

Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial

F. Bondioli, T. Manfredini e A.P. Novaes de Oliveira*

*Università degli Studi di Modena, Dipartimento di Chimica, Facoltà di Ingegneria,
Via Campi 183 – 41100 Modena (MO) - Italia*

**Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica,
Laboratório de Materiais - Labmat, CP 476; 88035-000 Florianópolis - SC,
e-mail: oliveira@materiais.ufsc.br*

Resumo: Vários fatores e características devem ser considerados na seleção de um ou mais pigmentos para uma aplicação cerâmica específica. Entre estes fatores são importantes a estabilidade térmica, a intensidade e a uniformidade das cores obtidas, o tamanho de partículas dos pós e o custo final. Além disso, o pigmento é apenas um componente de um sistema no qual pode-se incluir o esmalte e o corpo cerâmico, opacificadores, aditivos e uma série de outros, e o veículo de aplicação. A compatibilidade desses diversos componentes reserva sempre muita atenção.

Palavras-chave: *pigmentos inorgânicos, cerâmicos, decoração, corantes*

Introdução

O aspecto estético e em particular a cor representam frequentemente o parâmetro condicional a obtenção de um material cerâmico ou vítreo cuja seleção é raramente determinada por peculiares propriedades funcionais. Entre os possíveis métodos de coloração (precipitação, fusão de ions metálicos de transição, “scattering”, fluorescência, etc...), por razões 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.

Definição

Se define pigmento um particulado sólido, orgânico ou inorgânico, branco, preto, colorido ou fluorescente, que seja insolúvel no substrato no qual venha a ser incorporado e que não reaja quimicamente ou fisicamente com este^{1,2}. Ao contrário do que acontece com as tintas (ou corantes), as quais são solúveis no substrato perdendo as próprias características estruturais e cristalinas, o pigmento fornece a cor através da simples dispersão mecânica no meio a ser colorido.

Classificação

A classificação dos pigmentos pode ser de em vários modos: com base na origem, cor, a constituição química, o método de preparação e o uso. Todavia, a classificação

basicamente é aquela que divide os pigmentos em dois grupos muito gerais: pigmentos orgânicos e pigmentos inorgânicos. Cada grupo pode por sua vez ser subdividido em pigmentos naturais, encontrados na natureza, e sintéticos, produzidos através de processos químicos. Ambos os grupos grande e crescente importância econômica. Qualquer que seja o emprego tais pigmentos são concorrentes. Entretanto, as propriedades gerais, muito diferentes entre os grupos, sugerem o emprego de um ou de outro em aplicações bem definidas. Os pigmentos orgânicos se diferenciam dos inorgânicos principalmente pela vasta gama de tons muito brilhantes e pelo elevado poder de coloração. Por outro lado, os pigmentos inorgânicos apresentam sobretudo uma excelente estabilidade química e térmica e também, em geral, uma menor toxicidade para o homem e para o ambiente.

Os pigmentos utilizados em aplicações cerâmicas são de natureza predominantemente inorgânica. Entre os possíveis métodos de classificação dos pigmentos inorgânicos, historicamente utilizados, mas não completamente satisfatórios, é a subdivisão dos pigmentos inorgânicos em naturais e sintéticos. Os pigmentos naturais são aqueles encontrados na natureza e por um período muito longo estes foram os únicos pigmentos conhecidos e utilizados. Entre os pigmentos naturais mais utilizados pode-se mencionar os óxidos simples e em particular os óxidos de ferro, já que dão origem a diversas colorações, do amarelo ao marrom,

e os espinelos contendo metais de transição, Óxidos simples naturais e espinelos encontram ainda hoje grande emprego industrial já que apresentam ótimas propriedades, capacidade de coloração e baixo custo. Um dos inconvenientes maiores para a utilização destes em produção seriada é a reprodutibilidade, especialmente se provenientes de locais diferentes. De fato, estes podem apresentar características intrínsecas diferentes, e portanto serem pouco homogêneos e geralmente conterem diversos tipos e quantidades de impurezas. 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. Neste caso, a reação, que ocorre no estado sólido, prevê a utilização de diferentes tipos e quantidades de mineralizadores (até 10% em peso) com o objetivo de diminuir as temperaturas de síntese, que variam dos 500 aos 1400 °C conforme o sistema considerado.

Os pigmentos inorgânicos sintéticos apresentam as seguintes características:

- Podem ser produzidos com um elevado grau de pureza química e uniformidade;
- Podem ser estudados e formulados para originarem colorações dificilmente obtíveis com pigmentos inorgânicos naturais;
- Apresentam maior estabilidade térmica e química o que permite a coloração de materiais obtidos a elevadas temperaturas;
- 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. Uma possível classificação dos pigmentos, baseada no tipo de estrutura cristalina é apresentada na tabela 1³. Entre as várias classes de pigmentos, os pigmentos obtidos pela técnica de englobamento estão atualmente recebendo grande atenção em consequência da grande potencialidade aplicativa e prática que apresentam. Estes pigmentos são baseados na possibilidade de utilização de óxidos com diferentes colorações e que têm uma alta estabilidade quando em contato com vidros, suportes cerâmicos ou esmaltes através do englobamento destes mediante processo de sinterização em presença de fase líquida viscosa (matriz vítrea) ou mesmo no estado sólido (matriz cristalina) extremamente estável do ponto de vista químico e térmico. Para a classificação desta nova família de pigmentos pode ser indicada a denominação “pigmentos heteromorfos”, a qual pode compreender todos os pigmentos que apresentam duas ou mais diferentes estruturas cristalinas que se comportam, em presença de esmaltes, como uma

única unidade cromática. O exemplo mais representativo de pigmentos cerâmicos deste tipo é representado pelo vermelho $[Cd(S_xSe_{1-x})]^{4}$. A fase cristalina $Cd(S_xSe_{1-x})$ é englobada (inserida) em uma matriz de silicato de zircônio ($ZrSiO_4$) através de um mecanismo que se realiza em duas fases. Na fase inicial a aproximadamente 900°C formam-se simultaneamente $ZrSiO_4$, mediante reação entre SiO_2 , ZrO_2 e o mineralizador (LiF), e cristais exagonais de $Cd(S_xSe_{1-x})$, pela reação entre CdS e Se ou $CdCO_3$, S e Se. Na Segunda fase os cristais de $Cd(S_xSe_{1-x})$ são englobados (revestidos) pelo silicato de zircônio que na presença de uma fase líquida viscosa ($LiSiO_3$) se rearranja e cresce através de mecanismo de precipitação e solubilização. A cor não se desenvolve, portanto, pela introdução de um íon em um retículo cristalino ou pela formação de uma solução sólida, mas o cristal responsável pela coloração é ocluso em uma matriz estável durante o processo de sinterização.

Propriedades e Aplicações

O valor de um pigmento depende das suas propriedades óticas e físicas. Estas por sua vez dependem diretamente da estrutura cristalina do pigmento, das suas características físicas, como distribuição granulométrica, forma das partículas e grau de aglomeração, e química, composição, pureza, estabilidade. De fato as propriedades mais importantes a serem consideradas são a capacidade do pigmento de desenvolver cor (capacidade pigmentante) e render opaca a matriz na qual são dispersos. Outros numerosos fatores devem ser levados em consideração na seleção de um pigmento para uma aplicação específica: entre estes os mais restritivos são os requisitos de estabilidade química impostos pelo processo industrial. Um pigmento para a coloração massiva de um suporte cerâmico ou de um engobe deve ser estável a temperaturas de queima geralmente entre 1200 e 1300 °C. Um pigmento para esmaltes deve ser estável na temperatura de queima do esmalte, entre 1000 °C e 1200 °C, e resistente a corrosão dos fundentes presentes na composição. Finalmente um pigmento para terceira queima deve ser estável na temperatura de queima da decoração, entre os 625 e os 775 °C, e resistente à ação enérgica dos fundentes presentes na composição das fritas (geralmente a base de óxidos de chumbo).

Propriedades físicas

A tendência de um pigmento a solubilizar-se na matriz durante a aplicação industrial depende da área superficial específica, e portanto da distribuição granulométrica, do pigmento. Quanto mais fino é o pigmento, tanto maior é a sua tendência a solubilizar-se na matriz. A determinação da distribuição granulométrica ótima torna-se portanto um compromisso entre as considerações de velocidade de dissolução e capacidade pigmentante. Para a maior parte das aplicações industriais, as partículas de pigmentos devem Ter dimensões compreendidas entre 0,1 e 10 μm .

Tabela 1. Classificação dos pigmentos inorgânicos conforme o tipo de estrutura e classe de cristal.

Nome do pigmento	Tipo de estrutura	Formula	
Zirconium vanadium yellow Baddeleyite	Baddeleyite	(Zr, V)O ₂	
Cobalt magnesium red-blue borate	Borate	(Co, Mg)B ₂ O ₅	
Chromium alumina pink corundum	Corundum-hematite	(Al, Cr) ₂ O ₃	
Manganese alumina pink corundum		(Al, Mn) ₂ O ₃	
Chromium green-black hematite		(Al, Fe) ₂ O ₃	
Iron brown hematite		Fe ₂ O ₃	
Victoria green garnet	Garnet	3CaO.Cr ₂ O ₃ .3SiO ₂	
Cobalt silicate blue olivine	Olivine	Co ₂ SiO ₄	
Nickel silicate green olivine		Ni ₂ SiO ₄	
Cobalt nickel gray periclase	Periclase	(Co, Ni)O	
Cobalt zinc silicate blue phenacite	Phenacite	(Co, Zn) ₂ SiO ₄	
Cobalt violet phosphate	Phosphate	Co ₃ (PO ₄) ₂	
Cobalt lithium violet phosphate		CoLiPO ₄	
Nickel barium titanium primrose priderite	Priderite	2NiO.3BaO.17TiO ₂	
Lead antimonate yellow pyrochlore	Pyrochlore	Pb ₂ Sb ₂ O ₇	
Nickel antimony titanium yellow rutile	Rutile-cassiterite	(Ti, Ni, Sb)O ₂	
Nickel niobium titanium yellow rutile		(Ti, Ni, Nb)O ₂	
Chromium antimony titanium buff rutile		(Ti, Cr, Sb)O ₂	
Chromium niobium titanium buff rutile		(Ti, Cr, Nb)O ₂	
Chromium tungsten titanium buff rutile		(Ti, Cr, W)O ₂	
Manganese antimony titanium buff rutile		(Ti, Mn, Sb)O ₂	
Titanium vanadium antimony gray rutile		(Ti, V, Sb)O ₂	
Tin vanadium yellow cassiterite		(Sn, V)O ₂	
Chromium tin orchid cassiterite		(Sn, Cr)O ₂	
Tin antimony gray cassiterite		(Sn, Sb)O ₂	
Manganese chromium antimony titanium brown rutile		(Ti, Mn, Cr, Sb)O ₂	
Manganese niobium titanium brown rutile		(Ti, Mn, Nb)O ₂	
Chromium tin pink sphene		Sphene	CaO.SnO ₂ .SiO ₂ : Cr
Cobalt aluminate blue spinel		Spinel	CoAl ₂ O ₄
Cobalt tin blue-gray spinel			Co ₂ SnO ₂
Cobalt zinc aluminate blue spinel	(Co, Zn)Al ₂ O ₄		
Cobalt chromite blue-green spinel	Co(Al, Cr) ₂ O ₄		
Cobalt chromite green spinel	CoCr ₂ O ₄		
Cobalt titanate green spinel	Co ₂ TiO ₄		
Chrome alumina pink spinel	Zn(Al, Cr) ₂ O ₄		
Iron chromite brown spinel	Fe(Fe, Cr) ₂ O ₄		
Iron titanium brown spinel	Fe ₂ TiO ₄		
Nickel ferrite brown spinel	NiFe ₂ O ₄		
Zinc ferrite brown spinel	(Zn, Fe)Fe ₂ O ₄		
Zinc iron chromite brown spinel	(Zn, Fe)(Fe, Cr) ₂ O ₄		
Copper chromite black spinel	CuCr ₂ O ₄		
Iron cobalt black spinel	(Fe, Co)Fe ₂ O ₄		
Iron cobalt chromite black spinel	(Co, Fe)(Fe, Cr) ₂ O ₄		
Manganese ferrite black spinel	(Fe, Mn)(Fe, Mn) ₂ O ₄		
Chromium iron manganese brown spinel	(Fe, Mn)(Fe, Cr, Mn) ₂ O ₄		
Cobalt tin alumina blue spinel	CoAl ₂ O ₄ -Co ₂ SnO ₄		
Chromium iron nickel black spinel	(Ni, Fe)(Cr, Fe) ₂ O ₄		
Chromium manganese zinc brown spinel	(Zn, Mn)Cr ₂ O ₄		
Zirconium vanadium blue zircon	Zircon	(Zr, V)SiO ₄	
Zirconium praseodymium yellow zircon		(Zr, Pr)SiO ₄	
Zirconium iron coral zircon		(Zr, Fe)SiO ₄	

Propriedades óticas

Entre as propriedades óticas muito importante destaca-se a opacidade, ou melhor a capacidade de impedir a transmissão da luz através da matriz. Pigmentos brancos difratam todo o espectro da luz visível mais eficientemente do que absorvem. Pigmentos pretos comportam-se exatamente ao contrário. A cor de um pigmento é devida portanto ao fato que as partículas absorvem somente certos comprimentos de onda do espectro da luz visível, dispersando o resto.

A opacidade de um pigmento depende das dimensões das suas partículas e da diferença entre os índices de refração do pigmento e da matriz na qual o pigmento se encontra disperso. Um pigmento com partículas de dimensões compreendidas entre 0,16 e 0,28 μm produz a máxima dispersão da luz visível. Os pigmentos cerâmicos, em adição, devem ter um índice de refração que se diferencie apreciavelmente daquele da matriz de modo a aumentar o grau de opacidade. O índice de refração de muitos esmaltes varia de 1,5 a 1,6 e portanto o índice de refração do opacificante deve ser significativamente maior ou menor que esses valores. Algumas possibilidades são o óxido de estanho, SnO_2 ($n_D = 2,04$), o óxido de zircônio, ZrO_2 ($n_D = 2,40$), o silicato de zircônio, ZrSiO_4 ($n_D = 1,85$), e o óxido de titânio, TiO_2 ($n_D = 2,5$) para a anatásio ($n_D = 2,7$) e o rutilo. Na seleção do opacificante é necessário de qualquer modo levar em consideração outros fatores. Por exemplo o óxido de titânio, dado o seu elevado índice de refração, na forma cristalina anatásio, é o agente opacificante quase sempre selecionado para o emprego a temperaturas inferiores a 1000 °C. A aproximadamente 850 °C, de fato, o anatásio se transforma em rutilo absorvendo na região do visível e originando uma pronunciada cor creme. Portanto, sendo o TiO_2 um opacificante muito forte a baixas temperaturas, não pode ser utilizado a altas temperaturas.

A cor de um pigmento é usualmente definida utilizando o método de CIELAB⁵ que consiste em medir a intensidade de absorção na região do visível em três comprimentos de onda, correlacionados aos valores de intensidade de absorção de um padrão branco (BaCO_3) e matematicamente calculados, permitem se obter três parâmetros L , a e b que definem o espaço de cores de Hunter. Estes parâmetros definem o grau de luminosidade, a predominância das componentes vermelha/verde (de a^+ a a^-) e amarelo (de b^+ a b^-), respectivamente. Relacionando graficamente estes três parâmetros se obtêm o diagrama cromático CIELAB (Fig. 1) no qual estão também representados os principais pigmentos cerâmicos.

Solubilidade química

Para ser utilizado industrialmente um pigmento deve ser compatível com os outros componentes do esmalte ou do corpo cerâmico que devem ser coloridos sem que reaja

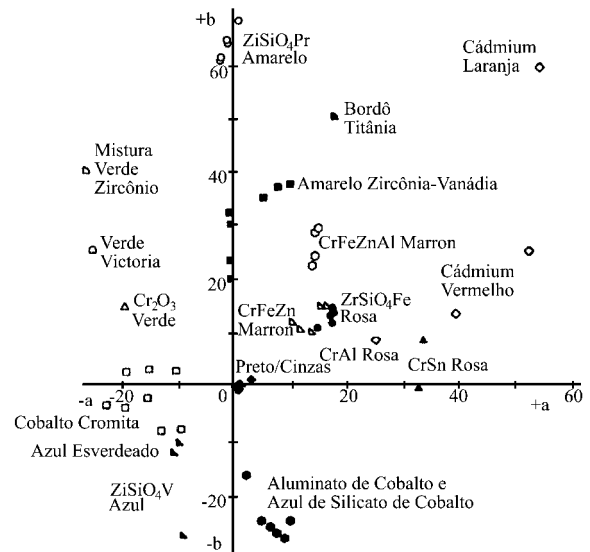


Figura 1. Diagrama de CIELAB mostrando os principais pigmentos cerâmicos.

quimicamente com eles. Provavelmente a consideração mais significativa na seleção de um pigmento para uma determinada aplicação industrial é a presença ou ausência de ZnO no esmalte. As soluções sólidas $(\text{Al}, \text{Mn})_2\text{O}_3$, $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$, o cromo/estanho (cassiterita) e o cromo/estanho rosa não são estáveis em presença de ZnO por causa da formação preferencial de espinelos com os metais de transição. Outros pigmentos ao contrário, como a solução sólida $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$, cromita, requerem altas concentrações de ZnO . A presença ou ausência de PbO no esmalte é muito importante para a estabilidade dos pigmentos. Em um esmalte contendo uma fritta a base de chumbo, por exemplo um esmalte para terceira queima, não podem ser utilizados pigmentos com estrutura cristalina similar aquela do silicato de zircônio, o amarelo ao prasiodímio, a turquesa ao vanádio ou o rosa ao ferro, já que o cristal de silicato de zircônio se dissolve na matriz. São ao contrário utilizados nestes tipos de esmaltes pigmentos a base de CeO_2 , o “Victoria green garnet”, e o espinelo CoAl_2O_3 .

Considerações Finais

No setor cerâmico os pigmentos são utilizados na produção de cerâmicas de revestimento e de pavimento, seja na preparação de esmaltes (coloração de revestimentos) ou na coloração de cerâmicas “não esmaltadas” (gres porcelanato). Com as novas tecnologias de queima rápida, as temperaturas de tratamentos térmicos foram aumentadas, e consequentemente, o setor de pigmentos inorgânicos tradicionais, aplicáveis a temperaturas não superiores aos 1160-1180 °C, resultaram não adequados para serem utilizados em aplicações que requerem temperaturas da ordem de 1250 °C como é o caso da queima industrial dos produtos

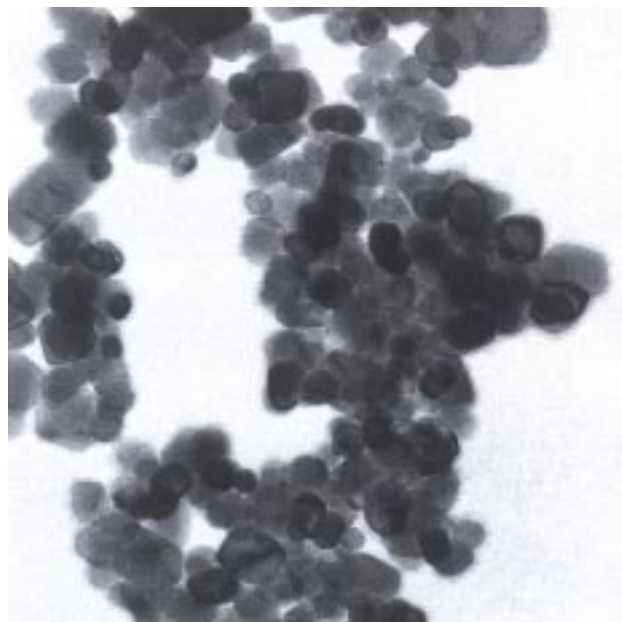


Figura 2. Micrografia (MET) de um pigmento (Ce, Pr)O₂. 1 cm = 60 nm.

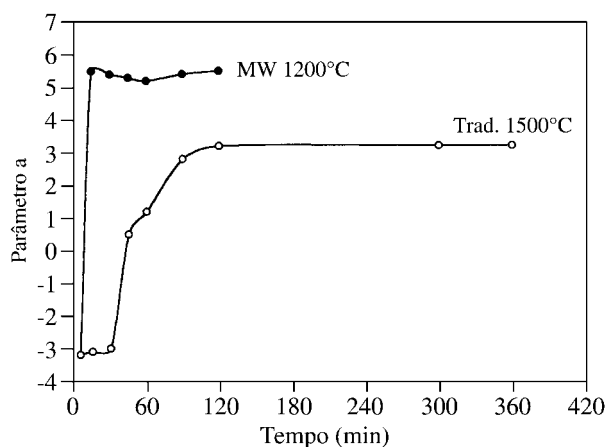


Figura 3. Confronto entre técnicas de tratamento térmico (microondas – MW e convencional – Trad.) aplicadas a pigmentos.

cerâmicos emergentes. As modernas tecnologias de queima de cerâmicas não esmaltadas (muito densas) requerem, portanto, pigmentos caracterizados por uma elevada estabilidade térmica, melhor capacidade pigmentante, desenvolvimento de colorações não usuais em tempos de queima sempre mais curtos quando não elevada estabilidade química com relação as fases cristalinas e sobretudo vítreas que se originam durante os processos de queima e/ou sinterização. Por isso também no setor dos pigmentos cerâmicos são experimentados métodos de síntese sempre mais refinados, utilizados geralmente para as cerâmicas avançadas. Estes métodos alternativos, tais como precipitação e hidrólise de soluções (Fig. 2), “combustion synthesis”, tratamentos térmicos em presença de microondas (Fig. 3), mecano-síntese, mesmo que geralmente mais

caros levam, como demonstrado pelos autores⁶⁻¹⁰, a obtenção de pigmentos com excelentes características físicas (dimensão e forma das partículas dos pós estreitamente controladas) e óticas (maior capacidade pigmentante).

Agradecimentos

Antonio Pedro Novaes de Oliveira agradece pelo suporte fornecidos pela Fundação Coordenação de Pessoal de Nível Superior - CAPES e Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. Demais autores agradecem o CNR - Italia.

Bibliografia

1. Pigment Handbook, Ed. by P. A. Lewis, J. Wiley and Sons, New York, Vol. 1, p. VII, 1998.
2. Bonamartini Corradi, A.; Ferrari, A.M.; Leonelli, C.; Manfredini, T.; and Pellacani, G.C. Synthesis and Methodologies in Inorganic Chemistry, New Compounds and Materials, Vol. 6, p. 145-51, S. Daolio, E. Tondello and P. A. Vigato Ed., Padova, 1996.
3. Eppler, R.A. *J. Am. Ceramic Society* 66, 12, 1600, 1987.
4. Lambies Lavilla, V.; Rincon Lopez, J.M. *J. Brit. Ceram. Soc.* 80, 105, 1981.
5. Johnston, R.M. Color Theory, in Pigment Handbook, Vol. 3, 229-88. Ed. by T.C. Putton. Wiley-Interscience Publication, New York, 1973.
6. Bondioli, F.; Ferrari, A.M.; Leonelli, C.; Siligardi, C.; Manfredini, T. “Conventional and Microwave Preparation of the Al₂O₃/Cr₂O₃ (ss) pink pigment”, *Ceramic Transactions* 80, 483-90, edited by D.E. Clark, W.H. Sutton and D.A. Lewis, 1997.
7. Bondioli, F.; Bonamartini Corradi, A.; Ferrari, A.M.; Siligardi, C.; Manfredini, T.; Evans, N.G. “Microwave Synthesis of Al₂O₃/Cr₂O₃ (ss) Ceramic Pigments”, *J. Microwave Power Eletromagnetic Energy* 33, 1, 18-23, 1998.
8. Bondioli, F.; Manfredini, T.; Komarneni, S. “Synthesis and Characterization of Nanosize CeO₂ Powders by Flux Method”, Proceedings of 9th CIMTEC, World Ceramics Congress and Forum on New Materials, Firenze 14-19 giugno, 1998.
9. Anselmi-Tamburini, U.; Spinolo, G.; Manfredini, T.; Bondioli, F. Tregambe, C. “Combustion Synthesis of Tin Oxide-Based Ceramic Pigments”, Proceedings of 9th CIMTEC, World Ceramics Congress and Forum on New Materials, Firenze 14-19 giugno, 1998.
10. Bondioli, F.; Romagnoli, M.; Barbieri, L.; Manfredini, T. “Ceramic Oxide (MeO₂) Solid Solution Obtained by Mechanical Alloying”, Proceedings of 100th Annual Meeting of the American Ceramic Society, Cincinnati (USA), 3-6 May 1998.