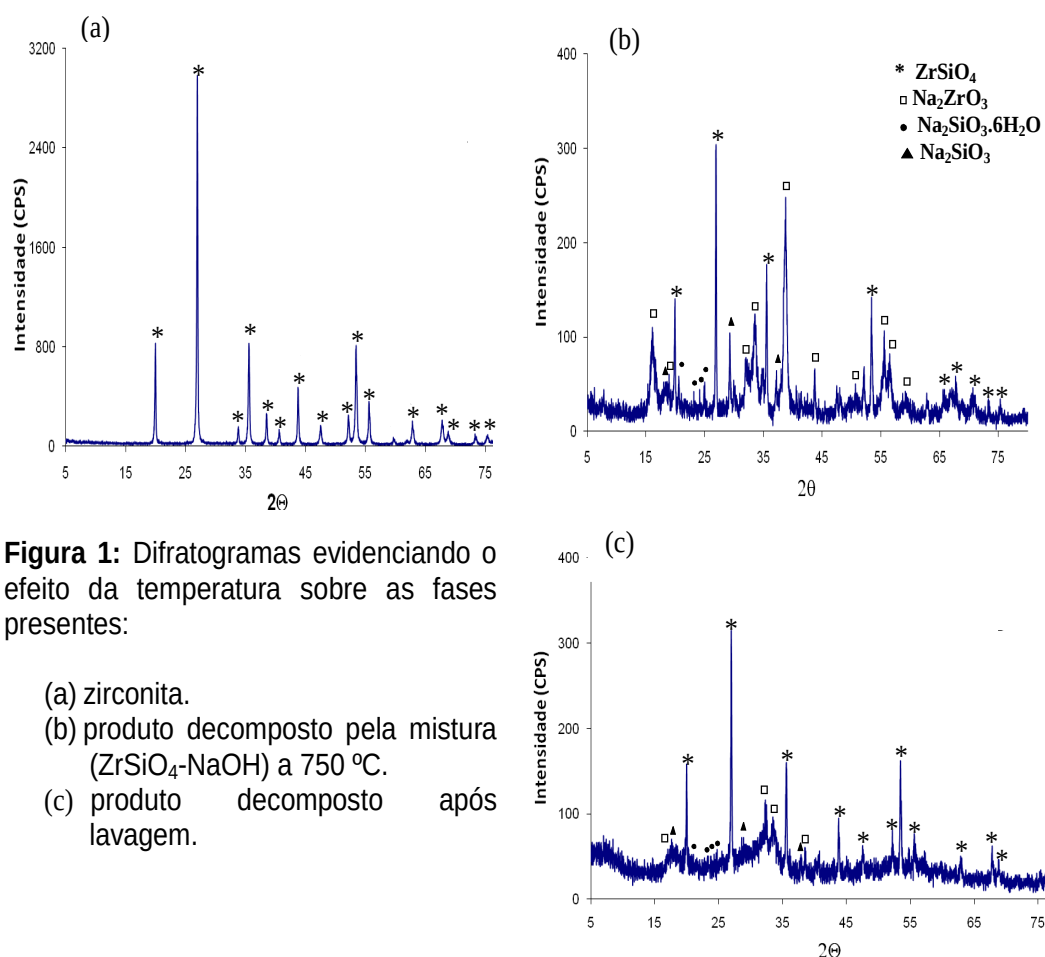


Figura 1: Difratogramas evidenciando o efeito da temperatura sobre as fases presentes:

- (a) zirconita.
- (b) produto decomposto pela mistura ($\text{ZrSiO}_4\text{-NaOH}$) a 750 °C.
- (c) produto decomposto após lavagem.

A figura 1c apresenta o difratograma do material submetido a lixiviação em solução de ácido sulfúrico a 5%, após o tratamento térmico. A lixiviação promoveu a remoção parcial de NaZrO_3 e NaSiO_3 . Este efeito é contrário ao observado na

literatura e pode estar associado à baixa temperatura de tratamento térmico empregado.

Para avaliar o efeito da temperatura utilizada no tratamento térmico foi realizado novo processo de decomposição utilizando a temperatura de 850 °C. Os difratogramas apresentados na figura 2 (a-b) mostram que para misturas contendo ($\text{ZrSiO}_4\text{-NaOH}$) o aumento da temperatura resultou na formação das mesmas fases obtidas em tratamento realizado a 750 °C. Entretanto, foi verificado o aumento das intensidades relativas dos picos característicos da presença de NaZrO_3 e NaSiO_3 .

O aumento na eficiência da decomposição da zirconita é evidenciado pela redução das intensidades relativas dos picos associados à presença desta fase.

De acordo com a literatura ^(4,7) a decomposição completa ocorre a partir da temperatura de 850 °C. Os respectivos autores identificaram a presença de NaZrSiO_5 como fase cristalina majoritária.

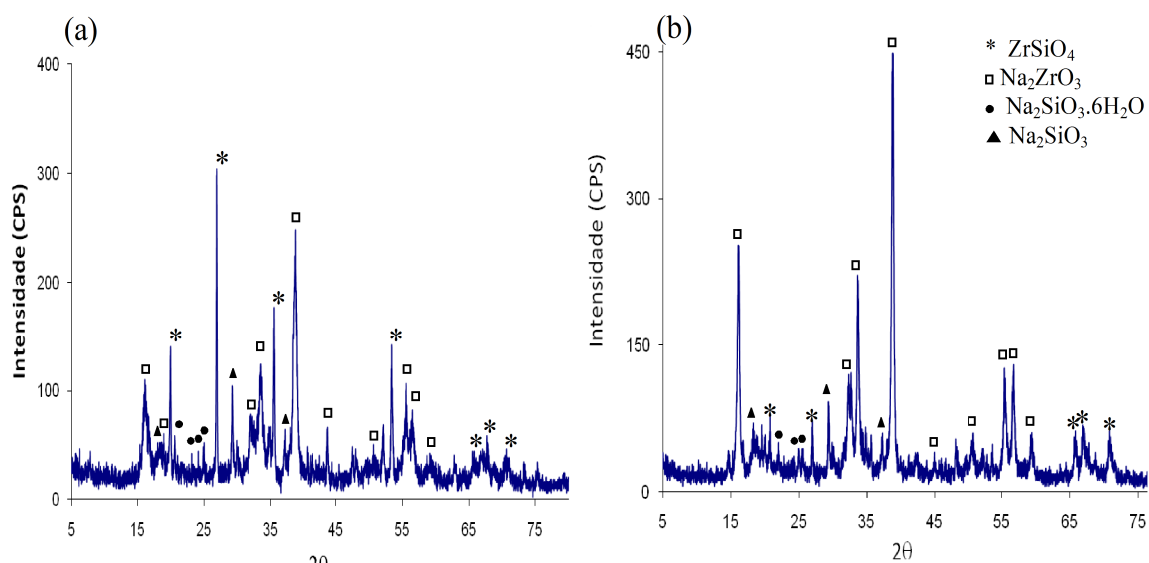


Figura 2: Difratogramas evidenciando o efeito da temperatura sobre as fases presentes: (a) tratado a 750 °C. (b) tratado a 850 °C.

Quando se adiciona KOH ao sistema ($\text{ZrSiO}_4\text{-NaOH}$), os resultados obtidos no tratamento térmico foram semelhantes àqueles apresentados anteriormente. Os resultados obtidos para amostras submetidas a tratamento térmico a 750 °C e lixiviação em solução de H_2SO_4 a 5%, também se mostraram semelhantes. A figura 3 (a-b) mostra os difratogramas que permitem esta afirmação. As fases cristalinas identificadas foram NaZrO_3 , NaSiO_3 , $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e zirconita.

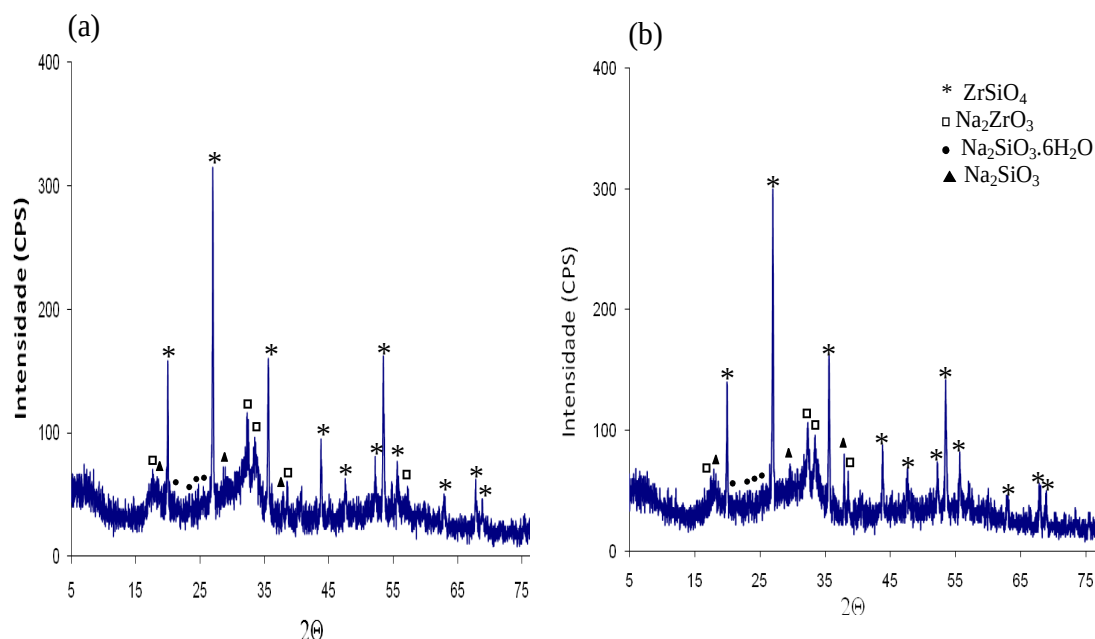


Figura 3: Difratomogramas evidenciando o efeito do fundente utilizado: (a) produto intermediário decomposto com NaOH, lavado com solução de H_2SO_4 a 5%. (b) produto intermediário decomposto com NaOH-KOH, lavado com solução de H_2SO_4 a 5%.

Síntese do Pigmento:

Para avaliar o efeito do processo de síntese dos pigmentos obtidos a partir da decomposição da mistura (ZrSiO_4 -NaOH) foram analisadas as fases presentes em cada etapa experimental.

A figura 4 representa os difratogramas obtidos após as etapas de moagem, tratamento térmico e lixiviação. Observou-se que a moagem, apesar de ser realizada em moinho de alta energia, não resultou em alterações na estrutura do material. Já, o tratamento térmico resultou na devitrificação, para a formação de ZrO_2 juntamente com hematita. Foi mantida a presença de zirconita, apesar de não ser verificado aumento significativo na intensidade relativa dos picos característicos da presença desta fase. O efeito da lixiviação em água foi o de eliminar sais.

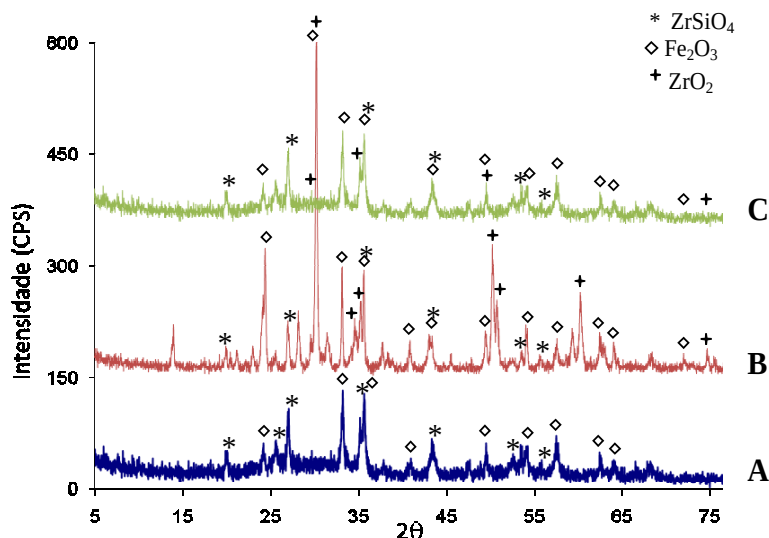


Figura 4: Difratomogramas evidenciando as etapas de síntese do pigmento formulado sem mineralizador: (a) efeito do processo de moagem. (b) efeito do tratamento térmico. (c) efeito do processo de lavagem.

O efeito da adição de mineralizadores, na forma de NaCl e NaF, mostrou que os resultados não foram alterados, tendo como único diferencial a presença do mineralizador NaCl, que foi adicionado em maior proporção, como pode ser observado no difratograma apresentado na figura 5.

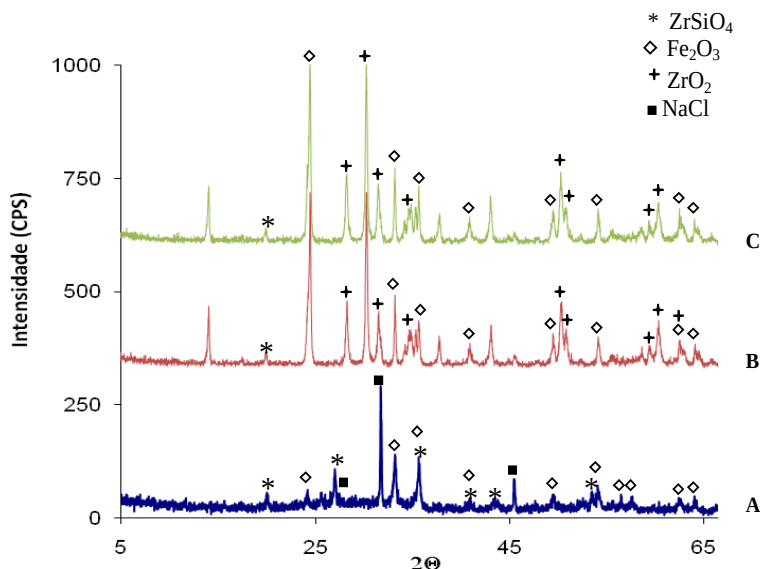


Figura 5: Difratomogramas evidenciando as etapas de síntese do pigmento formulado sem mineralizador: (a) efeito do processo de moagem. (b) efeito do tratamento térmico. (c) efeito do processo de lavagem.

Ao avaliar o aspecto visual dos pigmentos obtidos pode-se observar que todos os pigmentos apresentaram coloração vermelha. A figura 6 apresenta as fotografias que evidenciam o aspecto visual dos pigmentos obtidos após lixiviação para ambos os processos de decomposição utilizados. Pigmentos formulados sem adição de mineralizadores apresentaram coloração vermelha mais intensa. Cabe salientar, que não houve redução significativa na intensidade da cor dos pigmentos obtidos após o processo de lixiviação. Este processo foi realizado a fim de remover possíveis íons não encapsulados. Pequenas diferenças de tonalidades foram observadas quando se compara os processos de decomposição utilizados.

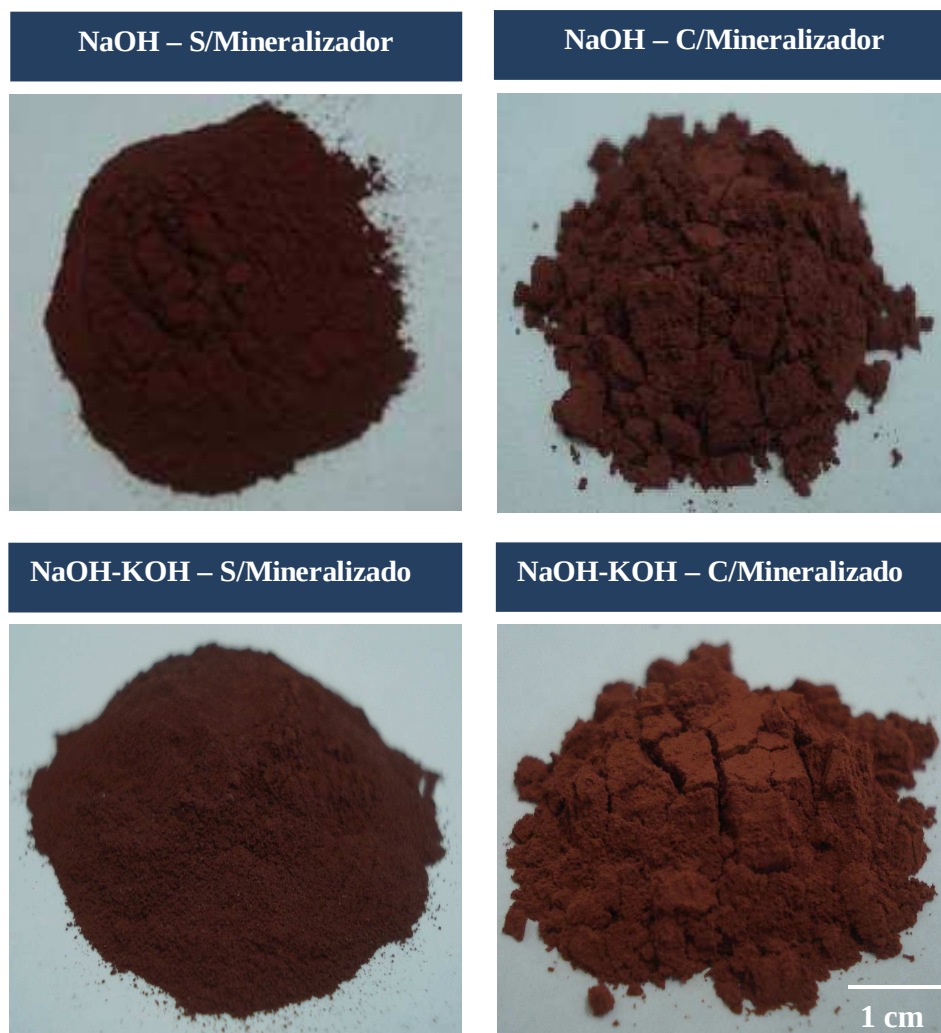


Figura 6: Fotografias evidenciando o aspecto visual dos pigmentos contendo 15% de hematita e obtidos após calcinação a 950 °C/2h. (NaOH) decomposição da zirconita por NaOH ; (NaOH-KOH) decomposição da zirconita por mistura de NaOH e KOH, proporção molar 2:1, respectivamente.

CONCLUSÕES

O processo de decomposição da zirconita por tratamento térmico na presença de hidróxidos foi efetivo, entretanto, pode-se observar que o efeito maior foi a vitrificação. A presença de fase vítrea pode favorecer o processo de encapsulamento do íon cromóforo durante a cristalização.

Observou-se que a mistura ($\text{ZrSiO}_4\text{-NaOH}$) apresentou efeito de decomposição semelhante a mistura ($\text{ZrSiO}_4\text{-NaOH/KOH}$). E, que existe relação direta entre a temperatura utilizada no processo de decomposição e as fases formadas. O aumento da temperatura de decomposição reduz a presença de zirconita, entretanto o aumento da temperatura de síntese do pigmento favorece a formação de zircônia.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da Capes e as empresas ARCELLOR MITTAL e ENDEKA CERÂMICA pelo fornecimento das amostras.

REFERÊNCIAS

- (1) DELNERO, G. Yellow Pr-zircon pigments the role of praseodymium and of the mineralizer. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 14, 3603-3611, 2004.
- (2) CABRELON, M. D.; ZAUBERAS, R. T.; BOSCHI, A O. Influência da temperatura e do método de mistura na formação do ZrSiO_4 via reação em estado sólido. **Cerâmica**, v. 53, n. 325, p. 83-88, 2007.
- (3) TROJAN, M. Synthesis of Blue Zircon Pigment. **Dyes and Pigments**, v. 9, 221-232, 1988.

- (4) TROJAN, M. Synthesis of a Pink Zircon Pigment. **Dyes and Pigments**, v. 9, 329-342, 1988.
- (5) TROJAN, M. Synthesis of a Yellow Zircon Pigment. **Dyes and Pigments**, v. 9, 261-273, 1988.
- (6) TROJAN, M. Synthesis of Yellow Zircon Mineral. **Dyes and Pigments**, v. 13, 281-287, 1988.
- (7) OZEL, E.; TURAN, S. Production of coloured zircon pigments from zircon. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 2-3, p. 1751-1757, 2007.

Analyze of viability of $\text{ZrSiO}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pigments synthesis, from decomposition of the zircon

Abstract

Zircon pigments are commonly used in ceramic industry due to their high chemical and termical stability. In the present work, the viability of synthesis of a zircon ceramic pigment from intermediate products obtained from decomposition zircon sand with NaOH and/or KOH at 750 and 850 °C was studied. The intermediate products were used as raw materials to produce pigments. Iron oxide from rolling process of sheet metal was used as chromophoro. The crystalline phases formed were characterized by X-ray diffraction. The results have shown that it was possible to obtain the partial decomposition of zircon which enables the development of the synthesis of zircon pigment.

Keywords: Ceramic pigments, zircon, Iron oxide, Industrial waste.