

SÍNTESE DO PIGMENTO CERÂMICO VERDE VITÓRIA ($\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) A PARTIR DE CaCO_3 , Cr_2O_3 E SiO_2

Viviana Possamai Della, Janaina Accordi Junkes, Carlos Renato Rambo e Dachamir Hotza*

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis - SC, Brasil

Recebido em 14/2/07; aceito em 11/10/07; publicado na web em 2/4/08

SYNTHESIS OF THE CERAMIC PIGMENT VICTORIA GREEN ($\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) FROM CaCO_3 , Cr_2O_3 AND SiO_2 . The synthesis of the ceramic pigment Victoria Green ($\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) is described. As raw materials CaCO_3 , Cr_2O_3 , and SiO_2 obtained from rice husk were used. Borax was used as mineralizer. Raw materials were formulated stoichiometrically and calcined from 1000 to 1200 °C for 180 min. The main phase detected was uvarovite with particle size below 45 μm . The pigments were applied on ceramic tiles and sintered at 1150 °C for 40 min. The synthesis process showed to be adequate to produce the green pigment, whose characteristics resemble those of a commercial pigment.

Keywords: ceramic pigment; uvarovite; silica.

INTRODUÇÃO

Verde vitória é o nome dado ao pigmento cerâmico constituído por compostos à base de cálcio, cromo e silício, geralmente na forma de óxidos, que desenvolvem sob tratamento térmico a fase cristalina uvarovita. Este pigmento apresenta um tom verde difícil de ser obtido e reproduzido, além de ser sensível aos componentes do esmalte (principalmente aqueles com óxido de zinco) e a oscilações de temperatura durante o processo de queima.^{1,2} Segundo Henry,¹ não é recomendado o uso deste pigmento em esmaltes opacos ou de tons pastéis, pois há formação de tons de cinza com pouca luminosidade.

Para a obtenção deste pigmento, podem ser utilizados dois métodos de síntese principais, o método cerâmico de mistura de pós e o método sol-gel. Pelo método cerâmico, vários são os compostos utilizados como precursores de cálcio, cromo e silício. Dentre os mais utilizados podem-se citar óxido de cálcio (CaO), carbonato de cálcio (CaCO_3), bicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), óxido de cromo (III) (Cr_2O_3), diatomita, quartzo e sílica amorfa. No método sol-gel, são utilizados sais de cálcio e cromo na forma de nitrato e cloretos, tetraetilortossilicato (TEOS) e sílica coloidal.³⁻⁹

Além das matérias-primas, é importante o uso de um composto mineralizador tal como H_3BO_3 , B_2O_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ou NaCl , dentre outros.³⁻⁹ O uso de mineralizador produz um considerável aumento na reatividade dos materiais precursores. Estes efeitos podem ser obtidos por formação de fase líquida ou vapor, ativação da reação superficial por decomposição de componentes e estabilização do estado de oxidação do cromóforo. Um mineralizador, contudo, pode ocasionar direta ou indiretamente, efeitos ambientais negativos, tal como a emissão de poluentes na atmosfera ou a lixiviação de elementos na água de lavagem.¹⁰

O pigmento verde vitória pode ser sintetizado em uma faixa de temperatura de 700 a 1400 °C, com patamares de queima de 1 a 15 h, dependendo do método de síntese. O limite de estabilidade deste pigmento está em torno de 1370 ± 10 °C. A partir dessa temperatura ocorre a dissociação em a-CaSiO_3 e Cr_2O_3 .^{5,10}

Este trabalho propõe a síntese do pigmento cerâmico verde vitória através do método cerâmico de mistura de pós, utilizando como reagentes carbonato de cálcio, óxido de cromo (III) e sílica

(coloidal comercial ou amorfa, obtida a partir do tratamento químico da casca de arroz),¹¹⁻¹³ com adição de bórax como mineralizador.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

A Tabela 1 relaciona as características dos óxidos utilizados para preparação das amostras de pigmento. O cálculo da quantidade estequiométrica de cada componente foi corrigido considerando que os compostos utilizados não possuem 100% de pureza.

Tabela 1. Características dos óxidos precursores utilizados

Precursores	Fonte	Teor (%)	Diâmetro médio (μm)
CaCO_3	Vetec	99,00	2,91
Cr_2O_3	Vetec	99,60	1,72
SiO_2	Casca de arroz ¹²	97,30	17,37
SiO_2	Cab-O-Sil EH-5	99,80	0,25
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Vetec	99,50	-

Métodos

Processamento do pigmento

Quantidades estequiométricas de cada material (CaO 33,61 m%, Cr_2O_3 30,37 m%, SiO_2 36,02 m%) foram homogeneizadas com acetona em moinho de alta rotação (Gabbrielli SRL, modelo MILL2), com jarro de porcelana e esferas de ágata durante 30 min. Para as amostras com adição de mineralizador, foi adotado o valor de 0,05 g de bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) por mol de uvarovita. Após a etapa de homogeneização, a acetona residual foi retirada sob secagem em estufa a 110 °C por 24 h, e a mistura completamente seca foi desagregada em almofariz de ágata. As amostras foram então calcinadas dentro de cadinhos de alumina em forno de fusão (Termolab, 31 Elect. 023R), com taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera oxidante. Cada amostra permaneceu na temperatura máxima de 1000, 1100 e 1200 por 180 min, sendo o resfriamento feito inercialmente até temperatura ambiente. A Ta-

*e-mail: dhotza@gmail.com

bela 2 mostra a classificação das amostras submetidas à calcinação com relação a temperaturas de queima, tipos de sílica utilizados e uso ou não de mineralizador.

Tabela 2. Nomenclatura das amostras de pigmento obtidas

	Tipos de Sílica	Temperaturas de Calcinação (°C)		
		1000	1100	1200
A	SiO_2 (casca de arroz)	A10	A11	A12
A	SiO_2 (casca de arroz)	A10/BO*	A11/BO*	A12/BO*
B	SiO_2 (Cab-O-Sil EH-5)	B10/BO*	B11/BO*	B12/BO*

* BO = 0,05 g bórax/mol uvarovita

Para a realização dos testes de desenvolvimento e estabilidade de cor, os pigmentos obtidos foram dispersos com auxílio de um agitador mecânico em esmalte cerâmico transparente ($1,76 \text{ g/cm}^3$), e, aplicados com binil sobre placas cerâmicas de monoqueima com engobe branco. A proporção de pigmento utilizado foi de 5% em massa e a camada de esmalte aplicada foi de 0,5 mm de espessura. Antes de serem queimadas a temperatura de 1150 °C durante 30 min, as placas esmaltadas foram secas a 60 °C por 15 min.

Antes de serem aplicados no esmalte, os pigmentos obtidos foram lavados com água destilada a 80 °C para eliminação de sais solúveis formados durante a calcinação. A eliminação destes sais se faz necessária, pois podem causar coagulação da barbotina do esmalte, dificultando seu espalhamento da peça, gerando defeitos durante a queima.

Caracterização química e física

A composição química foi determinada através de fluorescência de raios X (Phillips, modelo PW 2400, com tubo de 3 kW e alvo de Rh). Difractometria de raios X (Xpert, Phillips, com tubo de $\text{Cu-K}\alpha$) foi utilizada para a detecção das fases cristalinas. A distribuição do tamanho de partículas foi determinada por difratometria a laser (Cilas, modelo 1064L).

Caracterização colorimétrica

Para a realização de medidas colorimétricas, foi utilizado um espectrofotômetro (HunterLab, modelo ColorQuest) de geometria $45^\circ/0^\circ$ com fonte de iluminação D65 e ângulo de observação padrão, 10° . Como escala de leitura colorimétrica adotou-se o sistema de coordenadas cromáticas $L^* a^* b^*$ da CIE (Commission Internationale de l'Éclairage – Comissão Internacional de Iluminação). As medidas colorimétricas $L^* a^* b^*$ foram obtidas com base no espaço de cor CIELAB, onde a coordenada L^* é uma indicação de claro e escuro, a coordenada a^* é uma indicação de tonalidade na direção do verde ($-a^*$) para o vermelho ($+a^*$) e a coordenada b^* é uma indicação de tonalidade na direção do azul ($-b^*$) para o amarelo ($+b^*$).

O parâmetro ΔE indica variação de tonalidade entre duas amostras num espaço de cor e quantifica diferenças entre a amostra testada e o padrão comercial tido como referência.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Coloração e colorimetria dos pigmentos em pó

Foi notada uma mudança de aspecto visual entre as amostras com e sem adição de bórax. As amostras com variação do tipo de sílica não apresentaram diferenças significativas. O pigmento A12 apresentou grande facilidade à moagem, gerando partículas de to-

nalidade verde escura; já o pigmento A12/BO apresentou maior dificuldade de moagem, obtendo-se partículas de tonalidade verde clara. As tonalidades dos pigmentos desenvolvidos neste trabalho mostraram-se muito semelhantes visualmente ao pigmento comercial Victoria Green (Mason Color, código 6204).

A composição química do pigmento comercial é mostrada na Tabela 3. Embora esta análise identifique os elementos na forma de óxidos, estes podem ter sido empregados para a síntese também na forma de sulfatos e cromatos. Nota-se que a composição química deste pigmento não corresponde à estequiometria descrita na literatura, possuindo percentual superior de SiO_2 e inferior de CaO e Cr_2O_3 , este último bem abaixo do valor estequiométrico. Considera-se a presença dos óxidos (MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO , TiO_2 , P_2O_5 , K_2O , e Na_2O) como sendo impurezas ($<1\%$), advindas das matérias-primas utilizadas.

Tabela 3. Composição química do pigmento comercial

Óxidos	% em Massa
CaO	22,34
SiO_2	45,28
MgO	0,64
Fe_2O_3	0,03
Al_2O_3	0,81
Cr_2O_3	19,75
MnO	0,12
TiO_2	0,04
P_2O_5	$<0,01$
ZrO_2	7,98
K_2O	$<0,01$
Na_2O	0,13
Perda ao fogo	2,88

A Figura 1 mostra o diagrama cromático CIELAB, no qual está representada a localização colorimétrica do pigmento verde vitória, bem como de outros pigmentos de maior uso na indústria cerâmica. As coordenadas colorimétricas para este pigmento são aproximadamente $a^* = -26$ e $b^* = 25$.

As coordenadas colorimétricas para as amostras em estudo e para o padrão comercial estão relacionadas na Tabela 4. Através das medidas colorimétricas apresentadas verifica-se que o tanto o pigmento comercial quanto aqueles sintetizados neste trabalho

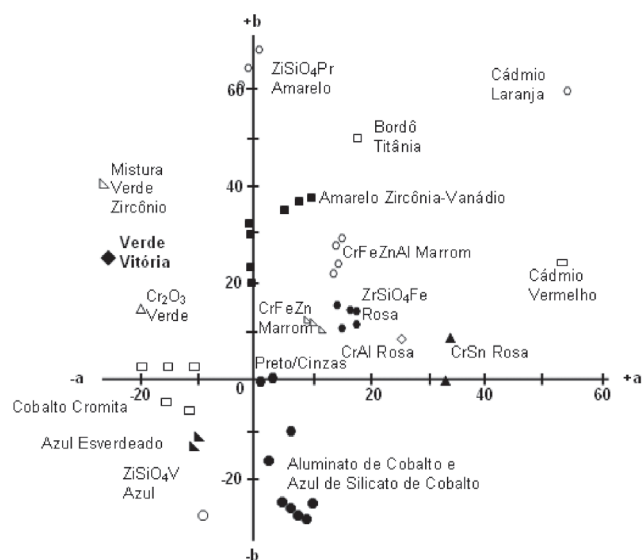


Figura 1. Coordenadas cromáticas CIELAB de pigmentos cerâmicos

possuem valores mais elevados para o parâmetro b^* , o que indica maior concentração do amarelo em relação ao verde. Verifica-se também que a luminosidade foi superior a 50% para todas as amostras, e que os valores de a^* e b^* ficaram abaixo, tanto do valor teórico apresentado na Figura 1, como do valor apresentado pelo pigmento comercial. Verifica-se também que o pigmento comercial, apesar de apresentar a tonalidade verde claro como cita a literatura, apresenta valores de a^* e b^* bem abaixo do valor esperado.

Tabela 4. Medidas dos parâmetros colorimétricos para os pigmentos em pó

Amostras	Medidas colorimétricas			
	L^*	a^*	b^*	ΔE
Pigmento comercial	62,89	-11,50	13,56	-
A10	52,55	-5,03	6,81	13,94
A11	53,34	-5,65	7,77	12,61
A12	54,03	-5,75	7,31	12,27
A10/BO	52,46	-5,52	7,02	13,69
A11/BO	51,72	-5,32	6,53	14,57
A12/BO	52,79	-6,56	7,61	12,72
B10/BO	52,59	-6,82	8,57	12,36
B11/BO	52,51	-6,65	7,93	12,77
B12/BO	52,94	-5,66	7,63	12,97

Verifica-se também na Tabela 4 que a adição de bórax não ocasionou variações colorimétricas significativas, tanto para as amostras sintetizadas a partir da sílica obtida da casca de arroz, como para aquelas a partir de sílica coloidal de uso comercial. O uso da sílica coloidal, portanto, torna-se inviável, pois seu emprego não apresentou diferenças expressivas que justificassem seu alto custo. A não alteração dos resultados mediante o emprego do mineralizador evita o uso de reagentes adicionais e a contaminação das águas de lavagem residuais com boro, tornando o pigmento obtido menos agressor ao meio ambiente.

Os valores de ΔE apresentados pelas amostras encontram-se na faixa de percepção humana em relação ao padrão. Por essa razão, os parâmetros do processo devem ser ajustados para que este valor seja inferior a 0,5, onde a distinção das diferenças é muito pequena. Não existe um ajuste cromático perfeito, mas, para produtos cerâmicos monocromáticos, adotam-se valores de ΔE num intervalo de 0,5 a 1,0 CIELAB. As discussões entre fabricantes de cerâmicos e clientes, em relação a que valores adotar para cada produto, têm-se traduzido numa redução das tolerâncias fixadas, minimizando as diferenças encontradas e melhorando a uniformidade cromática do produto.

Composição de fases dos pigmentos

Através do diagrama de fases do sistema $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ é possível verificar a localização do ponto estequiométrico da fase cristalina uvarovita,³ como indicado. Através deste diagrama, podem ser previstas as possíveis fases a serem formadas a partir da mistura destes três óxidos em determinadas faixas de temperatura. A fase uvarovita é sintetizada entre 700 e 1350 °C. Acima deste limite, ocorre dissociação em CaSiO_3 e Cr_2O_3 , levando à formação de uma típica tonalidade verde escura. Quando os parâmetros do processo não forem ideais ao desenvolvimento de uvarovita como única fase cristalina, fases secundárias como CaCrO_4 e CaSiO_4 são formadas. Essas fases podem também causar mudanças indesejáveis na tonalidade do pigmento a ser obtido.

A Figura 2 mostra o difratograma de raios X do pigmento comercial. As fases identificadas foram: uvarovita (JCPDS 11-0696), quartzo (SiO_2 , JCPDS 46-1045), cristobalita (SiO_2 , JCPDS 39-1425) e escolaita (Cr_2O_3 , JCPDS 38-1479). Como mostra o difratograma, o pigmento comercial possui sílica e óxido de cromo não reagidos, ou seja, que não participaram da formação da fase uvarovita.

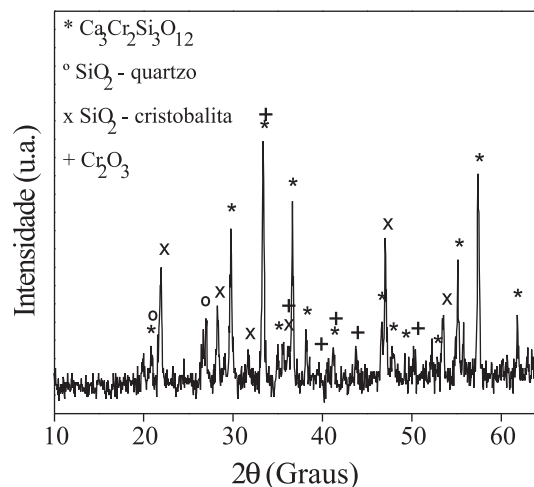


Figura 2. Difratograma de raios X do pigmento comercial

A Figura 3 apresenta o difratograma de raios X da amostra A10 com e sem adição de bórax. Verifica-se que as impurezas (P_2O_5 , K_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 , MnO , Na_2O , Fe_2O_3 e TiO_2) contidas na sílica obtida a partir da casca de arroz, a presença ou ausência de bórax na formulação e as condições de calcinação não ocasionaram a formação de fases cristalinas secundárias. As amostras restantes, qualitativamente, em relação às fases cristalinas, apresentaram difratogramas idênticos, mostrando apenas formação de picos referentes à fase uvarovita.

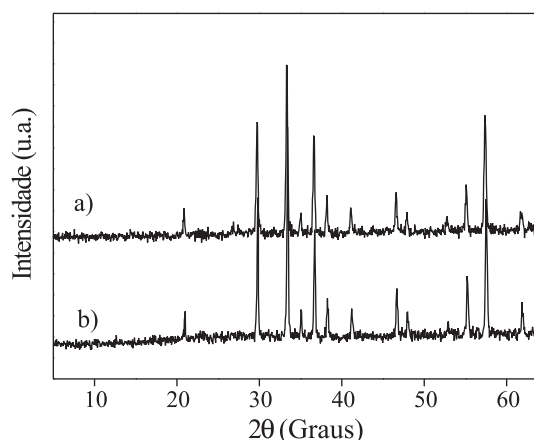


Figura 3. Difratograma de raios X da amostra A10: a) sem adição de bórax, b) com adição de bórax

Distribuição granulométrica dos pigmentos

Segundo Stefani,¹⁴ é necessário controlar a granulometria dos precursores utilizados de forma a evitar partículas de tamanho superior a 45 μm , pois estas favorecem a aglomeração, dificultando as reações durante a calcinação. Para a maior parte das aplicações industriais, as partículas dos pigmentos devem ter tamanhos compreendidos entre 0,1 e 10 μm , com 0% de resíduo na peneira de

malha 325 mesh.^{2,15}

A distribuição granulométrica do pigmento comercial pode ser observada na Figura 4. Verifica-se que 100% das partículas estão abaixo de 30 μm , 90% abaixo de 17,55 μm , 50% abaixo de 7,05 μm e 10% abaixo de 0,88 μm , o que mostra uma faixa granulométrica fora do recomendado pela literatura.

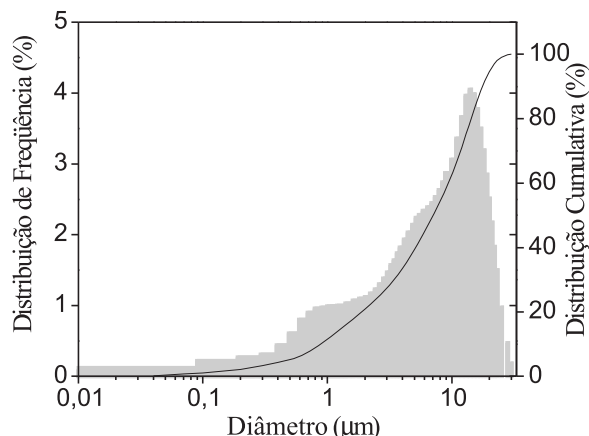


Figura 4. Distribuição de tamanho de partículas por difração a laser do pigmento comercial

Nenhuma das amostras de pigmentos produzidos, Tabela 5, apresentou partículas acima de 45 μm , porém, as mesmas não ficaram totalmente dentro da faixa sugerida pela literatura.

Tabela 5. Distribuição granulométrica dos pigmentos em pó

Amostras	Faixas de distribuição granulométrica (μm)			
	<100%	<90%	<50%	<10%
A10	18,00	10,15	3,75	0,57
A11	18,00	9,72	3,49	0,54
A12	18,00	10,62	3,62	0,52
A10/BO	15,00	9,49	4,55	0,60
A11/BO	15,00	9,72	3,75	0,26
A12/BO	18,00	9,43	5,26	0,69
B10/BO	15,00	8,12	2,83	0,40
B11/BO	18,00	12,55	7,46	0,74
B12/BO	18,00	12,40	7,33	0,73

Coloração e colorimetria dos pigmentos aplicados em placas cerâmicas

As placas cerâmicas esmaltadas com os pigmentos sintetizados desenvolveram a tonalidade verde oliva característica da uvarovita, com diferença de saturação e luminosidade em relação ao padrão comercial que desenvolveu tonalidade verde claro. Estas não apresentaram defeitos como pontos escuros, bolhas ou descolorações.

As peças A10, A11 e A12 desenvolveram tom verde oliva mais claro em relação às peças A10/BO, A11/BO, A12/BO e B10/BO, B11/BO, B12/BO devido aos mais altos valores da coordenada L^* e da coordenada b^* que representa o amarelo, como pode ser verificado na Tabela 6. Os dados apresentados confirmam o desenvolvimento da tonalidade verde representada pelas coordenadas (+b) e (-a), com alta saturação devido aos baixos valores de luminosidade.

Tabela 6. Medidas colorimétricas para os pigmentos aplicados em placas cerâmicas de esmalte transparente

Amostras	Medidas colorimétricas			
	L^*	a^*	b^*	ΔE
Pigmento comercial	48,44	-7,27	15,08	-
A10	47,42	-1,16	13,40	4,85
A11	43,17	-4,15	9,72	8,90
A12	43,56	-0,48	11,03	7,89
Pigmento comercial	49,00	-8,8	15,70	-
A10/BO	41,47	-4,41	9,31	10,89
A11/BO	37,59	-4,31	6,80	14,70
A12/BO	37,83	-3,72	8,38	14,71
Pigmento comercial	49,11	-7,79	15,76	-
B10/BO	44,72	-4,57	12,58	6,35
B11/BO	39,46	-5,37	8,26	12,35
B12/BO	38,28	-5,03	8,13	13,48

CONCLUSÕES

A sílica obtida a partir da casca de arroz mostrou-se apropriada para uso na síntese do pigmento cerâmico verde vitória, pois suas características não produziram efeitos negativos em relação à sílica coloidal de uso comercial.

Verifica-se que foi possível o desenvolvimento da fase cristalina de interesse uvarovita em todas as composições, mesmo sem a adição de agente mineralizador.

As tonalidades desenvolvidas pelos pigmentos sintetizados quando aplicados no esmalte foram similares. Apesar da acentuada diferença cromática em relação ao pigmento comercial tido como referência, as amostras produzidas apresentaram constância para os parâmetros de processo aqui empregados.

AGRADECIMENTOS

À Portinari Revestimentos Cerâmicos, pela realização das análises colorimétricas, ao CNPq pelo auxílio financeiro, e ao Prof. H. G. Riella, pelas discussões e sugestões.

REFERÊNCIAS

- Henry, P.; *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1961**, *40*, 9.
- Eppler, R. A.; *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1987**, *66*, 1600.
- Glasser, F. P.; *Am. Mineral.* **1959**, *44*, 1301.
- Bystrikov, A. S.; Petrov, Y. F.; *Steklo I Keramica* **1968**, *8*, 31.
- Alarcon, J.; Escribano, P.; Gargallo, J. J.; *J. Br. Ceram. Trans.* **1984**, *83*, 81.
- Carda, J.; Monrós, G.; Escribano, P.; *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio* **1989**, *28*, 15.
- Carda, J.; Monrós, G.; Escribano, P.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, *72*, 160.
- Carda, J.; *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio* **1992**, *31*, 19.
- LLusar, M.; Vicent, J. B.; Tena, M. A.; *Key Eng. Mater.* **1997**, *132-136*, 2236.
- LLusar, M.; Badenes, J. A.; Calbo, J.; Tena, M. A.; Monrós, G.; *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1999**, *77*, 63.
- Della, V. P.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2005.
- Junkes, J. A.; Della, V. P.; Acchar, W.; Oliveira, A. P. N.; Hotza, D.; *Ind. Ceram.* **2006**, *26*, 11.
- Della, V. P.; Junkes, J. A.; Oliveira, A. P. N.; Hotza, D.; *Quím. Nova* **2006**, *29*, 1175.
- Stefani, R.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 1997.
- Bondioli, F.; Manfredini, T.; Pellacani, G. C.; *Cerâmica Industrial* **1998**, *3*, 13.