

SÍNTESE DE ESPINÉLIOS $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$ UTILIZANDO GELATINA PARA USO COMO PIGMENTO CERÂMICO

A.F. Costa¹, P. M. Pimentel², F.M Aquino³, D. M. A. Melo¹, M.A.F Melo¹
Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais,

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, CEP 59072-970, Natal, Brasil

²Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Campus Angicos, CEP 59515-000, Angicos- RN, Brasil

³Universidade federal da Paraíba, João Pessoa, PB, Brasil.

asenetecosta@hotmail.com,pimentelmp@ufersa.edu.br,

flavima@hotmail.com,dmelo@interjato.com.br,marcus@ct.ufrn.br

RESUMO

Os espinélios correspondem a uma das estruturas cristalinas mais interessantes no desenvolvimento de pigmentos estáveis e quimicamente inertes. Nesta estrutura, íons de diferentes estados de oxidação estão presentes tanto em sítios tetraédricos quanto em octaédricos. Essas características levaram ao desenvolvimento de diferentes cores, sendo estas intensas e estáveis, adequadas ao uso como pigmentos. Neste trabalho espinélios com composição $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$ foi sintetizado pelo método que utiliza a gelatina como precursor orgânico visando sua aplicação como pigmento cerâmico. A síntese via gelatina é rápida, simples e tem um custo relativamente baixo. O pó precursor foi calcinado a diferentes temperaturas durante 4 horas e caracterizados por análise termogravimétrica, espectroscopia de infravermelho e difração de raios X, Os resultados revelaram picos característicos da estrutura espinélio a 500 °C com uma boa cristalinidade, O método de síntese provou ser muito eficaz para a obtenção de uma espinélio monofásico em uma temperatura relativamente baixa.

Palavra chave: Espinélios, Gelatina, Síntese

INTRODUÇÃO

Os espinélios são uma das estruturas cristalinas mais interessantes no desenvolvimento de pigmentos estáveis e quimicamente inertes. Nesta estrutura, íons de diferentes estados de oxidação estão presentes tanto em sítios tetraédricos quanto em octaédricos. Além disso, existem diversas formas de se arranjar os cátions nesses sítios (espinélio normal e inverso). Essas características levaram ao desenvolvimento de diferentes cores, sendo estas intensas e estáveis, adequadas ao uso como pigmentos (1). Essa estrutura é muito importante na aplicação de diversas áreas, tais como materiais magnéticos, catalisadores, semicondutores pigmentos cerâmicos, refratários, entre outros. Uma interessante característica comum aos espinélios é absorver em sua estrutura grande quantidade de cátions, o que confere a cada uma das fases resultantes propriedades físicas e químicas diferentes da fase original (2). Usualmente, os espinélios são sintetizados por reação no estado sólido. Entretanto, esses métodos convencionais impossibilitam a produção de estruturas do tipo espinélio com controle estequiométrico e homoneidade morfológica e estrutural (3). No intuito de melhorar as características dos óxidos avançados como estruturas pré-definidas, métodos químicos como sol-gel (4), precipitação de oxalatos e citratos (5), precursor polimérico (6) e outros tem sido exaustivamente estudados. O presente trabalho apresenta a síntese da cromita de cobalto dopado com níquel visando aplicá-la como pigmento cerâmico. O método proposto para síntese desse material faz uso da gelatina como precursor orgânico (7). A gelatina é uma proteína derivada do colágeno que contém diversos grupos funcionais como amino e carbonílico que podem se coordenar fortemente com os íons metálicos. O método produz pós cristalinos, nanométricos, porosos, além disso, a gelatina tem a vantagem de ser um material de baixo custo e não-tóxico

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese do composto $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$ foram utilizados gelatina e os nitratos metálicos de cobalto, zinco e alumínio como reagentes de partida. Em um béquer de 1000 mL, sob aquecimento e agitação, foi dissolvida a gelatina em água destilada. O sistema permaneceu em aquecimento a aproximadamente 70°C. Após a dissolução da gelatina, acrescentou-se lentamente o nitrato de cobalto e posteriormente o nitrato de zinco e nitrato de alumínio. A temperatura foi aumentada para a evaporação da água e formação de uma resina polimérica, a qual foi calcinada a temperatura de 350°C por 2 h para a remoção da matéria orgânica e formação do pó precursor. Os pós-precusores foram calcinados a 500, 800 e 1000°C e então caracterizados pelas técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Foram realizadas análises de difração de raios X em um equipamento Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, numa faixa de 2θ entre 20 e 80°. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em espectrofotômetro Shimadzu IR Prestige-21. A análise morfológica dos pós calcinados foi obtida por microscopia eletrônica de varredura em um equipamento Philips XL-30 ESEM.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os Padrões de raios X dos pós calcinados a 500, 800 e 1000°C são mostrados na Figura 1. Em todas as temperaturas foram identificados picos característicos da estrutura espinélio tipo cúbica de acordo com os arquivos JCPDS 74-1136 e 82-2252, por ZnAl_2O_4 e CoAl_2O_4 , respectivamente sem formação de fases secundárias. Estes resultados evidenciam que o método é efetivo na obtenção da fase espinélio quando submetidos a tempo e temperaturas de processamento relativamente baixos como 500°C é uma das

vantagens desse meio de síntese quando comparados com outras rotas de síntese, nas quais a fase espinélio é obtida a temperaturas mais altas. Por exemplo, Souza et al. (8) preparou $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ pelo método dos precursores poliméricos, obtendo a fase, a uma temperatura a partir de 600°C.

Observa-se que, à medida que aumenta a temperatura de calcinação, ocorre um aumento da cristalinidade, uma vez que o aumento da temperatura favorece uma maior acomodação dos átomos na estrutura cristalina. O pó calcinado a 1000°C apresentou o maior percentual de cristalinidade (75,20%), enquanto para os pós calcinados a 500°C e 800°C os percentuais foram de (59 e 62%), respectivamente. O mesmo ocorre no tamanho dos cristalitos, onde se pode verificar que com a elevação da temperatura ocorre um aumento exponencial no tamanho dos cristalitos. Por exemplo, a amostra calcinada a 1000°C apresentou-se na ordem de 26,69 nm, maior que o da amostra calcinada a 500°C (20,34 nm).

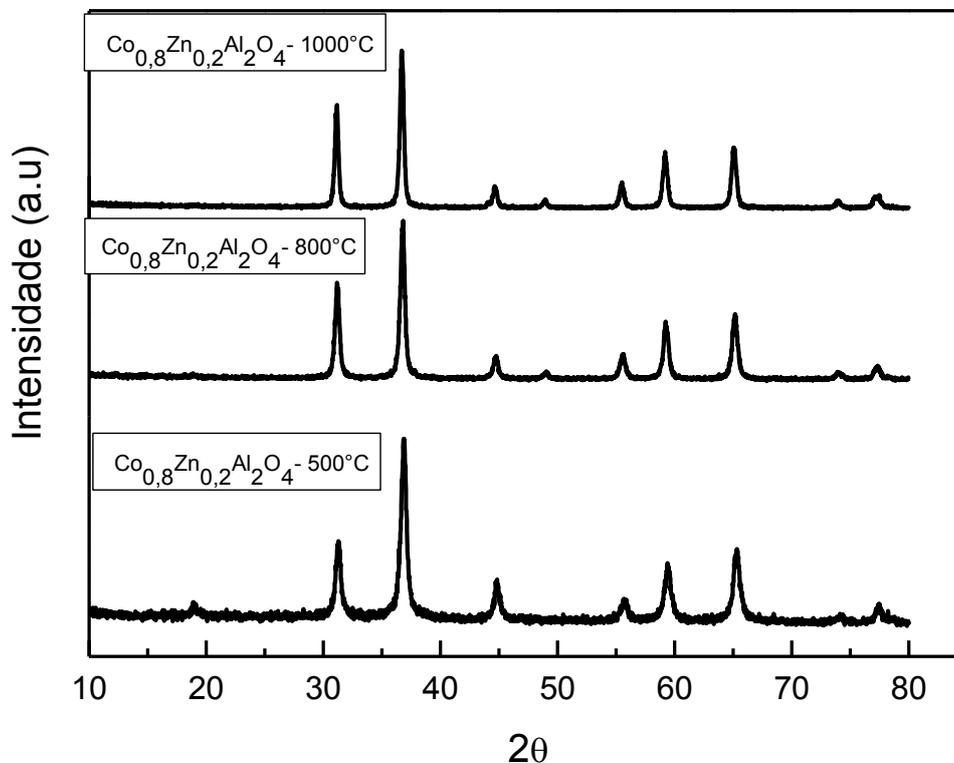


Figura 1 - Difratogramas de raios X do espinélio $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$ em função da temperatura de calcinação.

Os espectros de infravermelho $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$ tratadas termicamente a diferentes temperaturas como observada na Figura 2, Essas vibrações espectrais correspondentes à estrutura espinélio, são identificados duas bandas intensas entre 600 e 550 cm^{-1} relacionadas com as ligações Me-O do espinélio (9). Os espectros de óxidos do tipo espinélio contendo metais de transição com estado de oxidação II e III, geralmente apresentam quatro bandas características, são elas: $700\text{--}650$ (ν_1); $600\text{--}500$ (ν_2); $400\text{--}300$ (ν_3); $200\text{--}150\text{ cm}^{-1}$ (ν_4) (10). De acordo com Dhak Pramanik e (11), os espinélios exibem bandas de alongamento na faixa de $500\text{--}900\text{ cm}^{-1}$, associados com o vibrações de metal-oxigênio, de alumínio-oxigênio e de metal-oxigênio-alumínio. As bandas de 520 e 540 cm^{-1} , é atribuída a as vibrações (ZnO_4) , (CoO_4) e $[\text{AlO}_6]$.

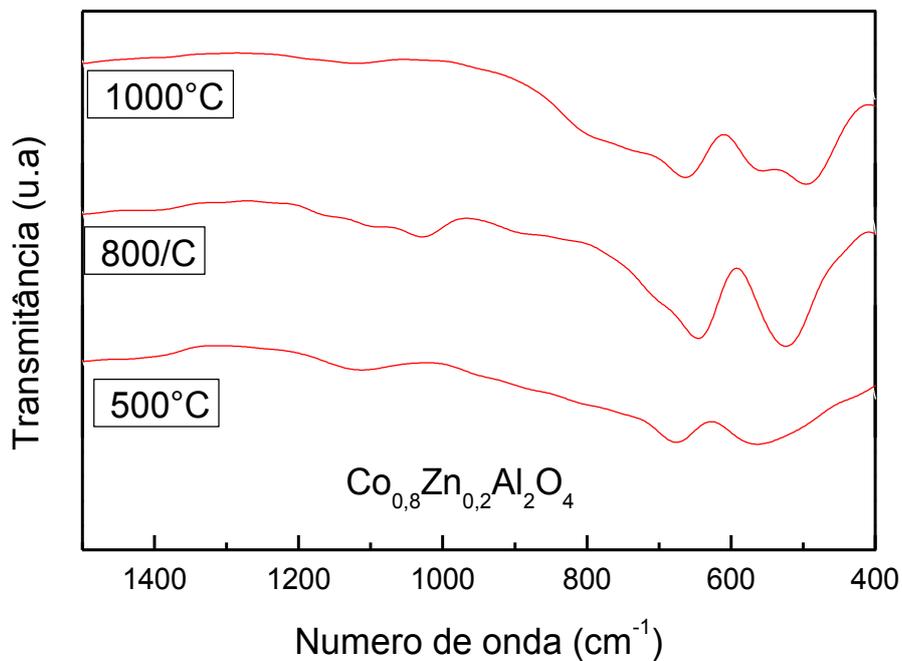


Figura 2 - Espectros na região do infravermelho do espinélio $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$ em função da temperatura de calcinação.

As Micrografias eletrônicas de varredura para os pós calcinados a 800 e 1000°C são mostradas nas Figura 3 respectivamente (a) e (b). Além da porosidade decorrente da evolução dos gases proveniente da decomposição da gelatina, As imagens indicam a formação de cristais no material características da estrutura espinélio e sua disposição de acordo com as diferentes temperaturas de calcinação, observam-se também a formação de estruturas aglomeradas e porosas, com morfologia irregular.

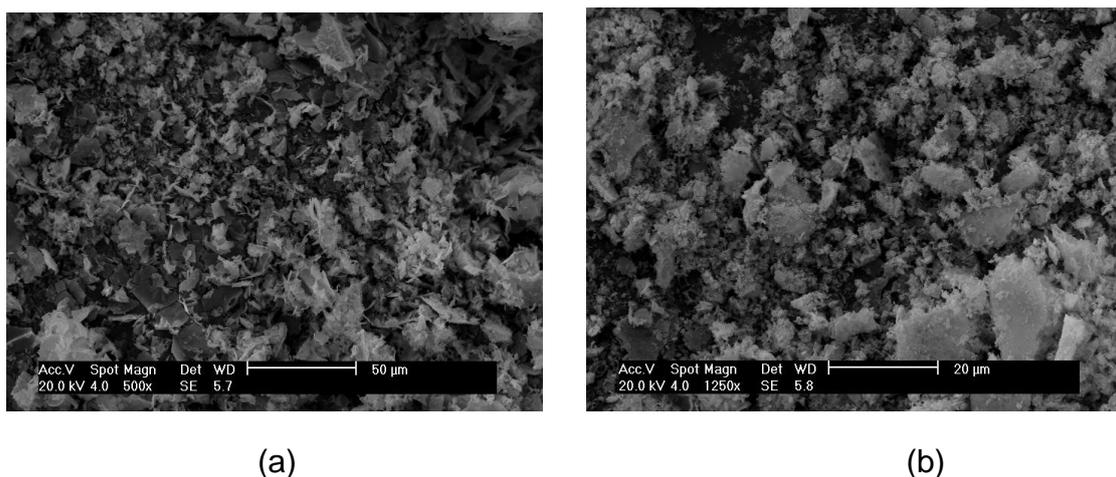


Figura 3 - Imagens MEV do espinélio $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$ calcinado a 800°C (a) e 1000°C (b).

CONCLUSÃO

O método de síntese utilizado para a formação da fase cristalina do espinélio $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$ foi bastante satisfatório considerando que foi obtido um material monofásico e a temperatura relativamente baixa. Bandas de absorção características em torno de 600-550 cm^{-1} referentes ao estiramento metal-oxigênio foram observados nos espectros obtidos de FTIR indicando a

formação da fase espinélio, Adicionalmente, gelatina é um material de baixo custo e não-tóxico o que o torna promissor para síntese de óxidos mistos.

REFERENCIAS

1. KINGERY, W.D., BOWEN, H.K., UHLMANN, D.R. Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, New York, 1976.
2. GAMA, L., VILA, C., CAMPANERI, R. L., PAIVA-SANTOS, C. O., VARELA, J. A., LONGO, E. Correlation between structural data and infrared vibrational bands of the $Zn_{1-x}Ni_xSb_2O_{12}$ spinel phase, CERÂMICA, 46: 220, 2000.
3. KAKIHANA, M. Sol-Gel Preparations of high Temperature Superconducting Oxides. Journal of Sol-Gel Science and Technology, v.6, 1996.
4. COLOMBAN, P. M. Ceram Int., v.15, p. 23, 1989.
5. YAMAMURA, H.; WATANABE, A.; SHIRASAKI, S.; MORIOSHI, Y.; TANAKA, M. Ceram. Int., v.11, p. 17, 1989.
6. PECHINI, N. U. S. Patent, n. 3.330.697 – 1967.
7. OLIVEIRA, F.S., PIMENTEL, P.M., OLIVEIRA, R.M.P.B., MELO, D.M.A., MELO, M.A.F. Effect of lanthanum replacement by strontium in lanthanum nickelate crystals synthesized using gelatin as organic precursor. Materials Letters, v. 64, p. 2700-2703, 2010.
8. SOUZA, L.K.C., ZAMIAN, J.R., ROCHA FILHO G.N., SOLEDADE, L.E.B., SANTOS, I.M.G., SOUZA, A.G., SCHELLER, T., ANGÉLICA, R S., COSTA, C. E.F. Blue pigments based on $CoxZn_{1-x}Al_2O_4$ spinels synthesized by the polymeric precursor method, Dyes and Pigments 81 (2009) 187–19
9. PAIVA SANTOS, C.O., GARCIA, D., MASCARENHAS, Y.P., EIRAS, J.A. Ceramics, v.35, p. 153, 1989.
10. REDDY, B. J.; FROST, R. L. Spectroscopic Characterization of Chromite from the Moa-Baracoa Ophiolitic Massif, Cuba. Spectrochimica Acta A, v.61, p. 1721, 2005.
11. DHAK D, PRAMANIK P. Particle size comparison of soft-chemically prepared transition metal (Co, Ni, Cu, Zn) aluminate spinels. Journal of the American Ceramic Society 2006; 89 (3):1014–21.

SYNTHESIS OF SPINELS $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$ USING GELATIN FOR USE AS CERAMIC PIGMENT

ABSTRACT

The spinels corresponding to one of crystal structures of interest in the development of more stable and chemically inert pigments. In this structure, ions of different oxidation states are present in both octahedral and in tetrahedral sites. These characteristics have led to the development of different colors, these being intense, stable, suitable for use as pigments. In this work spinel composition with $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$ was synthesized by the method using gelatin as the organic precursor for their application as ceramic pigment. The synthesis via gelatin is fast, simple and has a relatively low cost. The powder precursor was calcined at different temperatures for 4 hours and characterized by thermogravimetric analysis, IR spectroscopy and X-ray diffraction, results showed characteristic peaks of the spinel structure at 500 ° C with good crystallinity, the method of synthesis proved very effective for obtaining a spinel phase at a relatively low temperature.

Key-words: spinels, Gelatin, Synthesis