

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
CIÊNCIA DE MATERIAIS**

SAMARA SCHMIDT

SÍNTESE DE PIGMENTOS A BASE DE SnO_2 DOPADO COM Fe_2O_3

Ponta Grossa

2012

SAMARA SCHMIDT

SÍNTESE DE PIGMENTOS A BASE DE SnO_2 DOPADO COM Fe_2O_3

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS.

Orientador: Sergio Mazurek Tebcherani

Agência financiadora: CAPES

Ponta Grossa

2012

Ficha catalográfica elaborada pelo Setor Tratamento da Informação BICEN/UEPG

S349s Schmidt, Samara
Síntese de pigmentos a base de SnO_2 dopado com Fe_2O_3 / Samara Schmidt. Ponta Grossa, 2012.
38 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani.

1. Pigmento cerâmico. 2. Óxido de estanho. 3. Óxido de ferro.
4. Cerâmica – estrutura morfológica. I. Tebcherani, Sergio Mazurek.
II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Engenharia e
Ciência de Materiais. III. T.

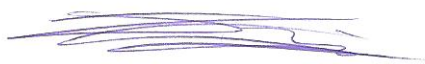
CDD: 666.04

SAMARA SCHMIDT

SÍNTESE DE PIGMENTOS A BASE DE SnO_2 DOPADO COM Fe_2O_3 .

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Área de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Ponta Grossa, 29 de março de 2012



Sergio Mazurek Tebcherani

Prof. Dr. da Universidade Estadual de Ponta Grossa.



Evaldo Toniolo Kubaski

Dr. da Itajara Minérios Ltda



Alfredo José Zara

Prof. Dr. da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

À minha mãe

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador e professor Dr Sergio Mazurek Tebcherani, pela dedicada orientação, motivação, confiança e amizade, essenciais desde os anos da iniciação científica até a concretização deste trabalho.

A todos os queridos amigos da salinha: Thiago, Bento, Gabriele, Graciela, Renata e Juju, pelos momentos de felicidade, amizade, apoio nas horas difíceis, carinho e compreensão.

A Dona Ana pelo carinho e conversas que sempre aliviam os momentos de tensão.

Ao corpo docente, técnico e administrativo do Programa de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais da UEPG, em especial ao Milton e ao Pianaro pela amizade, dedicação e colaboração com o trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um sistema óxido de estanho (SnO_2) dopado com óxido de ferro III (Fe_2O_3) através de mistura química de SnO_2 e nitrato ferro III nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Este sistema foi calcinado em intervalos de temperaturas que variaram de 600 a 1200 °C. A caracterização do pó calcinado foi realizada a partir de várias técnicas, entre elas, a análise termogravimétrica e termodiferencial para identificação da estabilidade térmica, a técnica de difração de raios X para a identificação das fases resultantes, a técnica de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de fotocorrelação para a compreensão da estrutura morfológica do material. Avaliou-se a eficácia do pigmento cerâmico através da solubilidade do sistema óxido com a frita bem como a estabilidade da cor. Também, através da técnica de espectrofotometria na região do UV-Vis, obteve-se as cores do sistema caracterizados nas coordenadas CIELab*.

Palavras-chave: Óxido de estanho, óxido de ferro III, pigmento cerâmico.

ABSTRACT

In this work a Fe(III)-doped tin oxide (SnO_2) system using chemical mixture of SnO_2 and Iron(III) nitrate nonahydrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). This system was calcined at temperatures from 600 °C to 1200 °C. The as-calcined powders were characterized using several techniques: thermal analysis (DTA/TG) to identify the thermal stability; X-ray diffraction to identify the resulting phases; scanning electron microscopy and photocalorimetry to study the material morphological structure. The usefulness of the ceramic pigment was evaluated testing the solubility of the oxide system in frit and its color stability. Also, using UV-visible diffuse reflectance spectroscopy, the CiELab* coordinates of the system were estimated.

Keywords: Tin oxide, iron(III) oxide, ceramic pigment

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Classificação de pigmentos cerâmicos segundo a cor [7].....	14
Figura 3.2 - Célula unitária do SnO_2 os círculos maiores representam oxigênio enquanto os menores representam estanho [18]......	16
Figura 3.3 - Estrutura cristalina do óxido de ferro III (hematita) [23].....	18
Figura 4.1 - Fluxograma de síntese e caracterização dos pós.	20
Figura 5.1 - Curva TG/DTA para o SnO_2 dopado com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ na composição de 46 % em mol de íons Fe^{3+}	23
Figura 5.2 - Difratoograma de raios X com as fases resultantes para o sistema SnO_2 dopado com 46 % de íons Fe^{3+} calcinado a 600°C	25
Figura 5.3 - Difratoogramas DRX para o sistema SnO_2 dopado com 46 % em mol de íons Fe^{3+}	26
Figura 5.4 - Micrografias de MEV para os pigmentos de $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ calcinados a (a) 600°C , (b) 920°C , (c) 1040°C e (d) 1200°C	28
Figura 5.5 - Tamanho médio das partículas de SnO_2 dopados com 46 % em mol de íons Fe^{3+}	29
Figura 5.6 - Comportamento do sistema em frita. Calcinado em (a) 600°C , (b) 920°C , (c) 1040°C , (d) 1200°C	30
Figura 5.7 - Web Colors dos pigmentos obtidos [39].....	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 - Resumo das transformações de decomposição térmica [28].	24
Tabela 5.2 - Raio iônico dos íons envolvidos nos materiais utilizados	27
Tabela 5.3 - Parâmetros colorimétricos dos pigmentos calcinados em diferentes temperaturas após dispersão em frita.	31

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
TG	Termogravimetria
DTA	Análise Térmica Diferencial
DRX	Difração de raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
CIE	<i>Commision Internationale de l'Eclairage</i>
GAP	Banda Proibida
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	3
RESUMO.....	4
ABSTRACT	5
LISTA DE FIGURAS	6
LISTA DE TABELAS	7
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	8
SUMÁRIO	9
1 INTRODUÇÃO.....	10
2 OBJETIVO.....	12
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	13
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
4.1 Síntese do pó.....	19
4.2 Caracterização.....	20
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
5.1 Análise térmica.....	23
5.2 Difração de raios X.....	24
5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	27
5.4 Tamanho Médio de Partícula.....	29
5.5 Solubilidade em Frita	30
5.6 Coordenadas Colorimétricas	31
6 CONCLUSÕES.....	33
7 Sugestão para trabalhos futuros.....	34
REFERÊNCIAS.....	35

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o desenvolvimento de pigmentos para a produção de telhas, revestimentos cerâmicos ou de cosméticos tem se tornado uma necessidade, seja por estética ou pela proteção que o pigmento pode conferir a superfície do substrato [1].

Entre os possíveis métodos de coloração, por razões que sejam técnicas ou econômicas, a maneira mais eficaz de fornecer e estabelecer uma coloração estável a um produto cerâmico é a utilização de um pigmento.

Chama-se pigmento a qualquer material capaz de dar cor em um meio no qual seja insolúvel e que não interage física e quimicamente. Os pigmentos cerâmicos, apesar de seu pequeno tamanho de partícula (entre 1 e 10 micras), são praticamente insolúveis em esmaltes ou massas cerâmicas e não reagem com estes. Partícula com tamanhos superiores podem provocar a dispersão do pigmento [2].

Do ponto de vista químico, os pigmentos produzem cor pela ação de um íon cromóforo (comumente metais de transição) que absorve radiação visível de forma seletiva e é estabilizado por mecanismos químicos apropriados para conseguir manter sua ação pigmentante sob condições químicas e de temperatura desfavoráveis [3].

Os pigmentos utilizados em aplicações cerâmicas são de natureza predominantemente inorgânica. Entre os possíveis métodos de classificação dos pigmentos inorgânicos, está a subdivisão dos pigmentos inorgânicos em naturais e sintéticos, porém, esta não é uma classificação completamente satisfatória.

Os pigmentos naturais são aqueles encontrados na natureza e, durante muito tempo, foram os únicos pigmentos conhecidos e utilizados. Entre os pigmentos naturais mais utilizados podem-se mencionar os óxidos simples como o TiO_2 e o Cr_2O_3 e os espinélios contendo metais de transição. Os pigmentos sintéticos se diferenciam dos naturais já que são preparados pelo homem mediante procedimentos químicos. O método mais utilizado industrialmente prevê a calcinação dos precursores que contêm elementos de transição.

Os pigmentos inorgânicos sintéticos são diferenciados por apresentarem um elevado grau de pureza química e também uma uniformidade no tamanho de grãos.

Originam colorações bastante diversificadas e normalmente, apresentam uma maior estabilidade térmica e química o que permite a coloração de materiais obtidos a elevadas temperaturas. Todavia, são mais caros que os pigmentos naturais.

Tais pigmentos, portanto são competitivos com relação aos pigmentos inorgânicos naturais somente se os efeitos estéticos e a quantidade de pigmento empregada puderem ser pelo menos equivalente para que a utilização destes possa ser também economicamente vantajosa [1].

Os efeitos da adição de íons Fe^{3+} ao SnO_2 têm sido explorados na literatura investigando aspectos de sinterização, modificações de superfície [4, 5] e propriedades varistoras [6]. Neste trabalho foram investigadas as propriedades pigmentantes do sistema $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

2 OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho consiste em:

Preparar sistemas de óxido de estanho dopado com óxido de ferro III, por mistura química, calcinando em temperaturas que variam entre 600 e 1200 °C, verificando a potencialidade como pigmento cerâmico.

Os objetivos específicos são:

1. Preparar os sistemas óxidos.
2. Analisar o sistema utilizado através de análise termogravimétrica e termodiferencial (TG/DTA).
3. Identificar suas fases resultantes por meio da técnica de difração de raios X (DRX).
4. Analisar a morfologia, microestrutura e o grau de aglomeração dos pós através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).
5. Determinar o tamanho médio das partículas por Espectroscopia de Fotocorrelação.
6. Testar a solubilidade dos pigmentos com a utilização de frita.
7. Determinar as coordenadas colorimétricas $L^*a^*b^*$ obtidas por meio de um espectrofotômetro Uv-visível.
8. Através da aplicação das coordenadas colorimétricas $L^*a^*b^*$ no programa de computador Color Converter RGB determinar as *web colors* obtidas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

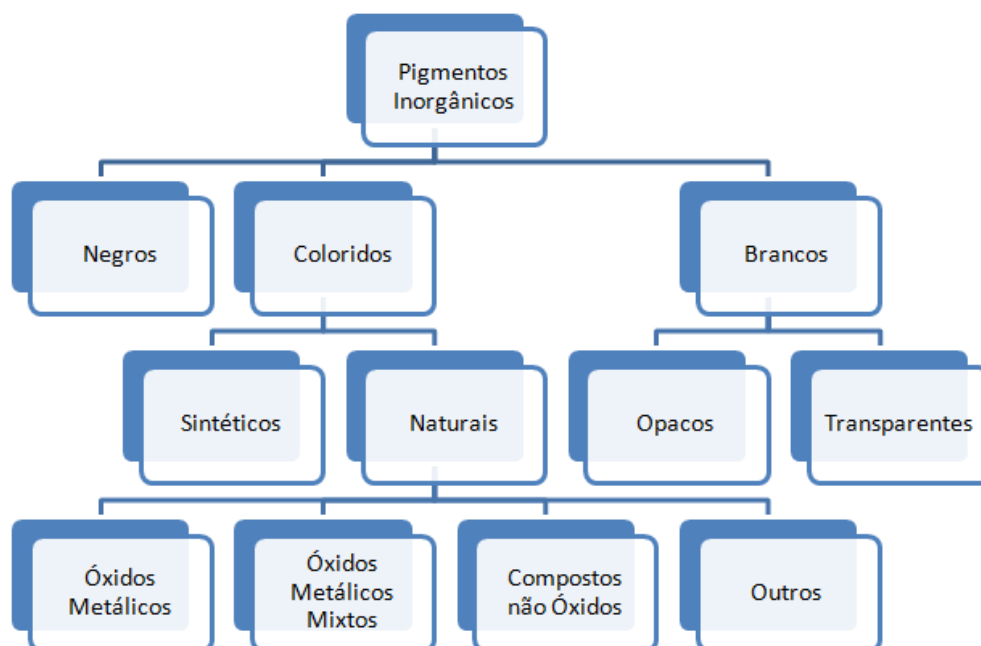
Com o passar do tempo, a indústria cerâmica vem ganhando cada vez mais espaço no mercado mundial e, para suprir esse mercado, tem crescido a necessidade de uma maior produção, assim como a descoberta de novas cores de pigmentos cerâmicos.

Muitas vezes, a cor se apresenta como parâmetro condicional para a obtenção de um material [1], já que um dos setores de maior crescimento na indústria cerâmica foi o da decoração de ambientes, tanto domésticos quanto comerciais [3].

Pigmentos cerâmicos são substâncias inorgânicas que possuem alta estabilidade térmica, resistência aos ataques físicos e químicos de abrasivos álcalis e ácidos, que ao serem dispersas nos esmaltes cerâmicos e calcinadas a altas temperaturas se mantêm estáveis ao ataque do esmalte, colorindo-o [1-3].

Existem alguns métodos para classificar um pigmento cerâmico [1,2]. Um dos métodos mais utilizados subdivide os pigmentos de acordo com a coloração que apresentam. Esta classificação está ilustrada na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Classificação de pigmentos cerâmicos segundo a cor [7].



Fonte: Adaptado de LOPES K. P. **Desenvolvimento de pigmentos nanométricos encapsulados**. 2004, 94f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

Porém, os materiais cerâmicos não apresentam grande número de elétrons livres, que absorvem a luz e que são, em sua estrutura, diretamente responsáveis pelo desenvolvimento da cor [7].

A origem da coloração nestes sólidos depende, primeiramente, da iluminação na qual esta cor é observada. Portanto, para que se observe uma cor, faz-se necessário a incidência de uma luz branca, como a luz solar [8].

A luz visível é definida como a radiação capaz de produzir a sensação de visão para o olho humano normal e abrange uma pequena parte do espectro de radiação eletromagnética, entre 400 e 700 nm.

Quando se observa uma determinada cor nos sólidos, esta cor é o resultado da absorção de uma radiação com um determinado comprimento de onda e, por sua vez, a reflexão de outro comprimento de onda característico de uma cor complementar [9]. Mas, além disso, se faz necessário compreender melhor a estrutura dos pigmentos cerâmicos.

Estruturalmente um pigmento cerâmico é composto por uma rede hospedeira, na qual se integra um íon cromóforo (normalmente um cátion de transição) e os

possíveis componentes modificadores desta rede hospedeira que conferem, estabilizam ou reafirmam as propriedades pigmentantes [10].

Estes íons cromóforos se caracterizam por apresentar orbitais d (para os metais de transição) ou f (para os terras raras) incompletos [11] que possibilitam as transições eletrônicas d-d e as transferências de carga, na qual um elétron é transferido entre um ânion e um cátion que são fenômenos responsáveis pela manifestação da cor. Nos sólidos inorgânicos, as transições eletrônicas entre bandas de energia também implicam no aparecimento de cor [8].

A cor de um pigmento pode variar em função do número de coordenação do metal, das transições de elétrons associadas com os defeitos no cristal, da estrutura cristalina, geometria e tamanho da partícula [11]. A estabilidade de cor é um critério importante para pigmentos cerâmicos, e são inúmeros os fatores que exercem influência sobre ela.

No processo de moagem, muitas vezes, a moagem excessiva pode levar a dissolução ou a destruição total ou parcial do pigmento. Na espessura da camada de engobe, os fatores são a composição do esmalte/frita, relação entre opacificantes e pigmentos utilizados nas camadas de esmalte-base e esmalte-cobertura. A viscosidade durante queima também influencia na coloração, pois, geralmente esmaltes muito fluidos conseguem dissolver melhor o pigmento do que os mais viscosos. Outro fator importante diz respeito às condições de queima (tempo e temperatura de queima) que podem afetar a cor e a atmosfera do forno muda o estado de valência de elementos corantes, mudando a cor [2].

A procura por novas estruturas hospedeiras para os íons cromóforos vem aumentando bastante nos últimos anos [12-15]. Contudo, para que seja possível a criação de novas estruturas, se faz necessário conhecer as estruturas já utilizadas.

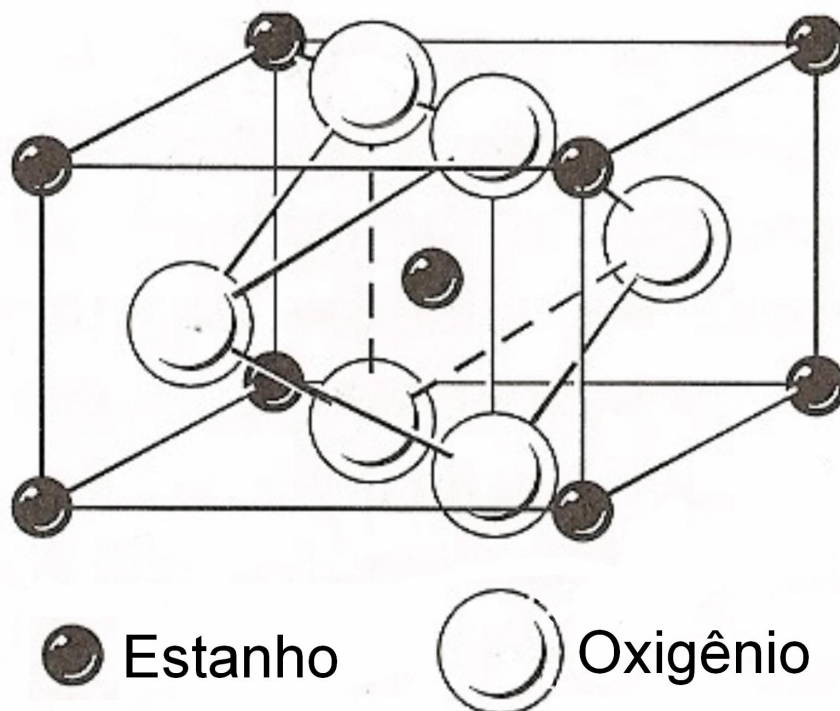
Uma rede hospedeira (matriz) adequada para atuar como estrutura pigmentante deve atender a alguns requisitos básicos. Estes quesitos podem estar relacionados às fases dos agentes cromóforos, ao estado de oxidação estável, ao empacotamento compacto ou quase compacto dos oxigênios que configuram a estrutura e a temperatura de fusão elevada de modo que não ocorra nenhuma transformação até a temperatura de fusão do esmaltado e energias entre bandas (GAP) favoráveis [2, 10, 16].

Um bom exemplo de rede hospedeira é o dióxido de estanho. Tendo como

interação química entre os átomos a predominância de ligações covalente além de ser praticamente inerte quimicamente. Este óxido vem sendo investigado quanto às propriedades semicondutoras do tipo-n, a boa condutividade elétrica, a elevada transparência em relação à radiação eletromagnética no visível, a alta reflexão à radiação infravermelha, além de uma boa aderência ao vidro e possuir uma elevada temperatura de fusão [17].

A estrutura cristalina do óxido de estanho IV (cassiterita) é a do rutilo (tetragonal). Sua célula unitária possui dois átomos de estanho e quatro de oxigênio, onde cada átomo de estanho é rodeado por um octaedro distorcido de seis átomos de oxigênio e cada átomo de oxigênio tem três estanhos vizinhos mais próximos nos vértices de um triângulo quase equilátero e tem parâmetros de rede $a = 0,4737 \text{ nm}$ e $c = 0,31861 \text{ nm}$ ($c/a = 0,673$) como mostrado na Figura 3.2.

Figura 3.2 - Célula unitária do SnO_2 os círculos maiores representam oxigênio enquanto os menores representam estanho [18].



Fonte: KINGERY, W. D.; YET-MING, C.; DUNBAR, P. B. **Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering**. 1 ed. Nova York: J Wiley & Sons, 1997. 522p

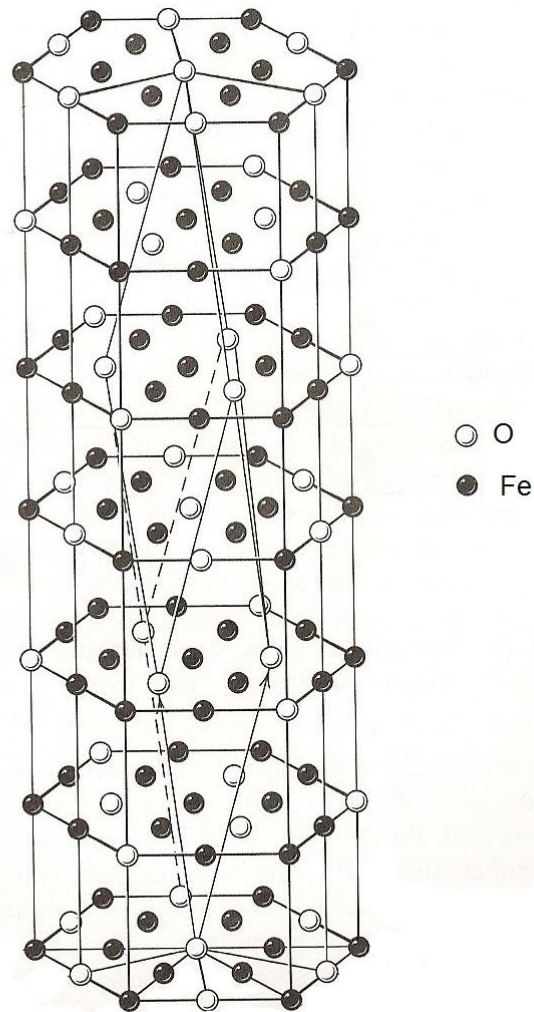
Alguns compostos óxidos têm sido reconhecidos como materiais promissores

para a produção de sensores óticos, podendo ser utilizados em um diversificado número de aplicações tecnológicas. O SnO_2 é um óxido importante dessa família de materiais, que podem ser empregados como dielétricos eficientes, resistores elétricos, dispositivos em sensores e películas condutoras transparentes. Além disso, os filmes finos desse óxido, quando dopados, são amplamente utilizados na tecnologia de sensores de gás [18].

O SnO_2 também vem sendo utilizado como matriz para produção de pigmentos cerâmicos. A utilização do SnO_2 como matriz dopada com diferentes íons cromóforos resulta numa ampla gama de pigmentos com colorações variadas, como, rosa, violeta, amarelo e cinza [1, 19-21], entre outras.

O óxido de ferro III (hematita) possui a mesma estrutura do corundum, sua célula unitária é hexagonal com parâmetros de rede $a = 0,5034 \text{ nm}$ e $c = 1,375 \text{ nm}$. A estrutura da hematita consiste de matrizes hexagonais compactas de íons O^{2-} empilhados ao longo da direção [001] com íons Fe^{3+} dispostos em dois sítios preenchidos sendo seguidos por um sítio vago no plano (001) [22]. A estrutura cristalina da hematita está representada na Figura 3.3.

Figura 3.3 - Estrutura cristalina do óxido de ferro III (hematita) [23].



Fonte: KINGERY, W. D.; YET-MING, C.; DUNBAR, P. B. **Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering**. 1 ed. Nova York: J Wiley & Sons, 1997. 522p.

A hematita possui elevada estabilidade termodinâmica, e possui diversas aplicações industriais como adsorventes de compostos orgânicos, sensores, catalisador de reações, indicador de condições redutoras durante sua formação e nos últimos anos vem sendo muito utilizada como pigmento para a coloração de materiais cerâmicos, polímeros e borracha. Esses pigmentos de óxido de ferro podem criar uma vasta gama de cores como o vermelho [24], rosa [12], preto, amarelo e marrom [25].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

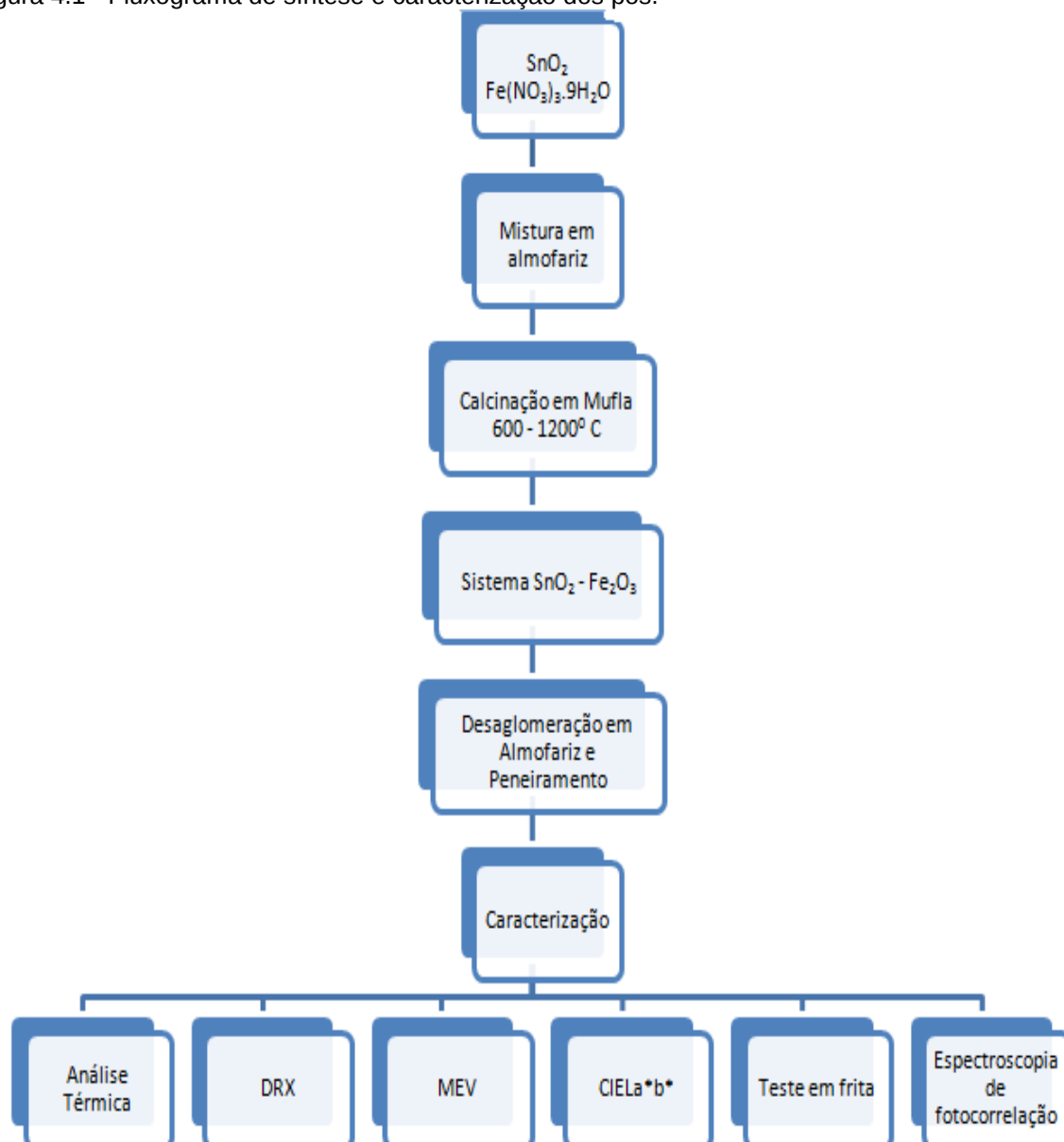
4.1 Síntese do pó

As matérias primas para a preparação das amostras foram o óxido de estanho (SnO_2) procedência Cesbra 99,8 % de pureza e nitrato de ferro III ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) procedência Synth 99,9 % pureza, na forma de pó.

Inicialmente foram preparadas 16 amostras compostas de SnO_2 dopado com 46 % em mol de íons Fe^{3+} (a partir de do precursor $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). As 16 amostras foram misturadas em almofariz de ágata e calcinadas em temperaturas entre 600 e 1200 °C com aumento gradual de temperatura de 40 °C. Este método de obtenção é correspondente ao de mistura física de óxidos [26]. Os pós então foram desaglomerados em almofariz e passados em peneira ABNT malha 400 para eliminação dos aglomerados.

A Figura 4.1 está representando o fluxograma das atividades experimentais desenvolvidas.

Figura 4.1 - Fluxograma de síntese e caracterização dos pós.



Fonte: a autora.

4.2 Caracterização

Análise Térmica

Em um equipamento de análise térmica simultânea de marca NETZSCH STA 409, foi colocada uma massa de aproximadamente 20 mg da amostra do pó, em um cadinho de alumina, em atmosfera de oxigênio com vazão de 40 mL/min. Foi usada uma taxa de aquecimento de 5 °C/min desde a temperatura ambiente até 1000 °C.

Difração de raios X

As caracterizações por DRX foram feitas utilizando um difratômetro de raios X, marca Shimadzu, Modelo XRD 6000, com radiação CuK a 40 Kv e 30 mA e uma faixa de varredura de 10 a 90 °C, com uma taxa de 2 °/min. através da técnica do pó. Os resultados da análise foram comparados e analisados com as fichas cristalográficas JCPDS da base de dados do Powder Diffraction File.

Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico da marca Shimadzu SSX-550 a fim de se verificar a morfologia, aglomeração do material em função da variação da temperatura de síntese do sistema óxido em estudo. Para a preparação das amostras, o sistema óxido foi disperso em álcool isopropílico e depositado sob o porta amostras do equipamento. Após a evaporação do meio dispersante, depositou-se uma delgada camada de ouro através da técnica de “*sputtering*”, utilizando um equipamento Shimadzu IC-50.

Espectroscopia de Fotocorrelação

Os tamanhos médios das partículas foram determinados através da análise de suspensões estáveis das amostras em um equipamento de um analisador de partículas, marca Microtrac Zetatrac, modelo NPA 152. Para este ensaio, foi preparada uma suspensão alcoólica de concentração 30 % (m.v) estabilizada com poliacrilato de sódio e ultrassom.

Solubilidade em frita

Para este ensaio, utilizou-se a composição de 10 % em massa de pigmento para 90 % em frita transparente da marca Torrecide, que teve sua composição previamente analisada através de fluorescência de raios X. As composições foram calcinadas a temperatura de 1150 °C por 15 minutos. As amostras foram preparadas pesando as quantidades indicadas de frita e pigmento. Moídas em almofariz e peneiradas em ABNT malha 325.

Coordenadas colorimétricas

Para determinação das medidas colorimétricas do sistema CIEL*a*b*, foi utilizado um espectrofotômetro Uv-visível Varian Cary 50. A coordenada a* varia do eixo vermelho (a* positivo) ao verde (a* negativo), a coordenada b* varia do eixo amarelo (b* positivo) ao azul (b* negativo) e L* varia de 0 (luminosidade mínima) a 100 (luminosidade máxima) em uma escala de cinza. O branco do equipamento foi realizado com uma amostra de sulfato de bário.

Web colors

Um programa de computador chamado Color Converter RGB [27] foi utilizado para determinação das *web colors* do sistema a partir das coordenadas colorimétricas CIEL*a*b*.

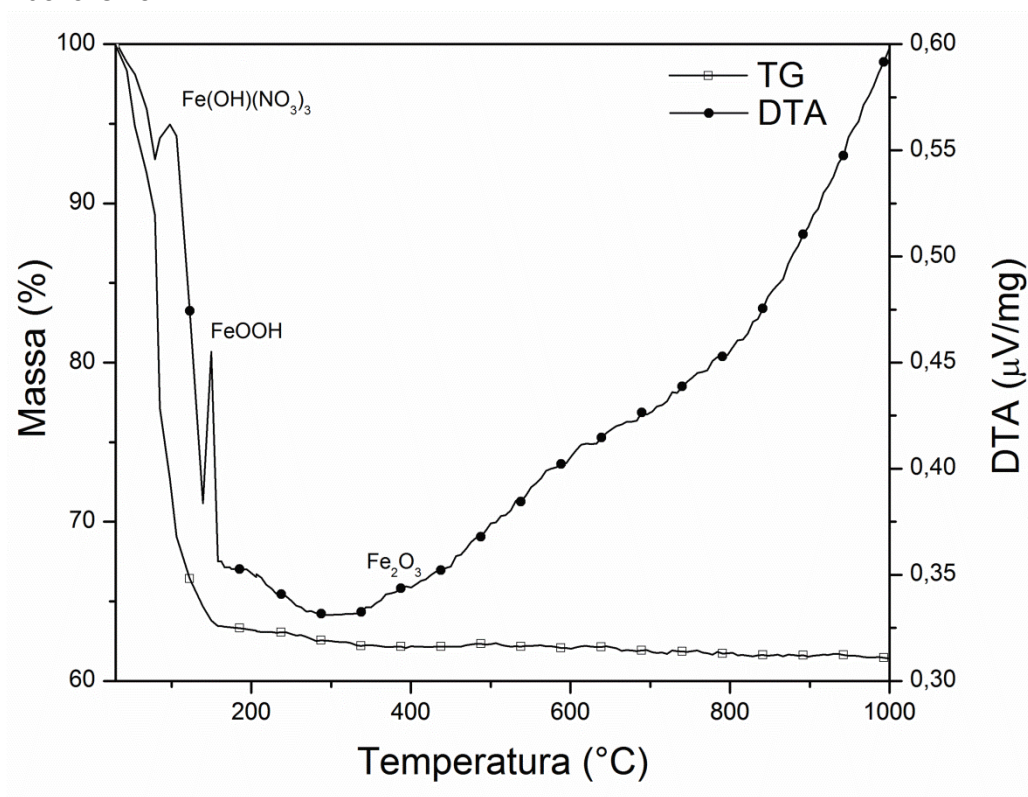
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Das 16 amostras preparadas para o sistema quatro foram escolhidas para a apresentação dos resultados por resumirem as propriedades do sistema. Foram as amostras calcinadas em 600, 920, 1040 e 1200 °C.

5.1 Análise térmica

A curva de TG/DTA, representada na Figura 5.1, corresponde a análise térmica da mistura de SnO_2 com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ na composição de 46 % em Mol de íons Fe^{3+} . Este ensaio foi realizado desde a temperatura ambiente até 1000 °C com taxa de aquecimento constante de 5 °C/min. em atmosfera de oxigênio com vazão de 40 mL/min.

Figura 5.1 - Curva TG/DTA para o SnO_2 dopado com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ na composição de 46 % em mol de íons Fe^{3+} .



Fonte: a autora.

Na Figura 5.1, observam-se duas inflexões até a temperatura de

aproximadamente 157 °C. A primeira inflexão que vai de 55 °C a 85 °C com diminuição de 10 % em massa corresponde a fusão do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ seguida de precipitação e evaporação de $\text{Fe}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3$. A segunda inflexão que se inicia em 85 °C e termina em 200 °C com perda de 27 % em massa corresponde a decomposição do nitrato e formação de FeOOH . Na temperatura de 310 °C, o FeOOH sofre uma desidroxilação térmica até a formação da hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [28]. As transformações ocorridas no sistema encontram-se resumidas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Resumo das transformações de decomposição térmica [28].

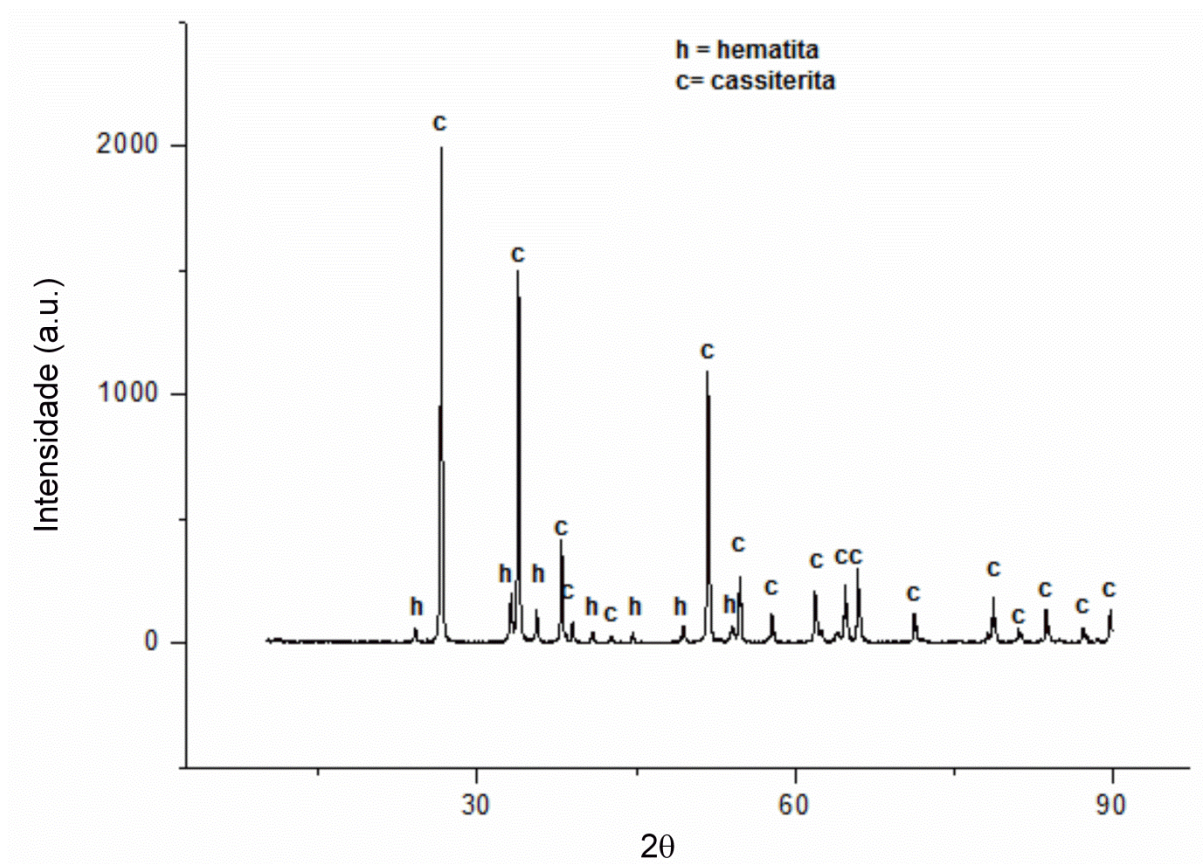
Intervalo temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Transformação ocorrida
55 - 85	10	Fusão $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Evaporação $\text{Fe}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3$
85 - 200	27	Decomposição NO_3 Formação FeOOH
310	-	Formação $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Não foram observadas inflexões no gráfico de TG sobre o comportamento do SnO_2 pelo fato deste estar em sua forma estável e não sofrer modificações estruturais com o tratamento térmico [29].

5.2 Difração de raios X

A estabilidade do SnO_2 e a formação da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pode ser observada no difratograma de raios X da Figura 5.2.

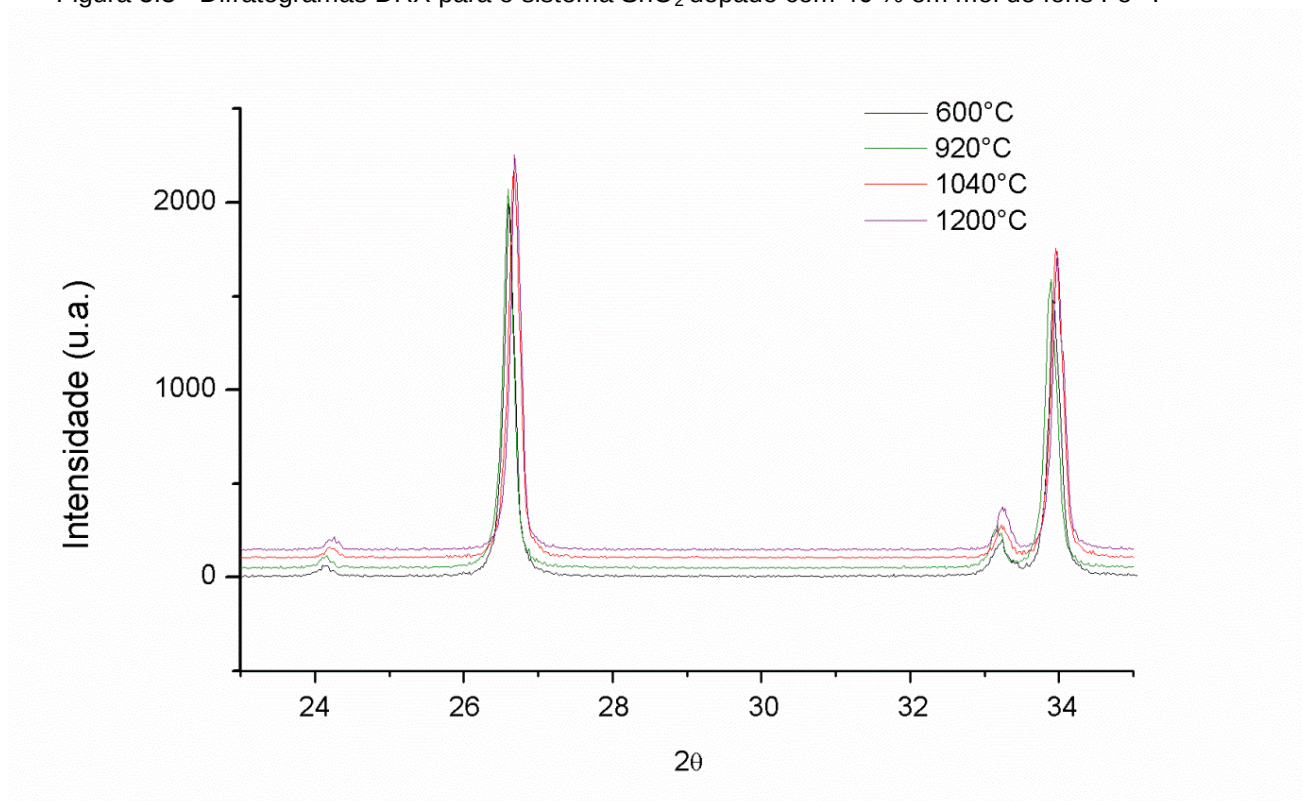
Figura 5.2 - Difratoograma de raios X com as fases resultantes para o sistema SnO_2 dopado com 46 % de íons Fe^{3+} calcinado a 600°C .



Fonte: a autora.

Nos difratogramas obtidos por DRX identifica-se as estruturas da cassiterita e da hematita para as amostras calcinadas as temperaturas de 600, 920, 1040 e 1200°C , de acordo com as fichas JCPDS 77-0447 (SnO_2) e 87-1166 (Fe_2O_3). Observa-se no difratograma da Figura 5.3 um aumento no ângulo 2θ para as amostras calcinadas a partir da temperatura de 1040°C .

Figura 5.3 - Difratomogramas DRX para o sistema SnO_2 dopado com 46 % em mol de íons Fe^{3+} .



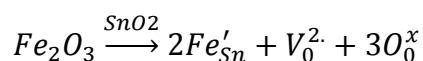
Fonte: a autora.

Considerando-se os raios iônicos dos íons envolvidos nos materiais (Tabela 5.2) e que a solubilidade da hematitana estrutura da cassiterita pode chegar próxima a 4 % em mol [4], pode-se afirmar que a diminuição dos parâmetros de ambas as fases ocorre devido à formação de solução sólida.

Tabela 5.2 - Raio iônico dos íons envolvidos nos materiais utilizados

Íon	Raio iônico (Å)
Fe^{3+}	0,64 [30]
Sn^{4+}	0,69 [31]
O^{2-}	1,4

Embora o raio iônico do Fe^{3+} seja próximo ao do Sn^{4+} observa-se que suas valências são diferentes, portanto em solução sólida a adição de Fe^{3+} pode apresentar a seguinte reação de formação de defeitos:



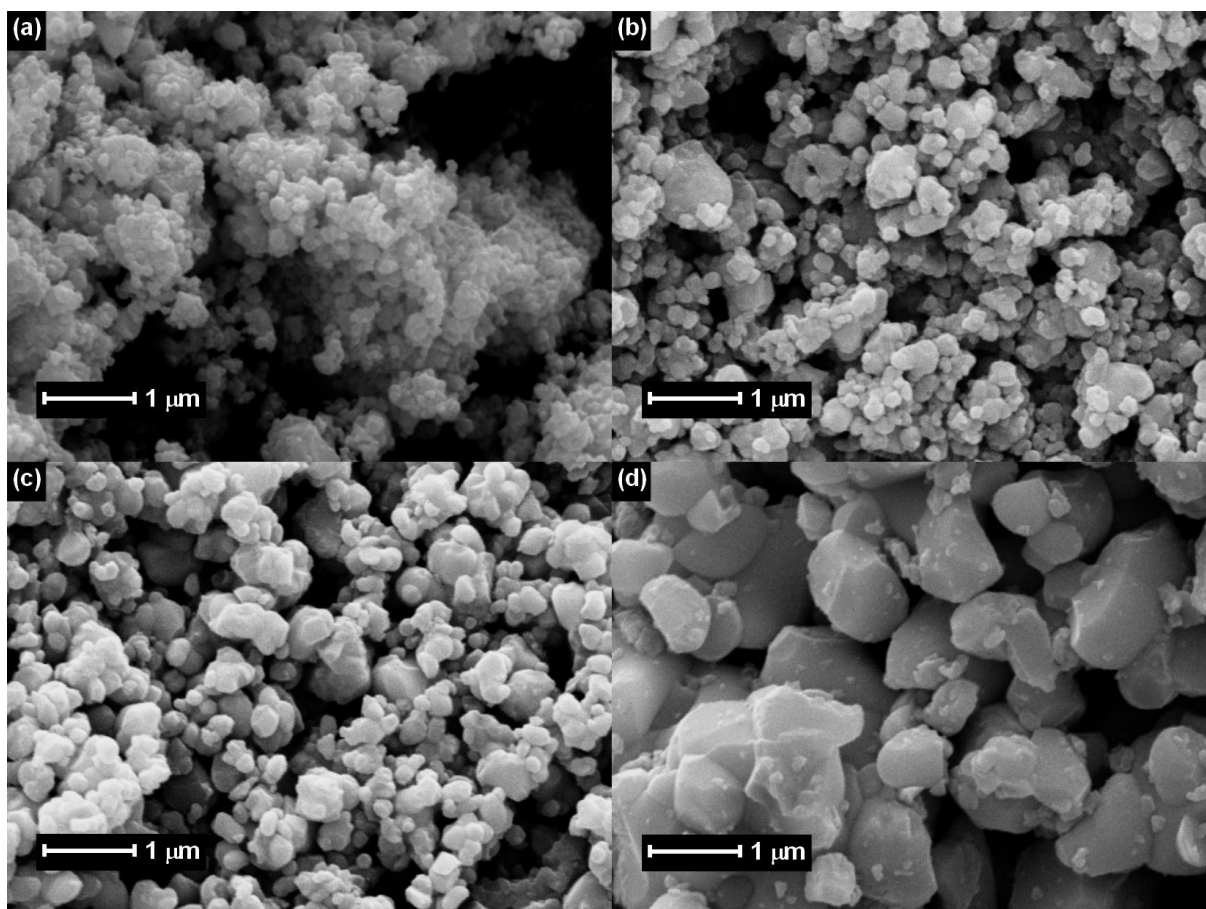
Observa-se ainda de acordo com a figura uma diminuição de tamanho e alargamento dos picos da cassiterita, que se devem ao aumento no tamanho de grão que ocorre devido à segregação dos íons de ferro 3+ na superfície do dióxido de estanho que chega até 30 % em mol [32]. O restante do óxido de ferro adicionado encontra-se na forma de uma segunda fase que pode ser observado no difratograma da Figura 5.2.

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

O SnO_2 quando sinterizado sem nenhum aditivo se caracteriza por uma densificação reduzida mesmo quando submetido a elevadas temperaturas por longos períodos de tempo [33].

Observa-se pelas micrografias apresentadas na Figura 5.4 que inicialmente quando calcinadas a uma temperatura de 600 °C (Figura 5.4(a)) as partículas apresentam forma esférica pouco regular e que a densificação das amostras aumenta conforme se aumenta a temperatura de calcinação.

Figura 5.4 - Micrografias de MEV para os pigmentos de $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ calcinados a (a) 600 °C, (b) 920 °C, (c) 1040 °C e (d) 1200 °C



Fonte: a autora.

As imagens de micrografias da Figura 5.4 são indicativas que, para o sistema de $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, o sistema óxido na forma de pó apresentam os grãos aglomerados devido a formação de segunda fase do ferro na superfície do óxido de estanho.

Trabalhos recentes mostram que a densificação com pequenas quantidades de aditivos é uma característica observada no SnO_2 [34, 35]. Esta densificação está relacionada à segregação dos íons Fe^{3+} na superfície do SnO_2 [36], este efeito torna-se visível nas micrografias da Figura 5.4.

Na Figura 5.4(b) e Figura 5.4(c) iniciam-se os processos de pré-sinterização e início da sinterização do dióxido de estanho favorecendo o rearranjo estrutural, início da formação de pescoço de grãos [37] podendo ser observado o início de crescimento de grão do SnO_2 . Quando a temperatura de queima passa a ser de 1200 °C atinge-se uma energia superior a energia de ativação o que favorece a sinterização do processo [22].

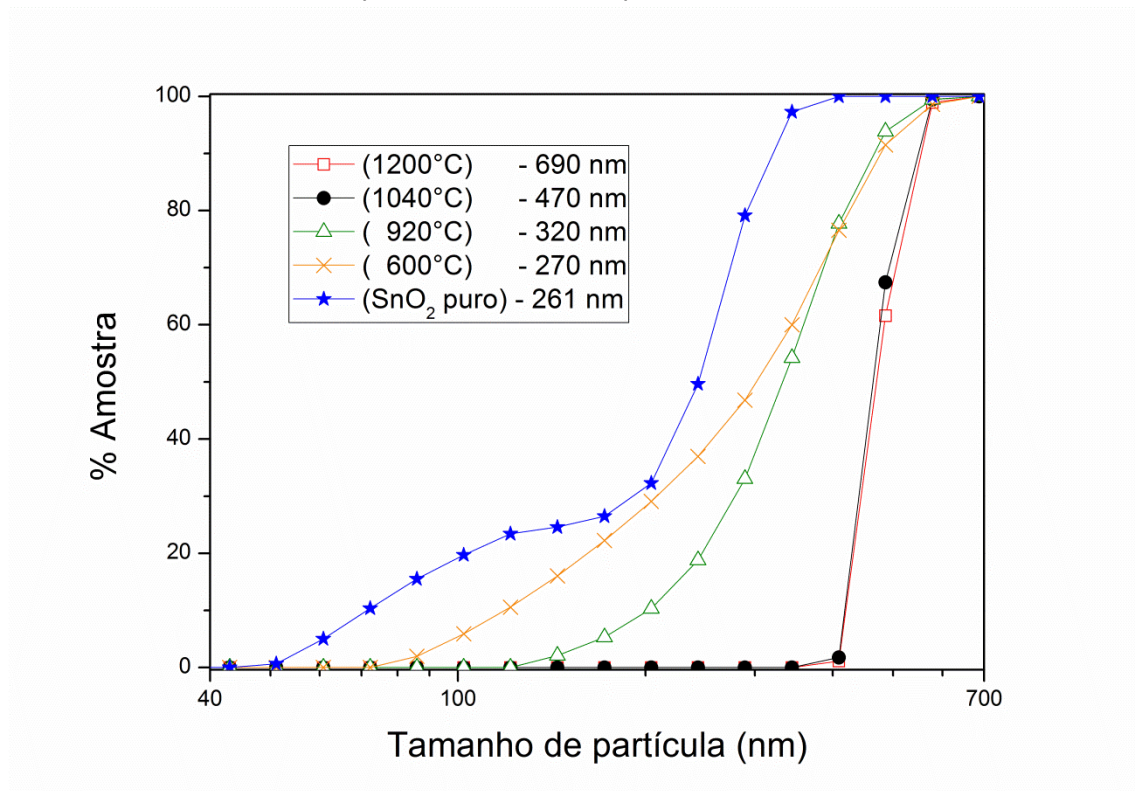
É possível observar na Figura 5.4(d) um grande crescimento de grão do SnO_2 devido ao fato de ter atingido as condições favoráveis de temperatura e a presença do Fe_2O_3 como um bom agente densificante.

Entretanto o pigmento não é inviabilizado nem mesmo a temperatura de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ devido o tamanho médio de grãos não ultrapassar 690 nm , valor este, considerado pequeno para pigmentos comerciais.

5.4 Tamanho Médio de Partícula

A fim de se obter o tamanho médio das partículas das amostras, estas foram determinadas por um analisador de tamanho de partícula e os resultados são apresentados na Figura 5.5 para o sistema com 46 % em mol de íons Fe^{3+} .

Figura 5.5 - Tamanho médio das partículas de SnO_2 dopados com 46 % em mol de íons Fe^{3+}



Fonte: a autora.

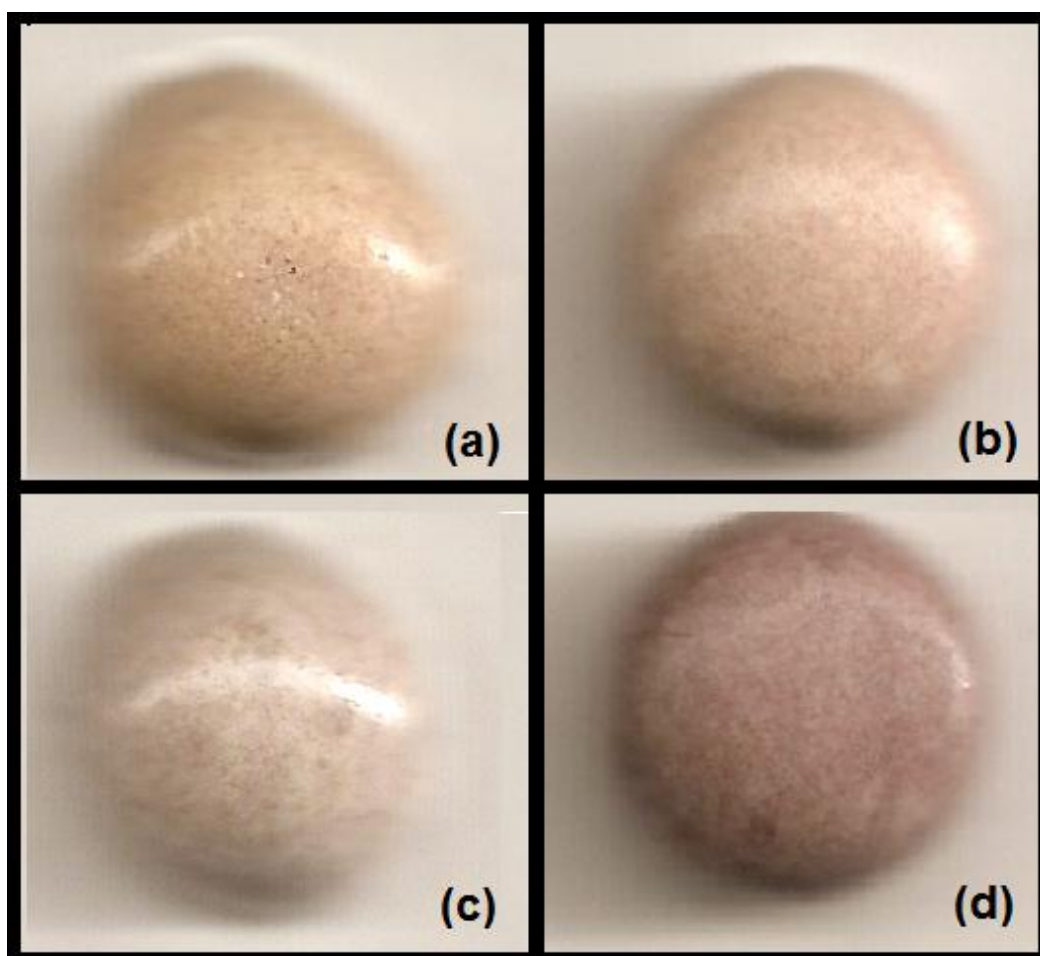
Observa-se através da Figura 5.5 um aumento no tamanho das partículas com o aumento da temperatura de calcinação passando de 270 nm em $600\text{ }^\circ\text{C}$ para

690 nm em 1200 °C. Esse aumento no tamanho das partículas ocorre devido a segregação dos íons Fe^{3+} na superfície do SnO_2 e formação de segunda fase como foi mostrado nos difratogramas de DRX anteriormente.

5.5 Solubilidade em Frita

O teste de solubilidade do pigmento (10 % em massa) em frita a temperatura de 1150 °C durante 15 minutos apresentou comportamento estável quanto à dispersão e coloração na frita, que pode ser observado na Figura 5.6, o que sugere a habilitação para aplicações tecnológicas e industriais [38].

Figura 5.6 - Comportamento do sistema em frita. Calcinado em (a) 600 °C, (b) 920 °C, (c) 1040 °C, (d) 1200 °C.



Fonte: a autora.

5.6 Coordenadas Colorimétricas

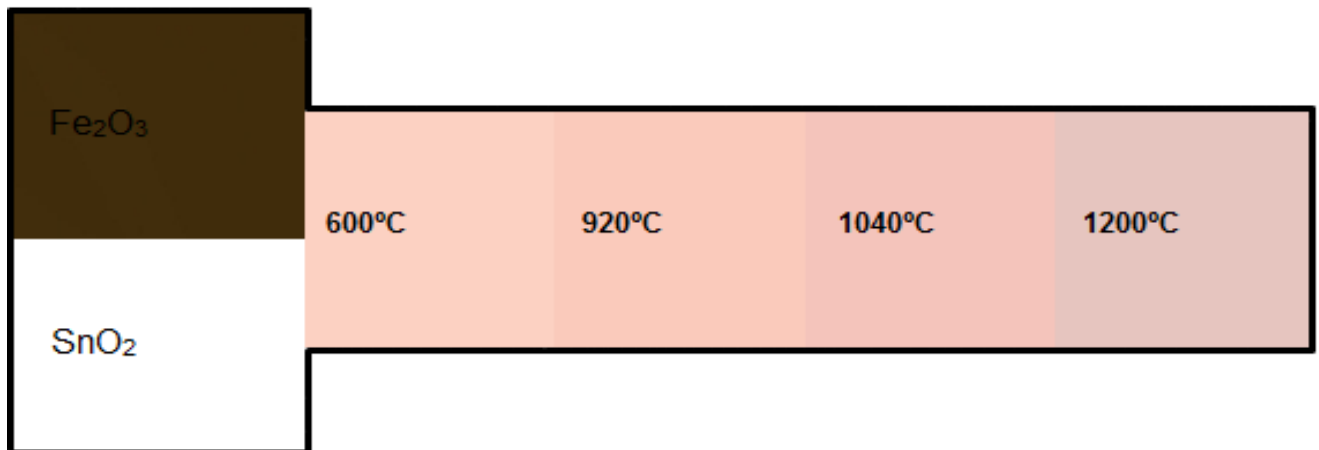
O sistema gerou pigmentos estáveis de coloração rosa. Para a concentração de 46 % em mol de íons Fe. Os parâmetros colorimétricos foram obtidos de acordo com o sistema CIEL*a*b* após a dispersão em frita e os valores tabelados das coordenadas L*, a* e b* com as respectivas *Web Colors* estão descritas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Parâmetros colorimétricos dos pigmentos calcinados em diferentes temperaturas após dispersão em frita.

Temperatura de calcinação (°C)	L*	a*	b*	Web Color
600	86,9	13,1	12,9	Peach Puff
920	85,1	14,9	13,9	Peach Puff
1040	83,1	16,0	10,7	Ligth Pink
1200	82,1	11,0	7,0	Ligth Pink

A partir destes valores foi possível simular graficamente a coloração real de cada pigmento em função da temperatura de calcinação a evolução da coloração a partir da temperatura de obtenção, como pode ser observada na Figura 5.7.

Figura 5.7 - Web Colors dos pigmentos obtidos [39].



Fonte: a autora.

Pode-se perceber na Figura 5.7 que as tonalidades nos pigmentos intensificam-se a medida que a temperatura de calcinação é aumentada, ou seja, o valor de L^* diminui, de modo que os pigmentos apresentam-se mais escuros nas temperaturas de 1040 e 1200 °C, Tabela 5.2). Esse fato está relacionado à segregação dos íons Fe na superfície do SnO_2 e a presença da segunda fase de Fe_2O_3 nos pigmentos.

De acordo com as colorações obtidas nos ensaios com frita e comparando o tamanho de grãos nas Figura 5.4 e Figura 5.5, sugere-se que as melhores condições de temperatura para preparação do pigmento sejam as calcinações a 600 °C e 1040 °C onde, a energia gasta para produção e o tamanho de partícula do pigmento são menores.

6 CONCLUSÕES

Os pigmentos obtidos através do sistema $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com concentração de 46% em mol de íons Fe^{3+} , apresentaram coloração rosa em duas tonalidades distintas definidas no sistema *Web Color*. A coloração denominada *Peach Puff* para as temperaturas de 600 e 920 °C com diâmetros de partícula de 270 nm e 320 nm respectivamente e a coloração *Ligth Pink* para as temperaturas de 1040 e 1200 °C com tamanhos de partícula de 470 nm e 690 nm respectivamente.

As diferenças entre as tonalidades obtidas nos pigmentos se devem a segregação dos íons Fe na superfície do SnO_2 e a formação de segunda fase de Fe_2O_3 .

As queimas do sistema quando realizados em temperaturas igual ou superior a 920 °C favoreceram o crescimento de grãos do SnO_2 favorecido pela temperatura suficiente para rearmar estrutural, início da formação de pescoço de grão para estágios préinicial e inicial do processo de sinterização e, especificamente a 1200 °C uma energia superior a energia de ativação do processo favorecendo a sinterização do processo.

Todavia ao processo de sinterização relacionado, não prejudica o sistema como pigmento pelo fato do tamanho médio de grãos não ter ultrapassado 690 nm.

O menor consumo energético e menor tamanho de partícula são aspectos extremamente importantes e que devem ser levados em conta na fabricação e aplicação de um novo material. Portanto as temperaturas de 600 °C e 1040 °C são consideradas temperaturas ideais para a obtenção das duas tonalidades do sistema por apresentarem a mesma tonalidade e menor diâmetro de partícula quando comparadas com as temperaturas de 920 °C e 1200 °C.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.

Para aperfeiçoar o sistema desenvolvido e/ou dar continuidade a este trabalho de pesquisa, seria interessante explorar os limites de interação entre os óxidos SnO_2 e Fe_2O_3 encontrados na literatura. Testar a eficiência do sistema em diversas concentrações de íons Fe^{3+} de modo a avaliar sua ação pigmentante quando estes se encontrarem em solução sólida e na superfície do SnO_2 .

REFERÊNCIAS

- [1] BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T, N. OAP. Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial. **Cerâmica Industrial**. v.3, n.(4-6), p.13-7. 1998.
- [2] CAVA, S. S. **Síntese de pigmentos nanométricos a base de Al_2O_3 dopado com metais de transição por meio do método dos precursores poliméricos**. 2003, 105f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.
- [3] ALMEIDA, R. N.; SANTOS, S.F.; SAMPAIO, J.A.; DA LUZ, A. B.; OGASAWARA, T.; DE ANDRADE, M. C. Síntese de pigmentos cerâmicos por precipitação química. **Cerâmica**. v.53, p.57-61. 2007.
- [4] CASTRO, R. H. R.; HIDALGO, P.; COAQUIRA, J. A. H.; BETTINI, J.; ZANCHET, D.; GOUVEA, D. Surface segregation in SnO_2 - Fe_2O_3 nanopowders and effects in Mossbauer spectroscopy. **European Journal of Inorganic Chemistry**. n.11, p.2134-8, Jun. 2005.
- [5] CASTRO, R. H. R.; PEREIRA, G. J.; GOUVEA, D. Surface modification of SnO_2 nanoparticles containing Mg or Fe: Effects on sintering. **Applied Surface Science**. v. 253, n.10, p.4581-5, Mar. 2007.
- [6] ANTUNES, A. C.; ANTUNES, S. R. M.; ZARA, A. J.; PIANARO, S. A.; LONGO, E.; Varela, J. A. Effect of Fe_2O_3 doping on the electrical properties of a SnO_2 based varistor. **Journal of Materials Science**.v.37, n.12, p. 2407-11, Jun. 2002.
- [7] LOPES, K. P. **Desenvolvimento de Pigmentos Nanométricos Encapsulados**. 2004, 94f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- [8] MILANEZ, K.W.; BERNARDIN, A. M.; RIELLA, H. G.; KUHNEN, N. C. Caracterização de pigmentos inorgânicos à base de Fe, Zn e Cr utilizando resíduo de galvanoplastia como matéria-prima. **Cerâmica**. v.51, p.107-10, 2005
- [9] CASALI, G. P. **Pigmentos de TiO_2 dopado com metais de transição cromo e manganês**. 2001, 100f. Dissertação (Mestrado em Química)–Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.
- [10] PEDROSA, I. **Da cor à cor Inexistente**. 10 ed. Rio de Janeiro: Senac Nacional, 2009. 220 p.
- [11] RICHERSON, D. W. **Modern Ceramic Engineering: properties, processing and Use in Design**. 2 ed. Michigan: Marcel Dekker, 1992. 399 p.
- [12] GARCIA, A.; LLUSAR, M.; SORLI, S.; CALBO, J.; TENA, M. A.; MONROS, G. Effect of the surfactant and precipitant on the synthesis of pink coral by a microemulsion method. **Journal of the European Ceramic Society**. v.23, n.11,

p.1829-38, Out. 2003.

[13] MATTEUCCI, F.; CRUCIANI, G.; DONDI, M.; GASPAROTTO, G.; TOBALDI, D. M. Crystal structure, optical properties and colouring performance of karrooite MgTi_2O_5 ceramic pigments. **Journal of Solid State Chemistry**. v.180, n.11, p.3196-210, Nov. 2007.

[14] CAVALCANTE, P. M.; DONDI, M.; GUARINI, G.; RAIMONDO, M.; BALDI, G. Colour performance of ceramic nano-pigments. **Dyes and Pigments**. v.80, n.2, p. 226-32, Fev. 2009.

[15] CANDEIA, R. A.; SOUZA, M. A. F.; BERNARDI, M. I. B.; MAESTRELLI, S. C.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G.; et al. Monoferrite BaFe_2O_4 applied as ceramic pigment. **Ceramics International**. v. 33, n. 4, p.521-5. 2007.

[16] ELIZIARIO, S. A. **Pigmentos de Estrutura Espinélio a base de Cromo Trivalente**. 2007,124f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

[17] MAGALHÃES, E. C. S. **Propriedades Ópticas de Filmes Finos de Dióxido de Estanho Puro e Dopado com Flúor**. 2006, 86f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2006.

[18] KINGERY, W. D.; YET-MING, C.; DUNBAR, P. B. **Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering**. 1 ed. Nova York: J. Wiley & Sons, 1997. 522p.

[19] LYANG, Y. X.; CHEN, Y. J.; WANG, T. H. Optoelectronic characteristics and field emission properties of indium-doped tin oxide nanowire arrays. **Applied Physics Letters**. v. 85, n. 6, p.729-32 .2004.

[20] LOPEZ-NAVARRETE, E.; CABALLERO, A.; ORERA, V. M.; LAZARO, F. J.; OCANA, M. Oxidation state and localization of chromium ions in Cr-doped cassiterite and Cr-doped malayaite. **Acta Materialia**. v.51, n.8, p.2371-81, May. 2003.

[21] TENA, M. A.; SORLI, S.; LLUSAR, M.; BADENES, J. A.; FORES, A.; MONROS, G. Study of Sb-doped SnO_2 gray ceramic pigment with cassiterite structure. **Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie**. v.631, n.11, p.2188-91. 2005.

[22] JULIAN, B.; BELTRAN, H.; CORDONCILLO, E.; ESCRIBANO, P.; FOLGDADO, J. V.; VALLET-REGLI, M.; et al. A study of the method of synthesis and chromatic properties of the Cr- SnO_2 pigment. **European Journal of Inorganic Chemistry**. n.10, p.2694-700, Oct. 2002.

[23] JUNCOSA, E. C. **Adsorption properties of synthetic iron oxides - as (V) adsorption on goethite (alpha - FeOOH)**. 2008, 32f. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica) –Luleå University of technology, Escandinávia, 2008.

[24] BONDIOLI, F.; FERRARI, A. M.; LEONELLI, C.; MANFREDINI, T. Syntheses of Fe_2O_3 /silica red inorganic inclusion pigments for ceramic applications. **Materials**

Research Bulletin. v.33, n.5, p.723-9, Mai.1998.

[25] CORNELL, R. M.; SCHWERTANN, U. **The Iron Oxides - structure, properties, reactions, occurrences and uses.** 2 ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2000. 664p.

[26] KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method. **Bulletin of Chemistry Society of Japan.** v.27, p.1427.1999.

[27] Color Converter. Disponível em: <<http://www.workwithcolor.com/color-converter-01.htm>>. Acesso em 20 nov. 2011.

[28] WIECZOREK-CIUROWA, K.; KOZAK, A. J. The thermal decomposition of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.** v.58, p.647-51. 1999

[29] TEBCHERANI, S. M.; VARELA, J. A.; PERAZOLLI, L.; CAMARGO, A. S. S.; LONGO, E. Synthesis and sintering of manganese doped SnO_2 in several atmospheres. **Advanced Science and Technology of Sintering.** 1 ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999. p.437-44.

[30] PYON, K. R.; LEE, B. H. Effect of iron content and annealing temperature on the color characteristics of Fe-ZrSiO_4 coral pink pigments synthesized by Sol-gel method. **Journal of the Ceramic Society of Japan.** v.117, n.1363, p.258-63, Mar. 2009.

[31] BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. **Progress in surface science.** v.79, p.47. 2005.

[32] TAKANO, M.; BANDO, Y.; NAKANISHI, N.; SAKAI, M.; OKINAKA, H. Characterization of fine particles of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ system with residual SO_4^{2-} ions on the surface. **Journal of Solid State Chemistry.** v.68, n.1, p.153-62, Mai. 1987.

[33] LEITE, E. R.; CERRI, J. A.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; PASKOCIMAS, A. C. Sintering of ultrafine undoped SnO_2 powder. **Journal European Ceramic Society.** v.21, p.669. 2001.

[34] GOUVEA, D.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; SMITH, A.; BONNET, P. Chemical synthesis of homogeneous SnO_2 powders doped with manganese. **European Journal Solid State Inorganic Chemistry.** v.30, p. 915. 1993..

[35] PEREIRA, G. J.; CASTRO, R. H. R.; HIDALGO, P.; GOUVEA, D. surface segregation of additives on SnO_2 based powders and their relationship with macroscopic properties. **Applied Surface Science.** v. 195, p. 277. 2002.

[36] PEREIRA, G. J.; GOUVEA, D. Densificação rápida de cerâmicas de SnO_2 . **Cerâmica.** v.49, p. 116-119. 2003.

[37] TEBCHERANI, S. M.; CAVA, S.; VARELA, J. A.; LEITE, E. R.; LONGO, E.

Surface equilibrium angle for anisotropic grain growth in SnO_2 systems. **Journal of Materials Science**. v. 42, n.19. p.8088-92, Out. 2007.

[38] BERNARDIN, A. M. Diffusion of Cr-Fe-Al-Zn pigment in a zirconia glaze. **Dyes and Pigments**. v.79, n.1, p.:54-8, Out. 2008.

[39] INTEL CORPORATION. (US). Acharya, T. **Integrated color interpolation and color space conversion algorithm from 8-bit Bayer pattern RGB color space to 24-bit CIE XYZ color space**. US6366694 B1, 2002.