ESTUDO DOS SISTEMAS $LaAl_{1-x}Fe_xO_3$ e $LaAl_{1-x}Mn_xO_3$ PARA APLICAÇÃO COMO PIGMENTO PARA PROTEÇÃO TÉRMICA

Daiane Göttert (PROVIC), Letícya Jéssica de Almeida,
Eder Carlos Ferreira de Souza (Orientador), e-mail: souza.eder@gmail.com

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química

Química Inorgânica/ Não-Metais e Seus Compostos

Palavras-chave: Pechini, pigmento Inorgânico, pigmento cerâmico.

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar pigmentos inorgânicos do sistema $LaAl_{1-x}Fe_xO_3$ e $LaAl_{1-x}Mn_xO_3$ com características interessantes à indústria de cerâmicas utilizando o método Pechini modificado (MPM). A síntese pelo MPM foi eficaz para a obtenção de pigmentos de coloração intensa, granulometria adequada e sem a presença de fases secundárias, com predominância de coloração amarela e azul respectivamente, opacidade e ausência de defeitos superficiais que indicassem instabilidade frente ao processo de esmaltação. As análises de caracterização revelaram a formação de fases cristalinas estáveis e com morfologia e tamanho das partículas apropriado para aplicação dos pigmentos em cerâmica e polímero que apresentaram bons resultados. Os espectros de NIR mostraram que os pigmentos LA e LAF10 foram significativos na redução da absorção de radiação infravermelha, sendo possíveis candidatos para pigmentos reflexivos de calor, as amostras LAF 50, LAM 10, LAM 50 e LM não contribuem para o resfriamento das placas cerâmicas onde estão aplicados, e para a amostra LAF 70 houve uma absorção de energia aumentando a temperatura da placa cerâmica esmaltada com esta amostra.

Introdução

Pigmentos são substâncias compostas de partículas pequenas, quase insolúveis nos meios aplicados, cuja coloração se dá por dispersão mecânica. Assim, não ocorre a formação de ligações entre o pigmento e o substrato, e a cor depende dos íons cromóforos presentes e de suas posições na estrutura cristalina.[1]

A classificação geral dos pigmentos é em pigmentos inorgânicos e orgânicos. Os inorgânicos apresentam elevada estabilidade frente a temperatura, enquanto os orgânicos apresentam cores mais brilhantes e elevado poder de coloração, mas não resistem ao aquecimento. Os pigmentos inorgânicos possuem papel fundamental na indústria cerâmica, uma vez que a partir deles podem ser obtidas novas cores, com elevado grau de pureza e uniformidade, além de estabilidade térmica e química.

A síntese de pigmentos por reação de estado sólido (RES) se baseia na mistura estequiométrica de óxidos metálicos e posterior tratamento térmico. Este é um processo relativamente simples e barato, entretanto, fornece um produto com baixo grau de homogeneidade em nível molecular, sendo comum a presença de fases indesejáveis, além de necessitar de elevadas temperaturas (> 1100 °C).[1,2]

Para obter pigmentos com cores mais interessantes, além de mais estáveis frente ao aquecimento e resistentes aos esmaltes, outros métodos são aplicados. Neste contexto, o Método Pechini Modificado (MPM), ou método dos precursores poliméricos, se destaca pela eficiência na produção de pigmentos inorgânicos em temperaturas mais baixas (800-1100 °C) e sem fases secundárias. [2,3]

Além dos fatores de qualidade para pigmentos já relatados, atualmente tem se buscado a obtenção de pigmentos que refletem a radiação infravermelha. Estes pigmentos podem ser aplicados em paredes e telhados, levando a uma diminuição da temperatura interna e uma maior eficiência energética pela redução de custos com condicionamento de ar em instalações prediais e residenciais. [4]

Assim, o objetivo principal deste trabalho foi buscar a síntese de pigmentos inorgânicos a partir de sistemas definidos, que incluam na composição elementos menos agressivos ao meio ambiente, visando aplicação em cerâmicas e polímeros.

Material e Métodos

Para obtenção dos pigmentos foi utilizado o Método Pechini Modificado (MPM), que consiste na formação de uma resina polimérica. Inicialmente foi solubilizado o ácido cítrico em água destilada e posteriormente os sais dos íons de interesse, com grau pureza analítica, foram adicionados nas quantidades pré-determinadas. A razão molar de ácido cítrico para cada mol de íon metálico foi de 2:1 e a de etilenoglicol foi de 8:1 adicionado por gotejamento. A solução foi mantida sob agitação e aquecimento até a formação de uma resina viscosa. Esta foi mantida em estufa para esterificação, e foi submetido a tratamento térmico com desaglomeração em almofariz de ágata, entre cada patamar de temperatura. Por fim, as amostras foram desaglomeradas em peneira de abertura 45 μm.

Os pigmentos obtidos foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) para verificar as fases cristalinas presentes, por microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (FEG-MEV) visando identificar a morfologia e a composição, pela técnica de análise composicional (EDS) e por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Visível (ERD UV-Vis), para obter as coordenadas colorimétricas CIE L*a*b* das amostras.

Os pigmentos obtidos foram aplicados em matriz cerâmica utilizando 5 % em massa de pigmento, 95 % em massa de frita de baixa temperatura (baixo teor de ZnO) e 50 % em massa de água, e em seguida submetidos a tratamento térmico. E para coloração de poli(metacrilato de metila) PMMA), foi adicionando 1 % de massa de pigmento em relação à massa total da mistura, em seguida foram prensadas a pressão de 75 MPa durante 2 minutos. As aplicações foram analisadas por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Visível (ERD UV-Vis).

Para verificar a absorção dos pigmentos na região do infravermelho foi montado um sistema de 2 termopares, um locado na face quente e outro na face fria. As peças cerâmicas foram aquecidas à iluminação com lâmpada incandescente infravermelha, e as temperaturas relativas das faces foram coletadas e analisadas. As condições de análise foram as mesmas para todas as amostras esmaltadas.

Resultados e Discussão

Para que um pigmento inorgânico seja aceito pela indústria cerâmica ele deve apresentar características químicas, físicas e ópticas com reprodutibilidade. Assim a presença de uma única estrutura ou fase cristalina é essencial para obter-se pigmentos inorgânicos de alta qualidade.[2]

Verificou-se que as amostras sintetizadas apresentaram a fase de interesse, com a estrutura do $LaAlO_3$ indicando a incorporação dos íons cromóforos (manganês/ferro) na rede deste composto, comprovado pelo não aparecimento de picos de fases secundárias e pelo deslocamento dos picos em relação à fase pura LA, indicando formação de solução sólida substitucional.

ISSN 1676-0093

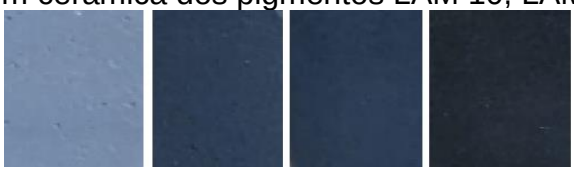
Foi possível identificar que os pigmentos apresentam aglomerados de partículas de tamanho nanométrico, com tamanho adequado para as aplicações desejadas, ou seja, em torno de 2 micrômetros apara os aglomerados e nos dois sistemas foi possível verificar que o aumento da concentração do íon cromóforo ocasiona a diminuição do tamanho das partículas, solubilizando facilmente na matriz de aplicação.

Para as amostras do sistema $LaAl_{1-x}Fe_xO_3$ verificou-se bandas de reflectância na região do visível em 400 e 600 nm. Conforme aumenta-se a concentração de Fe na estrutura diminui a reflexão de luz, absorvendo maior quantidade de energia na região do visível. As bandas de absorções são associadas a transições eletrônicas, ou seja, a promoção de um elétron de um orbital localizado em um átomo para um orbital de maior energia. Para a amostra LA houve reflectância dos fótons em toda a região do visível, apresenta coloração branca. Nos pigmentos do sistema $LaAl_{1-x}Mn_xO_3$ com o aumento da concentração do íon cromóforo a reflectância diminui e os pigmentos apresentam coloração escura, próxima ao azul escuro/preto.

Com as coordenadas L*a*b* obtidas, verifica-se que as amostras do sistema $LaAl_{1-x}Mn_xO_3$ possuem a* e b* negativos, indicando coloração azul. Já as amostras do sistema $LaAl_{1-x}Fe_xO_3$, apresentam coordenadas a* e b* positivas, indicando a contribuição das tonalidades amarela e vermelha. A amostra LA, contendo apenas lantânio e alumínio, é branca, verifica-se, portanto, que a adição de íons cromóforos altera a coloração, sendo, este estudo eficaz para produção de novos pigmentos.

Com relação à aplicação dos pigmentos, todas as amostras apresentaram coloração intensa quando aplicadas na cerâmica (Figuras 1 e 2), e estáveis ao processo de esmaltação evidenciando que não ocorreu reação com a matriz vítrea da frita.

Figura 1 – Aplicação em cerâmica dos pigmentos LAM 10, LAM 50, LAM 70 e LM.



Fonte: O autor.

Figura 2 – Aplicação em cerâmica dos pigmentos, esmalte sem pigmento, LA, LAF 10, LAF 50, LAF 70 e LF em cerâmica respectivamente.



Fonte: O autor.

Tratando-se da aplicação dos pigmentos em corpos poliméricos de PMMA foi possível observar que as amostras dos sistemas trabalhados, apresentaram elevado poder de pigmentação e opacidade quando aplicados no polímero (Figuras 3 e 4).

Figura 3 – Aplicação em polímero PMMA, LAM 10, LAM 50, LAM 70 e LM.



Fonte: O autor.

Figura 4 – Aplicação em PMMA sistema $LaAl_{1-x}Fe_xO_3$ LA, LAF 10, LAF 50 e LAF 70.



Fonte: O autor.

Referente a absorção de energia infravermelha verificou-se que o pigmento LA reflete tanto no UV-Vis quanto no NIR, ocasionando uma diminuição na temperatura relativa do pigmento aplicado. O pigmento LAF 10 absorve na região do UV-Vis e reflete no NIR, explicando a diminuição na temperatura relativa da placa, mas menor que o LA. As amostras LAF 50, LAM 10, LAM 50 e LM não apresentaram absorção e reflexão significativa de energia na região do NIR, já a para amostra LAF 70 ocorreu uma absorção de energia maior que a placa sem esmaltação.

A absorção de energia pela amostra LAF 70, está relacionado a excitação simultânea do vizinho acoplado magneticamente Íons Fe^{3+}. A banda de reflectância está relacionada a transições interatômicas nos orbitais d-d de íons Fe^{3+} em orbitais octaédricos. Esse efeito pode ser comparado avaliando as amostras de um mesmo sistema, por exemplo a amostra LAF 10 apresenta átomos Al vizinhos ao Fe, devido a menor concentração deste, já a amostra LAF 70 a vizinhança é majoritariamente Fe. O mesmo não ocorre para as amostras do sistema $LaAl_{1-x}Mn_xO_3$ devido a diferença de estrutura e do íon cromóforo.

Conclusões

Os pigmentos sintetizados apresentam características satisfatórias, de estrutura e morfologia. Este possui elementos com grau de toxicidade reduzido, coloração interessante para aplicação industrial, com variação considerável desta quando se modifica a concentração de íon cromóforo nas amostras, apresenta opacidade e cobertura adequada para os meios aplicados.

Os espectros de NIR mostraram que os pigmentos LA e LAF10 não absorvem a radiação infravermelha, sendo possíveis candidatos para pigmentos reflexivos de calor para minimização de gastos energéticos em edifícios.

Agradecimentos

C-LABMU/PROPESP; CAPES, CNPq.

Referências

1. BUXBAUM, G. (ed.). **Industrial inorganic pigments.** [s.l.] John Wiley & Sons, 2008.
2. MARANHA, F. G.; FIUZA, T. E. R.; SOUZA, E. C. F.; BORGES, J. F. M.; CUNHA, J. B. M da; ANDRADE, A. V. C. de; ANTUNES, S. R. M.; ANTUNES, A. C. Synthesis and characterization of pigments of the $LaAl_{1-x}Fe_xO_3$ Application in ceramic and polymer. **Dyes and Pigments**, v. 133, n. 1, p. 304-310, june 2016.
3. MONROS, G.; Lusar, M.; Cerro, S.; Pigmentos termosolares ecoeficientes: nuevos pigmentos para la eficiencia energética urbana. Castellón: Publicación de la Universitat Jaume I, p. 80, 2017.
4. MONROS, G.; BADENES, J.A.; GARCIA, A.; TENA, M. A. El color the la cerâmica: nuevos mecanismos em pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerâmica. Castellón: Publicación de la Universitat Jaume I, p. 188, 2003.