

SÍNTESE DE PIGMENTOS INORGÂNICOS HETEROMÓRFICOS COM MATRIZ VITROCERÂMICA NO SISTEMA $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

T.J.B., Schmitt (1); M.V., Folgueras (1); M., Tomiyama (1); B., Alves (1); V.,
Albuquerque (1).

(1) UDESC – Universidade do Estado de Santa Catarina
Rua Paulo Makschitzki, s/n – Campus Universitário Prof Avelino Marcante -
Bairro Zona Industrial
thais.ballmann@gmail.com

RESUMO

Na indústria cerâmica, o setor de revestimentos é um dos que mais têm crescido. Este crescimento se deve ao grande desenvolvimento da indústria de construção civil. Este crescimento justifica o interesse na obtenção de novos revestimentos onde os pigmentos atuam como ferramenta para desenvolvimento de designs diferenciados. Neste trabalho são apresentados resultados referentes à obtenção de pigmentos através da síntese de vitrocerâmicos. Foram produzidos vidros do sistema LZSA ($\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) como base para a produção de uma matriz vitrocerâmica a ser usado na produção de pigmentos inorgânicos heteromórficos. Os vidros foram preparados por fusão a 1550°C e resfriados rapidamente em água. O íon cromóforo foi adicionado em diferentes teores. Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios-x e microscopia eletrônica. Os resultados mostraram a viabilidade de síntese do vidro e da possibilidade de controle do processo de cristalização para a obtenção de um pigmento de coloração verde.

Palavras-chave: vitrocerâmico, pigmento, vidro, cerâmica.

INTRODUÇÃO

Vitrocerâmicos são definidos como materiais policristalinos obtidos a partir da cristalização controlada de vidros (1). Estes materiais vêm sendo estudados com o intuito de obter desempenho diferenciado em diversas aplicações. Cada aplicação requer um conjunto específico de propriedades finais que são determinadas pela microestrutura do material que pode ser definida pelo tipo de fase cristalina formada, pela morfologia, dimensão dos cristais, pela proporção entre fases cristalinas e vítreas. Assim, para garantir o controle das propriedades do material é importante ter domínio sobre cada

etapa do processamento da formação do vitrocerâmico que inclui a formulação do vidro, a preparação do mesmo e o tratamento térmico de cristalização.

Na indústria da cerâmica de revestimento, a seleção da peça é fortemente influenciada pelo aspecto visual da superfície decorada, e a cor passa a ser uma das características mais importantes para os revestimentos. A coloração, por sua vez, é determinada pelo tipo de pigmento e pelas condições de processamento (2).

Pigmentos naturais inorgânicos ou sintéticos são produzidos e comercializados na forma de pós finos e são partes integrais de muitas aplicações. Dentre as aplicações destacamos aqui a produção de corpos cerâmicos, nas mais diversas vertentes (3). Na indústria da cerâmica estes pigmentos são utilizados na forma de pós finos, e são partes integrantes na obtenção de esmaltes, corpos cerâmicos e esmaltes porcelânicos, sendo que os pós devem apresentar estabilidade química em alta temperatura e devem ser inertes a ação dos vidros fundidos (fritas) (4).

Neste universo cerâmico, especificamente na indústria de revestimento cerâmico, tem sido grande o investimento no desenvolvimento de novas tecnologias, que visam a melhoria da qualidade dos produtos, assim como a redução dos custos de produção. Partes destas inovações impactam diretamente sobre o universo dos pigmentos utilizados neste setor. É evidente a busca de novos pigmentos que possam gerar cores diferenciadas com maior estabilidade e menor custo. Neste contexto percebe-se também a busca por pigmentos alternativos para substituir aqueles que de alguma forma possam ser considerados inadequados do ponto de vista ambiental, seja pelas condições de processamento ou pela toxicidade do produto final (5). Uma das tendências fortemente avaliadas é o uso de métodos químicos. Entretanto, os métodos convencionais são ainda os de menor custo. Existem diversos métodos cerâmicos para se desenvolver os pigmentos como: Sol-gel; Pechini; Coprecipitação; e o mais utilizado o Método Cerâmico. Dentro destes métodos que são considerados como rota convencional, BONDIOLI 2004, propôs uma técnica na qual utiliza-se uma matriz vítrea do sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (LZS) para o encapsulamento da fonte cromófora em conjunto com a formação de zirconita no sistema.

Com o objetivo de buscar uma alternativa na produção de pigmentos que substituam ou otimizem os já conhecidos, novos métodos de síntese estão sendo pesquisados, bem como novos sistemas pigmentantes e também a incorporação de novas matérias-primas. Desta forma, este trabalho visa desenvolver e estudar o vitrocerâmico proveniente do sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA), e utilizá-lo como alternativa para a produção e síntese de pigmento cerâmico, e a fonte cromófora utilizada para este estudo é o óxido de cromo III.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a obtenção dos vidros do sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram utilizadas matérias primas comerciais na forma de carbonato de lítio, silicato de zircônia e quartzo. Os materiais foram combinados em proporção que permitiu a obtenção de um material com composição molar de 64,2% de SiO_2 , 18,8% de Li_2O , 8,3% de ZrO_2 e 8,7% de Al_2O_3 (6). O vidro foi preparado através de fusão, em cadinho de alumina, na temperatura de 1550°C . A taxa de aquecimento foi mantida em $10^\circ/\text{min}$ até 1550°C . O tempo de permanência na temperatura máxima foi de 30 minutos. Para a obtenção da frita foi procedido o resfriamento em água e para a obtenção de monolitos o fundido foi vertido em um aparato feito de grafite.

Os monolitos foram preparados para o estudo da cristalização na formação do vitrocerâmico do sistema estudado. Estas peças foram submetidas à tratamento térmico nas temperaturas de 800, 850, 900 e 950°C , por 10 minutos, o que nos possibilitou uma análise completa da cristalização do sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estes monolitos tratados foram submetidos à microscopia eletrônica de varredura (MEV) para análise da morfologia e caracterização da cristalização em estudo e microscopia ótica.

A frita foi submetida à moagem em moinho convencional, empregando esferas de alumina como meio de moagem. A moagem foi realizada a seco por período de 20 minutos em moinho periquito. Após a moagem foi realizado o processo de mistura entre a frita e o óxido de cromo III nas porcentagens de 5, 10 e 15%, que neste caso foi utilizado como fonte cromófora.

Os pigmentos foram obtidos por tratamento térmico de 30 minutos na temperatura de 950°C, e a taxa de aquecimento empregada foi de 10°C/min. Para esta etapa do processo, o pó do vidro moído foi submetido à análise de difratometria de raios-x, com e sem adições do óxido. Após o tratamento térmico o material foi lavado em solução de HCl a 3M para remoção de íons não encapsulados. O material foi seco em estufa a 100°C, desaglomerado e passado em peneira de 200 mesh.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para a obtenção do vidro, foram utilizadas matérias primas comerciais combinadas e submetidas a 1550°C. Esta temperatura foi suficiente para garantir a completa fusão do material. O tempo de permanência nesta temperatura foi suficiente para garantir a completa homogeneização do material, evitando-se tempos de permanência muito longos, para minimizar a interação entre a massa vítrea e o material do cadinho.

O vidro obtido pelo resfriamento ao ar da massa fundida apresentou aparência homogênea e incolor, com boa transparência (Figura 1). O difratograma de raios-x deste material é típico de material vítreo com halo amorfo no intervalo entre 10 e 40 graus, sem a presença de picos característicos da formação de fase cristalina (Figura 2).



Figura 1 – Monolitos de vidro obtido pela fusão à 1550 °C e vertido em peça de grafite.

A análise do material submetido a tratamento térmico nas temperaturas de 800, 850, 900 e 950°C mostraram que para o vidro aquecido na temperatura de 800°C são identificados pequenos cristais formados na superfície da peça (Figura 3(a)). Com o aumento da temperatura existe um aumento na espessura da camada cristalina formada a partir da superfície da peça (Figura 3(b)).

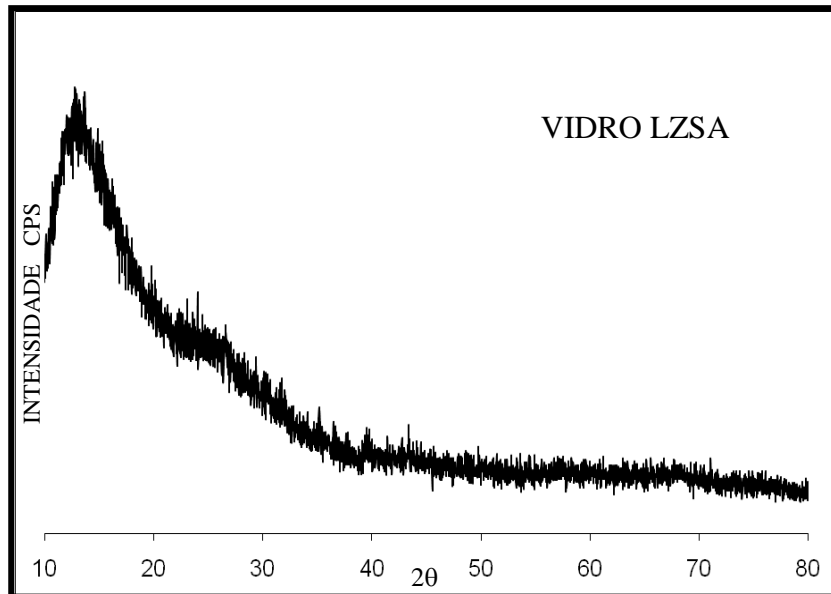


Figura 2 – Difratoograma de raios-x, evidenciando a inexistência de fase cristalina aparente.

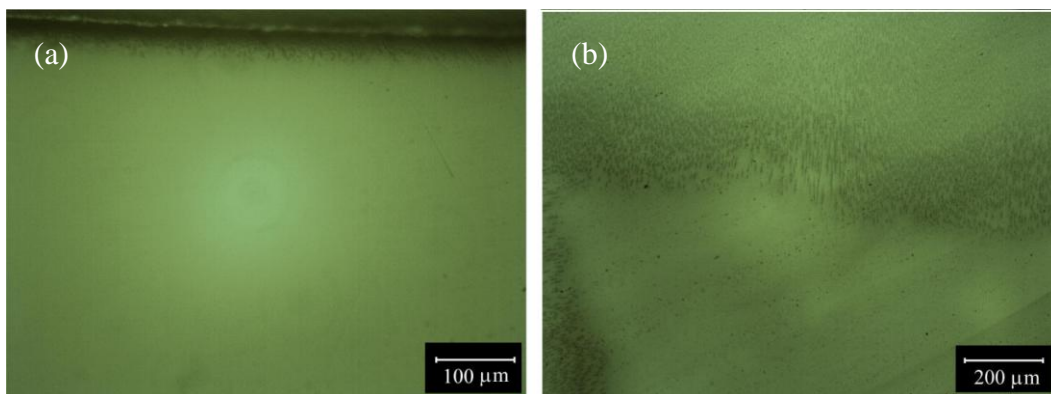


Figura 3 - Processo de cristalização superficial, da interface para o centro da peça.

O uso de temperaturas maiores, no caso 950°C e tempo de permanência na temperatura máxima de 30 minutos favoreceu a cristalização completa do vidro. Neste caso percebe-se que a cristalização ocorre pela

formação do centro de crescimento de cristais que favorecem a formação de estruturas com morfologia hexagonal (Figura 4).

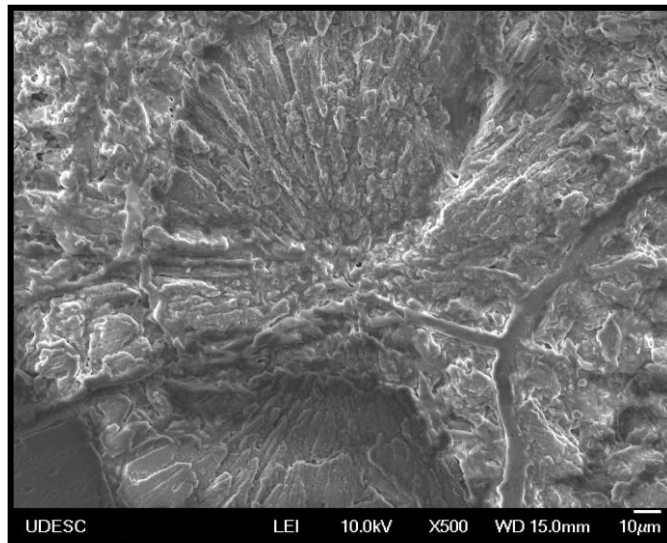


Figura 4 – Micrografia do vidro tratado à 950 °C, evidenciando a morfologia dos cristais e direção da cristalização.

Os ensaios de difratometria de raios-x mostraram que para o vidro submetido a tratamento térmico a 950°C as fases cristalinas desenvolvidas foram Zircônia ($ZrSiO_4$), Espodumênio ($LiAlSi_2O_6$) e Silicato de Lítio (Li_2SiO_3). (Figura 5).

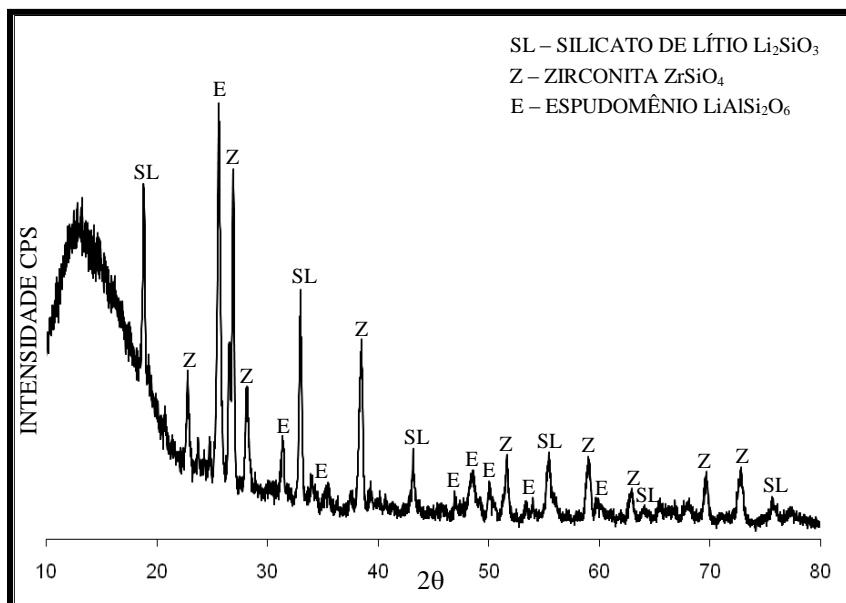


Figura 5 – Difratograma de raios-x evidenciando as fases formadas.

A identificação da formação de zirconita é importante, uma vez que na sua formação durante o tratamento térmico, ela oclui o íon pigmentante, neste caso o óxido de cromo III (Cr_2O_3) formando um pigmento heteromórfico. Em trabalhos anteriores (6), pode-se comprovar essa fase cristalina é fundamental para o efetivo encapsulamento da fonte cromófora.

Combinações da frita obtida com adições de 5, 10 e 15% de óxido de cromo foram preparadas e submetidas a tratamento térmico a 950°C . O resultado foi o desenvolvimento de um material de coloração verde (Figura 6), sendo que a cor verde é intensificada com o aumento do teor de óxido de cromo adicionado.



Figura 6 – Imagens da mistura de frita e óxido de cromo submetida a tratamento térmico a 950°C por 30 minutos.

O material obtido a partir do tratamento térmico foi submetido a processo de lixiviação, que não resultou em perda de tonalidade para o material, o que seria um possível indicativo de estabilidade do pigmento. Já, os difratogramas de raios-x obtidos para os três materiais após tratamento térmico, permitiram identificar a presença das fases Zirconita (ZrSiO_4), Espodumênio ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), Silicato de Lítio (Li_2SiO_3) e Óxido de Cromo (Cr_2O_3) (Figura 7). Estes resultados indicam que a formação do pigmento está associado ao desenvolvimento de pigmentos encapsulados.

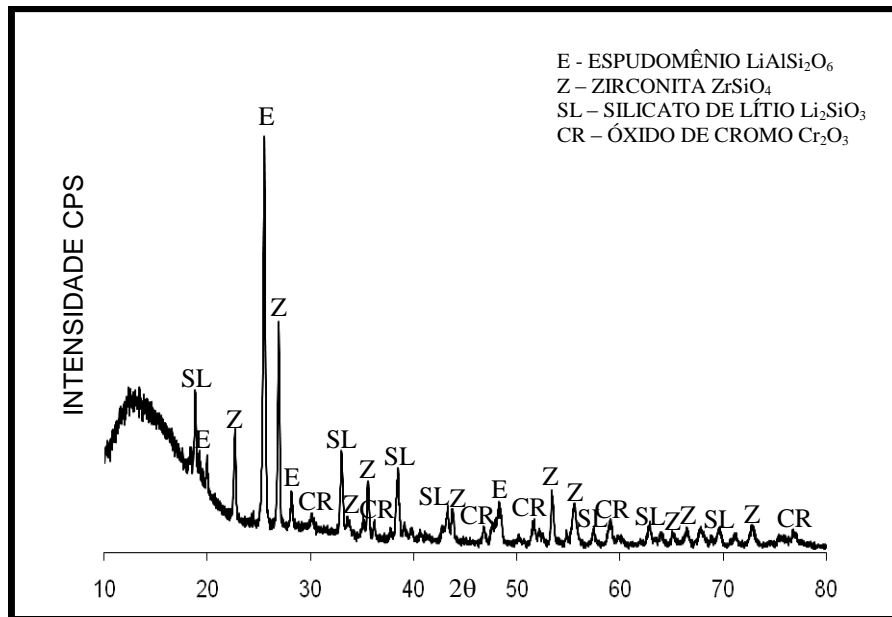


Figura 7 – Difratoograma de raios-x para o pigmento obtido pela combinação de frita e 5% de óxido de cromo, após tratamento térmico a 950°C.

CONCLUSÕES

O vidro em estudo $\text{LiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nas proporções: 64,2% de SiO_2 , 18,8% de Li_2O , 8,3% de ZrO_2 e 8,7% de Al_2O_3 , é um vidro homogêneo, transparente e incolor. Este vidro quando submetido a tratamento térmico de forma controlada apresenta cristalização de diferentes fases. As duas principais fases cristalinas são a Zirconita (ZrSiO_4) e Espodumênio ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), sendo que a zirconita já foi citada como fase cristalina adequada para a síntese de pigmentos por encapsulamento. O pigmento obtido apresentou boa estabilidade de cor apresentando pouca alteração de cor após processo de lixiviação, sendo um bom indicio de eficiência de encapsulamento do íon cromóforo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da Fapesc, Capes e as empresas ALCOA, ALMATIS e ENDEKA CERÂMICA pelo fornecimento das amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Mc MILLAN, P.W. The crystallization Of Glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids** n.52 p.67-76,1982.
- (2) DELLA, V. P. **Síntese e caracterização do pigmento cerâmico de hematite, obtida a partir de carepa de aço, encapsulada em sílica amorfa obtida a partir de casca de arroz.** 2005. 146f. Tese (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- (3) BONDIOLI, F.; BARBIERE, L.; MANFREDINI, T. Grey Ceramic Pigment (Fe, Zn) Cr₂O₄ Obtained from Industrial Fly-Ash. **Tile & Brick**, v.16, n.4, p.246-248, aug. 2000.
- (4) BONDIOLI, F.; MANDREDINI, T.; SILIGARDI, C.; FERRARI, A. M. A new glass-ceramic red pigment. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 14, 2004, p. 3593-3601.
- (5) SCHMITT, T. J. **Vidro de sistema LiO₂-ZrO₂-SiO₂ como alternativa para síntese de pigmento cerâmico contendo resíduo industrial rico em Fe₂O₃.** 2012. 67 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Joinville, 2012.
- (6) MONTEDO, O. R. K.; FLORIANO F.J.; FILHO, J. O.; Sintering kinetics of a 18.8Li₂O 8.3ZrO₂ 64.2SiO₂ 8.7Al₂O₃ glass. **Journal Ceramics International**. n.37 p.1865-1871, 2011.

**SYNTHESIS OF INORGANIC PIGMENTS HETEROMORPHIC WITH CERAMIC
MATRIX SYSTEM $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$**

.J.B., Schmitt (1); M.V., Folgueras (1); M., Tomiyama (1); B., Alves (1); V.,
Albuquerque (1).

(1)UDESC – Universidade do Estado de Santa Catarina
Rua Paulo Makschitzki, s/n – Campus Universitário Prof Avelino Marcante -
Bairro Zona Industrial
thais.ballmann@gmail.com

ABSTRACT

In the ceramic industry, the coatings sector is one of the fastest have grown . This growth is due to the great development of the construction industry . This justifies the growing interest in obtaining new coatings where the pigments act as a tool for developing differentiated designs. This work results for obtaining pigments are given by the synthesis of glass ceramic. Glasses LZSA system ($\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$) was produced as a basis for producing a ceramic matrix to be used in the production of inorganic pigments heteromorphoc. The glasses were prepared by melting at 1550 ° C and rapidly cooled in water. The chromophore ion was added in different amounts. The materials were characterized by x - ray diffraction and electron microscopy. The results showed the feasibility of synthesizing the glass and the ability to control the crystallization process for obtaining a pigment green.

Keywords: glass ceramic, pigment, glass, ceramics.