

SÍNTESE DE PIGMENTOS ENCAPSULADOS À BASE DE Fe, Co E Si PELA ROTA DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

D. S. S. M. Macêdo¹; O. C. Macêdo Neto¹; M. L. N. Varela ²; C. A. Paskocimas¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN; ²Instituto Federal do Rio Grande do Norte – IFRN

Rua Dom Henrique de Aragão, 131 – Pitimbú – Natal/RN – CEP 59069-260

darciasamia@hotmail.com

RESUMO

O objetivo do trabalho é aplicar o método dos precursores poliméricos para obtenção de pigmentos encapsulados, a base de óxidos de ferro e cobalto depositados sobre sílica. O método apresenta vantagens como, redução de tempo e reprodutibilidade, em relação aos métodos convencionais, além de melhorar propriedades ópticas, morfológicas e a estabilidade térmica. A síntese baseou-se na dissolução do ácido cítrico (agente complexante); adição dos óxidos de ferro e cobalto (íons cromóforos); polimerização com etileno glicol e recobrimento da sílica. A mistura foi pré-calcinada, formando o pó precursor que foi analisado através de TG e DTA. Em seguida foi desagregado e calcinado a diferentes temperaturas (700 °C – 900 °C) e analisado através de BET, DRX, MEV e UV-Visível. Os pigmentos se mostraram estáveis termicamente, com área superficial variando entre 3,09 e 7,65 m²/g, formação de das fases cristalinas Ferrita de Cobalto (CoFe₂O₄) e Cristobalita (SiO₂) e aglomerados de partículas ligeiramente arredondadas.

Palavras-chave: Síntese, Pigmentos Encapsulados, Precursores Poliméricos.

INTRODUÇÃO

Entre os vários métodos que proporcionam a coloração em um material, seja de natureza polimérica, cerâmica ou metálica, o que melhor fornece e estabelece uma coloração estável ao mesmo é o pigmento. Para a obtenção de pigmentos, o método Pechini vem se destacando em relação aos outros métodos de síntese química por garantir uma composição química reproduzível, com granulometria controlada, estrutura cristalina estável e alta pureza (Singhal, 1999). A técnica de encapsulamento de pigmentos vem sendo agregada ao método como alternativa de melhoria das propriedades cromóforas dos pigmentos. Nos últimos anos, pesquisas e estudos vêm apontando o encapsulamento de pigmentos como uma tendência devido ao grande potencial de aplicação destes em virtude da possibilidade de utilização de óxidos com diferentes colorações (BONDIOLLI et al, 1998).

Dentre os pigmentos largamente utilizados pelo setor industrial está o ferro, por apresentar propriedades como forte absorção da luz ultravioleta, atoxidade, alta opacidade, boa estabilidade térmica e química, além da ampla variedade de cores (amarela, laranja, vermelha, marrom e preta) e o cobalto que recentemente, tem sido misturado a outros metais, como o ferro e o cromo, na busca de pigmentos de tonalidade escura. A sílica vem sendo aplicada como matriz em pigmentos encapsulados por apresentar redes cristalinas estáveis e incolores não interferindo assim na obtenção da cor desejada pela adição do cromóforo.

A mistura desses dois metais de transição como íons cromóforos e da sílica como matriz em um único processo de síntese é uma alternativa para se obter novos pigmentos que confirmem coloração firme ao material em que forem aplicados, com custos baixos. Portanto, baseada nesse panorama, a síntese foi realizada com a intenção de se obter pigmentos encapsulados caracterizados fisicamente, quimicamente e morfolologicamente, por meio de Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Método Brunauer-Emmett-Teller (BET), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise de Colorimetria na região do UV-Visível.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados para preparação dos pigmentos estão descritos na Tabela 1 a seguir:

Tabela 1. Relação dos precursores utilizados na síntese.

Reagentes Precursores	Fórmula Química	Pureza (%)
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	99,5
Citrato de Cobalto	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	97,0
Nitrato de Ferro	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	98,0
Sílica	SiO_2	Degussa
Etileno Glicol	$C_2H_6O_2$	99,5

O ácido cítrico foi dissolvido em água destilada dentro de um béquer, sob aquecimento e agitação constante de 65 °C durante 30 minutos. Após a dissolução do ácido, acrescentou-se lentamente o nitrato de ferro, sendo utilizada a razão 3:1 ácido cítrico/metálico, a solução continuou submetida a agitação constante, em mesma média de temperatura, por 1 hora. Logo em seguida, acrescentou-se o citrato de cobalto, sendo utilizada também a razão 3:1 ácido cítrico/metálico, a solução continuou submetida a agitação constante, na mesma média de temperatura por mais 1 hora. Para polimerização da solução, foi adicionado o etileno glicol, que permaneceu durante 2 horas sob agitação e temperatura de aproximadamente 75 °C. O procedimento descrito resultou em um gel polimérico, ao qual foi adicionada a sílica (SiO_2).

O gel polimérico, resultante do procedimento de mistura, foi então submetido a uma pré- calcinação de 300 °C/1 h, formando um pó precursor polimérico, que foi sequencialmente desaglomerado em almofariz e em seguida peneirado. A seguir, o pó foi dividido em duas partes. A primeira parte foi analisada termicamente pelas técnicas TG e DTA e a segunda, levada às diferentes temperaturas de calcinação (700 °C, 800 °C e 900 °C), por 2 horas, em atmosfera de oxigênio.

Em seguida os pós pigmentantes foram caracterizados pelas técnicas de BET, onde se verificou área superficial variando entre 3,09 e 7,65 m²/g; DRX, onde duas fases cristalinas bem definidas foram identificadas [Ferrita de Cobalto ($CoFe_2O_4$) e Cristobalita (SiO_2)]; MEV, revelando a formação de aglomerados de

partículas ligeiramente arredondadas e UV-Visível, que apontou a obtenção de um pigmento marrom escuro.

O fluxograma apresentado na Figura 1 esquematiza o procedimento de síntese realizado.

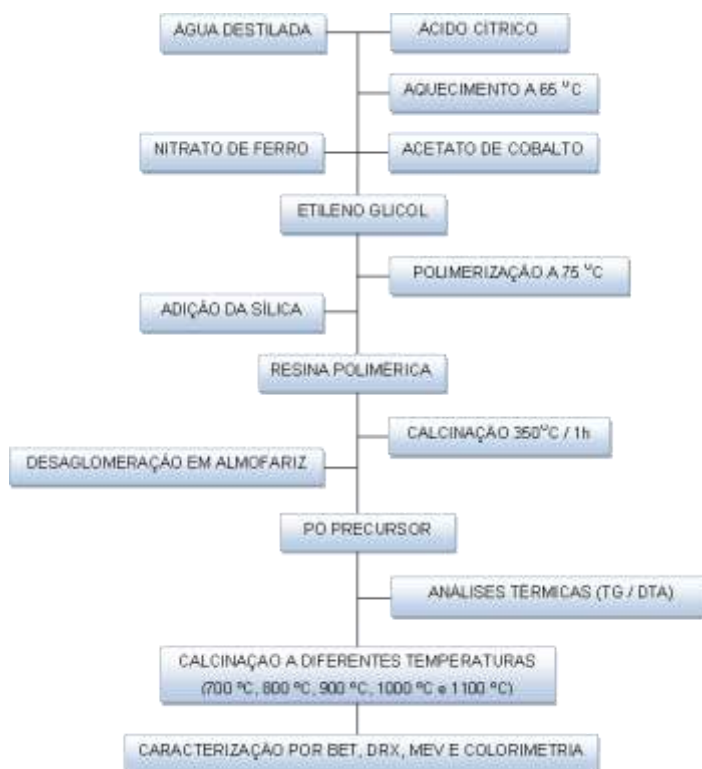


Figura 1. Fluxograma de Fluxograma da síntese do pigmento encapsulado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise térmica do pó precursor apontou que a primeira decomposição sofrida pela amostra ocorre antes da temperatura de 200 °C e representa uma perda de massa de aproximadamente 7 %. Essa primeira perda de massa está relacionada à eliminação de água e excesso de etileno glicol e alguns gases adsorvidos na superfície da resina. A outra etapa de decomposição apresenta uma perda de massa mais considerável, aproximadamente 13 %. Ocorre na faixa de temperatura entre 200 °C e 1200 °C e está relacionada à oxidação do precursor polimérico, ou seja, combustão do material orgânico da amostra. A partir de 500 °C se observa uma variação gradativa de massa na amostra em função da temperatura, o que caracteriza o processo de cristalização do material. A figura 2 apresenta o gráfico obtido com a análise.

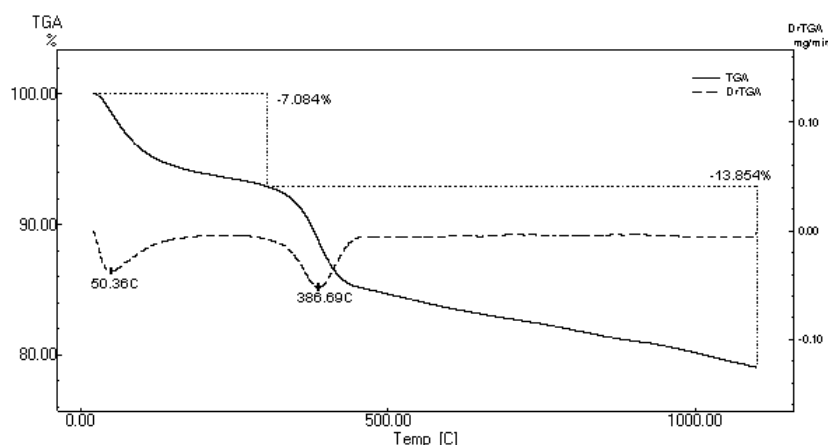


Figura 2. Curva Termogravimétrica do pó precursor.

Comparando os resultados da curva TG com os obtidos na curva DTA do pó precursor, observa-se que um pico endotérmico é registrado na mesma faixa de temperatura observada para a primeira perda de massa identificada e que um pico exotérmico, com magnitude considerável, também é registrado no intervalo da segunda perda de massa e indica o ápice da transformação da amostra no seu processo de cristalização (Figura 3).

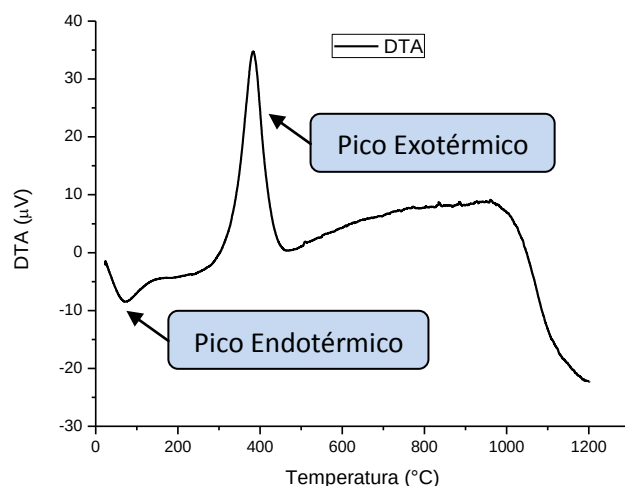


Figura 3. Curva da Análise Térmica Diferencial da resina polimérica.

A absorção de calor pela amostra causa uma diminuição temporária da sua temperatura em relação à temperatura do material inerte utilizado no ensaio dando origem a um pico endotérmico registrado na faixa de temperatura que antecede os

200 °C, confirmando a primeira perda de massa sofrida pelo material registrada na curva TG devido à eliminação de líquidos e gases adsorvidos no sistema.

Por outro lado o pico exotérmico que ocorre em torno de 380 °C, está relacionado à grande quantidade de energia liberada, devido à eliminação de matérias orgânicas na forma de CO, CO₂, carbonatos, carboxilas etc, característico do método dos precursores poliméricos. Pode ainda estar relacionado com o grau mais elevado de transformação da amostra no processo de cristalização da matriz, o que aponta uma mudança de estrutura do material, ou seja, uma reorganização, com o surgimento de uma fase nova sem a ocorrência de perda de massa.

Os valores de área superficial específica e diâmetro médio de partícula, obtidos com a aplicação do método BET nos pigmentos calcinados a 700 °C, 800 °C e 900 °C são apresentados na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2. Variação da área superficial e do diâmetro médio de partícula com o aumento da temperatura de calcinação dos pigmentos.

Temperatura (°C)	Área Superficial (m ² /g)	Diâmetro médio de partícula (nm)
700	3,09	1,01
800	7,31	2,15
900	7,65	2,17

Observa-se que com o aumento da temperatura de calcinação ocorre um aumento de área superficial específica e consequentemente um aumento de viscosidade do material, comum em pigmentos nanométricos. Nota-se ainda um aumento do diâmetro médio das partículas provocado pela redução das forças de atração (Van Der Waals) que diminui a aglomeração das partículas, já esperado com a aplicação do método Pechini que tem como característica a formação de resinas poliméricas com a formação de poucos aglomerados.

As análises de difração de raios X dos pigmentos encapsulados, calcinados nas temperaturas de 700 °C, 800 °C e 900 °C são apresentadas Figura 4. Observa-se um aumento da cristalinidade do material com o aumento da temperatura de calcinação, pois à medida que se fornece energia ao sistema, o material amorfo passa por um processo de organização estrutural que resulta nessa cristalização, identificada pelo surgimento dos picos de difração registrados no difratograma.

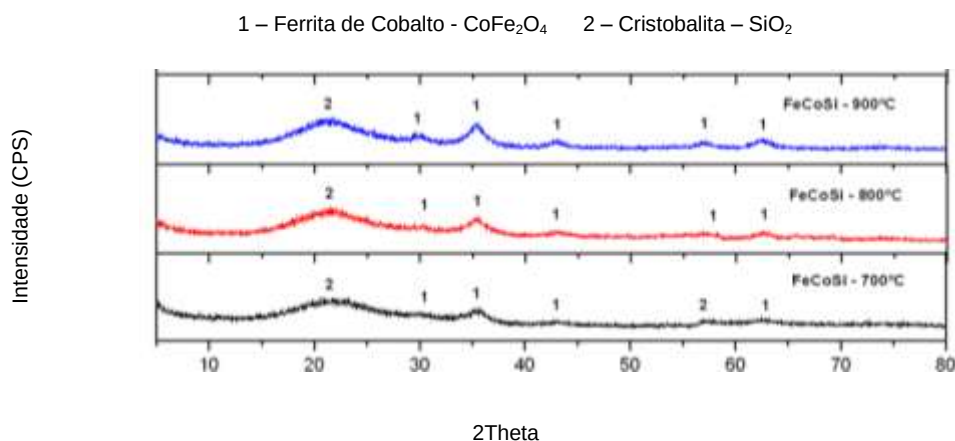


Figura 4. Difratoograma dos pigmentos calcinados a diferentes temperaturas (700 °C – 900 °C).

As amostras apresentam um padrão ainda de material amorfo ou desordenado, portanto, com picos de difração pouco definidos das duas fases identificadas na análise, o que confirma a transformação de fases sugerida pelas análises térmicas apresentadas nas Figuras 2 e 3.

As análises morfológicas realizadas nos pigmentos são apresentadas a seguir na Figura 5. A Figura apresenta as micrografias das amostras calcinadas a 700 °C, 800 °C e 900 °C e nelas é possível observar dados como aglomeração das partículas e o formato dos grãos obtidos no ensaio.

As micrografias apresentadas na Figura 5 revelam que o aumento da temperatura de calcinação promove coalescência entre as partículas, ou seja, fusão dos núcleos das partículas e consequentemente a formação de alguns aglomerados, o que contribui para a diminuição da área superficial nas amostras à medida que elevaram a temperatura de calcinação (800 °C e 900 °C) através dos ensaios de BET (apresentados e discutidos na Tabela 2).

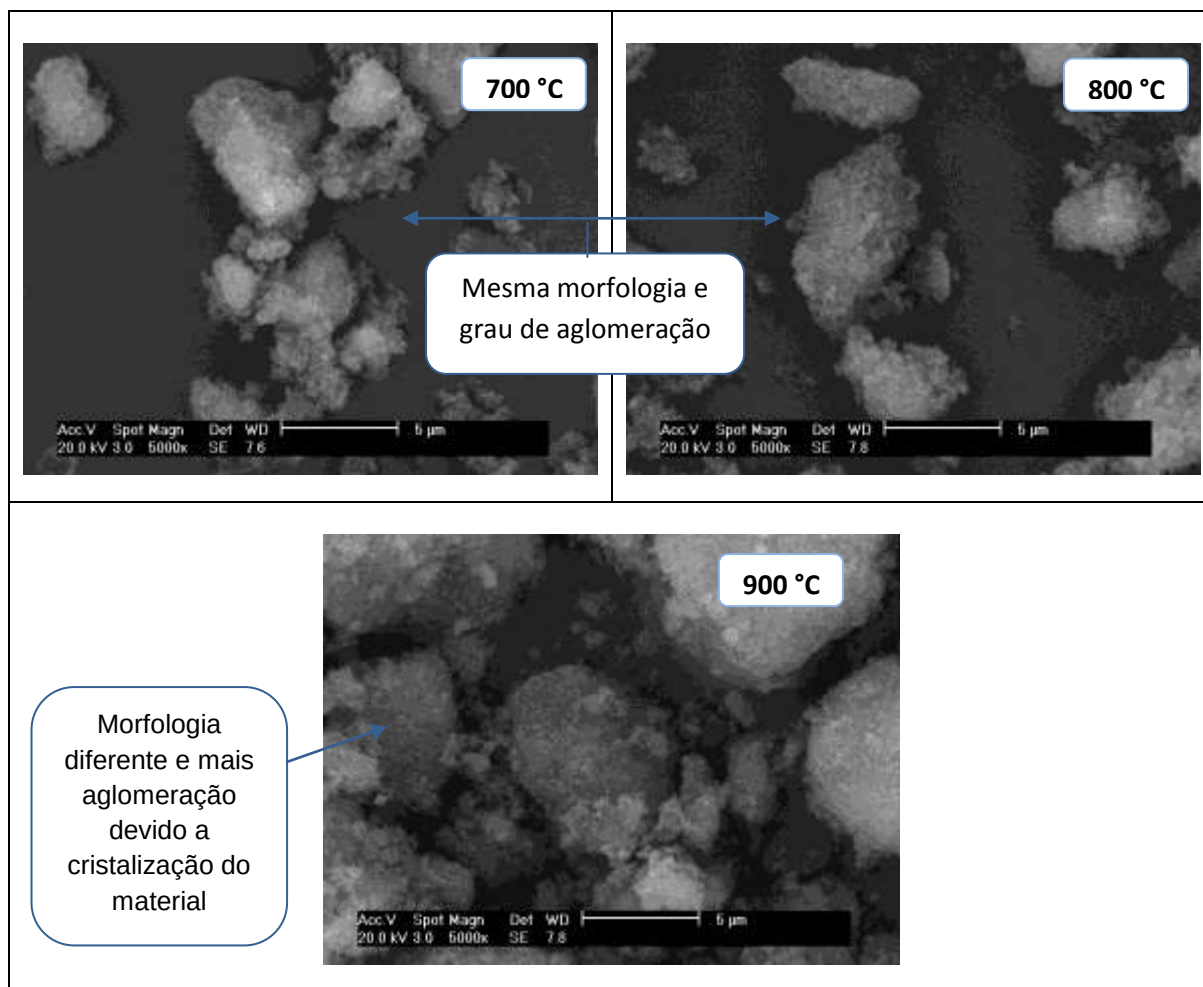


Figura 5. Micrografia dos pigmentos calcinados a 700 °C, 800 °C e 900 °C.

Nas micrografias dos pigmentos calcinados a 700 °C e 800 °C não é possível identificar variações significativas na morfologia e na aglomeração das partículas, apesar da diferença do diâmetro médio e dos valores de área superficial. O difratograma apresentado na Figura 4 mostra que a estrutura (amorfa) do material é praticamente a mesma, uma vez que a temperatura de calcinação ainda não interfere de forma considerável na cristalização do material e, portanto na sua organização estrutural.

As partículas reveladas nas imagens possuem tamanhos regulares abaixo da faixa de 500 nm, o que caracteriza partículas nanométricas. Observa-se que à medida que a temperatura de calcinação aumenta, as partículas adquirem formatos cada vez mais homogêneos e arredondados.

Os pigmentos apresentam alta absorção na região do visível, sendo registrada reflexão apenas ao final do espectro eletromagnético, após os 740 nm, o

que sugere a cor marrom de acordo com o espectro eletromagnético, como apresenta a Figura 6.

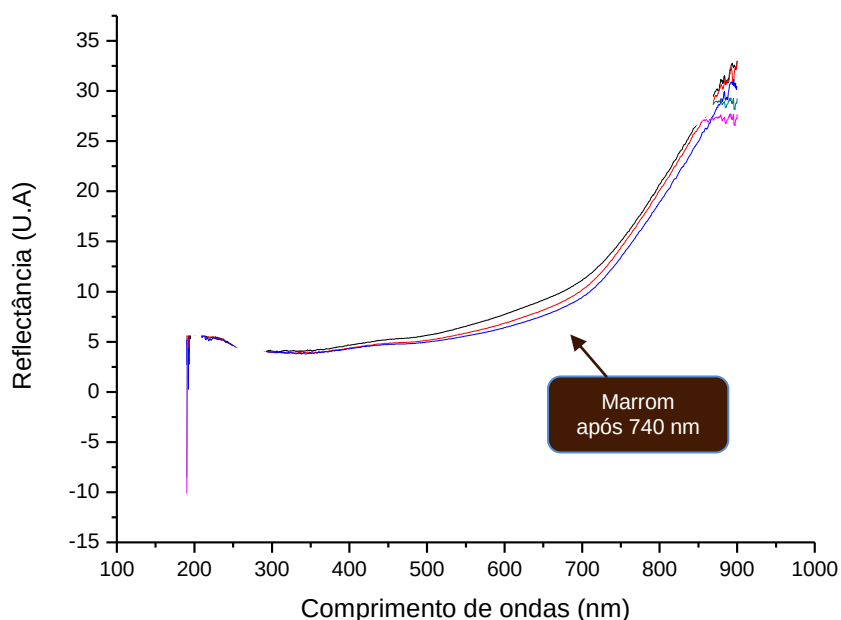


Figura 6. Espectro de reflectância do pigmento em função da temperatura de calcinação.

Com o desenvolvimento da síntese de pigmentos cerâmicos encapsulados a base de óxidos de ferro-cobalto e sílica, preparados pelo método dos precursores poliméricos pode se considerar que os resultados apresentados nesse capítulo foram de fundamental importância para o conhecimento das suas propriedades bem como a análise da viabilidade do método empregado.

Percebe-se que nem todas as temperaturas de calcinação utilizadas nesse trabalho foram satisfatórias para a obtenção das principais propriedades pigmentantes exigidas pelo setor de revestimentos cerâmicos, sendo os pigmentos calcinados a 800 °C e 900 °C, os que apresentaram melhores resultados e essas temperaturas de calcinação são, portanto indicadas para a produção dos mesmos.

CONCLUSÕES

Após a análise e discussão dos resultados obtidos, conclui-se que o método foi eficiente na obtenção de pigmentos encapsulados, uma vez que foi possível controlar o crescimento da matriz (sílica) junto ao do cromóforo sem interações que comprometessem a coloração marrom obtida e confirmada através de comparações com espectro eletromagnético de luz visível.

As análises térmicas indicam que os pigmentos são termicamente estáveis, uma vez que, a perda de massa total foi de 20%, um valor compatível com a aplicação desse método que tem como desvantagem grandes perdas de massa. As análises indicam ainda que a temperatura ideal para que ocorra a eliminação do material orgânico do pó precursor é de 500°C, como já apontado por outros autores em seus trabalhos.

Os resultados da aplicação do método BET, apontam áreas superficiais que variam entre 3,09 m²/g e 7,65 m²/g. Se destacam as áreas superficiais encontradas para os pigmentos calcinados a 800 °C e 900 °C por apresentarem valores próximos (7,31 m²/g e 7,65 m²/g, respectivamente) e os maiores dentre as temperaturas de calcinação. Além disso, nota-se um aumento do diâmetro médio das partículas que promove pouca aglomeração entre as partículas.

As fases cristalinas identificadas no ensaio de DRX mostram que o aumento da temperatura provoca uma reorganização do material e consequentemente o aumento da sua cristalização. Esse resultado aliado aos resultados de BET torna possível a determinação da faixa de temperatura ideal para a produção dos pigmentos encapsulados que está compreendida entre 800 °C e 900 °C, ou seja, os pigmentos com melhores propriedades são aqueles produzidos a temperaturas inferiores a de cristalização da matriz encapsuladora (acima dos 900 °C).

As imagens obtidas por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura nos pigmentos revelaram partículas sintetizadas que com o aumento da temperatura de calcinação adquirem formatos cada vez mais homogêneos e arredondados.

O resultado de reflectância na região do UV-Visível mostra uma forte absorção em toda a região do espectro visível, indicando que a cor refletida é de tonalidade escura. Para os pigmentos calcinados a 700 °C, 800 °C e 900 °C a cor refletida é marrom.

Dessa forma os pigmentos produzidos com a junção dos óxidos de ferro e cobalto, tiveram seu comportamento e suas propriedades avaliados dentro dos requisitos mínimos constatados pela literatura, apontando como mais adequados a aplicações, os pigmentos obtidos com as calcinações de 800 °C e 900 °C.

REFERÊNCIAS

- BONDIOLI, F., MANFREDINI, T. e OLIVEIRA, A. P. N., **Pigmentos In-orgânicos : Projeto, Produção e Aplicação Industrial**, Cerâmica Industrial, vol. 3, pag 4-6. 1998.
- BUXBAUM, G.; PRINTZEN, H. In: **Industrial inorganic pigments**. Iron oxide pigments. 2. ed. New York: Wiley - VCH, 1998, p. 83-93, 289 p.
- CAVA, S. S., **Síntese de Pigmentos Nanométricos de Al_2O_3 Dopado com cobalto e cromo**. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2005. Tese de doutorado, 101 p.
- LOPES, K. P., **Desenvolvimento de Pigmentos Nanométricos Encapsulados**. Dissertação de Mestrado. UFSCAR. 2004.
- OLIVEIRA, A. M. *et al.* **Encapsulation of Titanium Dioxide (TiO_2) by the Technique of Emulsion Polymerization**. *Polímeros*. 2002, **12**(2), 123-129.
- POPSON, J. and MALTHOUSE, D. D., **Measurement and Control of the Optical Properties of Paper**, 2 ed., New Albany, Ninth Publication Copyright, 1996.
- SANTOS, S.F. et al., **Synthesis of ceria-praseodymia pigments by citrate-gel method for dental restorations**, *Dyes and Pigments*, V. 75, n. 3, pp. 574-579, 2007.
- SPINELLI, A. **Síntese de Pigmento Cerâmico Contendo Óxido de Ferro e Sílica Amorfa**. Dissertação de Mestrado. UFSC. 2002.
- 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.
- XAVIER, C. S., **Pigmentos Nanométricos, Constituídos por Ferritas, Obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos**. UFPB. 2006.

SYNTHESIS OF ENCAPSULATED PIGMENTS BASED ON Fe, Co and Si BY ROUTE OF POLYMERIC PRECURSORS

ABSTRACT

The objective is to apply the polymeric precursor method to obtain encapsulated pigments, the basis of oxides of iron and cobalt deposited on silica. The method has advantages such as reduction of time and reproducibility in the conventional methods, and also improves optical properties, thermal stability and morphology. The synthesis was based on the dissolution of the citric acid (complexing agent), addition of oxides of iron and cobalt (ions chromophores) polymerization of ethylene glycol and silica coating. The mixture was pre-calcined to form the precursor powder was analyzed by TG and DTA. Was then split, and calcined at different temperatures (700 ° C - 900 ° C) and analyzed by BET, DRX, MEV and UV-Visible. The pigments were stable thermally, with surface area ranging between 3,09 and 7,65 m² / g, formation of crystalline phases of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) and Cristobalite (SiO₂) and agglomerates of particles slightly rounded.

Key-words: Synthesis, Encapsulated Pigments, Polimeric Precursors.