

# 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011  
Campos do Jordão - SP



## MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS PARA OBTENÇÃO DE PIGMENTOS INORGÂNICOS À BASE DE ÓXIDOS DE CROMO E DE FERRO, DEPOSITADOS SOBRE TiO<sub>2</sub>.

Everlânia M. da Silva<sup>1\*</sup>, Sheila B. Galvão<sup>1</sup>, C. A. Paskocimas<sup>1</sup>.

*1\** - Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal - RN

Centro de Tecnologia (Sala 33).

Av. Senador Salgado Filho, 3000 – Campus Universitário, Lagoa Nova. CEP 59.072-970.

everlania\_siva@yahoo.com.br

**Resumo:** O trabalho teve por processo a utilização de óxidos de cromo e de ferro, como precursores da síntese de pigmentos inorgânicos. A síntese foi baseada na dissolução do ácido cítrico, como agente complexante; adição dos óxidos metálicos, como íons cromóforos; polimerização com etileno glicol e dopagem com óxido de titânio. Passando por pré-calcinação, desagregação, calcinação em diferentes temperaturas (700, 900 e 1100 °C), resultando em pigmentos: verde para o pigmento de cromo depositado sobre TiO<sub>2</sub> e, laranja para o de ferro sobre TiO<sub>2</sub>. As análises térmicas (TG e ATD), avaliaram suas termodecomposições; o DRX, revelou a formação de fases cristalinas como Titanato de Ferro e Titanato de Cromo; o MEV evidenciou formação de partículas hexagonais para ambos os óxidos. Sob as diferentes análises, pode-se verificar o potencial pigmentante e estabilidade dos pós, podendo-se propor sua aplicação como pigmentos em polímeros.

**Palavras-chave:** *Pigmentos inorgânicos, Precursores poliméricos, Tratamentos térmicos.*

### *Polymeric Precursors Method for Obtaining Pigments based on Inorganic Oxides of Chromium and Iron Deposited on TiO<sub>2</sub>.*

**Abstract:** The case study was the use of chromium oxides and iron, as a precursor in the synthesis of inorganic pigments. The synthesis was based on the dissolution of citric acid as a complexing agent, addition of metal oxides, such as ion chromophores; polymerization with ethylene glycol and doping with titanium oxide. Going through pre-calcination, breakdown, calcination at different temperatures (700, 900 and 1100 °C), resulting in pigments: green for pigment and chromium deposited on TiO<sub>2</sub>, orange for iron on TiO<sub>2</sub>. The thermal analysis (TG and DTA), evaluated their termodecomposições, the XRD revealed the formation of crystalline phases such as iron titanate and chrome titanate; SEM showed the formation of hexagonal particles for both oxides. Under the different analysis, one can see the potential stability of pigments and powders, can be proposed its use as pigments in polymers.

**Keywords:** *Inorganic pigments, polymer precursors, thermal treatments.*

### **Introdução**

Sabe-se que a existência e utilização de pigmentos vêm de milhares de anos. Entretanto, especialmente na última década, tem-se percebido um alto investimento em novas tecnologias de obtenção de pigmentos inorgânicos, mercado este que aumenta em correspondência à necessidade de melhoria tecnológica, respondendo assim à alta demanda de novas aplicações de produtos de

origem polimérica. Busca-se então, melhorias em termos de qualidade, economia de tempo e custo financeiro, frente ao crescimento de pequenos produtores e demanda de novas aplicações para os grandes produtores. Assim, vem sendo estudado o desenvolvimento de rotas de produção a fim de acompanhar necessidades como: menos consumo de energia, reprodutibilidade com qualidade, aumento das opções de cores e possibilidade de obtenção de novos materiais. Uma classe de sistemas que tem se apresentado como uma boa alternativa em aplicações relacionadas à indústria é a de mistura de óxidos formados por partículas nanométricas. Neste contexto, é fundamental que a ampliação de base científica e tecnológica para a obtenção de nanopartículas de pigmentos inorgânicos por novas rotas. Já que a obtenção convencional destes materiais é, geralmente, feita por métodos de síntese complicados, lentos, energeticamente dispendiosos e extremamente difíceis de reproduzir. Por isso, a pesquisa e o desenvolvimento de um novo método de síntese para pigmentos a base de óxidos tradicionais é justificada pela simplicidade, rapidez e baixo consumo de energia, que são características de alguns métodos de síntese química. Dentre estes, podemos destacar o Método dos Precursores Poliméricos ou Método de Pechini. Nesse contexto, escolheu-se o Método de Pechini para obtenção de pigmentos poliméricos à base de cromo e de ferro, separadamente.

## Experimental

Os reagentes precursores utilizados na síntese dos pigmentos foram: ácido cítrico, como reagente formador da rede polimérica; nitrato de cromo III, nitrato de ferro e óxido de titânio, como óxidos precursores; e etileno glicol, que viria a agir como polimerizante. Suas procedências e graus de pureza encontram-se descritos na Tabela 1. Todos foram adquiridos na forma desejada para utilização, não sendo então submetidos a tratamento prévio.

**Tabela 1.** Relação dos precursores utilizados na síntese.

Reagentes Precursores	Fórmula Química	Marca	Pureza (%)
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	Vetec	99,5
Nitrato de Cromo III	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Vetec	97,0
Nitrato de Ferro	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Vetec	98,0
Óxido de Titânio	$TiO_2$	---	---
Etileno Glicol	$C_2H_6O_2$	Vetec	99,5

Em um béquer, sob aquecimento e agitação, dissolveu-se o ácido cítrico em água destilada. A solução foi submetida a aquecimento constante e temperatura de aproximadamente 65 °C, por 30 minutos. Após a dissolução do ácido, acrescentou-se lentamente o nitrato (cromo ou ferro), sendo utilizada a razão 3:1 ácido cítrico/metálico, a solução continuou submetida a agitação constante, em mesma média de temperatura, por 1 hora. Para polimerização da solução, foi adicionado o etilenoglicol, sob 2 horas de agitação e temperatura de aproximadamente 75°C. Formou-se um gel polimérico, ao qual foi adicionado TiO<sub>2</sub>.

O gel resultante da mistura final foi submetido a uma pré- calcinação de 300 °C/1 h, formando o pó precursor polimérico, que foi levado a sequentes desaglomerações em almofariz e peneirações. Os pós precursores resultantes das duas sínteses foram levados às diferentes temperaturas de calcinação (900 e 1100°C), por 2 horas, em atmosfera de oxigênio.

Os pós pigmentantes foram caracterizados pelas técnicas de análise térmica (TG e ATD), a fim de verificar se houve termodecomposição; Difração de raios X (DRX), para identificação das fases; Microscopia eletrônica de varredura (MEV), para avaliação da morfologia e tamanho médio de aglomerados e Análise UV-visível, para variação de potencial de reflectância.

## Resultados e Discussão

As cores obtidas para as sínteses dos pigmentos foram: alaranjada, para a síntese de ferro, e verde para a síntese de cromo, verificando aumento da opacidade como aumento da temperatura. Como podemos visualizar nas figuras abaixo.

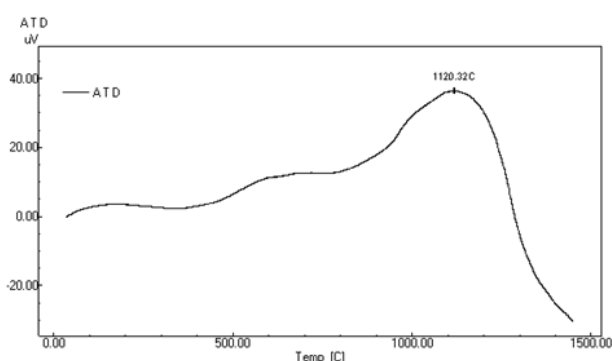


**Figura 1.** Pigmento de Ferro, calcinada a 900 e 1100°C, respectivamente.

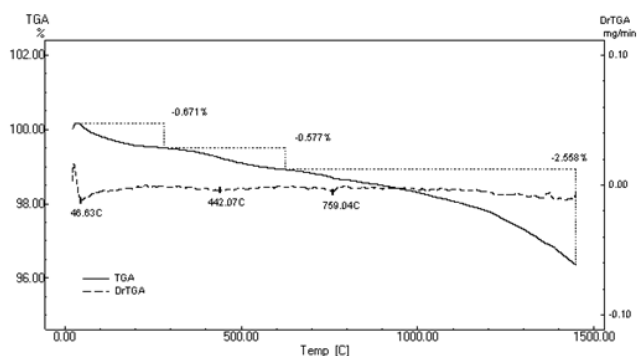


**Figura 2.** Síntese de Cromo, calcinada a 700 e 800°C, respectivamente.

Pela análise térmica diferencial (ATD) do pigmento de óxido de ferro, na Figura 3, verifica-se atividade térmica em aumento gradativo com o aumento da temperatura, verifica-se pico de atividade exotérmica, começando a aproximadamente 900 °C com, máxima a 1120,32 °C, onde pode ser sugerido que houve formação de pentóxido de titânio (Ti3O5). Sua atividade térmica é reduzida mais rapidamente após o pico. A figura 4 apresenta o gráfico de termogravimetria (TG), onde verifica-se termodecomposição constante com o aumento da temperatura de análise, verificando-se atividade endotérmica durante todo o tratamento, mas não com variações consideráveis de temperatura, sugerindo a perda graduada de massa devido a decomposição de possível matéria orgânica, por liberação de gases.



**Figura 3.** ATD do pigmento de ferro.

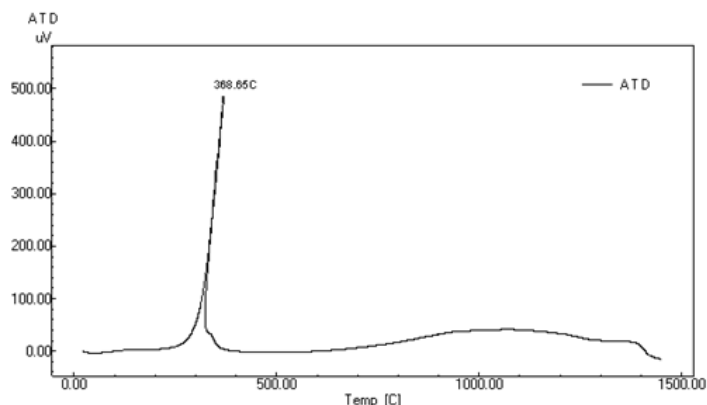


**Figura 4.** TG do pigmento de ferro.

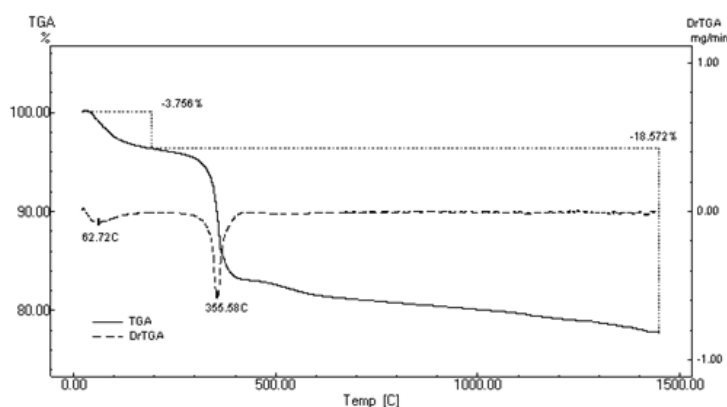
Pelo gráfico da Análise Térmica Diferencial (ATD) do pigmento de cromo, apresentado na figura 5, verifica-se pico de reação exotérmica, que pode ser interpretado como combustão, a 368,65 °C, onde o pó possivelmente apresenta temperatura superior à do forno e posteriormente, resfria retornando à temperatura da curva de referência. Ao mesmo tempo pode-se observar o comportamento

termogravimétrico do pigmento de cromo, na figura 6, o gráfico apresenta graduada perda de água (atividade higroscópica) de zero a aproximadamente 350 °C, logo após pode-se verificar um pico

endotérmico a 355,58 °C, onde sugere-se uma elevada redução da massa do pó, devido a decomposição de provável matéria orgânica, pela liberação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

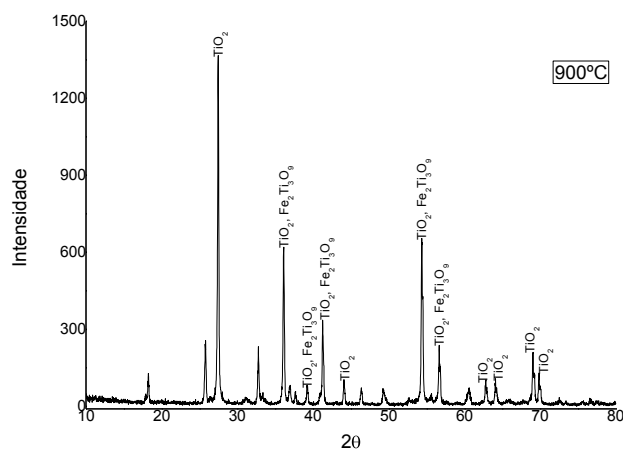


**Figura 5.** ATD do pigmento de cromo.

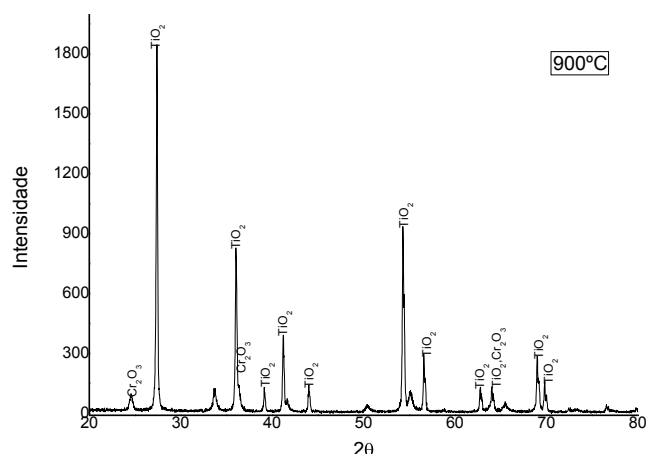


**Figura 6.** TG do pigmento de cromo.

As figuras 7 e 8 mostram os difratogramas de raios X dos pigmentos, calcinados a 900 °C/2 h. Verificando a presença de TiO<sub>2</sub>, na forma de Rutilo, em ambas as sínteses; do Titanato de Ferro (Fe<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>9</sub>), para a síntese de óxido de ferro e a presença do óxido de cromo na fase (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), para o pigmento à base de cromo.



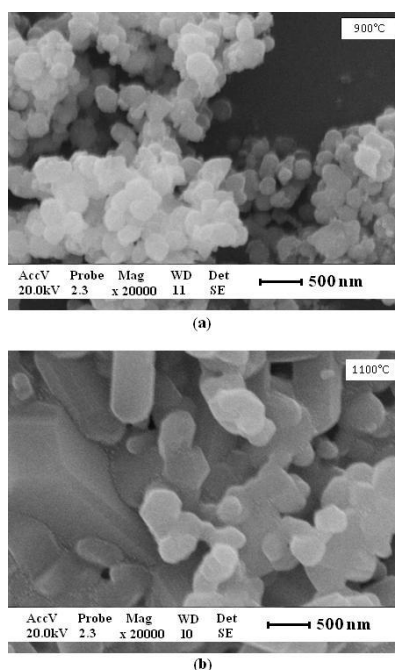
**Figura 7.** Difratograma de raios X do pigmento de ferro, calcinado a 900 °C/2 h.



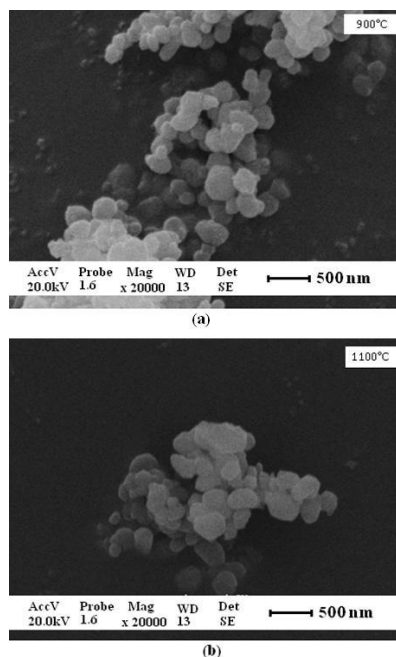
**Figura 8.** Difratograma de raios X do pigmento de cromo, calcinado a 900 °C/2 h.

A seguir, temos a morfologia dos pós, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para os dois pigmentos, nas diferentes temperaturas.

Observa-se a formação de aglomerados de grãos hexagonais, em ambos. Entretanto, à temperatura de 1100 °C, nota-se a presença de etapa de coalescência, isto é, fusão dos núcleos das partículas, para o pigmento de ferro. No entanto, as partículas permanecem dentro da faixa de partículas nanométricas, abaixo de 500 nm.



**Figura 9.** Pigmento de ferro, calcinado a 900 °C e 1100°C, respectivamente. Microscopias aumentadas em 20.000 vezes.



**Figura 10.** Pigmento de cromo, calcinado a 900 °C e 1100°C, respectivamente. Microscopias aumentadas em 20.000 vezes.

## Conclusões

Vê-se que o Método dos Precursores Poliméricos permite um bom controle da estequiometria, pureza e composição dos pigmentos nas suas diversas fases e a obtenção de partículas pigmentantes em temperaturas bem mais baixas que as rotas convencionais. Desta forma, os óxidos sintetizados apresentaram-se dentro dos requisitos necessários para serem aplicados como pigmentos e mostra-se possível propor sua utilização em materiais poliméricos.

## Referências

1. Bernardi, M. I. B. et al. “Comparison of blue pigments prepared by two different methods“. J. Eur. Ceram. Soc., v. 22, p. 2911–19, 2002.
2. Cava, S.S. et al “Structural and Spectroscopic Characterization of Al<sub>2</sub>-XCrxO<sub>3</sub> Powders Obtained by Polymeric Precursor Method”. Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 97, p. 102-108, 2007.
3. Bernardi, M.I.B. et al “Effect of the modifier ion on the properties of MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigments”. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 87, p. 709-713, 2007.
4. Bondioli, F. et al. “Pigmentos Inorgânicos: projeto, Produção e Aplicação Industrial”. Polimérica Industrial, 3, 13 – 17, 1998.