

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CoCr_2O_4 PARA USO COMO PIGMENTO CERÂMICO

A.F. Costa¹, P. M. Pimentel², J.E.B. Costa¹, F.M Aquino³, D. M. A. 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.
asenete@yahoo.com.br

RESUMO

No setor cerâmico, os pigmentos são utilizados na produção de cerâmicas de revestimento e pavimento, seja na preparação de esmaltes ou na coloração da massa cerâmica de grês porcelanato, A maior utilização de pigmentos concentra-se nas indústrias de tintas, vernizes, plásticos, papel e tecidos, couro para decoração, materiais de construção e indústria cerâmica.

Neste trabalho espinélio com composição CoCr_2O_4 foi sintetizado pelo método utilizando a gelatina como precursor orgânico visando sua aplicação como pigmento cerâmico . A síntese via gelatina é rápida, simples e tem um custo relativamente baixo, a amostra obtida foi calcinada a diferentes temperaturas durante 4 horas, e caracterizadas por análise termogravimétrica, difração de raios X , microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de infravermelho. Os resultados revelaram picos característicos da estrutura espinélio com uma boa cristalinidade, O método de síntese foi muito satisfatório para a obtenção de uma espinelio monofásico em uma temperatura relativamente baixa.

Palavras chave: Gelatina, Espinélios, Pigmentos cerâmicos.

INTRODUÇÃO

As cromitas são consideradas como um importante espinélio, com potenciais aplicações percorrendo os vários campos da física, ciências de materiais e geofísica. Possuem fórmula química ACr_2O_4 , onde o cromo desempenha o papel de formador de rede, localizado em sítios octaédricos, e o metal A desempenha o papel de modificador da rede, localizado em sítios tetraédricos. Modificações nas propriedades dos diversos tipos de espinélios formados podem acontecer devido à variação do íon A. Dependendo do metal que ocupa esta posição, a cromita pode, por exemplo, apresentar cores diversas (WANG et al., 2006). Em geral, muitos trabalhos apresentam a síntese de óxidos mistos pelo método convencional. Métodos convencionais de processos para a obtenção de pós cerâmicos apresentam algumas inadequações para aplicação avançada do material, principalmente formação de aglomerados ligados fortemente, acarretando comportamento de sinterização sem homogeneidade (fases indesejáveis, crescimento anormal de grãos e baixa reprodutibilidade) e controle impreciso de estequiometria de cátions (KAKIHANA et al., 1998). 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 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 de síntese produz pós cristalinos e estrutura monofásica, 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 CoCr_2O_4 foram utilizados gelatina e os nitratos metálicos de cobalto e cromo 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 cromo. 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-precursores 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 a carta JCPDS 80-1668, sem formação de fases secundárias. Estes resultados evidenciam

que o método é efetivo na obtenção da fase espinélio quando submetidos a tempo e temperatura de processamento relativamente baixo 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, Eliziário et al. (8) preparou CoCrO_4 pelo método dos precursores poliméricos, obtendo a fase, a uma temperatura a partir de 600°C. Gonçalves et al. (2006), que sintetizou pigmentos pretos à base de Co, Fe e Cr pelo método dos precursores poliméricos, em temperaturas de 1000 °C/2 h. O resultado foi a mistura de duas fases cristalográficas: $\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{1,3}\text{O}_3$ e CoCr_2O_4 (GONÇALVES et al., 2006).

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 (98,38,20%), enquanto para os pós calcinados a 500°C e 800° os percentuais foram de (59 e 92%), 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 62,91 nm, maior que o da amostra calcinada a 500 °C (16,70 nm).

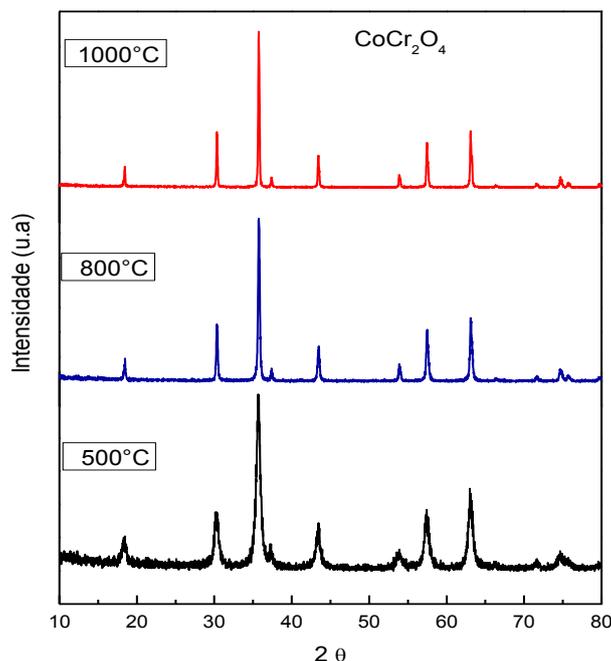


Figura 1 - Difratomogramas de raios X do espinélio CoCr_2O_4 em função da temperatura de calcinação.

De acordo com alguns autores, 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: 700–650 (ν_1); 600–500 (ν_2); 400–300 (ν_3); 200–150 cm^{-1} (ν_4) (REDDY e FROST, 2005). Como os espectros neste trabalho foram registrados no intervalo entre 400 e 2.000 cm^{-1} , só foi possível observar as bandas ν_1 e ν_2 .

Os espectros de infravermelho são mostrados na Figura 02 onde são apresentadas duas bandas ν_1 a 655 cm^{-1} , e ν_2 a 524 cm^{-1} sendo estas bandas internas dos sítios tetraédrico e octaédricos características do grupo $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ em cromitas. Estas frequências são determinadas pela força da ligação entre o cátion trivalente e o oxigênio (REDDY, 2005).

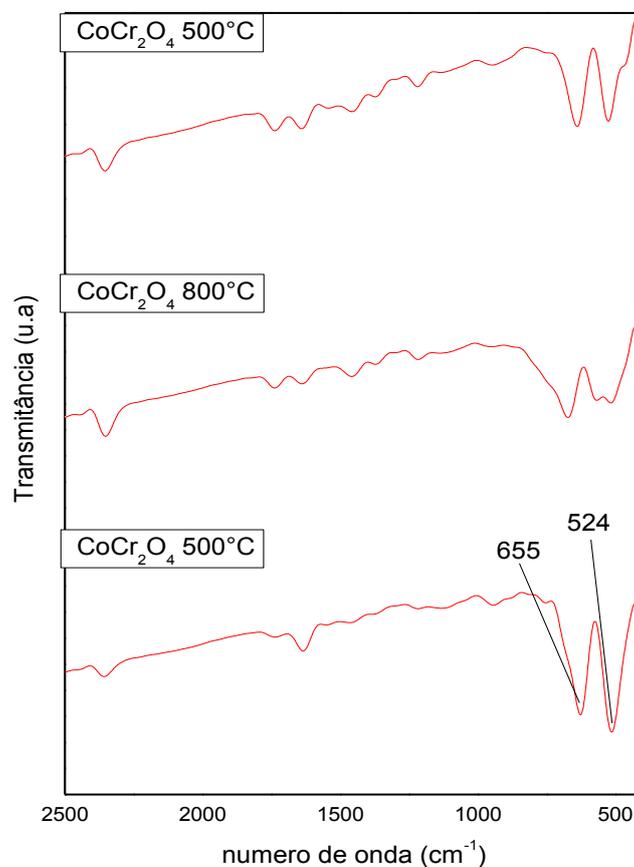


Figura 2 - Espectros na região do infravermelho do espinélio CoCr_2O_4 em função da temperatura de calcinação.

CONCLUSÃO

REFERENCIAS

WANG, Z.; SAXENA, S. K.; LAZOR P.; O'NEILL H. S. C. An In Situ Raman Spectroscopic Study of Pressure Induced Dissociation of Spinel NiCr_2O_4 , **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 64: 425, 2006.

KAKIHANA, M. Sol-Gel Preparations of high Temperature Superconducting Oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 6: 7, 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.

ELIZIÁRIO, S. A., *Pigmentos de estrutura espinélio à base de cromo trivalente*. João Pessoa-PB, Programa de Pós-graduação em Química, UFPB
2007, Dissertação de Mestrado em Química

GONÇALVES, P. R. G.; RANGEL, 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: 293, 2006.

REDDY, B. J.; FROST, R. L. Spectroscopic Characterization of Chromite from the Moa-Baracoa Ophiolitic Massif, Cuba. **Spectrochimica Acta A**, 61: 1721, 2005.