



**Ana La Salete  
Pereira Leite**

**Síntese de pigmentos inorgânicos azuis com base  
em lama de anodização de alumínio.**





**Ana La Salete  
Pereira Leite**

**Síntese de pigmentos inorgânicos azuis com base  
em lama de anodização de alumínio.**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais realizada sob a orientação científica do Dr. João António Labrincha Batista, Professor associado com agregação do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.



## **o júri**

presidente

**Prof. Doutora Ana Maria Segadães**  
professora associada com agregação na Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor João António Labrincha Batista (orientador)**  
professor associado com agregação na Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor Delfim Fernandes Soares**  
professor auxiliar na Escola de Engenharia da Universidade do Minho



## **agradecimentos**

Ao Professor Doutor João Labrincha, orientador da dissertação, agradeço o apoio, a partilha do saber e as valiosas contribuições para o trabalho.

Ao departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro muito obrigada pela disponibilidade de utilização das suas instalações.

Aos técnicos Jorge Cocker, Maria da Conceição Costa, Célia Miranda e Marta Ferro, fico grata pelo precioso apoio na realização dos ensaios experimentais.

À minha família, amigos e namorado muito obrigada pelo apoio desde o primeiro momento, é graças a eles que finalmente termino esta etapa.

À cidade de Aveiro fico para sempre agradecida pelos cinco maravilhosos anos.



**palavras-chave**

Pigmento inorgânico azul, hibonite; lama de anodização de alumínio

**resumo**

Este trabalho descreve a formulação de um novo pigmento inorgânico baseado na estrutura da hibonite,  $\text{Ca}(\text{Al}, \text{Co}, \text{Sn}/\text{Ti})_{12}\text{O}_{19}$ , dopada com cobalto e titânio. É usada uma segunda fase, a anortite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) que actua como agente mineralizador no processamento do pigmento por reacção no estado sólido. O mecanismo responsável pelo desenvolvimento da cor parece estar associado à presença de iões  $\text{Co}^{2+}$  em coordenação tetraédrica. A exigência de baixas concentrações de espécie cromófora torna esta formulação uma alternativa interessante aos pigmentos azuis baseados em cobalto (ex:  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ ), reduzindo significativamente os custos e mantendo uma boa qualidade cromática.

Foram preparados pigmentos a partir de reagentes puros (comerciais), mas testaram-se também formulações com lama de anodização do alumínio como fonte alternativa de alumínio.

A capacidade corante das formulações mais promissoras foi aferida num vidro transparente brilhante, vulgarmente utilizado em revestimento cerâmico (ex: monoporosa), e numa pasta de grés. As condições de trabalho e o desenvolvimento da cor foram discutidos no presente trabalho.



**keywords**

Blue inorganic pigment; hibonite; Al-anodizing sludge

**abstract**

This work describes the formulation of a new blue ceramic pigment based on cobalt and tin/titanium-doped hibonite,  $\text{Ca}(\text{Al}, \text{Co}, \text{Sn}/\text{Ti})_{12}\text{O}_{19}$  phase. Anorthite,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , is the secondary phase acting as fluxing/mineralising agent in the solid state reaction process followed. The mechanism responsible for the colour development seems to be the occurrence of  $\text{Co}^{2+}$  ions in tetrahedral sites. Since relatively low chromophore contents are required, this new system can be an interesting alternative to the common cobalt-based blue pigments (e.g.  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ ), with significant cost reduction but keeping its chromatic quality. Standard batches were prepared from commercial pure-grade reagents, but another set uses Al-anodising sludge as source of aluminium. Optimised formulations were tested in both a standard ceramic glaze and in ceramic bodies. Typical working conditions and colour development are discussed in the final part of the work.



# Índice geral

<b>1</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1	Anodização do alumínio .....	1
1.1.1	O Alumínio e as suas ligas .....	1
1.1.2	Processo de anodização do alumínio .....	1
1.1.3	Lama de anodização .....	5
1.1.4	Aplicações das lamas de anodização .....	7
1.2	Cor .....	9
1.2.1	Fundamento electrónico da cor .....	9
1.2.2	Luz visível .....	10
1.2.3	Percepção das cores .....	11
1.2.4	Os objectos e a sua capacidade de modificar a luz .....	11
1.2.5	Medição da cor .....	13
1.2.5.1	Espaço $Yxy$ .....	13
1.2.5.2	Espaço $L'a'b'$ .....	14
1.2.6	Cor nos sólidos inorgânicos .....	16
1.2.6.1	Obtenção da cor nos vidrados .....	17
1.3	Pigmentos inorgânicos .....	19
1.3.1	História dos pigmentos .....	19
1.3.2	Definição .....	20
1.3.3	Classificação dos pigmentos cerâmicos .....	21
1.3.4	Propriedades .....	25
1.3.4.1	Características Morfológicas .....	25
1.3.4.2	Propriedades Físicas .....	26
1.3.4.3	Propriedades Ópticas .....	27
1.3.4.4	Propriedades Químicas .....	27
1.3.5	Estabilidade e selecção dos pigmentos .....	27
1.3.6	Novos pigmentos cerâmicos .....	28
1.4	Pigmentos de cor azul .....	29
1.5	Estruturas de hibonite e anortite .....	30
1.5.1	Hibonite .....	30
1.5.2	Anortite .....	31
1.5.3	Da hibonite ao pigmento .....	31

<b>2</b>	<b>Procedimento Experimental.....</b>	<b>35</b>
2.1	Selecco das matérias-primas.....	35
2.2	Caracterizao das matérias-primas .....	36
2.2.1	Análise Química.....	36
2.2.2	Análise de Fases Cristalinas.....	37
2.2.3	Distribuio granulométrica.....	37
2.3	Definio das Formulaoes .....	38
2.4	Obteno dos pigmentos .....	39
2.5	Caracterizao dos pigmentos.....	41
2.5.1	Microestrutura e distribuio elementar.....	41
2.5.2	Identificao de fases cristalinas .....	41
2.5.3	Distribuio granulométrica.....	41
2.5.4	Espectroscopia Visível-IV.....	41
2.5.5	Colorimetria (método CIE L'a'b') .....	42
2.6	Testes de aplicao dos pigmentos.....	43
<b>3</b>	<b>Resultados e discusso .....</b>	<b>47</b>
3.1	Análise das matérias-primas.....	47
3.1.1	Composio química.....	47
3.1.2	Fases cristalinas.....	48
3.1.3	Distribuio granulométrica.....	48
3.2	Formao e caracterizao dos pigmentos .....	49
3.2.1	Fases cristalinas.....	50
3.2.2	Distribuio granulométrica.....	56
3.2.3	Espectrometria de Visível-IV.....	57
3.2.4	Medidas colorimétricas (L'a'b') .....	59
3.2.5	EDS .....	61
3.3	Testes de aplicao nos pigmentos.....	63
3.3.1	Fases cristalinas.....	63
3.3.2	Medidas colorimétricas (L'a'b') .....	65
3.3.3	Espectrometria de Visível-IV.....	69
3.3.4	Estabilidade térmica das amostras.....	69

<b>4</b>	<b>Conclusões e sugestões de trabalho futuro.....</b>	<b>75</b>
	<b>Referências bibliográficas .....</b>	<b>79</b>



## Índice de tabelas

<b>Tabela 1</b> – Cor espectral para cada faixa do comprimento de onda na região do visível... 11	11
<b>Tabela 2</b> - Classificação DCMA dos pigmentos cerâmicos [11]..... 23	23
<b>Tabela 3</b> - Intervalos de composição em moles de óxidos, tendo como referência uma mole de CaO, do pigmento com base na estrutura da hibonite, identificada por DRX, com cobalto, em que a gama de temperaturas utilizadas na calcinação varia entre 1300 e 1500°C. .... 38	38
<b>Tabela 4</b> - Composição química (% ponderal) obtida por fluorescência de raios x da lama de anodização (P.F. = perda de peso a 1000°C). .... 47	47
<b>Tabela 5</b> - Análise química (% ponderal) por FRX das matérias-primas comerciais. .... 47	47
<b>Tabela 6</b> – Formulações dos pigmentos preparados. H = pigmento à base de hibonite preparado com reagentes puros; L = pigmento à base de hibonite preparado com lama de anodização (LA); A = pigmento de anortite. .... 49	49
<b>Tabela 7</b> - Raios iônicos e distribuições electrónicas das espécies presentes. .... 54	54
<b>Tabela 8</b> – Parâmetros de rede da hibonite dopada, de formulações agora preparadas a partir de óxidos puros, e da espécie mineral de ocorrência natural. .... 54	54
<b>Tabela 9</b> - Coordenadas colorimétricas dos pigmentos. Cada medição foi efectuada mais de uma vez e não se verificaram oscilações superiores a 1% em qualquer dos parâmetros. ... 59	59
<b>Tabela 10</b> - Coordenadas colorimétricas das pastilhas de grés e vidro, contendo 10 e 5% em peso de pigmento e cozidas a 1200 e 1050°C, respectivamente. O = $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ , W = $\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{1.95}\text{SiO}_4$ , E = $\text{Co}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Al}_2\text{O}_4$ . .... 66	66
<b>Tabela 11</b> – Variação das coordenadas CIELab das amostras pigmentadas de pasta de grés com a alteração da temperatura de cozedura. .... 70	70
<b>Tabela 12</b> - Variação das coordenadas CIELab das amostras pigmentadas de vidro com a alteração da temperatura de cozedura. .... 71	71



# Índice de figuras

<b>Figura 1</b> – Processo de Anodização [3].	2
<b>Figura 2</b> - Fotografia de uma etapa de anodização.	3
<b>Figura 3</b> – Representação da camada de óxido de alumínio formada na anodização [4].	3
<b>Figura 4</b> - Representação do corte esquemático de um feixe de células hexagonais com um poro central.	4
<b>Figura 5</b> - Representação da localização das maiores empresas de anodização em Portugal [3].	5
<b>Figura 6</b> - ETAR de uma empresa de transformação de alumínio [3].	6
<b>Figura 7</b> – Esquema de um processo de tratamentos dos efluentes gerados numa instalação de anodização [2].	6
<b>Figura 8</b> – Espectro de ondas electromagnéticas.	10
<b>Figura 9</b> – Espectro de luz visível.	10
<b>Figura 10</b> – Fenómenos que ocorrem quando a luz atravessa um material [13].	12
<b>Figura 11</b> – Curvas polares de dispersão de uma superfície brilhante (a) e mate (b).	13
<b>Figura 12</b> – Diagrama de cromaticidade.	14
<b>Figura 13</b> – Espaço de cor $L'a'b'$ .	15
<b>Figura 14</b> – Tipo de trocas electrónicas nos metais de transição [13].	16
<b>Figura 15</b> – Bandas de transferência de carga e bandas de transição interna de um espectro de absorção de um ião complexo de um metal de transição [2].	16
<b>Figura 16</b> – Classificação dos pigmentos inorgânicos [18].	21
<b>Figura 17</b> – Modo de arranjo das partículas dos pigmentos [18].	26
<b>Figura 18</b> – Representação esquemática da estrutura da hibonite. [29]	30
<b>Figura 19</b> - Representação esquemática da estrutura da Anortite [31].	31

<b>Figura 20</b> - Diagrama ternário sílica-alumina-cálcia [2]. A - composição preparada com base na estrutura da anortite, H - intervalo de estudo de composições baseadas na estrutura da hibonite. ....	36
<b>Figura 21</b> – Etapas de processamento para obtenção e caracterização dos pigmentos. ....	40
<b>Figura 22</b> – Procedimento experimental seguido nos testes de aplicação dos pigmentos. ....	44
<b>Figura 23</b> - DRX da lama de anodização, calcinada a 1400°C. Al – corundo; $\beta$ -Al – aluminato de sódio ( $11\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Na}_2\text{O}$ , $1,25 < x < 1,4$ ). ....	48
<b>Figura 24</b> – Curva de frequência de distribuição dos tamanhos de partícula da lama seca, desintegrada manualmente. ....	49
<b>Figura 25</b> – Difractograma de raios x do pigmento 0,3Co/Sn-H calcinado a 1350°C. H – hibonite; C - corundo; A – anortite. ....	50
<b>Figura 26</b> - Difractograma de raios x do pigmento 0,3Co/Ti-H calcinado a 1350°C H - hibonite; A – anortite. ....	51
<b>Figura 27</b> - Difractograma de raios x do pigmento 0,15Co/Ti-H calcinado a 1300°C. H - hibonite; C = corundo; A – anortite; G – gehlenite. ....	51
<b>Figura 28</b> - Difractograma de raios x do pigmento 0,15Co/Ti-H calcinado a 1350°C. H - hibonite; C = corundo; A – anortite; G – <i>gehlenite</i> ....	52
<b>Figura 29</b> - Difractograma de raios x do pigmento 0,15Co/Ti-H calcinado a 1400°C. H - hibonite; A – anortite; G - <i>gehlenite</i> ; ....	52
<b>Figura 30</b> - Difractograma de raios x do pigmento 0,3Co/Sn-H/L calcinado a 1350°C. H - hibonite; C - corundo; A – anortite; S - $\text{SnO}_2$ . ....	53
<b>Figura 31</b> - Difractograma de raios x do pigmento 0,3Co/Ti-H/L calcinado a 1350°C. H - hibonite; C - corundo; A – anortite. ....	53
<b>Figura 32</b> - Difractograma de raios X do pigmento 0,044Co-A calcinado a 1350°C. A – anortite; C - $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . ....	55
<b>Figura 33</b> - Distribuição granulométrica para o pigmento 0,3Co/Ti-H calcinado a 1350°C. ....	56

<b>Figura 34</b> – Espectros de absorvância Visível-IV dos pigmentos sintetizados a partir de óxidos puros e calcinados a 1350°C. ....	57
<b>Figura 35</b> - Absorvância Visível-IV dos pigmentos 0,3Co/Ti-H e 0,3Co/Ti-H/L sinterizados a 1350 e 1400°C.....	58
<b>Figura 36</b> - Valores de $L^*a^*b^*$ dos pigmentos da série Co/Ti-H, calcinados a 1400°C.....	60
<b>Figura 37</b> – Representação comparativa dos parâmetros $L^*a^*b^*$ dos pigmentos preparados.....	61
<b>Figura 38</b> - Microestrutura do pigmento 0,3Co/Ti-H calcinado a 1400°C. A = anortite; H = hibonite .....	62
<b>Figura 39</b> - Microestrutura do pigmento 0,44Co-A calcinado a 1350°C. An= anortite; Sp= espinela. ....	62
<b>Figura 40</b> - Fotografias que ilustram a aplicação dos pigmentos na coloração de vidrados e pasta de grés.....	63
<b>Figura 41</b> - Difractograma de raios X da pasta de grés corada com 10%, em peso, de pigmento 0,3Co/Sn-H, obtido após cozedura a 1200°C. A – anortite; Q – quartzo; D – dolomite; M – mulite. ....	63
<b>Figura 42</b> - Difractograma de raios X do vidro transparente contendo 5%, em peso, de pigmento 0,3Co/Sn-H, obtido após cozedura a 1050°C.....	64
<b>Figura 43</b> - Difractograma de raios X do vidro transparente contendo 20%, em peso, de pigmento 0,3Co/Sn-H, obtido após cozedura a 1050°C. O - $Ca_{0,888}Al_{1,77}Si_{2,23}O_8$ . ....	65
<b>Figura 44</b> - Representação gráfica dos valores de $L^*a^*b^*$ dos vidrados VTB corados com os pigmentos 0,15Co/Ti-H a 0,45 Co/Ti-H (5% em peso), calcinados a 1400°C, medidos após cozedura a 1050°C. ....	67
<b>Figura 45</b> – Representação comparativa dos valores de $L^*a^*b^*$ das aplicações de grés e vidro, coradas pelos diferentes pigmentos. ....	68
<b>Figura 46</b> – Espectros de absorvância do pigmento 0,3Co/Sn-H e de vidrados corados com 5%, em peso, desse mesmo pigmento, registados após cozedura a 1050°C. ....	69

**Figura 47** - Representação gráfica dos valores de L'a'b' das amostras de pasta de grés, coradas com o pigmento 0,3/Ti-H (10% em peso) em função da temperatura de cozedura. .... 70

**Figura 48** - Representação gráfica dos valores de L'a'b' das amostras de vidro, coradas com o pigmento 0,3/Ti-H (5% em peso) em função da temperatura de cozedura. .... 71

## Lista de abreviaturas

ETAR	Estação de tratamentos de águas residuais
$\lambda$	Comprimento de onda
CIE	Comission International de L' Eclairage
UV	Ultra violeta
IR	Infra vermelho
ISO	International Standart Organization
DIN	Deutsh Institut Fur Normung – German Institut for Strandardization
DCMA	Dry color manufactures association
MEV / SEM	Microscopia electrónica de varrimento
VTB	Vidrado transparente brilhante
FRX	Fluorescência de raios X
DRX	Difracção de raios X
EDS	Espectroscopia de dispersão de energia de raios X
A	Absorvância
$I_0$	Intensidade de radiação que incide na amostra
I	Intensidade de radiação que emerge da amostra
$\epsilon$	Absortividade
C	Concentração
B	Distância percorrida pelo feixe através da amostra.
F	Fonte de luz fluorescente



## **CAPÍTULO I**

---



# **1 Introdução**

## **1.1 Anodização do alumínio**

### **1.1.1 O Alumínio e as suas ligas**

O alumínio pertence à família das ligas leves, sendo o metal mais leve da metalurgia de grande consumo, o que o torna fácil de fabricar. Este metal tem uma condutividade eléctrica elevada, apenas inferior à do cobre e da prata. O seu poder reflector no estado bruto é fraco, melhorando substancialmente após polimento e anodização. É um dos metais mais disseminados sobre a superfície terrestre, mais do que o ferro e o cobre, que são considerados os metais mais comuns. Apesar disso, devido à sua forte reactividade, sobretudo com o oxigénio, apresenta-se de uma forma demasiado dispersa e nunca no seu estado elementar [1]. Quando uma superfície de alumínio recém formada é exposta à atmosfera, forma-se, numa fracção de segundos, uma película aderente de alumina amorfa, fina e contínua. O óxido passiva espontaneamente o metal e evita a sua degradação [2].

### **1.1.2 Processo de anodização do alumínio**

A anodização pode ser descrita simplesmente como uma operação em que, por meio de um processo electrolítico, se substitui a camada de óxido que cobre naturalmente o metal por uma camada de espessura maior. A anodização é uma modificação real da superfície do próprio metal.

Este processo de oxidação anódica consiste em fazer passar uma corrente eléctrica adequada através das peças a tratar, ligadas ao ânodo de um sistema electroquímico, enquanto estão mergulhadas num banho electrolítico.

Na figura 1 são apresentadas as etapas básicas de operação envolvidas numa linha de montagem de anodização.

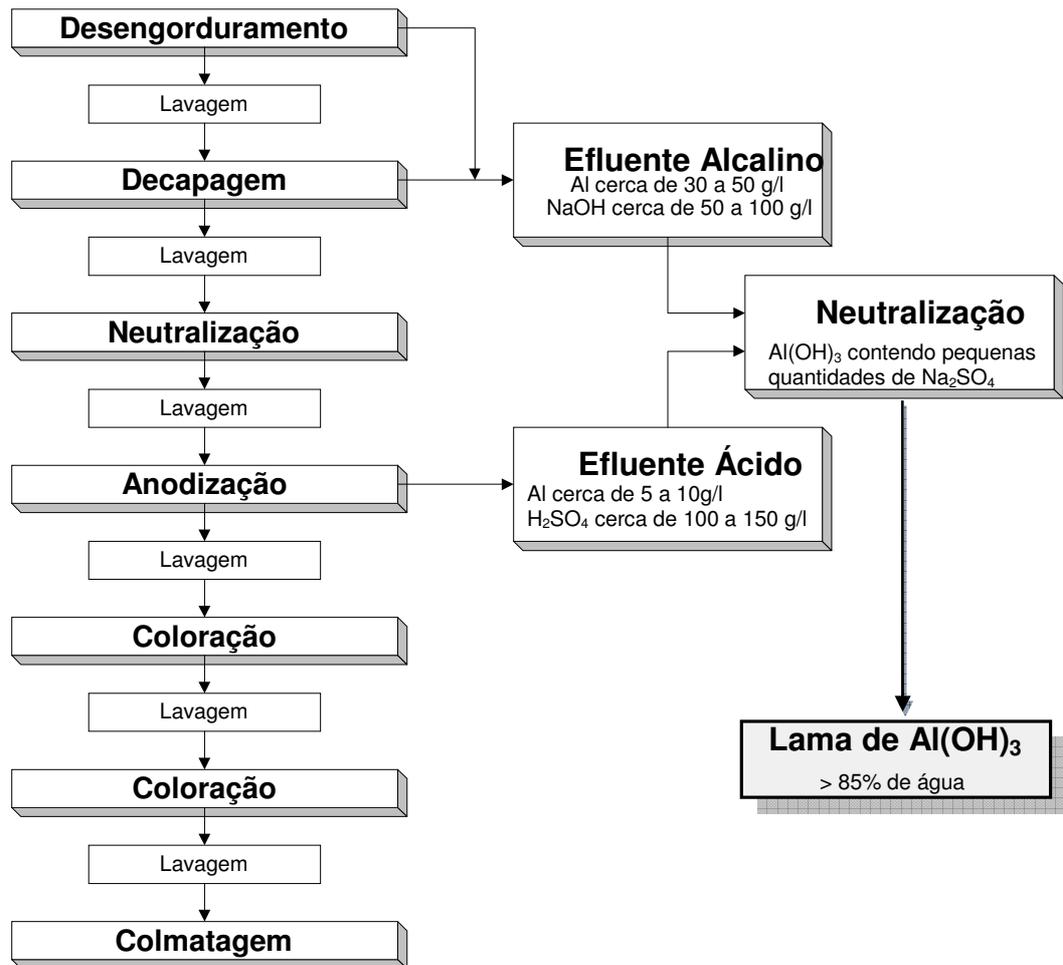


Figura 1 – Processo de Anodização [3].

Seguidamente serão descritos os aspectos gerais de cada etapa de funcionamento de uma linha de produção de alumínio anodizado [3].

Em primeiro lugar procede-se ao encaixe das peças, em que estas são fixas, de modo apropriado, nos suportes.

Mergulham-se as peças numa solução alcalina com pH entre 7,5/8,5, cuja temperatura ronda 50/70°C, durante 3 a 6 minutos, de forma a eliminar lubrificantes aderentes à superfície. Esta etapa denomina-se desengorduramento.

Segue-se a decapagem, que consiste em eliminar a película de óxido de alumínio formado. As peças são submetidas a um banho alcalino quente com hidróxido de sódio de concentração de 30 a 100g/dm<sup>3</sup>, à temperatura de 50 a 80°C, durante 4 a 10 minutos. De forma a garantir a eliminação total de óxido de alumínio, procede-se a um novo banho, também com hidróxido de sódio, mas a temperatura e concentração superiores.

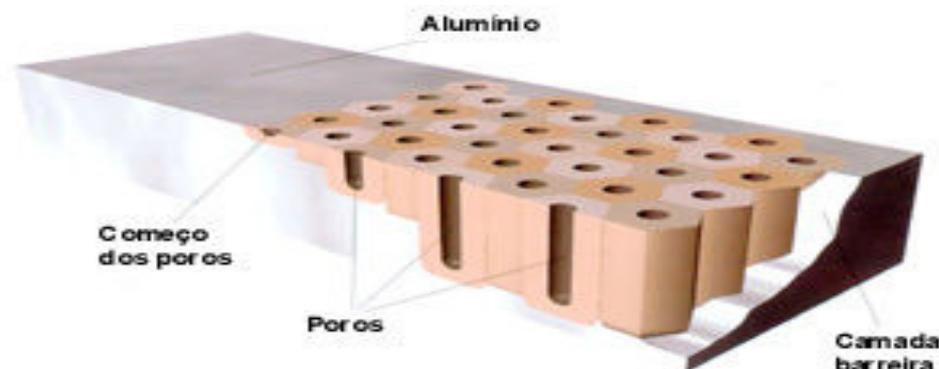
A etapa seguinte denomina-se neutralização, na qual é usado um banho de solução de ácido nítrico com concentração de 30 a 40g/dm<sup>3</sup>, durante 10 a 60 segundos, de modo a remover as manchas formadas à superfície do alumínio durante o banho alcalino.

Finalmente ocorre o processo electrolítico em que a peça é imersa num banho de ácido anodizante (ácido sulfúrico), produzindo à superfície do alumínio uma película de alumina (5-30µm), que confere à peça uma protecção anticorrosiva – a anodização.

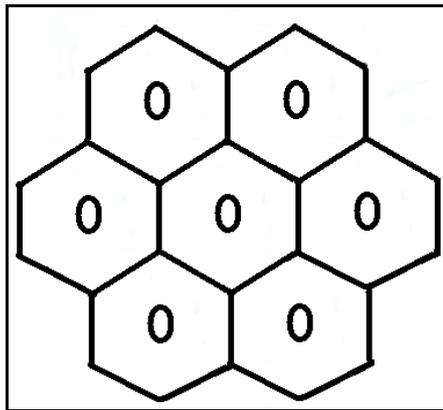


**Figura 2 - Fotografia de uma etapa de anodização.**

Nesta etapa os filmes obtidos por oxidação em meio ácido são, geralmente, constituídos por duas camadas: uma fina e compacta com cerca de 100 a 150Å, e uma porosa, resultante do ataque químico do ácido ao óxido formado, constituída por células colunares hexagonais, com um poro cilíndrico no centro de cada célula. No fundo dos poros forma-se uma camada barreira, que separa o óxido em formação do alumínio. O tamanho das células é determinado pela tensão de operação do banho, enquanto que a espessura da camada se determina pela relação corrente-tempo.



**Figura 3 – Representação da camada de óxido de alumínio formada na anodização [4].**



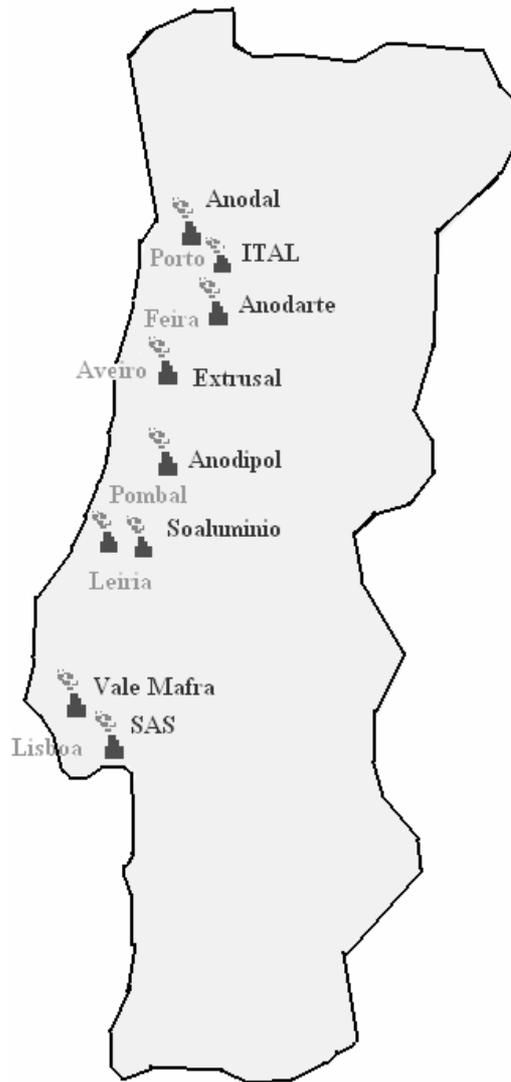
**Figura 4 - Representação do corte esquemático de um feixe de células hexagonais com um poro central.**

A reacção redox que tem lugar nesta etapa gera uma solução de sulfato de alumínio com excesso de ácido sulfúrico. Esta operação é, fundamentalmente, a maior causadora de contaminação da indústria de anodização devido às altíssimas concentrações de alumínio e ao pH fortemente ácido. As instalações de anodização mais recentes solucionam este problema recorrendo à regeneração do banho. Para tal, utilizam-se resinas que filtram a solução e retêm os catiões e o ácido. O ácido recuperado retorna à cuba de anodização, evitando-se, assim, a descarga deste banho fortemente agressivo para o meio ambiente.

Quando se pretende colorir o metal, a peça é mergulhada num banho de coloração que promove a deposição eléctrica de partículas metálicas no fundo dos poros da camada de óxido de alumínio.

Para terminar o processo procede-se à colmatagem, com o intuito de reduzir a porosidade por formação de óxidos de alumínio hidratados que, além de obstruírem os poros por serem mais volumosos, são mais resistentes à corrosão. O banho de colmatagem é, geralmente, feito com água desmineralizada a elevada temperatura. O tempo de execução depende da espessura da camada.

Na figura 5 são apresentadas algumas empresas portuguesas que procedem à anodização de alumínio e geram lamas.



**Figura 5 - Representação da localização das maiores empresas de anodização em Portugal [3].**

### ***1.1.3 Lama de anodização***

As indústrias da anodização produzem efluentes em grandes quantidades que não podem ser eliminados directamente sem, tratamento físico-químico prévio, numa ETAR (estação de tratamento de águas residuais - figura 6), de acordo com as leis ambientais. Este tratamento pode trazer, também, vantagens à própria empresa porque permite o reaproveitamento de matérias-primas como ácido sulfúrico, hidróxido de sódio e outros produtos comerciais.



Figura 6 - ETAR de uma empresa de transformação de alumínio [3].

Para que este tratamento seja bem conduzido é imprescindível um rigoroso controlo do pH, da temperatura, da concentração de iões de alumínio, da agitação e do teor de impurezas. A figura 7 representa esquematicamente o tratamento desses efluentes, mencionando os compostos usados e as etapas envolvidas.

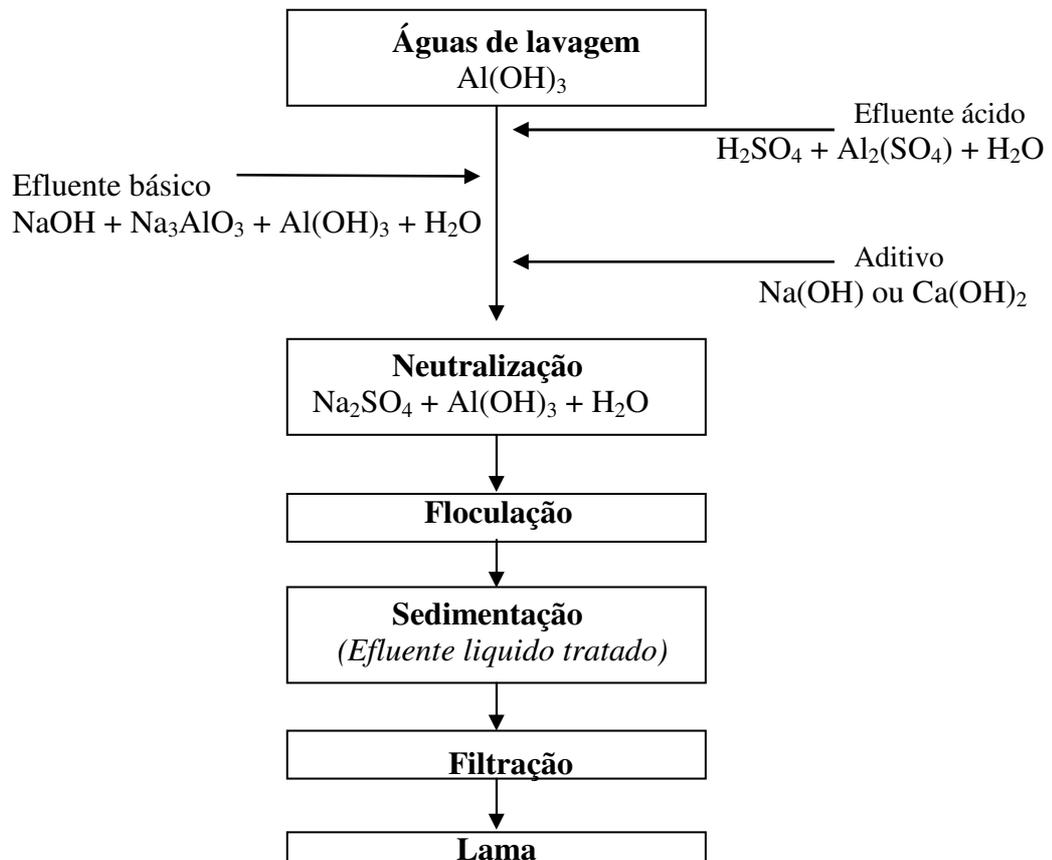


Figura 7 – Esquema de um processo de tratamentos dos efluentes gerados numa instalação de anodização [2].

O tratamento dos efluentes começa com a neutralização das águas de lavagem, alcalinas e ácidas, por junção dos respectivos caudais. O efluente ácido deve ser adicionado ao efluente alcalino e não o contrário, uma vez que esta mistura poderá influenciar o grau de cristalização do hidróxido de alumínio. No caso inverso, ocorre a formação de um hidróxido acentuadamente gelatinoso, difícil de separar do efluente.

A floculação da suspensão resulta da fase anterior e os elementos obtidos são constituídos, principalmente, por hidróxido de alumínio coloidal.

A separação da lama sedimentada é feita por decantação e filtroprensagem, com vazamento dos líquidos purificados resultantes.

As lamas geradas por este tipo de tratamento de efluentes são, fundamentalmente, constituídas por hidróxidos de alumínio (mínimo de solubilidade a pH 7,8 - valor inofensivo sob o ponto de vista ambiental) que manifestam um importante carácter coagulante. Estas lamas apresentam-se como um resíduo não tóxico mas de elevado volume e uma vez que não existe qualquer utilização viável para a indústria, o seu destino mais comum é a disseminação incontrolada ou a deposição em aterros ou lixeiras municipais.

#### ***1.1.4 Aplicações das lamas de anodização***

Na Comunidade Europeia são geradas anualmente 100.000 toneladas de lamas húmidas (com cerca de 80% de humidade à saída da etapa final de filtração), cujo custo de deposição se estima ser superior a 7,5 milhões de Euros anuais, excluindo despesas de transporte. Em Portugal a quantidade de lamas húmidas equivalentes, cifra-se, em pelo menos, 6.000 toneladas anuais, com 400 toneladas de alumínio contido [3, 5].

O preço por tonelada de lama depositada em Portugal é de cerca de 30 Euros, enquanto que nos outros países da comunidade europeia é cerca de 3 a 4 vezes superior.

Deste modo, é necessário encontrar um destino para escoar este imenso volume de lamas ricas em alumínio. Neste momento não existem destinos concretos (a nível industrial) para reciclar estas lamas, mas estão a decorrer vários estudos que visam a sua utilização em várias aplicações.

Apresentam-se, de seguida, algumas das possíveis aplicações que poderão consumir estas lamas:

- Delmas et al. [5] sugeriram a utilização das lamas produzidas como agentes coagulantes no tratamento de efluentes industriais e domésticos, uma vez que quer o sulfato quer o hidróxido de alumínio têm poder floculante. Procedeu-se, então, à conversão de uma suspensão estável com a relação melhorada de Alumínio solúvel e insolúvel.

- Labrincha et al. [6] patentearam uma formulação que combina lamas de uma ETAR de águas residuais numa indústria de sanitários (sendo constituída essencialmente por argilas, areia e fundentes cerâmicos), com lama de anodização e uma fracção de vidro de embalagem reciclado, resultando, no final, um material cerâmico com propriedades promissoras.

Na indústria de produção de pasta de papel são utilizados vários aditivos de branqueamento, como sulfato de alumínio, caulino, carbonato de cálcio, etc. Dado o conteúdo de alumina utilizado para este fim, foi testada a viabilidade do uso da lama neste sector, em que esta última funciona como ligante entre as fibras de celulose e as resinas orgânicas, provocando, deste modo, um atraso da penetração de líquidos no papel.

Outras possíveis aplicações para este resíduo são [2]:

- a obtenção de  $Al_2O_3$  com baixo teor de elementos pesados;
- obtenção de refractários aluminosos e abrasivos;
- obtenção de aluminato de cálcio por adição de calcite à lama, para fabricação de cimentos aluminosos, etc.

Labrincha et al. [7] evidenciaram o processo de obtenção de pó ou corpos consolidados refractários à base de alumina, incorporando lama de anodização. As possíveis utilizações incluem a forma de:

- pó fino apto para utilizar como carga inerte resistente ao fogo durante a queima de diferentes produtos;
- corpos cerâmicos consolidados por enchimento, extrusão ou prensagem unidireccional que, seguidamente, são sinterizados acima de  $1500^{\circ}C$  e apresentam elevada refractariedade e isolamento.

- Ferreira e Olhero [8] apresentaram um método de tratamento da lama de anodização para a produção de refractários de alta temperatura. O tratamento consiste na calcinação da lama, seguindo-se algumas operações de lavagem para a eliminação de espécies solúveis e remoção de sulfatos por precipitação de BaSO<sub>4</sub>. A lama tratada pode, então, ser processada por enchimento.

Ribeiro et al. [9] efectuaram um estudo da produção de corpos cerâmicos refractários à base de mulite, obtidos por prensagem unidireccional a seco a partir de diversas formulações que incluíam lama de anodização. Os autores concluíram que o uso da lama de anodização como principal componente na formulação dos corpos prensados é uma importante alternativa de reciclagem deste resíduo. O uso deste material como matéria-prima única ou combinada com componentes cerâmicos tradicionais resulta em composições finais bem controladas, baseadas em alumina e/ou mulite.

Gomes [2] efectuou um estudo de utilização de lamas de anodização como matéria-prima para a síntese de pigmentos baseados na estrutura de alumina e mulite. Os resultados obtidos confirmaram a possibilidade de valorização e reciclagem do resíduo de anodização de alumínio.

Neste trabalho propõe-se o estudo da introdução de lama de anodização na síntese de pigmentos inorgânicos azuis com base na estrutura da hibonite, usando como elemento cromóforo o cobalto.

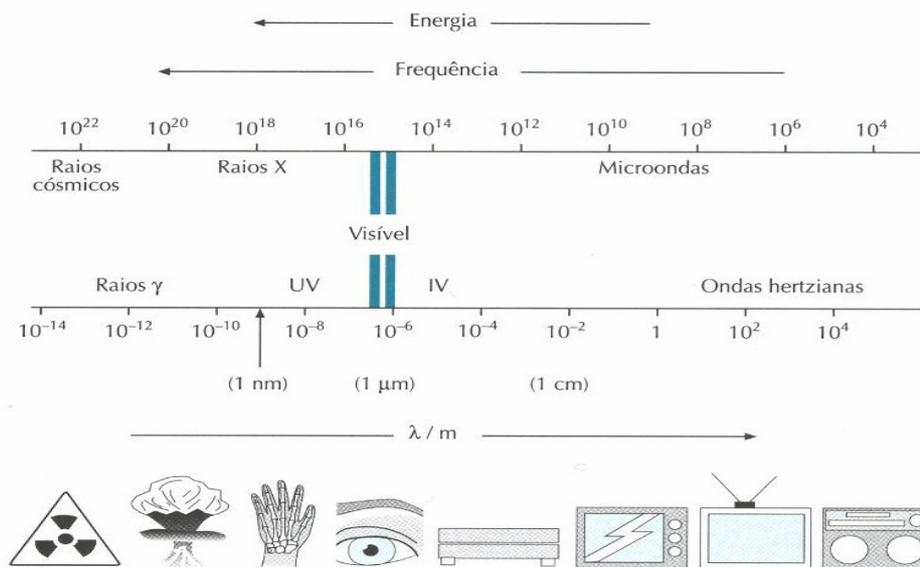
## **1.2 Cor**

### **1.2.1 Fundamento electrónico da cor**

A cor é uma sensação recebida pelos olhos. É interpretada pelo cérebro no momento em que se observa um objecto colorido. Esta percepção envolve factores de ordem física, fisiológica e psicológica sendo, por isso, um fenómeno psicobiofísico [10].

Já na Grécia Antiga, alguns filósofos como Aristóteles, Platão, e outros, tentaram explicar a origem da cor, mas foi Newton quem, em 1730, descreveu a decomposição ou dispersão da luz branca (luz solar) num conjunto de cores (púrpura, violeta, azul, verde, amarelo, laranja e vermelho), tal como se observa no arco-íris,

com auxílio de um prisma. Esta experiência deu origem ao estudo da colorimetria. Maxwell, no final do século XIX, descobriu que a luz era uma onda electromagnética. Esta pode ser classificada pelos seus comprimentos de onda ( $\lambda$ ), dando origem ao espectro de radiação electromagnética, que cobre uma faixa extremamente larga, desde ondas de rádio a ondas de raios cósmicos, como exemplifica a figura 8.



**Figura 8 – Espectro de ondas electromagnéticas.**

### **1.2.2 Luz visível**

O espectro visível (ou espectro óptico) é uma porção do espectro electromagnético, cuja radiação é composta por fotões que pode ser captada pelo olho humano. Identifica-se esta radiação como sendo a luz visível ou, simplesmente, luz. Esta faixa do espectro situa-se entre a radiação infravermelha e a ultravioleta (700 e 400nm). Para cada frequência da luz visível é associada uma cor, evidenciando-se o vermelho nos comprimentos de onda maiores e o violeta na região de comprimentos de onda mais baixos (figura 9).



**Figura 9 – Espectro de luz visível.**

A tabela 1 apresenta a cor espectral para cada faixa do comprimento de onda na região do visível.

**Tabela 1 – Cor espectral para cada faixa do comprimento de onda na região do visível.**

$\lambda$ (nm)	Cor spectral
400-430	Violeta
430-500	Azul
500-570	Verde
570-590	Amarelo
590-610	Laranja
610-700	Vermelho

### **1.2.3 Percepção das cores**

De acordo com Lopés et al. [11], a percepção das cores envolve três elementos fundamentais: a fonte de luz, o objecto cuja cor está a ser avaliada e o observador.

Diferentes fontes de luz provocam uma diferença de cor no objecto, pois a fracção da luz reflectida por um determinado objecto depende da distribuição espectral da fonte de luz incidente [12].

A *Comission International de L' Eclairage (CIE)*, em função da existência de diferentes fontes de luz, estabeleceu características espectrais a cada uma destas. Para este efeito, as fontes de luz mais utilizadas são:

1. Fonte de iluminação A: a cor dos objectos deverá ser medida com a incidência de uma lâmpada incandescente.
2. Fonte de iluminação C: a medição da cor dos objectos deverá ser medida com a iluminação correspondente à luz do dia na faixa do comprimento de onda do visível, não incluindo a radiação ultravioleta.
3. Fonte de iluminação D<sub>65</sub>: efectua-se a medição com a incidência de lâmpada corresponde à luz média do dia; neste caso está incluída a radiação ultravioleta.

### **1.2.4 Os objectos e a sua capacidade de modificar a luz**

Uma vez que se conhece que é possível identificar de uma forma quantitativa as fontes de luz através das suas energias espectrais a diferentes comprimentos de onda, compreende-se melhor o procedimento pelo qual os objectos modificam a luz.

Todos os objectos modificam e redistribuem as características espectrais da luz que interactiva com eles. O estudo dos espectros relacionados com esta interacção denomina-se *ciência de espectro* e envolve contributos cromáticos e geométricos.

Enquanto que os aspectos cromáticos estão relacionados com a cor do objecto, os atributos geométricos identificam-se com o brilho e textura do mesmo. Este tipo de interacção é fundamental para compreender a sensação de cor e aparência dos materiais, permitindo a sua medida e controlo [13].

No mundo da cor aplicada à cerâmica existem dois tipos de interacção com a luz: a reflexão especular e a reflexão difusa. A primeira é típica das superfícies brilhantes e a segunda depende das características das superfícies opacas.

Na figura 10 esquematizam-se fenómenos que têm lugar quando a luz atravessa um material.

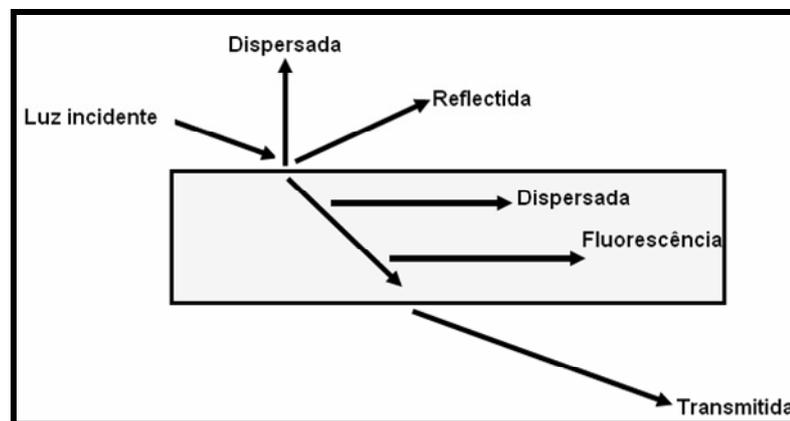
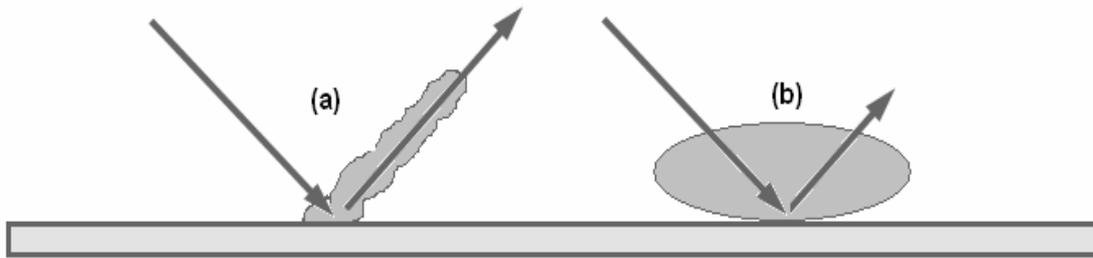


Figura 10 – Fenómenos que ocorrem quando a luz atravessa um material [13].

De acordo com o diagrama, se há uma diferença entre os índices de refração do ar e do material, então os fenómenos de reflexão, refração e dispersão produzem-se em proporção distinta e complementar [13].

A reflexão numa peça pode ser regular, difusa ou mista: no primeiro caso a superfície apresenta brilho (curva polar de reflexão uniaxial da figura 11 (a)); no segundo caso a superfície é mate (curva polar de reflexão esférica mostrada na figura 11 (b)); quando a curva polar das direcções de reflexão é intermédia, a superfície reflecte os objectos de forma mais nebulosa. Em cada caso a longitude da recta traçada desde o ponto de incidência do raio luminoso em qualquer ponto da superfície da curva polar, é proporcional à intensidade reflectida abaixo deste ângulo [13].



**Figura 11 – Curvas polares de dispersão de uma superfície brilhante (a) e mate (b).**

Um corpo mate difunde quase perfeitamente a radiação, enquanto que num brilhante a radiação difundida é muito reduzida. Os outros corpos apresentam áreas brilhantes e mate, produzindo uma sensação de contraste peculiar.

A absorção da luz pode ser completa ou selectiva, aparecendo pontos negros ou coloridos, dependendo do olho humano [13].

### **1.2.5 Medição da cor**

Para expressar a cor de um determinado objecto ou uma fonte de luz tornou-se necessário adoptar um tipo de notação com números, por exemplo, originando o *Espaço de Cor*. Ao representar uma cor por meio de números facilita-se a comparação e comunicação de cores, permitindo, também, um tratamento quantitativo dessas diferenças.

Numa tentativa de tornar a comparação de cores de determinados objectos mais acessível e precisa, a *Comission International de L' Eclairage* desenvolveu alguns métodos para expressar numericamente a cor. Actualmente, os métodos mais usados e conhecidos são o espaço de cor  $Yxy$ , criado em 1931, e o espaço de cor  $L'a'b'$ , criado em 1976.

#### **1.2.5.1 Espaço $Yxy$**

Os valores tri-estímulos, com o respectivo espaço de cor  $Yxy$  associado, formam a base do espaço para representar a cor em duas dimensões independentes da luminosidade, isto é, num plano da mesma intensidade luminosa.

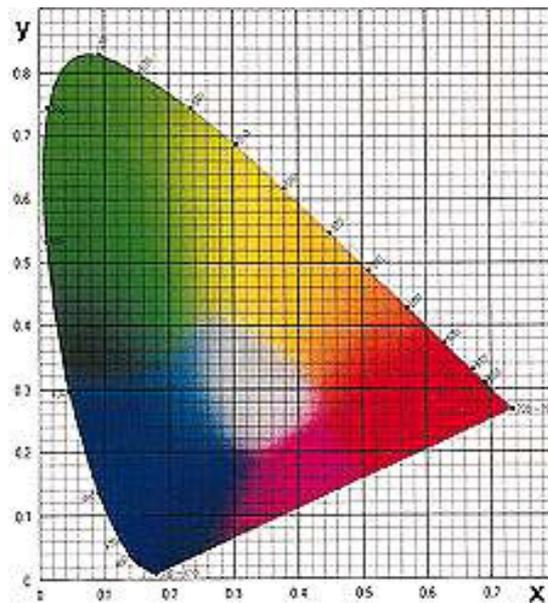
O conceito para os valores tri-estímulos  $XYZ$  é baseado na teoria dos componentes da visão das cores. Neste contexto é afirmado que os olhos humanos possuem receptores para três cores primárias (o vermelho, o verde e o azul). Todas as outras cores são reconhecidas como misturas das três cores primárias.

A luminosidade é representada pelo valor de  $Y$ ; as outras letras ( $x$  e  $y$ ) são as coordenadas cromáticas calculadas dos valores  $XYZ$ , onde [14]:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}, \text{ (equ. 1),}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}, \text{ (equ. 2).}$$

O diagrama de cromaticidade para o espaço de cor  $x$  e  $y$  da *Comission International de L' Eclair* é mostrado na figura 12.



**Figura 12 – Diagrama de cromaticidade.**

Neste diagrama, as cores acromáticas estão localizadas no centro do diagrama (condição de saturação zero, onde  $X=Y=Z$ ). Quanto mais próximo das extremidades, maior a cromaticidade, e, neste extremo, as cores apresentam saturação igual a 1.

Neste sistema as diferenças de cor não são uniformes, logo pode-se classificar como *não uniforme*.

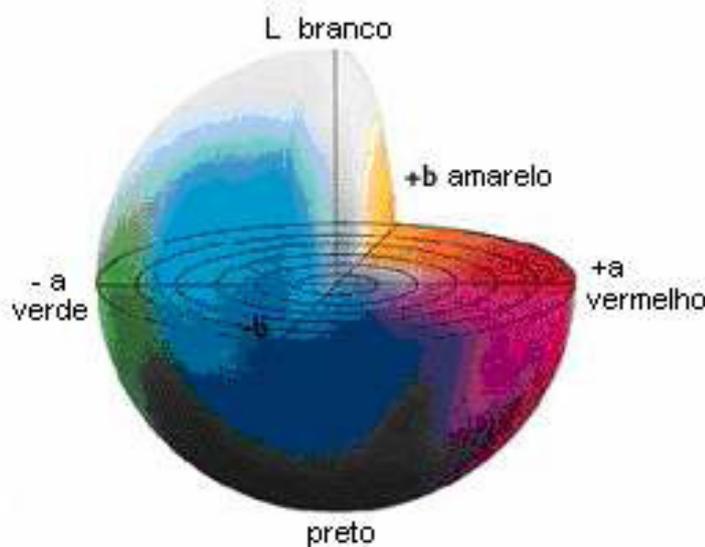
O principal inconveniente do método  $Yxy$  é a proximidade de algumas cores, que dificulta consideravelmente a visualização das suas diferenças, como ocorre para alguns tons de verde. Por outro lado, para alguns tons de azul, esse problema é praticamente inexistente.

#### 1.2.5.2 Espaço $L'a'b'$

Actualmente, o espaço de cor  $L'a'b'$  (vulgarmente chamado por CIELAB) é um dos espaços de cor mais populares na medição da cor de objectos. Este espaço é

largamente usado em todos os campos visuais. É também considerado um espaço de cor uniforme, definido pela *Comission International de l' Eclair*, em 1976, com a intenção de reduzir um dos principais problemas do espaço de cor original  $Yxy$ : as distâncias iguais nos diagramas de cromaticidade  $x, y$  não correspondem a diferenças de cor igualmente percebidas.

No espaço de cor  $L'a'b'$ ,  $L'$  indica a luminosidade do objecto; e as letras  $a'$  e  $b'$  são as coordenadas correspondentes à cromaticidade. No diagrama de cromaticidade representado na figura 13, pode identificar-se  $L'$  como o percurso do espaço de cor desde o preto até ao branco e  $a'$  e  $b'$  indicam direcções da cor, onde  $+a'$  é a direcção do vermelho,  $-a'$  é a direcção do verde,  $+b'$  é a direcção do amarelo, e  $-b'$  é a direcção do azul. No centro do diagrama apresenta-se uma zona acromática. Quando os valores de  $a'$  e  $b'$  aumentam e, ao mesmo tempo, a suas posições se deslocam para fora do centro, a saturação da cor aumenta [14].



**Figura 13 – Espaço de cor  $L'a'b'$ .**

A tolerância instrumental é estabelecida em função dos limites de tolerância da visão humana, que deve ser traduzida em termos de  $\Delta E$ :

$$\Delta E^* = \left[ (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{equ. 3}),$$

onde  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$  são as variações de cor da primeira e segunda medidas ou entre objectos [14].

### 1.2.6 Cor nos sólidos inorgânicos

Segundo Matthes [15], as cores nos vidrados são produzidas pela dissolução de óxidos de metais neste ou, ainda, por adição de pigmentos introduzidos.

A cor num pigmento cerâmico está relacionada com as posições das bandas de absorção ou reflexão na faixa de comprimento de onda do espectro visível [11].

Os pigmentos cerâmicos mais usados na indústria cerâmica são aqueles que têm na sua composição elementos de transição, os quais são caracterizados por apresentar as orbitais **d** dos metais de transição ou orbitais **f**, no caso das terras raras, incompletos.

É necessário que existam níveis electrónicos separados por uma banda proibida de amplitude adequada para a ocorrência de trocas electrónicas causadas pela radiação visível. Estas trocas, nos metais de transição, podem ser de dois tipos:

- Transferência de electrões entre os aniões e o ião central (catião).
- Transições internas de electrões **d** do ião central entre diferentes níveis energéticos (transição  $d \leftrightarrow d$ ).

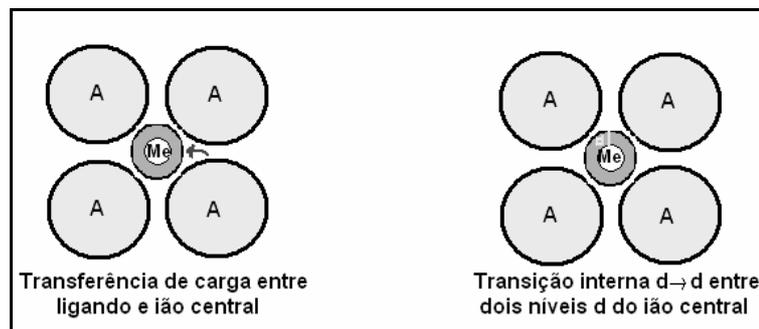


Figura 14 – Tipo de trocas electrónicas nos metais de transição [13].

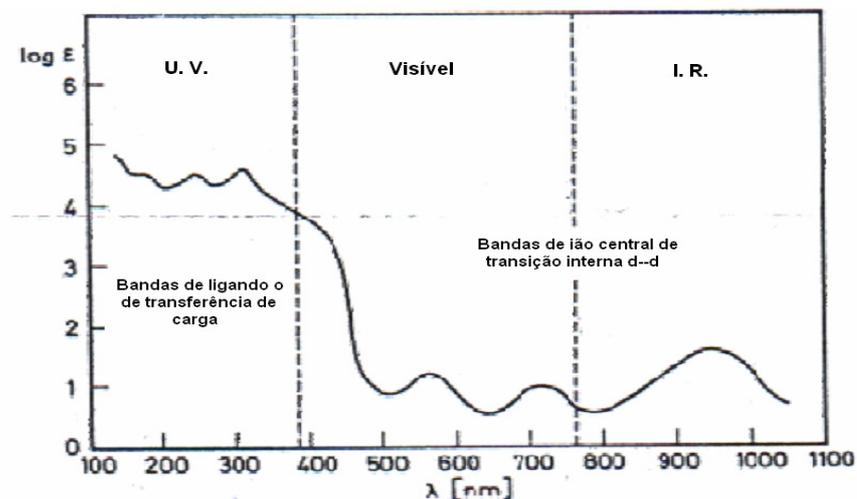


Figura 15 – Bandas de transferência de carga e bandas de transição interna de um espectro de absorção de um ião complexo de um metal de transição [2].

A transferência de electrões entre os aniões e o ião central favorece a absorção de radiação de comprimento de onda da zona do ultravioleta e, por isso, não influencia a cor, exceptuando os casos em que esta absorção se efectue já muito próximo da zona do visível.

Como se mencionou atrás, os metais de transição têm as últimas orbitais **d** semi-preenchidas e degeneradas e são elementos cromóforos muito usados. Ao ligarem-se a aniões gera-se um campo eléctrico que desdobra as orbitais **d** em dois níveis de diferente energia. A diferença entre estes níveis energéticos é fortemente influenciada pela natureza dos aniões, podendo originar um campo forte ou fraco, e ainda pelo tipo de configuração (tetraédrica ou octaédrica). Se em torno do ião metálico se encontrarem 6 aniões a coordenação é octaédrica; caso se encontrem apenas 4 a coordenação é tetraédrica.

#### 1.2.6.1 **Obtenção da cor nos vidrados**

A cor obtida num vidro cerâmico, que tem na sua composição partículas de corante, será determinada pelas seguintes variáveis [2]:

- *natureza do pigmento*: determinará a sua capacidade de absorver e reflectir determinados comprimentos de onda da luz incidente;

- *fracção volúmica do pigmento*: determinará a maior ou menor interacção da luz com as partículas de pigmento, afectando a reflexão difusa e consequentemente a intensidade da cor;

- *área superficial específica do pigmento*: determinada pelo tamanho e morfologia das partículas do corante. A interacção da luz com o corante ocorre através da superfície das partículas deste. Quanto maior a área superficial específica, maior será o efeito do corante para o desenvolvimento da cor no vidro.

Desta forma, controlando-se o tipo de corante a ser empregado, o teor utilizado e sua granulometria, torna-se possível garantir a manutenção da mesma tonalidade na fabricação de revestimentos cerâmicos.

Nos vidrados cerâmicos é possível desenvolver superfícies brilhantes, mates, semi-mates e foscas. O aspecto superficial será determinado pela composição química do vidro, pelo caminho óptico, pela textura da superfície e pela presença de cristais na matriz vítrea, para além de outros factores de menor importância [13].

A composição química do vidro irá determinar o seu índice de refração. Quanto maior a diferença entre o índice de refração do vidro e do ar, maior é o desvio que o raio de luz sofre ao passar do meio ambiente para o interior do vidro. Em função deste desvio sofrido, a quantidade de luz reflectida pelo vidro será alterada, o que provoca alterações no aspecto superficial do vidro.

O caminho óptico corresponde ao trajecto percorrido pela luz após incidir na superfície do material. Se a espessura da camada de vidro não é controlada com sucesso na linha de vidragem, são produzidas peças com diferentes espessuras de vidro. Desta forma, o caminho percorrido por um raio de luz torna-se diferente de peça para peça provocando aparência diferente.

A textura da superfície de um vidro pode ser radicalmente alterada em função do sistema de aplicação utilizado. Uma superfície mais rugosa aumenta a reflexão difusa do vidro. Por outro lado, a superfície plana favorece a reflexão especular da superfície, conferindo maior brilho ao vidro cerâmico. Estas diferenças são detectadas na aparência do produto, mas não se manifestam como variação de tonalidade [13].

Por fim, a cristalização nos vidros também pode alterar a aparência do produto sem que se altere a tonalidade do mesmo. Os vidros cerâmicos podem conter cristais no seu interior como produto da adição de fases cristalinas insolúveis no meio vítreo ou pela formação de cristais durante o ciclo de queima.

A formação de cristais envolve sempre dois estágios necessários: a nucleação e o crescimento. A presença de milhares de pequenos núcleos no interior do vidro pode ocorrer sem alterar as características superficiais, se os núcleos não apresentarem tamanhos suficientemente grandes para interagir com a radiação electromagnética. Durante o arrefecimento no ciclo de cozedura, existe um intervalo de temperatura em que o crescimento destes pequenos núcleos é favorecido. A temperatura não pode ser muito elevada, para que a agitação molecular excessiva não impeça a organização dos cristais, nem muito baixa, pois a viscosidade elevada do vidro a baixas temperaturas impede o transporte de matéria para a formação das fases cristalinas [13].

É possível evitar a variação da aparência do produto através do controlo do volume de cristais e do tamanho dos mesmos no interior do vidro. Para isso, a composição química do vidro, o grau de moagem efectuado e o ciclo de queima,

com especial atenção para o arrefecimento, devem ser controlados para garantir a fabricação de peças com a mesma aparência.

### **1.3 Pigmentos inorgânicos**

Por razões estéticas há necessidade de corar as pastas e os vidrados. Para este efeito, o método mais eficiente e responsável por uma cor estável é a adição de pigmentos antes da cozedura das peças.

#### **1.3.1 História dos pigmentos**

A cor sempre teve um papel importante para o desenvolvimento Humano. Já para os povos primitivos a cor era fundamental na representação de elementos naturais, sendo exemplos disso o vermelho que representa o fogo e o sangue, o amarelo associado ao sol e ao ouro, o branco à luz e à pureza e o preto à noite ou perigo.

Nos dias de hoje, muitos dos significados das cores ainda mantêm o sentido original, mesmo que tenham sido modificados e enriquecidos com a evolução espiritual dos povos [16].

Os pigmentos inorgânicos naturais são conhecidos desde os tempos pré-históricos, há cerca 60000 anos atrás. A cor ocre natural foi utilizada como corante na idade do gelo. Já as pinturas das cavernas do sul da França, do norte da Espanha e da África foram feitas com carvão, ocre, manganês e argila. Mais tarde, aproximadamente 2000 anos a.C., o ocre natural era queimado e, por vezes, misturado com minério de manganês para produzir pigmentos inorgânicos de cores vermelha, violeta e preta, sendo esta mistura utilizada em peças cerâmicas [17].

Com a evolução humana surgiu a necessidade da criação de novos pigmentos. Os primeiros pigmentos amarelos claros eram produzidos à base de sulfureto de arsénio, o conhecido amarelo de Nápoles. A cor branca, por sua vez, inicia-se na cerâmica com a adição da calcite, algumas fases de sulfato de cálcio e a caulinite. Por sua vez, o lápis *lazuli* e o lápis *lazuli* sintético foram os primeiros pigmentos azuis [18].

Entre os séculos 4 a 6 d.C e finais da idade média, nenhuma modificação notável foi observada nos pigmentos, excepto a reinvenção do pigmento amarelo de Nápoles e certas tintas têxteis do oriente.

A indústria de pigmentos teve, assim, início no século XVIII com produtos como o azul de Berlim (1704), o azul de cobalto (1777), o verde e amarelo de crómio (1778). Contudo, os pigmentos de cobalto, óxido de ferro e de cádmio foram desenvolvidos um século mais tarde.

Os primeiros estudos relacionados com pigmentos foram realizados na Alemanha [19]. Com o desenvolvimento das fábricas de pigmentos foram introduzidos no mercado elementos sintéticos coloridos, como o vermelho de cádmio, o azul de manganês, o vermelho de molibdénio e as misturas de óxidos com bismuto. O dióxido de titânio com a estrutura de anatase ou rutilo e o óxido de zinco foram introduzidos como novos pigmentos sintéticos brancos [17].

A relação de cores tem sofrido um desenvolvimento progressivo desde a utilização do ocre de hematite ou o preto de óxido de manganês, utilizados pelos homens na pré-história, até aos pigmentos inorgânicos de zircónio, que marcaram o surgimento da moderna formulação, sendo versáteis e apresentando elevada estabilidade [13].

### **1.3.2 Definição**

O termo pigmento indica um aglomerado de partículas sólidas, orgânico ou inorgânico, branco, preto, colorido ou fluorescente, insolúvel no substrato no qual venha a ser incorporado, não devendo reagir quimicamente ou fisicamente com este.

Assim, um pigmento difere de substâncias corantes comuns por produzir cor pela dispersão no meio a ser colorido sem que ocorra uma reacção química [20, 21].

No sector cerâmico, os pigmentos são adicionados ao vidro ou às pastas em proporções de 1 a 5% em peso, gerando uma coloração uniforme [13, 21].

Um pigmento cerâmico apresenta as seguintes características:

- Estrutura cristalina estável a altas temperaturas. De acordo com a sua estabilidade térmica podem ser diferenciados como: de baixa temperatura (utilizados em materiais cerâmicos como decoração de louças domésticas, revestimento cerâmico e até pavimento de grés), alta temperatura de queima (utilizados em cerâmica fina, louça e porcelana).

- Materiais insolúveis no vidro.

- Materiais com boas propriedades físicas, que não sofrem ataque químico e desgaste mecânico por abrasão.

Estruturalmente, o pigmento é formado por uma rede hospedeira onde se integra o componente pigmentante ou cromóforo e os possíveis componentes modificadores que estabilizam, conferem ou reafirmam as propriedades pigmentantes [22].

### 1.3.3 Classificação dos pigmentos cerâmicos

Na literatura podem encontrar-se várias classificações estabelecidas para os pigmentos inorgânicos. Existem classificações recomendadas por organizações, como a *International Standard Organization (ISO)* e *Deutsch Institut fur Normung - German Institute for Standardization (DIN)*. No entanto, a mais recente é a da *Dry Color Manufactures Association (DCMA)*, dos Estados Unidos.

As classificações encontradas baseiam-se na origem da cor, na estrutura, na natureza química e cristalográfica.

A figura 16 apresenta uma possível classificação dos pigmentos inorgânicos.

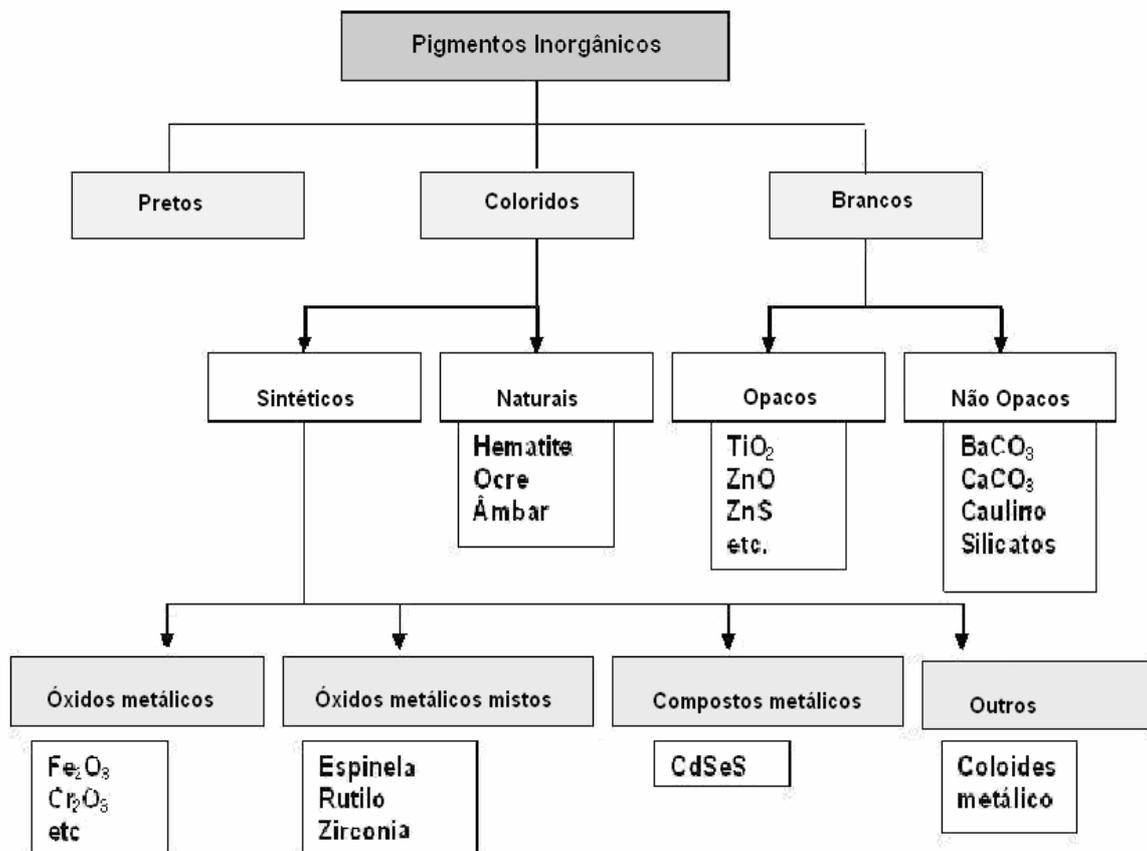


Figura 16 – Classificação dos pigmentos inorgânicos [18].

Entre todos os métodos possíveis para classificar os pigmentos inorgânicos, o mais usado, embora não seja o mais adequado, é aquele que subdivide os pigmentos em naturais e sintéticos. De acordo com as definições de Bondioli et al [20], os pigmentos inorgânicos sintéticos apresentam as seguintes propriedades:

- Podem ser produzidos com um elevado grau de pureza química e uniformidade;
- Podem ser estudados e formulados para originarem colorações dificilmente obtidas com pigmentos inorgânicos naturais;
- Apresentam maior estabilidade térmica e química, o que permite a coloração de materiais produzidos a elevadas temperaturas;
- São mais caros que os pigmentos inorgânicos naturais por envolverem custos de processamento.

A classificação realizada pela DCMA (*Dry Color Manufactures*) separa catorze estruturas cristalinas, identificando-as numericamente (tabela 2). O código da esquerda, numerado de 01 a 14 identifica a estrutura cristalina do pigmento. A segunda sequência, de 01 a 51 identifica um pigmento específico. A terceira sequência, de 1-9 informa sobre a cor desenvolvida pelo pigmento (ver tabela 2). Muitos sistemas cristalinos e alguns elementos pigmentantes podem constar em mais de uma família [23].

Esta classificação é de fácil compreensão e contém informações preciosas sobre a descrição de cada pigmento. No entanto, alguns pigmentos baseados em estruturas de óxidos mistos utilizados em materiais cerâmicos, como por exemplo a nova família de pigmentos com base na estrutura da perovesquite, ainda não estão contemplados nesta classificação [11].

**Tabela 2 - Classificação DCMA dos pigmentos cerâmicos [11]**

<b>Número DCMA</b>	<b>Nome e estrutura cristalina</b>
	<b>I – Badeleite</b>
1-01-4	Badeleite amarela de zircônio-vanádio, $(Zr,V)O_4$
	<b>II – Borato</b>
2-02-1	Borato púrpura de cobalto-magnésio, $(Co,Mg)B_2O_3$
	<b>III – Corundo-Hematite</b>
3-03-5	Corundo rosa de crômio alumina, $(Al,Cr)_2O_3$
3-04-5	Corundo rosa de manganês-alumina $(Al,Mn)_2O_3$
3-05-3	Corundo verde escuro de chumbo
3-06-7	Hematite marrom de ferro
	<b>IV – Granada</b>
4-07-3	Granada verde vitória, $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$
	<b>V – Olivina</b>
5-45-3	Olivina azul de silicato de cobalto, $Co_2SiO_4$
	<b>V – Olivina</b>
5-08-2	Olivina azul de silicato de cobalto, $Co_2SiO_4$
5-45-3	Olivina verde de silicato de níquel, $Ni_2SiO_4$
	<b>VI – Periclase</b>
6-09-8	Periclase cinza de cobalto-níquel, $(Co,Ni)O$
	<b>VII – Fenecite</b>
7-10-2	Fenecite azul de silicato de cobalto-zinco, $(Co,Zn)_2SiO_4$
	<b>VIII – Fosfato</b>
8-11-1	Fosfato violeta de cobalto, $Co_3(PO_4)_2$
8-12-1	Fosfato violeta de cobalto-lítio, $LiCoPO_4$
	<b>IX – Priderite</b>
9-13-4	Priderite amarelo-esverdeada, $Ba_3Ni_2Ti_{17}O_{39}$
	<b>X – Pirocloro</b>
10-14-4	Pirocloro amarelo de antimônio de chumbo, $Pb_2Sb_2O_7$
	<b>XI – Rutilo-</b>
11-15-4	Rutilo amarelo de níquel, titânio e antimônio, $(Ni,Ti,Sb)O_2$
11-16-4	Rutilo amarelo de níquel, titânio e nióbio, $(Ni,Ti,Nb)O_2$
11-17-6	Rutilo amarelo de titânio, crômio e antimônio, $(Ti,Cr,Sb)O_2$
11-18-6	Rutilo amarelo de titânio, crômio e nióbio, $(Ti,Cr,Nb)O_2$
11-19-6	Rutilo amarelo de titânio, crômio e tungstênio, $(Ti,Cr,W)O_2$
11-20-6	Rutilo amarelo de titânio, manganês e antimônio, $(Ti,Mn,Sb)O_2$
11-21-8	Rutilo cinza de titânio, vanádio e antimônio, $(Ti,V,Sb)O_2$
11-22-4	Cassiterite amarela de estanho-vanádio, $(Sn,V)O_2$
11-23-4	Cassiterite vermelha de crômio-estanho, $(Sn,Cr)O_2$
11-24-8	Cassiterite cinza de estanho antimônio, $(Sn,Sb)O_2$
11-46-7	Rutilo castanho de Ti-Sb-Cr-Mn, $(Ti,Sb,Cr,Mn)O_2$
11-47-7	Rutilo castanho de titânio, nióbio e manganês, $(Ti,Nb,Mn)O_2$
	<b>XII – Esfena</b>
12-25-5	Esfena rosa de estanho-crômio, $CaSnSiO_5:Cr_2O_3$

Tabela 2: (continuação)

Número DCMA	Nome e estrutura cristalina
	<b>XIII – Espinela</b>
13-26-2	Espinela azul de aluminato de cobalto, $\text{CoAl}_2\text{O}_4$
13-27-2	Espinela cinza-azul de estanato de cobalto, $\text{Co}_2\text{Sn O}_4$
13-28-2	Espinela azul de aluminato de cobalto e zinco, $(\text{Co,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$
13-29-2	Espinela verde- azul de crómio aluminato de cobalto, $\text{Co}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$
13-30-3	Espinela verde de cromato de cobalto, $\text{CoCr}_2\text{O}_4$
13-31-3	Espinela verde de titanato de cobalto, $\text{Co}_2\text{TiO}_4$
13-32-5	Espinela rosa de crómio aluminato de zinco, $\text{Zn}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$
13-33-7	Espinela castanha de ferro- crómio $\text{Fe}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$
13-34-7	Espinela castanha de titanato de ferro, $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$
13-35-7	Espinela castanha de ferrite de níquel, $\text{NiFe}_2\text{O}_4$
13-36-7	Espinela castanha de ferrite de zinco, $(\text{Zn,Fe}) \text{Fe}_2\text{O}_4$
13-37-9	Espinela preta de cromite de zinco-ferro, $(\text{Zn,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$
13-38-9	Espinela preta de cromite de cobre, $\text{CuCr}_2\text{O}_4$
13-39-9	Espinela preta de ferro-cobalto, $(\text{Fe,Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$
13-40-9	Espinela preta de cromite de cobalto-ferro, $(\text{Fe,Co})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$
13-41-9	Espinela preta de ferrite de manganés, $(\text{Fe,Mn})(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_4$
13-48-7	Esp. castanha de manganés, ferro e crómio, $(\text{Fe,Mn})(\text{Fe,Mn,Cr})_2\text{O}_4$
13-49-2	Espinela azul de alumínio, estanho e cobalto, $(\text{Sn,Co})(\text{Al,Co})_2\text{O}_4$
13-50-9	Espinela preta de níquel, ferro e crómio, $(\text{Ni,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$
13-51-7	Espinela castanha de zinco, crómio e manganés, $(\text{Zn,Mn})(\text{Mn,Cr})_2\text{O}_4$
	<b>XIV – Zircão</b>
14-42-2	Zircão azul de vanádio-zircónio, $(\text{Zr,V})\text{SiO}_4$
14-43-4	Zircão amarelo de praseodímio-zircónio, $(\text{Zr,Pr})\text{SiO}_4$
14-44-5	Zircão rosa de ferro-zircónio, $(\text{Zr,Fe})\text{SiO}_4$

Os pigmentos podem, ainda, ser diferenciados de acordo com a maneira como o cromóforo é incorporado na rede hospedeira ou matriz. Para Monrós et al [13], podem ser distinguidas quatro categorias principais de pigmentos:

- *Pigmentos estruturais*, nos quais o elemento cromóforo está integrado na própria rede (por exemplo, espinela de cobalto).

- *Pigmentos de dissolução sólida de um cromóforo numa rede hóspede*: nestes casos o íon do elemento cromóforo (em geral de um metal de transição) incorpora-se na rede substituindo alguns dos cátions formadores da rede cristalina, sendo exemplo disso o azul de zircônio-vanádio.

- *Pigmentos de oclusão ou encapsulamento*, nos quais o elemento cromóforo ou os cristais da substância cromófora estão encapsulados num cristal da rede hóspede, sendo o caso das combinações de zircônio-sulfosseleneto de cádmio.

- *Pigmentos mordentes*, em que o agente cromóforo está incorporado superficialmente na estrutura receptora, sendo o caso do pigmento amarelo zircônio-vanádio.

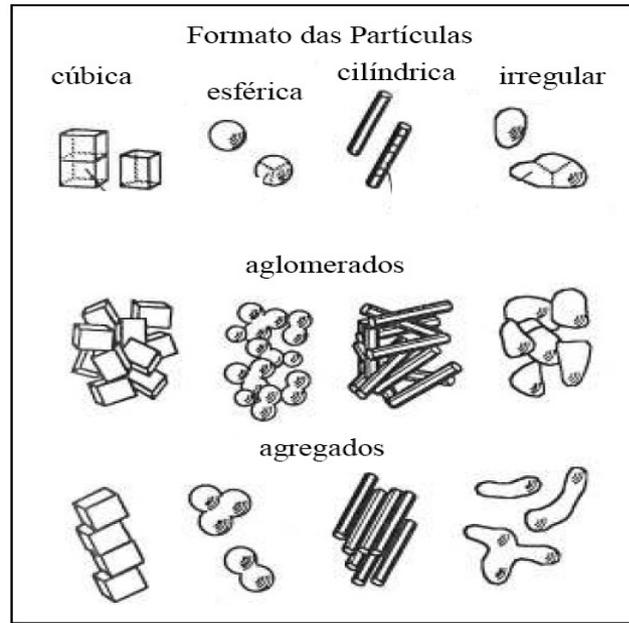
### **1.3.4 Propriedades**

As propriedades que caracterizam um bom pigmento cerâmico são: baixa solubilidade nos vidrados cerâmicos; alta estabilidade térmica; resistência ao ataque físico e químico de agentes agressivos, ácidos ou básicos; distribuição granulométrica homogênea e adequadamente baixa, pureza e, ainda, ausência de emissões gasosas no interior dos vidrados (para evitar formação de defeitos) [20, 21].

Os pigmentos cerâmicos devem ter grande poder de coloração para que, quando adicionados em pequenas proporções, garantam cores intensas, tanto por razões económicas como para evitar interferência com a composição dos vidrados.

#### **1.3.4.1 Características Morfológicas**

A figura 17 apresenta o modo como as partículas dos pigmentos podem estar agrupadas. Dados físicos importantes para a caracterização dos pigmentos inorgânicos abrangem constantes ópticas e dados geométricos tais como: tamanho médio, distribuição de tamanhos e forma das partículas.



**Figura 17 – Modo de arranjo das partículas dos pigmentos [18].**

#### 1.3.4.2 Propriedades Físicas

Para a maior parte das aplicações industriais as partículas do pigmento devem ter dimensões compreendidas entre 0,1 e 10 $\mu$ m (devendo ser considerados os factores de aglomeração e de dissolução).

A determinação da distribuição dos tamanhos de partículas adequada deve considerar factores como a velocidade de dispersão, a capacidade pigmentante e o grau de aglomeração das partículas [24].

A área superficial do pigmento por unidade de volume exposto no vidro vai influenciar a dissolução do pigmento durante a produção do revestimento cerâmico. Deste modo, quanto mais fino for o pigmento, maior a tendência para se dissolver no vidro. A dissolução é um problema particular nos pigmentos que contêm cobalto e sulfosseleneto de cádmio [25].

A aglomeração do pigmento evita a sua dispersão no vidro e também varia com a área superficial específica volumétrica do pigmento, uma vez que é inversamente proporcional ao tamanho de partícula. Partículas de tamanhos maiores devem ser controladas, pois podem tornar a superfície da peça irregular.

De acordo com Eppler [25], o tamanho das partículas do pigmento deve ser suficientemente fino para que as partículas não sejam visíveis na camada do vidro e, ao mesmo tempo, se consiga uma dispersão adequada.

#### **1.3.4.3 Propriedades Ópticas**

Entre as características ópticas mais importantes destaca-se a opacidade, ou melhor, a capacidade de impedir a transmissão da luz através do meio.

Os pigmentos brancos difractam todo o espectro da luz visível mais facilmente do que o absorvem, ao contrário dos pigmentos pretos, que absorvem todo o espectro da luz visível.

Um pigmento com partículas de dimensões compreendidas entre 0,16 e 0,28 $\mu$ m produz a máxima dispersão da luz visível. O índice de refração de muitos vidrados cerâmicos varia de 1,5 a 1,6, e, portanto, o índice de refração do pigmento deve ser significativamente maior ou menor que esses valores [20, 23].

Segundo Stefani [26], é conveniente que o pigmento tenha um índice de refração alto para aumentar a opacidade do vidrado.

#### **1.3.4.4 Propriedades Químicas**

Para ser utilizado industrialmente, um pigmento deve ser compatível com os componentes do vidrado ou do corpo cerâmico a colorir, sem que reaja quimicamente com estes.

Provavelmente o aspecto químico mais significativo na selecção de um pigmento para uma determinada aplicação industrial é a presença ou ausência de ZnO, PbO e CaO na composição do vidrado em que o pigmento será incorporado, pois a presença destes óxidos pode ser ou não favorável ao desenvolvimento de algumas cores. Isso não significa que a simples presença destes elementos venha a prejudicar profundamente o comportamento do pigmento, mas caso a concentração daqueles óxidos seja elevada, poderá haver alteração no desempenho e rendimento do pigmento.

Em casos extremos podem surgir bolhas, manchas e até mesmo o desaparecimento da cor. A resistência química dos pigmentos inorgânicos, especialmente os óxidos, é geralmente muito elevada [17, 20, 23].

### ***1.3.5 Estabilidade e selecção dos pigmentos***

No momento da escolha e aplicação de um determinado pigmento, vários factores devem ser considerados. Esses factores abrangem a capacidade de coloração, a uniformidade da cor, o custo, a compatibilidade com os componentes do sistema usado

(vidrado, suporte, opacificantes, aditivos, etc.), a estabilidade durante o processo e a granulometria.

De acordo com Eppler [25], as maiores limitações na selecção de um pigmento cerâmico são as condições de processamento a que este será submetido durante a aplicação e processos posteriores até à obtenção do produto final.

O pigmento pode ser adicionado à peça de diferentes formas:

- como parte integrante da pasta,
- no engobe,
- como uma camada colorida sob o vidrado,
- no vidrado colorido.

Quando o pigmento é usado no engobe ou como constituinte da pasta, este deve ser estável à temperatura de cozedura do suporte. Esta temperatura, geralmente, está compreendida entre 1225 a 1300°C.

Se o pigmento é usado como uma camada colorida sobre o vidrado, este deve ser estável a temperaturas que rondam, geralmente, os 1000 a 1200°C.

Por outro lado, se o pigmento é usado sobre o vidrado deve ser estável somente na região de cozedura da decoração (625 a 775°C).

Segundo Lopés [11], os factores que devem ser considerados para melhorar a estabilidade de um pigmento são:

- estequiometria e a evolução da reacção;
- reactividade química com os fundentes;
- atmosfera de cozedura;
- características físicas como o tamanho das partículas e superfície específica.

### **1.3.6 Novos pigmentos cerâmicos**

Durante os últimos anos, fortes avanços foram verificados na investigação e desenvolvimento de pastas e vidrados cerâmicos sendo menos visíveis as descobertas de novos pigmentos. No entanto, existem esforços para melhorar o controlo da produção, explorar novos processos e tecnologias mais eficientes, em simultâneo com a procura de novas formulações que garantam maior diversidade, intensidade cromática e estabilidade dos pigmentos. Estes estudos pretendem alcançar graus de

rentabilidade e competitividade superiores, num cenário de crescente desenvolvimento [22].

Carda et al. [22] consideram que a última grande descoberta foram os pigmentos à base de zircão ( $ZrSiO_4$ ). O azul turquesa de vanádio ( $V-ZrSiO_4$ ), surgido em 1948, permitiu o desenvolvimento do amarelo de praseodímio-zircónio ( $Pr-ZrSiO_4$ ), o coral de ferro-zircónio ( $Fe-ZrSiO_4$ ) e outros.

Quando se trata do estudo de novos pigmentos que substituam os já conhecidos, devem ser considerados aspectos como a obtenção de cores que respondam às novas normas ambientais e sanitárias;

De uma forma muito sucinta, no desenvolvimento de pigmentos cerâmicos podem considerar-se os seguintes pontos:

- Aprofundamento do conhecimento dos sistemas pigmentantes conhecidos, com o objectivo de melhorar a estabilidade das cores e intensificar a força pigmentante;
- Desenvolvimento de pigmentos de inclusão;
- Descobrimto de pigmentos não óxidos;
- Busca de novos pigmentos como resposta a interesses socioeconómicos, sanitários e ambientais.

A adaptação dos pigmentos cerâmicos clássicos a vidrados ou pastas de grés levou ao desenvolvimento de novas composições que visam, por exemplo, a minimização de componentes tóxicos. A aplicação de métodos não convencionais de produção e o uso de matérias-primas alternativas têm aberto um amplo campo de pesquisa de produção de novos sistemas pigmentantes [13].

#### **1.4 Pigmentos de cor azul**

Os pigmentos inorgânicos azuis, de uso comum em cerâmica, representam uma parte importante da produção e, exceptuando o pigmento azul-turquesa de zircão e zircónio-vanádio, são formulados com cobalto e são conhecidos desde a antiguidade [13].

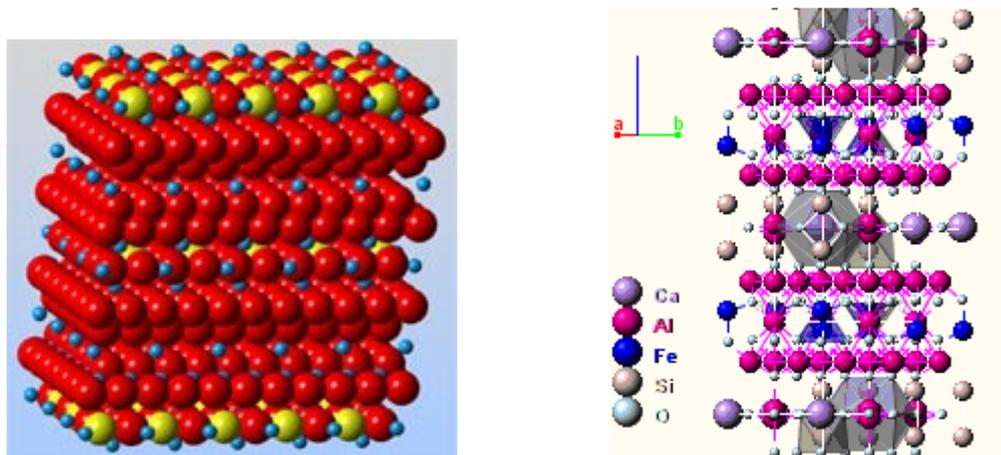
Os pigmentos azuis com cobalto, com maior utilização no sector cerâmico, baseiam-se nas estruturas de olivina de silicato de cobalto e espinela de aluminato de cobalto. São ambos estruturais e, embora apresentem elevado rendimento cromático, consomem uma elevada quantidade de cobalto (73% e 44% em peso, respectivamente), o que é desfavorável economicamente [27].

A toxicidade deste elemento obriga ainda a uma manipulação cautelosa e, neste âmbito, sugere-se a utilização da hibonite como estrutura hospedeira dos iões de cobalto, formando pigmentos de dissolução sólida. A substituição de iões  $Al^{3+}$  por iões cobalto em coordenação tetraédrica é responsável pela cor azul [28].

## **1.5 Estruturas de hibonite e anortite**

### **1.5.1 Hibonite**

A hibonite no estado natural tem fórmula química  $Ca(Al,Ti,Mg)_{12}O_{19}$  e é um mineral negro acastanhado, com dureza de *Mohs* entre 7,5 e 8,0 e que apresenta estrutura cristalina hexagonal [29]. Este mineral é raro, mas pode ser encontrado em rochas metamórficas (por exemplo em Madagascar), assim como nalguns grãos de material meteorítico [30]. É um hexaluminato de cálcio ( $CaAl_{12}O_{19}$ ), da família das magnetoplumbites (figura 18).



**Figura 18 – Representação esquemática da estrutura da hibonite. [29]**

Esta estrutura tem a particularidade de apresentar os iões  $Al^{3+}$  distribuídos em cinco posições estruturais com diferentes características: três em coordenação

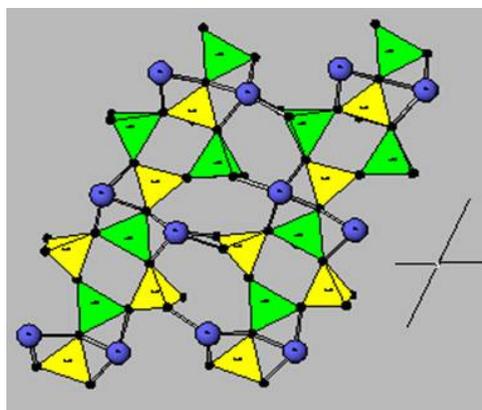
octaédrica distinta, uma tetraédrica e outra, pouco usual, trigonal bipiramidal, de coordenação pentagonal.

Esta variedade permite que os iões  $Al^{3+}$  sejam parcialmente substituídos não só por iões trivalentes, mas também por iões divalentes, tetravalentes e pentavalentes. Os catiões divalentes revelam preferência pelas posições de coordenação tetraédrica. A incorporação de iões divalentes acarreta a introdução de iões tetravalentes e/ou pentavalentes, de modo a equilibrar as cargas da rede cristalina, revelando estes catiões maior afinidade com posições de coordenação octaédrica [30].

### **1.5.2 Anortite**

A anortite é um dos minerais da série das plagioclases, um dos grupos de minerais mais abundantes na crosta terrestre. A anortite é de fórmula química  $CaAl_2Si_2O_8$  e cristaliza no sistema triclinico (figura 19), sendo incolor ou branca e com brilho vítreo.

A anortite existe, normalmente, em rochas ígneas e metamórficas que podem ser encontradas no seu estado puro em locais como Monte Somma e Valle di Fassa na Itália e, ainda, em planaltos lunares [31].



**Figura 19 - Representação esquemática da estrutura da Anortite [31].**

### **1.5.3 Da hibonite ao pigmento**

A capacidade que a hibonite possui em acomodar iões de valência e dimensão distintas, em posições de diferente coordenação, permite pensar na sua utilização como rede hospedeira de iões de metais de transição, para formar pigmentos de dissolução sólida. Por outro lado, a hibonite tem vindo a ser utilizada como material refractário ou para inertizar/fixar substâncias tóxicas e radioactivas, por síntese a temperatura bastante elevada.

A elevada temperatura de síntese desta fase (temperatura de fusão completa teórica: 1850°C), quando pura, faz com que nunca tenha sido equacionada no desenvolvimento de pigmentos, uma vez que não é competitivo utilizar temperaturas de síntese superiores a 1400°C. No entanto, se a formulação for ajustada para originar a formação simultânea de anortite, facilmente se consegue baixar o ponto de cristalização da hibonite.

Estruturalmente, este pigmento cerâmico é formado por uma rede hópede onde se integram o elemento cromóforo e possíveis componentes modificadores que estabilizam, conferem e/ou intensificam as propriedades corantes. A síntese deste pigmento cerâmico realiza-se através do método cerâmico tradicional, também designado por reacção de estado sólido.

## **CAPÍTULO II**

---



## **2 Procedimento Experimental**

Este trabalho descreve a síntese de um pigmento inorgânico azul com cobalto por reacção no estado sólido, com base na estrutura da hibonite e contendo anortite como fase secundária. Também se testou a estrutura da anortite como base de incorporação de cobalto.

A obtenção dos pigmentos cerâmicos foi possível mediante a adição de um óxido cromóforo ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) e calcinação a alta temperatura. Testaram-se depois as formulações mais promissoras em vidrados e pastas cerâmicas de grés.

### **2.1 Seleção das matérias-primas**

Com o intuito de preparar um pigmento com base na estrutura da hibonite ( $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ), contendo anortite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) como fase secundária, foram seleccionadas matérias-primas puras como sílica moída (Sibelco, P500), calcite (Calcitec M1) e alumina (Alcoa CT300). O diagrama de equilíbrio ternário  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$  da figura 20 mostra que pequenos desvios composicionais originam a formação de alumina ou de *gehlenite* como terceira fase no sistema. Além disso, este trabalho explorou o uso de lama de anodização de alumínio como fonte alternativa de alumina, com acrescidos desvios composicionais relativamente às previsões teóricas, causados pelo superior grau de impurezas do resíduo.

Usou-se  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Panreac) como fonte cromófora e  $\text{SnO}_2$  ou  $\text{TiO}_2$  (CCT, MP989) como estabilizadores de rede.

Pretende-se que os iões  $\text{Co}^{2+}$  substituam os iões  $\text{Al}^{3+}$  nas posições tetraédricas. Uma vez que o ião cromóforo tem valência distinta do ião que vai substituir, assegura-se a electroneutralidade da rede por adição simultânea de um ião tetravalente ( $\text{Sn}^{4+}$  ou  $\text{Ti}^{4+}$ ) ou meio ião pentavalente, também em substituição de iões  $\text{Al}^{3+}$ . Para não induzir coloração indesejada, estes iões devem ser acromóforos. São considerados elementos modificadores ou estabilizadores de rede, uma vez que garantem maior rendimento cromático do pigmento sem, no entanto, serem directamente responsáveis pela coloração obtida.

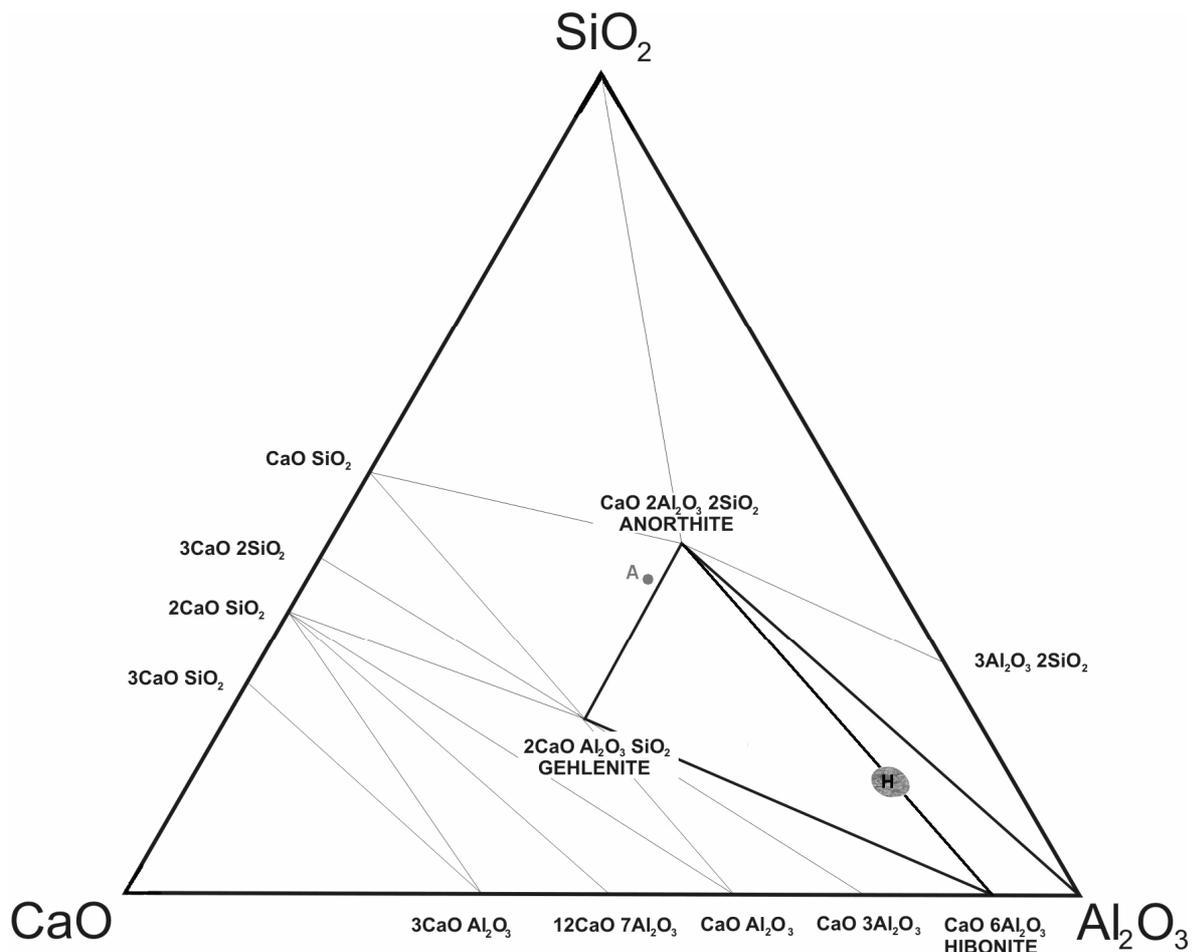


Figura 20 - Diagrama ternário sílica-alumina-cálcia [2]. A - composição preparada com base na estrutura da anortite, H - intervalo de estudo de composições baseadas na estrutura da hibonite.

## 2.2 Caracterização das matérias-primas

### 2.2.1 Análise Química

A composição química foi estimada por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). Dentro do contexto das novas técnicas analíticas instrumentais, a espectrometria de fluorescência de raios X ocupa um lugar de destaque, graças a um conjunto favorável de características [19]: a) capacidade para a realização de determinações multi-elementares simultâneas (tipicamente, de sódio até urânio), b) capacidade para análise qualitativa e quantitativa, c) operação com amostras sólidas e líquidas, d) carácter não-destrutivo, e) insensibilidade à forma química em que as espécies de interesse se encontram. Os

instrumentos de fluorescência de raios X modernos são capazes de produzir análises quantitativas de materiais complexos com precisão que iguala ou excede aquela dos métodos clássicos ou outros métodos instrumentais. Para garantir elevada precisão requer-se a disponibilidade de padrões de calibração ou o uso de métodos matemáticos satisfatórios para lidar com efeitos inter-elementares. Os ensaios foram realizados num espectrómetro *Philips X'UNIQUE II*, com amostras pulverizadas.

### **2.2.2 Análise de Fases Cristalinas**

A identificação das fases cristalinas presentes foi obtida por difracção de raios X (DRX). Nesta técnica, um feixe de raios X de comprimento de onda conhecido incide sobre a amostra e é difractado consoante as distribuições atómicas dos cristais presentes. O sinal do feixe difractado é colectado por um detector que regista o ângulo ( $\theta$ ) entre o plano atómico e os feixes incidente e difractado. Como resultado é gerado um gráfico de intensidade de sinal (indicada em contagem por segundo, cps) versus  $2\theta$ , denominado difractograma. Nesse gráfico, a posição dos picos está relacionada com as distâncias interplanares, ou seja, com os parâmetros da célula unitária do cristal. Analisando um conjunto destes parâmetros é possível identificar a fase cristalina presente na amostra.

A estrutura cristalina está associada a picos estreitos com ângulo de difracção definido, enquanto que uma estrutura amorfa provoca espalhamento do feixe, resultando numa bossa e elevação da linha base do difractograma entre os intervalos do ângulo correspondentes aos picos de intensidade. Desta forma, um material que contem cristais numa matriz vítrea apresenta sobreposição dos picos característicos da fase cristalina e uma bossa característica da fase amorfa.

As análises foram realizadas a amostras sobre a forma de pó, sendo as leituras realizadas no intervalo  $2\theta$  de 0 a  $80^\circ$  num equipamento *Rigaku Geiserflex* (ampola de Cu)

### **2.2.3 Distribuição granulométrica**

A técnica utilizada para determinar a distribuição de tamanho das partículas dos pigmentos foi a difracção a laser. Esta técnica baseia-se na medida da distribuição da intensidade luminosa difusa a baixo ângulo das partículas suspensas num líquido que passa em frente a um feixe de laser.

A distribuição granulométrica é obtida considerando a perda da luminosidade do feixe quando este incide sobre as partículas de forma aproximadamente esférica e é determinada em % volumétrica.

O equipamento utilizado foi o *Coulter LS23*.

### **2.3 Definição das Formulações**

A fórmula geral da hibonite é  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ , ou seja,  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ , mas o pigmento deve ser representado por  $\text{Ca}(\text{Al},\text{Co},\text{Sn}/\text{Ti})_{12}\text{O}_{19}$ , em que a proporção do somatório de moles de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ti}^{4+}/\text{Sn}^{4+}$ , relativamente às moles de cálcio é de 12 para 1, em termos teóricos, embora na prática, se tenha verificado que proporções entre 10 e 14 originam, também, material constituído apenas por hibonite. O cobalto e o estanho ou titânio não podem exceder o limite de solubilidade na estrutura ( $\text{Co} + \text{Ti} : \text{Al} = 1,6 : 10,4$ , uma vez que são as relações máximas que se encontram na natureza) e devem ser introduzidos em igual quantidade molar.

A tabela 3 mostra os intervalos de composições, em moles de óxidos, que permitem obter o pigmento de hibonite com cobalto, em presença de anortite.

**Tabela 3 - Intervalos de composição em moles de óxidos, tendo como referência uma mole de CaO, do pigmento com base na estrutura da hibonite, identificada por DRX, com cobalto, em que a gama de temperaturas utilizadas na calcinação varia entre 1300 e 1500°C.**

Ref.	Formulações (% Molar)				
	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
0,3Co/Ti-H	1,0	1,0-6,0	≤0,9	≤1,9	≤0,3

Procedeu-se da seguinte forma para se obter, por exemplo, um pigmento com 0,3 moles de  $\text{Co}^{2+}$ , 0,3 moles de  $\text{Ti}^{4+}$  e 11,4 moles de  $\text{Al}^{3+}$  e com uma proporção de uma mole de hibonite para uma mole de anortite, a partir das seguintes matérias-primas comerciais de elevado grau de pureza que fornecem os elementos necessários:

- calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), com peso molecular de 100g/mol;
- areia de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), 60g/mol;
- alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 102g/mol;
- óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), 240,8g/mol
- óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), 79,88g/mol.

Para se obter:

1 mole de  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  + 1 mole de  $\text{Ca}(\text{Al}_{11,4}\text{Ti}_{0,3}\text{Co}_{0,3})\text{O}_{19}$ , é necessário fornecer:

2 moles de CaO, que são introduzidas por 2 moles de  $\text{CaCO}_3$  que equivale a 200,0g de calcite;

13,4 moles de Al que são introduzidas por 6,7 moles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que corresponde a 683,4g de alumina;

2 moles de  $\text{SiO}_2$ , que são introduzidas por 120,0g de areia de sílica;

0,3 moles de Co são introduzidas por 0,1 moles de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , que corresponde a 25,1g óxido de cobalto;

0,3 moles de  $\text{TiO}_2$  que são introduzidas por 24,0g de dióxido de titânio.

Refazendo a proporção de matérias-primas em percentagem ponderal, obtém-se a seguinte formulação (% ponderal):

19 % de calcite + 64,9% de alumina + 11,4% de areia de sílica + 2,4% de óxido de cobalto + 2,3% de óxido de titânio.

## **2.4 Obtenção dos pigmentos**

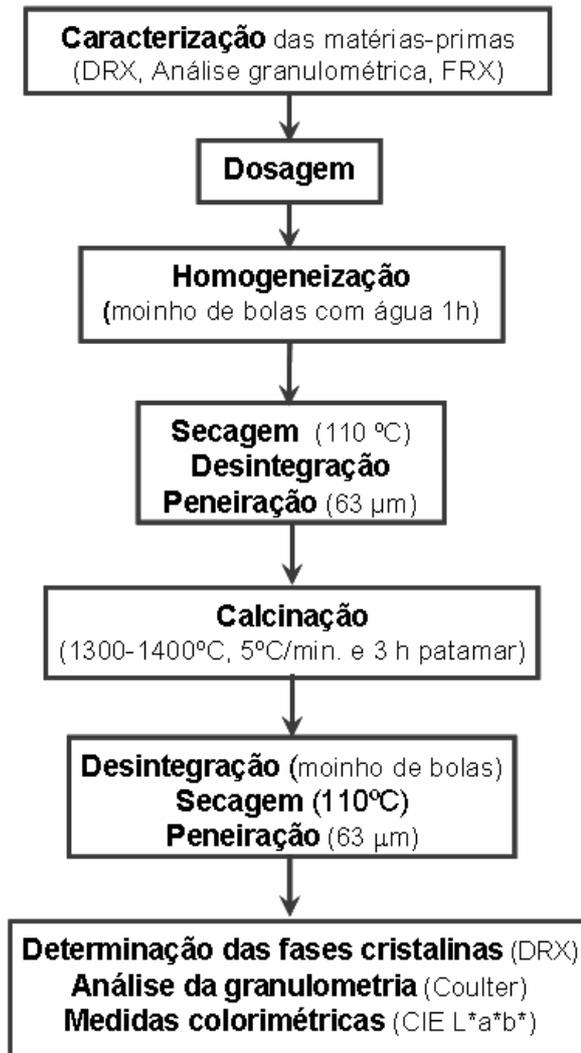
O esquema apresentado na figura 21 ilustra as etapas de preparação e caracterização dos pigmentos.

Após formulação e dosagem, a homogeneização da mistura foi realizada em moinho de bolas, por via húmida, durante 1 hora, com uma proporção em peso de água:bolas:matérias-primas de 1:2:1, e uma velocidade de rotação de 150rpm.

Posteriormente a esta etapa procedeu-se à secagem da mistura numa estufa a 110°C, durante um tempo mínimo de 6 horas.

A calcinação da mistura foi feita num forno eléctrico, com temperaturas que variaram entre 1300 e 1500°C, em função da composição do pigmento, com uma velocidade de aquecimento de 5°C/min., patamar de 3 horas e velocidade de arrefecimento de 5°C/min.. A temperatura escolhida deve ser aquela que, numa fase de estudo, permite obter, para uma determinada composição, a maior qualidade cromática (no caso do azul, será o valor mais negativo possível da coordenada b do sistema de medição de cor

CIELab) e assegura uma boa desagregação do pigmento obtido, evitando excessiva vitrificação.



**Figura 21 – Etapas de processamento para obtenção e caracterização dos pigmentos.**

Após calcinação da mistura faz-se moagem por via húmida, num moinho de bolas durante 1 hora, com velocidade de 300rpm e com uma proporção em peso de água:bolas:matérias-primas de 1:2:1. Seguidamente efectua-se a secagem em estufa a 110°C, durante um tempo mínimo de 6 horas, e peneirou-se o pigmento num crivo de 63µm (até passagem de todo o material).

## **2.5 Caracterização dos pigmentos**

### **2.5.1 Microestrutura e distribuição elementar**

A caracterização da morfologia, microestrutura e composição das amostras do pigmento foi determinada mediante microscopia electrónica de varrimento (MEV/EDS).

A técnica de microscopia electrónica de varrimento é muito útil para o conhecimento destes materiais e baseia-se no estudo dos sinais emitidos por uma amostra ao ser bombardeada por um feixe de electrões. A informação destes sinais pode revelar a topografia, estrutura e composição química da amostra. No caso específico de pigmentos pode ser verificada, por exemplo, a localização/distribuição dos elementos cromóforos na estrutura.

Foram analisadas pastilhas de pigmento, atacadas quimicamente com solução de ácido fluorídrico (2-5 minutos) e recobertas por carbono para obter uma superfície perfeitamente condutora. As análises foram realizadas com um equipamento Hitachi SU-70.

### **2.5.2 Identificação de fases cristalinas**

A identificação das fases cristalinas presentes foi realizada através da técnica de DRX, de acordo com o mencionado no ponto 2.2.2.

### **2.5.3 Distribuição granulométrica**

A distribuição granulométrica foi obtida de acordo com o descrito no ponto 2.2.3.

### **2.5.4 Espectroscopia Visível-IV**

A simplicidade do método de espectroscopia tem estimulado o seu uso em vários campos como o da química orgânica, o da indústria cerâmica, alimentícia e biológica e finalmente o campo dos materiais de construção, etc.

O espectrofetómetro fornece energia radiante de comprimentos de onda continuamente variáveis, ou antes, consegue-se obter bandas muito estreitas de comprimento de onda, em qualquer zona do espectro. Minimizam-se assim os erros devidos ao facto de se usar radiação não monocromática.

A espectrofotometria é fundamentada na lei de Lambert-Beer, que é a base matemática para medidas de absorção de radiação por amostras no estado sólido, líquido ou gasoso, nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro electromagnético. Para medidas de absorção de radiação em determinado comprimento de onda, tem-se:  $A = \log(I_0/I) = \epsilon bc$ , onde A é a absorvância,  $I_0$  é a intensidade da radiação monocromática que incide na amostra e I é a intensidade da radiação que emerge da amostra. A absorvidade molar ( $\epsilon$ ) é uma grandeza característica da espécie absorvente, cuja magnitude depende do comprimento de onda da radiação incidente. O termo c é a concentração da espécie absorvente e b, a distância percorrida pelo feixe através da amostra.

Nos espectrofotómetros a luz que incide é parcialmente reflectida pelo objecto e é subdividida num grande número de intervalos de comprimentos de ondas. É feita a leitura da intensidade relativa correspondente a cada um desses intervalos. Dessa forma, os espectrofotómetros permitem o levantamento do espectro correspondente à reflexão proveniente da superfície da peça.

As medidas foram realizadas num espectrofotómetro UV-3100, usando MgO como referência.

### **2.5.5 Colorimetria (método CIE L'a'b')**

A técnica da colorimetria é muito importante na indústria cerâmica, na medida em que constitui uma forma objectiva de determinação da cor.

O colorímetro utilizado foi um Minolta CM-508D, com o iluminante D65 a 10° de observação e usou-se o sistema introduzido pela CIE (*International Commission on Illumination*). Este sistema baseia-se nos princípios referenciados na norma ISO Standard 7724, determinando as quantidades X, Y e Z designadas por “CIE tristimulus values”, como se descreveu no ponto 1.2.5.2.

## **2.6 Testes de aplicação dos pigmentos**

Para verificar o desenvolvimento da cor e comprovar a sua estabilidade perante factores experimentais relevantes (ex., temperatura de cozedura) foram ensaiados dois tipos de aplicação.

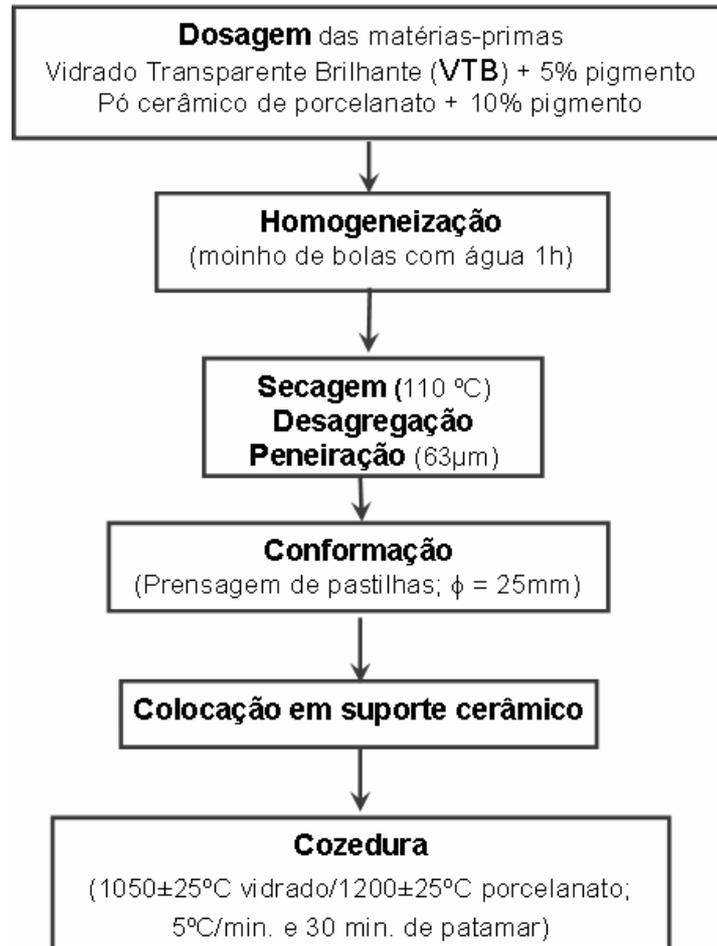
O esquema apresentado na figura 22 ilustra as etapas envolvidas nestes testes. Em termos laboratoriais os pigmentos foram testados num vidro transparente brilhante, isento de chumbo, de baixa/média temperatura (1050°C), designado por VTB; e numa pasta de grés, que coze a 1200°C. Os pigmentos foram adicionados na proporção de 5%, em peso, ao vidro e 10%, em peso, na pasta cerâmica.

A preparação das amostras seguiu os seguintes passos:

- a) Dosagem do pigmento e do produto cerâmico base (por exemplo a 10g de VTB foram adicionadas 0,5g de pigmento e a 10g de pasta foram adicionadas 1g de pigmento);
- b) Homogeneização num moinho de bolas por via húmida durante 30 minutos com velocidade de 150rpm e com uma proporção em peso de água:bolas:matérias-primas de 1:2:1;
- c) Secagem numa estufa a 110°C durante um tempo mínimo de 6 horas;
- d) Prensagem uniaxial do pó em pastilhas com 20mm de diâmetro;
- e) Cozedura da amostra, num forno eléctrico, com velocidade de aquecimento de 5°C/min., patamar de 30min. e velocidade de arrefecimento de 5°C/min.

Para além do aspecto visual e despiste de possíveis defeitos (ex. bolhas, picado), avaliou-se a cor das amostras, segundo o método CIELab. Foram ainda determinadas as fases cristalinas (por DRX) presentes na pasta e no vidro corados.

Numa fase posterior pretende-se testar a formulação óptima em diferentes produtos comerciais, nas condições de produção industrial (porcelana, faiança, revestimento/pavimento).



**Figura 22 – Procedimento experimental seguido nos testes de aplicação dos pigmentos.**

## **CAPÍTULO III**

---



### 3 Resultados e discussão

#### 3.1 Análise das matérias-primas

##### 3.1.1 Composição química

A composição química da lama foi estimada por fluorescência de raios X e é apresentada na tabela 4. A possível variabilidade composicional requer cuidado na selecção e amostragem, com procedimentos adequados de homogeneização que assegurem constância temporal [32].

**Tabela 4 - Composição química (% ponderal) obtida por fluorescência de raios x da lama de anodização (P.F. = perda de peso a 1000°C).**

Óxidos	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	P.F.
Lama seca	35,3	1,19	1,41	2,99	0,35	0,07	0,34	16,7	40,0
Lama calcinada a 1100°C	89,8	1,80	2,87	4,32	0,61	0,09	0,36	-	-

A lama de anodização seca é constituída maioritariamente por hidróxido de alumínio, tendo sulfatos de alumínio e de cálcio/sódio como constituintes minoritários. Estudos realizados por Ribeiro et al. [9] demonstraram que a calcinação da lama de anodização a 1400°C permite a decomposição de todos os sais solúveis presentes, resultando numa alumina com grau de pureza superior a 90%.

A tabela 5 mostra a composição química dos componentes comerciais e confirma o elevado grau de pureza.

**Tabela 5 - Análise química (% ponderal) por FRX das matérias-primas comerciais.**

Material	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	P.F.
Alumina	98,7	0,20	0,37	0,10	0,01	0,04	0,01	0,06	-	-	0,5
Calcite	0,10	0,10	0,07	55,6	0,01	0,01	0,22	0,01	-	-	43,9
Areia	0,10	99,0	0,06	0,10	0,05	0,10	0,07	0,01	-	-	0,5
TiO <sub>2</sub>	-	-	0,03	-	-	-	-	99,3	0,02	0,02	0,1

### 3.1.2 Fases cristalinas

A análise de difração de raios X dos componentes comerciais revelou a presença das fases esperadas (corundo, calcite, quartzo e rutilo, respectivamente na alumina, calcite, areia e  $\text{TiO}_2$ ). A ausência de fases secundárias confirma o elevado grau de pureza.

A figura 23 mostra o difractograma de raios X da lama de anodização, calcinada a  $1400^\circ\text{C}$ , observando-se alumina (na forma  $\alpha$ ) e aluminato de sódio (alumina  $\beta$ ) como fases cristalinas. Quando seca e mesmo após calcinação até  $1100^\circ\text{C}$  a lama possui carácter marcadamente amorfo [9]. No presente trabalho usou-se lama seca.

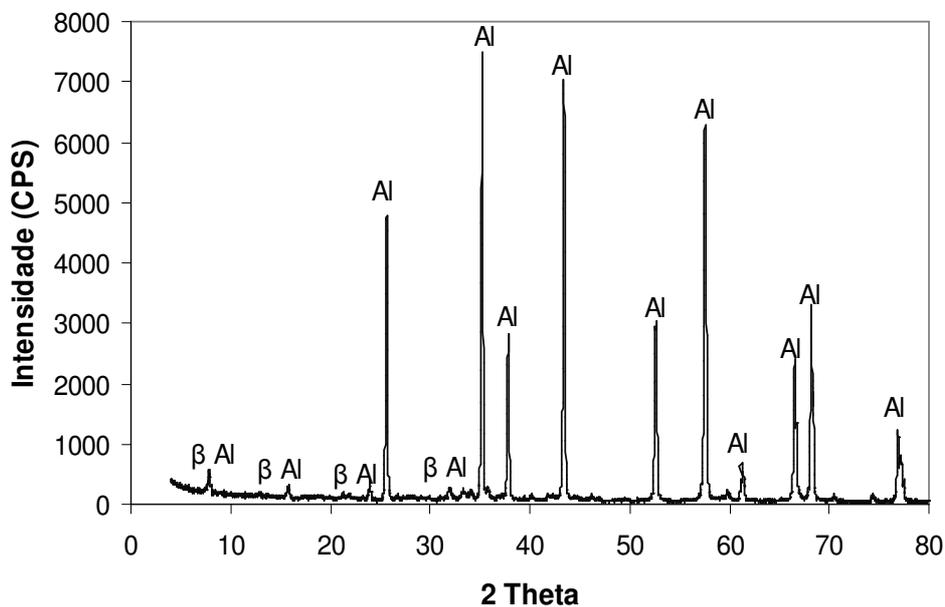
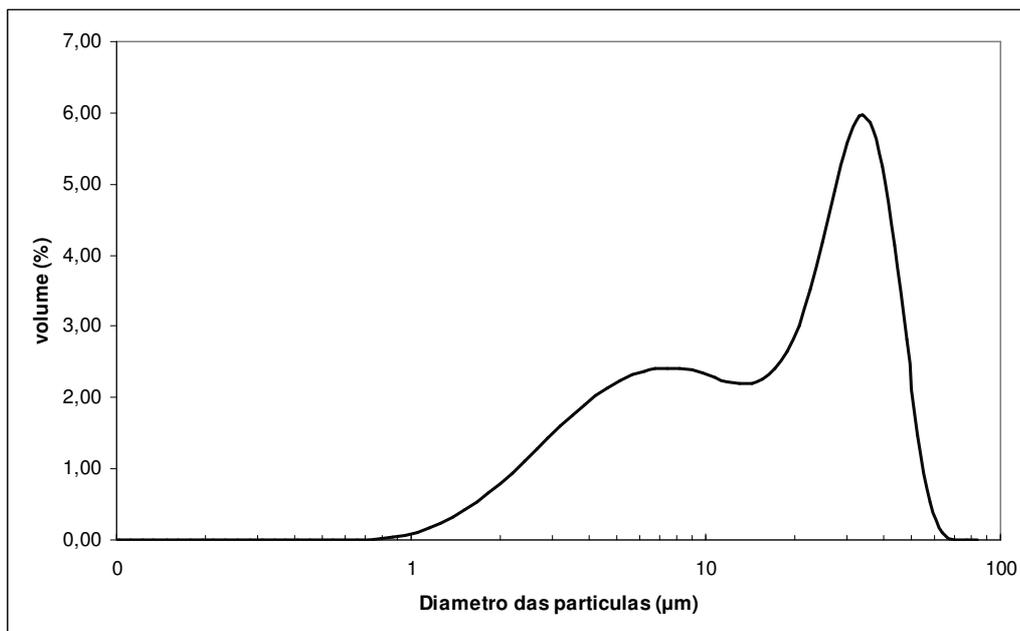


Figura 23 - DRX da lama de anodização, calcinada a  $1400^\circ\text{C}$ . Al – corundo;  $\beta$ -Al – aluminato de sódio ( $11\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Na}_2\text{O}$ ,  $1,25 < x < 1,4$ ).

### 3.1.3 Distribuição granulométrica

A figura 24 mostra a distribuição de tamanhos de partícula da lama seca e desintegrada manualmente. A observação da figura permite concluir que a maioria das partículas possuem tamanho entre  $40/30\mu\text{m}$ . Este resultado sugere que o material é suficientemente fino para poder ser utilizado sem qualquer fragmentação dedicada, apresentando elevada reactividade durante o processamento, particularmente durante a calcinação.



**Figura 24 – Curva de frequência de distribuição dos tamanhos de partícula da lama seca, desintegrada manualmente.**

### **3.2 Formação e caracterização dos pigmentos**

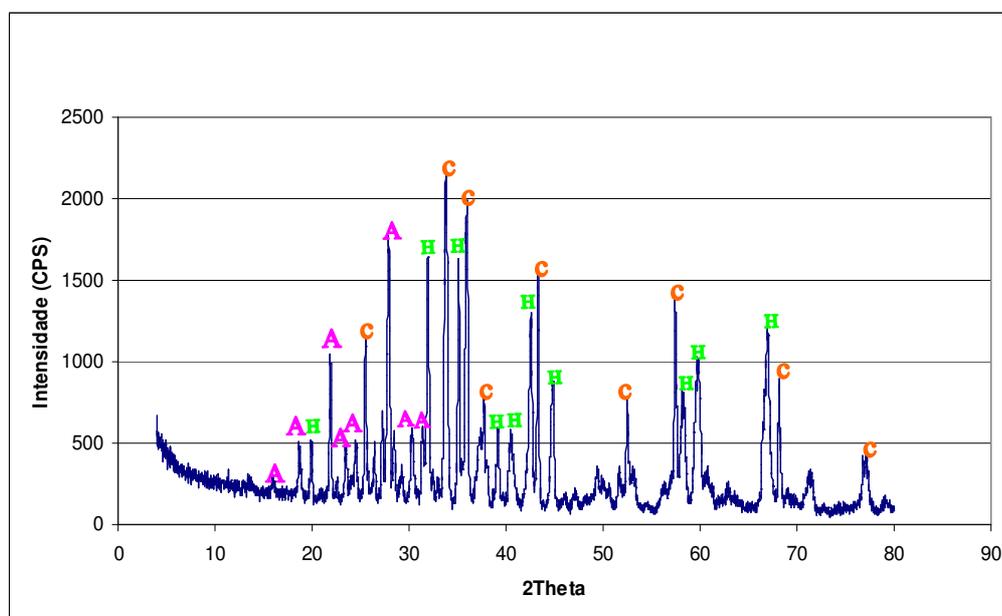
A tabela 6 mostra as relações molares dos elementos nas diferentes formulações dos pigmentos preparados.

**Tabela 6 – Formulações dos pigmentos preparados. H = pigmento à base de hibonite preparado com reagentes puros; L = pigmento à base de hibonite preparado com lama de anodização (LA); A = pigmento de anortite.**

<b>Pigmento</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>LA</b>	<b>CaCO<sub>3</sub></b>	<b>SnO<sub>2</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>
0,3Co/Sn-H	6,70	-	2	0,30	-	2	0,1
0,45Co/Ti-H	6,55	-	2	-	0,45	2	0,15
0,3Co/Ti-H	6,70	-	2	-	0,30	2	0,1
0,225Co/Ti-H	6,775	-	2	-	0,225	2	0,075
0,15Co/Ti-H	6,850	-	2	-	0,15	2	0,05
0,3Co/Sn-H/L	-	6,70	2	0,30	-	2	0,1
0,3Co/Ti-H/L	-	6,70	2	-	0,30	2	0,1
0,44Co-A	2,79	-	1,39	-	-	2,95	0,44

### **3.2.1 Fases cristalinas**

A figura 25 mostra o difractograma de raios X do pigmento 0,3Co/Sn-H calcinado a 1350°C. A figura 26 mostra o espectro de difracção do pigmento 0,3Co/Ti-H processado à mesma temperatura. As fases cristalinas detectadas são consonantes com as previsões teóricas (ver diagrama da figura 20). O pigmento 0,3Co/Ti-H parece mais rico em hibonite e a ausência de alumina (corundo) sugere superior reactividade desta formulação. Esta diferença só pode resultar do uso de TiO<sub>2</sub> em vez de SnO<sub>2</sub>, traduzindo acção mineralizadora mais eficaz por parte do rutilo. Para mais, são óbvios os benefícios económicos associados ao uso de TiO<sub>2</sub> em vez de óxido de estanho.



**Figura 25 – Difractograma de raios x do pigmento 0,3Co/Sn-H calcinado a 1350°C. H – hibonite; C - corundo; A – anortite.**

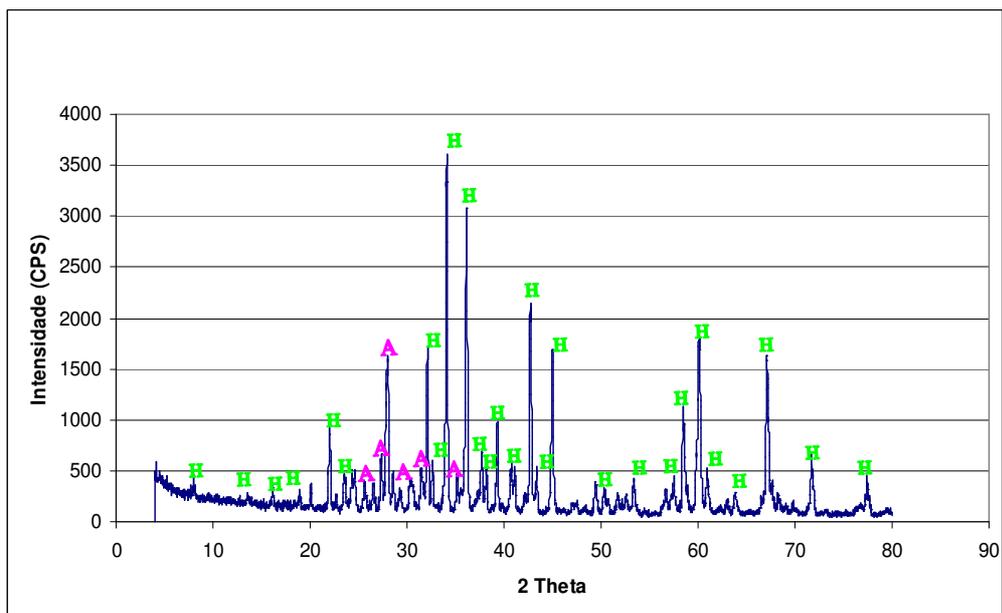


Figura 26 - Difractograma de raios x do pigmento 0,3Co/Ti-H calcinado a 1350°C H - hibonite; A – anortite.

As figuras 27 a 29 mostram os espectros de DRX do pigmento 0,15Co/Ti-H calcinado a diferentes temperaturas (1300, 1350 e 1400°C).

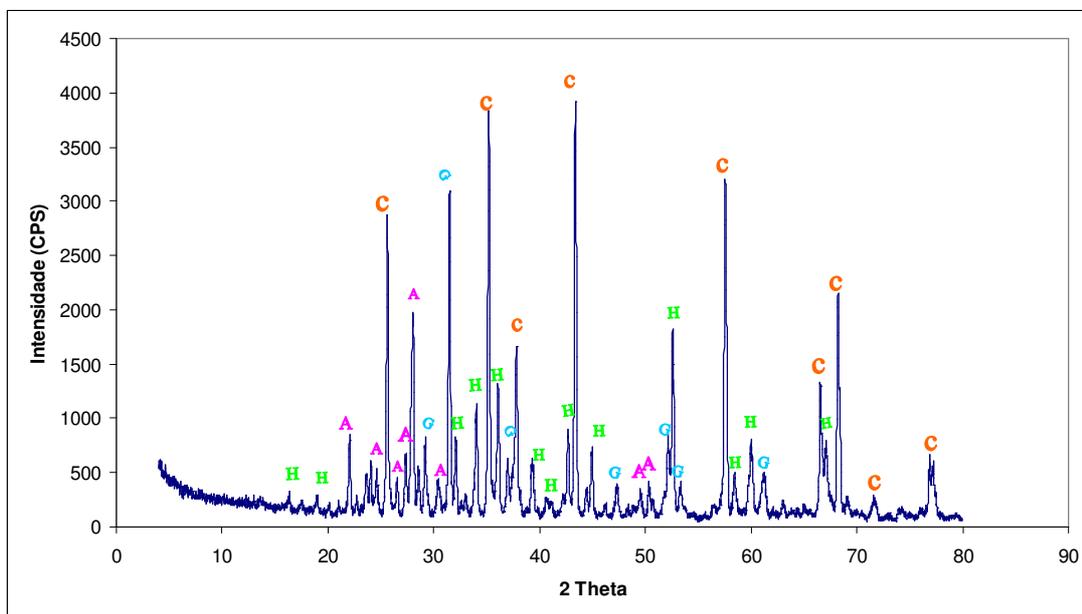


Figura 27 - Difractograma de raios x do pigmento 0,15Co/Ti-H calcinado a 1300°C. H - hibonite; C = corundo; A – anortite; G – gehlenite.

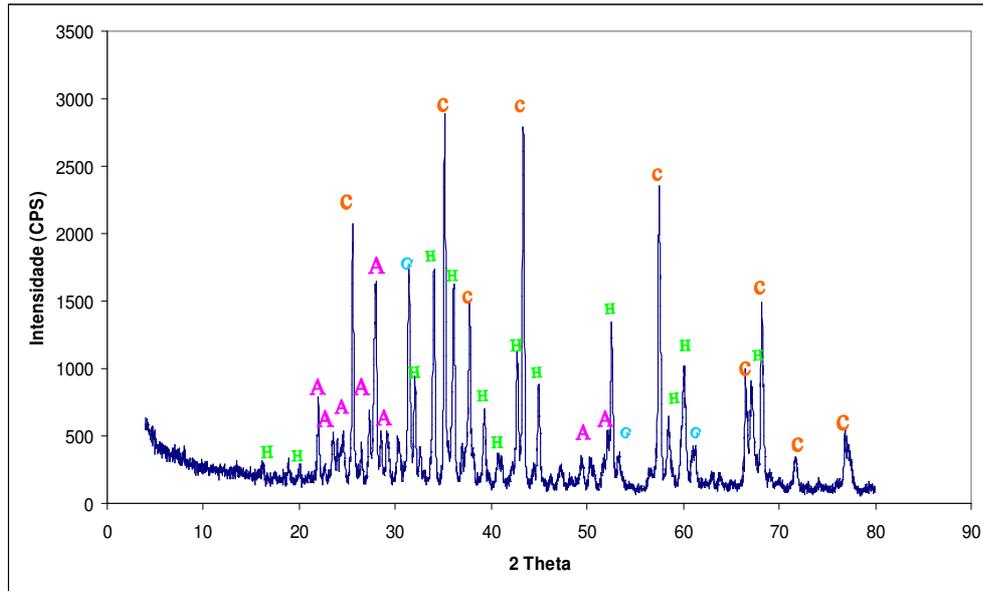


Figura 28 - Difractograma de raios x do pigmento 0,15Co/Ti-H calcinado a 1350°C. H - hibonite; C = corundo; A – anortite; G – *gehlenite*

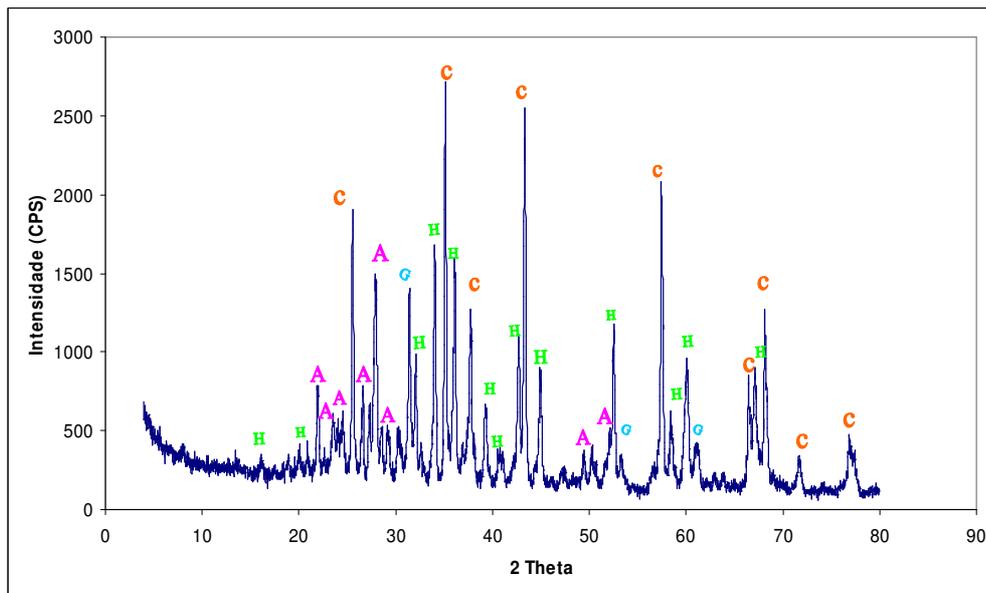


Figura 29 - Difractograma de raios x do pigmento 0,15Co/Ti-H calcinado a 1400°C. H – hibonite; A – anortite; G – *gehlenite*;

Como facilmente se depreende, o sistema é complexo (multifásico). Em particular a formulação 0,15Co/Ti-H apresenta *gehlenite* ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})\text{O}_7$ ) para além das fases detectadas nos outros pigmentos (hibonite, anortite e corundo). O aumento da temperatura de calcinação origina a intensificação dos picos de hibonite e anortite, à custa da minimização das riscas de corundo e *gehlenite*.

As figuras 30 e 31 mostram os difractogramas de raios X dos pigmentos 0,3Co/Sn-H/L e 0,3Co/Ti-H/L, formulados com lama de anodização e ambos calcinados a 1350°C.

As fases identificadas são semelhantes às detectadas em 0,3Co/Sn-H e 0,3Co/Ti-H, respectivamente, apesar da maior complexidade composicional da lama agora usada em vez de alumina pura. Em 0,3Co/Sn-H/L a detecção de cassiterite ( $\text{SnO}_2$ ) revela, tal como em 0,3Co/Sn-H, menor grau de reactividade deste componente relativamente ao rutilo, o que desaconselha o seu uso. Do ponto de vista cristalográfico não se retiram quaisquer indícios que desaconselhem o uso de lama de anodização na formulação de pigmentos.

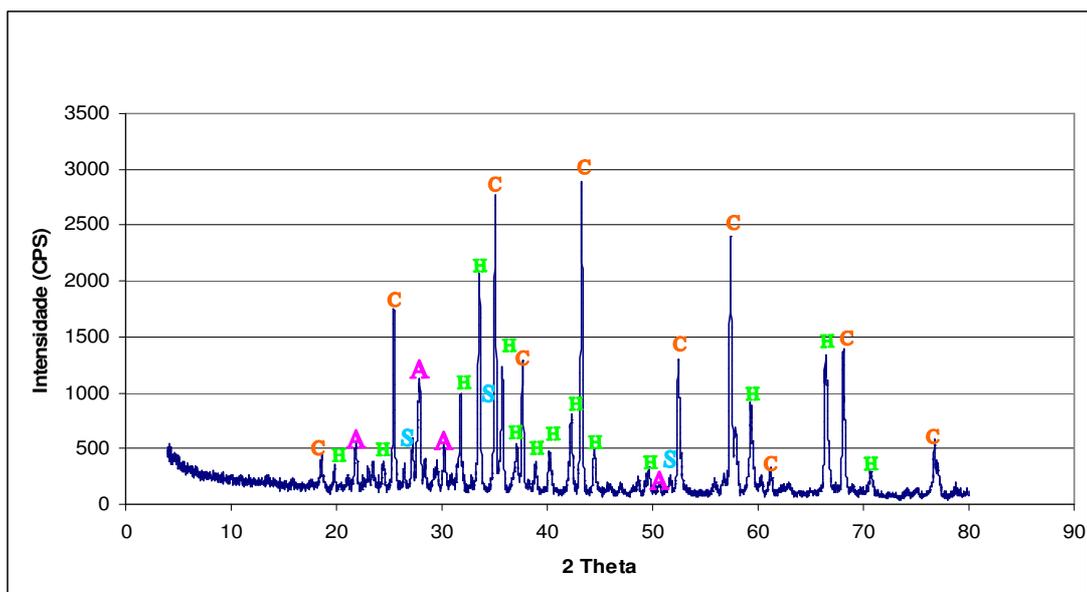


Figura 30 - Difractograma de raios x do pigmento 0,3Co/Sn-H/L calcinado a 1350°C. H - hibonite; C - corundum; A - anortite; S -  $\text{SnO}_2$ .

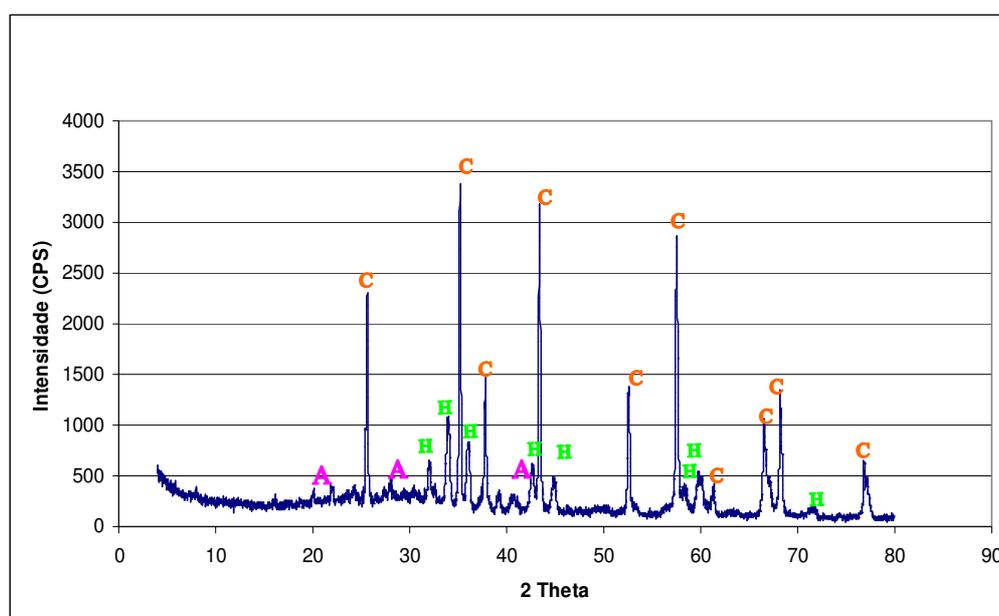


Figura 31 - Difractograma de raios x do pigmento 0,3Co/Ti-H/L calcinado a 1350°C. H - hibonite; C - corundum; A - anortite.

A tabela 7 mostra os raios iônicos e as configurações electrónicas dos iões presentes, na valência expectável. A substituição de  $\text{Al}^{3+}$  por qualquer das outras espécies iónicas deve originar aumento de volume da célula unitária, tal como se vê na tabela 8.

**Tabela 7 - Raios iónicos e distribuições electrónicas das espécies presentes.**

Ião	Distribuição electrónica	Raio iónico (Å)
$\text{Al}^{3+}$	[Ne]	0,51
$\text{Co}^{2+}$	[Ar]3d <sup>7</sup>	0,72
$\text{Sn}^{4+}$	[Kr]4d <sup>10</sup>	0,71
$\text{Ti}^{4+}$	[Ar]	0,68

O novo pigmento sintetizado com base na estrutura da hibonite foi comparado com a espécie mineral hibonite de ocorrência natural [30]. A tabela 8 revela que as alterações estruturais causadas pela incorporação de cobalto, quando existem, são mínimas. Estas diferenças são mais notórias em termos de volume da célula e devem-se à substituição dos catiões na posição O-M3 da rede, que provoca uma alteração proporcional ao raio dos iões inseridos na rede (inicialmente 1,89Å).

**Tabela 8 – Parâmetros de rede da hibonite dopada, de formulações agora preparadas a partir de óxidos puros, e da espécie mineral de ocorrência natural.**

Composto	0,15Co/Ti-H 1350°C	0,30Co/Ti-H 1350°C	0,45Co/Ti-H 1350°C	Mineral natural
<b>Sistema cristalográfico</b>	Hexagonal P63/mmc	Hexagonal P63/mmc	Hexagonal P63/mmc	Hexagonal P63/mmc
<i>A</i> (Å)	<b>5.578(4)</b>	<b>5.575(3)</b>	<b>5.585(2)</b>	<b>5.585(2)</b>
<i>B</i> (Å)	<b>5.578(4)</b>	<b>5.575(3)</b>	<b>5.585(2)</b>	<b>5.585(2)</b>
<i>C</i> (Å)	<b>21.99(2)</b>	<b>21.97(1)</b>	<b>22(1)</b>	<b>22.09(1)</b>
<i>a/c</i>	<b>0.254</b>	<b>0.254</b>	<b>0.254</b>	<b>0.254</b>
Alpha (°)	90	90	90	90
Beta (°)	90	90	90	90
Gamma (°)	120	120	120	120
<b>Volume da célula (Å<sup>3</sup>) 1350°C</b>	<b>592.33</b>	<b>591,27</b>	<b>594.33</b>	<b>596.8</b>
<b>Volume da célula (Å<sup>3</sup>) 1400°C</b>	<b>590.32</b>	<b>593.62</b>	<b>595.24</b>	

Por outro lado, os compostos sintéticos à base de hibonite apresentam tendência para sofrerem aumento de volume da célula unitária quando se aumenta a temperatura (1350°C e 1400°C). Esta tendência pode explicar-se pelo grau de cristalização neste sistema, P63/mmc, primitivamente hexagonal.

Apesar de ocorrerem algumas alterações nos parâmetros de rede da hibonite agora sintetizada, estas são pouco acentuadas apesar da variação na concentração de cobalto adicionado, verificando-se que existe estabilidade estrutural porque há conservação da relação  $a/c \approx 0,254$ , característica do mineral natural.

A figura 32 mostra o difractograma de raios X do pigmento de anortite (0,44Co-A) calcinado a 1350°C. Tal como revela a tabela 6, buscava-se com esta formulação testar a capacidade em dopar a estrutura da anortite com elemento cromóforo (10% de cobalto) e assim obter um pigmento azul processado a temperatura inferior, tal como sugerem alguns autores [33]. Além disso, procurou esclarecer-se a localização preferencial dos iões cromóforos na estrutura multifásica dos pigmentos agora preparados, em que a hibonite e a anortite são as fases maioritárias. O espectro de DRX da figura 32 revela a presença (esperada) de anortite, em simultâneo com a formação de uma espinela de aluminato de cobalto, conhecida e catalogada como pigmento azul. Esta observação revela a tendência que o cobalto possui para se combinar com a alumina e a dificuldade em dopar a estrutura da anortite, muito compacta e sem espaços livres [34], com iões cobalto ou outros metais de transição, contrariando as conclusões do trabalho referido sobre a possibilidade em formular pigmentos azuis com base na estrutura da anortite [33].

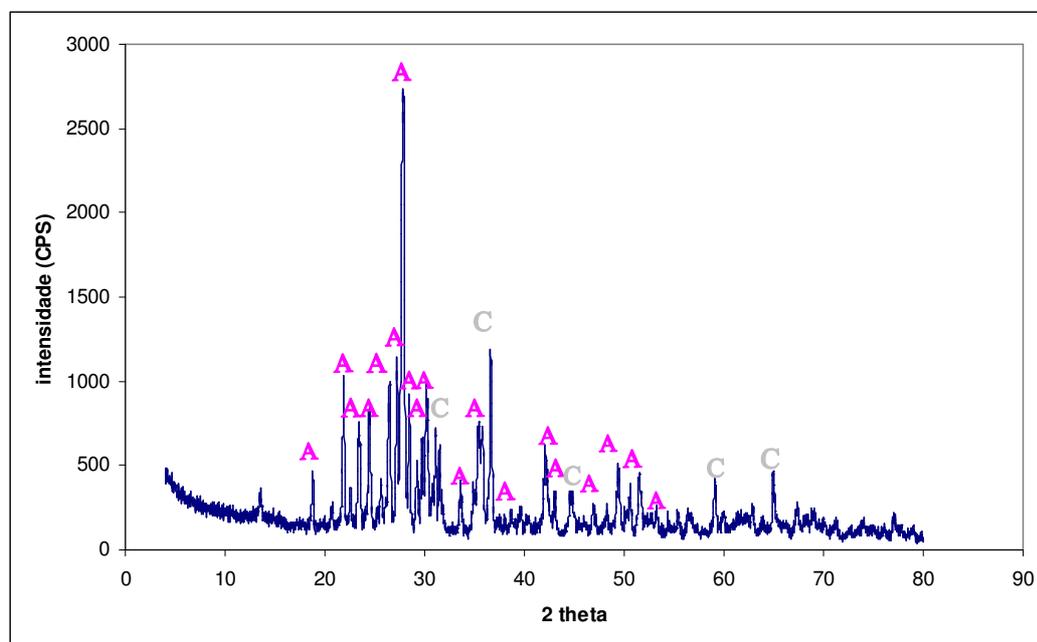


Figura 32 - Difractograma de raios X do pigmento 0,44Co-A calcinado a 1350°C. A – anortite; C -  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

### 3.2.2 Distribuição granulométrica

A figura 33 mostra as curvas de distribuição granulométrica dos pigmentos 0,3Co/Ti-H e 0,3Co/Ti-H/L calcinados a 1350°C e 1400°C. No primeiro pigmento a calcinação a 1400°C tende a gerar uma distribuição granulométrica de partículas ligeiramente mais ampla, decorrente de maior dificuldade de cominuição do material mais densificado/sinterizado. O uso de lama de anodização como fonte de alumina provoca um aumento do tamanho médio de grão, deslocando as curvas para valores de diâmetro mais elevados. Esta ocorrência é normalmente indesejável no processamento de pigmentos, uma vez que a cor resulta mais suja e menos homogênea. Por isso, esta formulação requer moagem mais apertada.

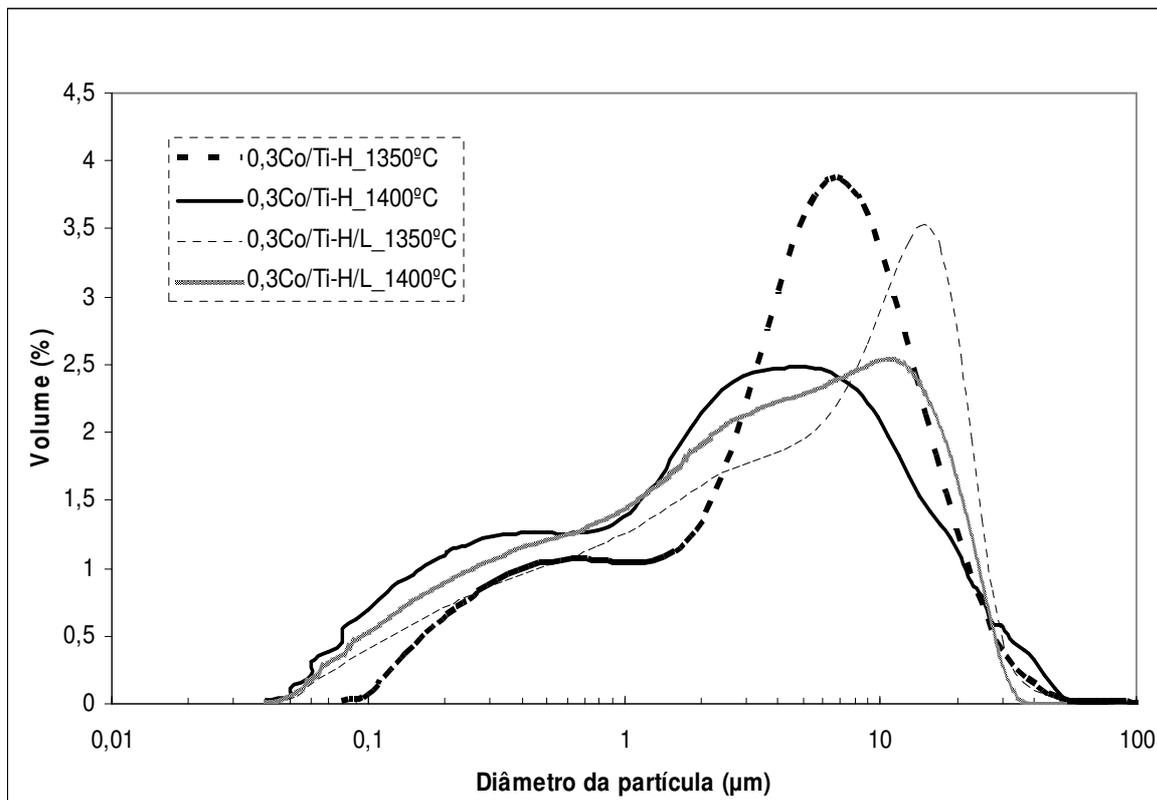


Figura 33 - Distribuição granulométrica para o pigmento 0,3Co/Ti-H calcinado a 1350°C.

### 3.2.3 Espectrometria de Visível-IV

A figura 34 mostra os espectros de absorvância dos pigmentos de hibonite preparados com óxidos puros e calcinados a 1350°C, em que se fez variar a concentração de cobalto. A primeira transição do espectro é localizada na zona do visível, apresentando um primeiro pico na região do azul (472nm) e mais três bandas intensas de absorção, respectivamente a 544, 580 e 609nm que representam a transição  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$  característica da presença do ião  $Co^{2+}$  em coordenação tetraédrica. Quando os iões  $Co^{2+}$  assumem coordenação octaédrica estas bandas são mais fracas. A prevalência da coordenação tetraédrica é também confirmada pelas múltiplas bandas (de 1200 a 1850nm) existentes na região do infra-vermelho que representam a transição  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$  [28].

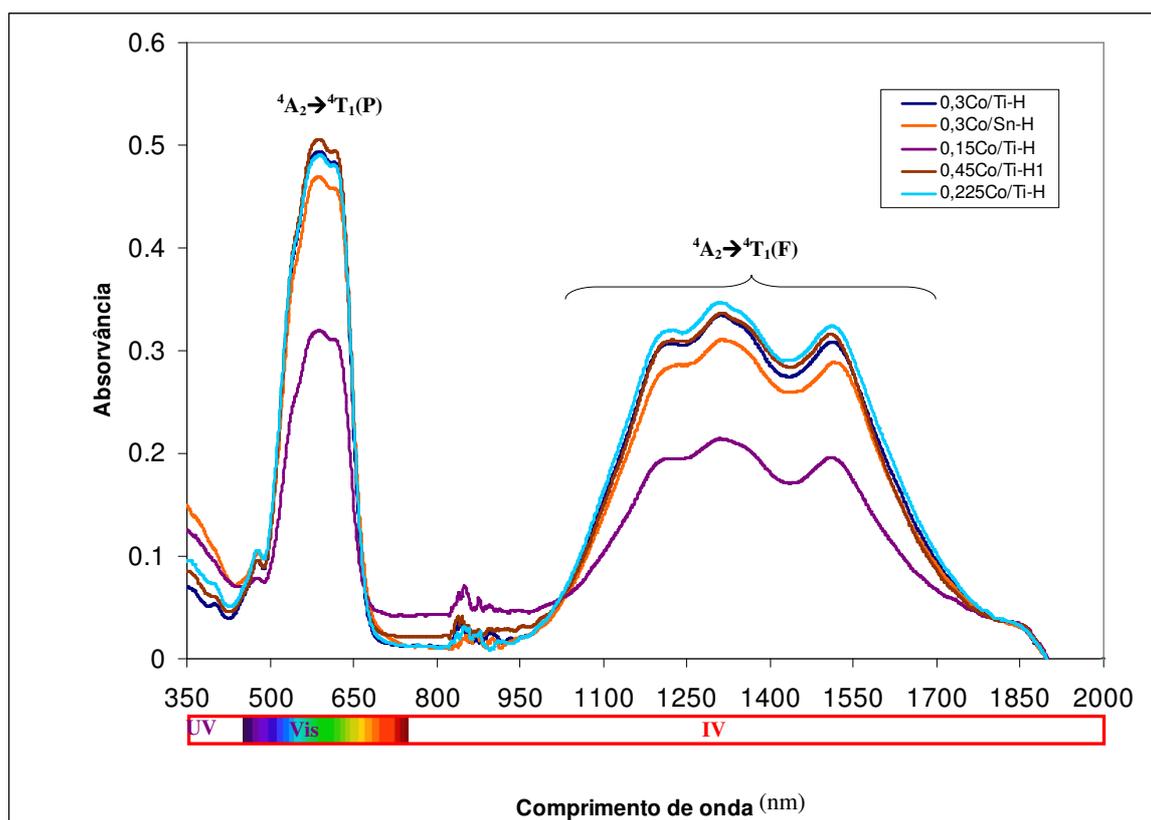
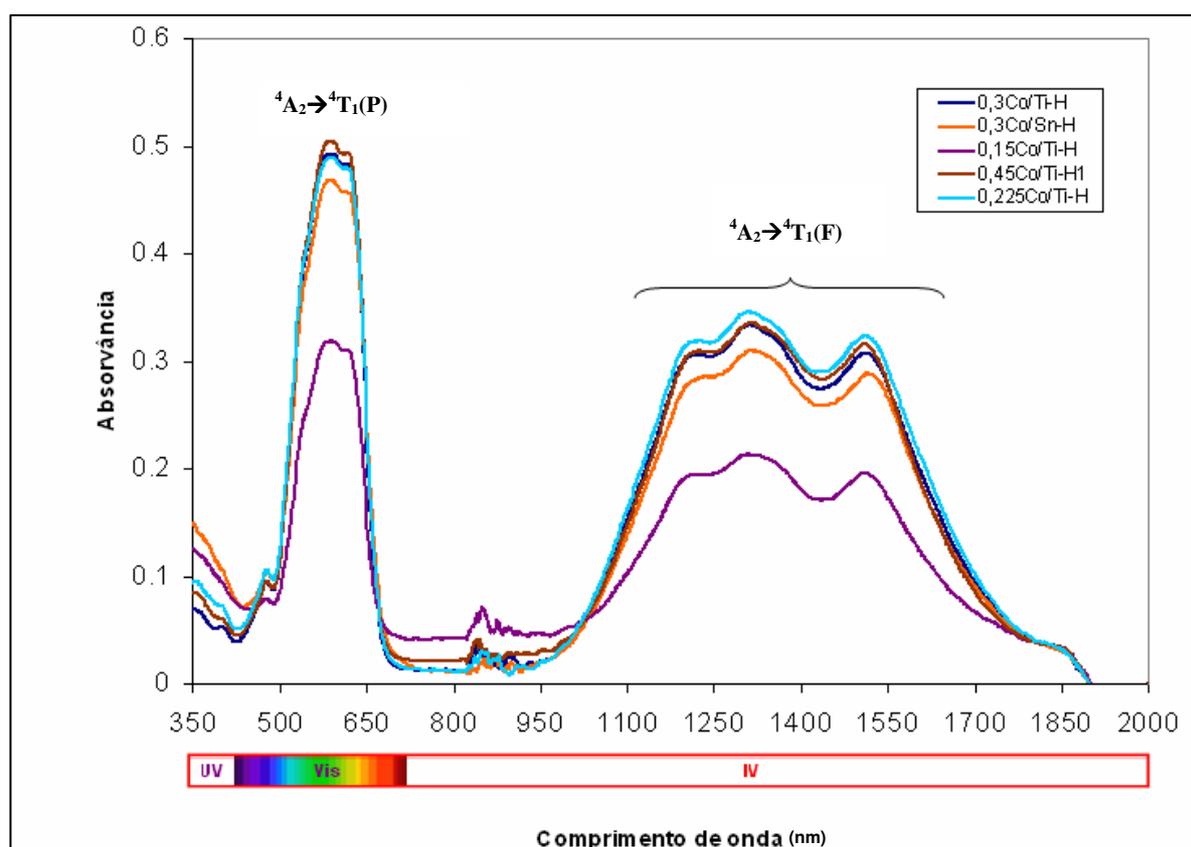


Figura 34 – Espectros de absorvância Visível-IV dos pigmentos sintetizados a partir de óxidos puros e calcinados a 1350°C.

O aumento da concentração de cobalto origina picos mais elevados na zona do visível. Esta tendência é mais nítida entre os pigmentos 0,15Co e 0,3Co, sendo mais tênue acima desta concentração de cromóforo. A amostra com estanho revela uma intensidade cromática inferior à amostra de composição semelhante mas contendo titânio, uma vez que os picos são menos intensos.

A figura 35 mostra os espectros de absorvância Visível-IV das amostras de 0,3Co/Ti-H calcinadas a 1350°C e 1400°C assim como da amostra de 0,3Co/Ti-H/L calcinada a 1400°C. A alteração da temperatura de calcinação não altera as curvas de absorvância, o que revela estabilidade cromática perante oscilações de temperatura. No entanto, a formulação preparada com lama de anodização (0,3Co/Ti-H/L - curva a laranja) apresenta menor pureza cromática, certamente devido à presença de impurezas cromóforas no resíduo (ex. crómio ou ferro – ver tabela 4).



**Figura 35 - Absorvância Visível-IV dos pigmentos 0,3Co/Ti-H e 0,3Co/Ti-H/L sinterizados a 1350 e 1400°C.**

### 3.2.4 Medidas colorimétricas ( $L'a'b'$ )

A tabela 9 apresenta os valores das coordenadas colorimétricas dos pigmentos.

**Tabela 9- Coordenadas colorimétricas dos pigmentos. Cada medição foi efectuada mais de uma vez e não se verificaram oscilações superiores a 1% em qualquer dos parâmetros.**

Pigmento	$L'$	$a'$	$b'$
0,3Co/Sn-H_1400°C	60,8	1,0	-31,3
0,3Co/Sn-H_1350°C	63,6	-0,2	-28,6
0,45Co/Ti-H_1400°C	55,6	3,3	-34,5
0,45Co/Ti-H_1350°C	57,3	2,6	-34,4
0,3Co/Ti-H_1400°C	56,8	2,6	-32,4
0,3Co/Ti-H_1350°C	59,1	2,8	-34,2
0,225Co/Ti-H_1400°C	57,3	3,1	-32,1
0,225Co/Ti-H_1350°C	65	-0,1	-27,1
0,15Co/Ti-H_1400°C	67,6	-1,9	-18,4
0,15Co/Ti-H_1350°C	66,1	-1,5	-21,7
0,30Co/Sn-H/L_1400°C	58,2	-3,1	-21,3
0,3Co/Sn-H/L_1350°C	59,8	-2,6	-20,4
0,3Co/Ti-H/L_1400°C	57,9	-2,8	-23,6
0,3Co/Ti-H/L_1350°C	58,7	-1,8	-22,1
0,44Co-A_1400°C	61,7	-3,8	-5,2
0,44Co-A_1350°C	61,6	-4,3	-5,7

A figura 36 compara pigmentos de hibonite com titânio e teores distintos de cobalto, que variam proporcionalmente. Espera-se obter valores da coordenada  $b'$  mais negativos à medida que se incrementa o teor em  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (tonalidade azul crescente). Também a luminosidade deve diminuir (menor valor de  $L'$ ), traduzindo maior poder corante. As tendências indicadas são, no geral, respeitadas, registando-se um acréscimo de qualidade cromática quando se passa de 0,15 mole para 0,225 mole Co. Acima desta concentração de cromóforo os ganhos de qualidade cromática são menos acentuados, o que denota alguma saturação, pelo que se conclui ser 0,3 mole Co o valor ideal a usar. Em todas as formulações, a coordenada  $a'$  está próxima de zero e é positiva, excepto no caso do pigmento 0,15Co/Ti-H cujo tom esverdeado denota também menor qualidade cromática. Estas variações são coerentes com a descrição dos espectros de absorção de Visível-IV feita anteriormente.

De uma forma geral, o aumento da temperatura de calcinação provoca acréscimo de qualidade cromática dos pigmentos, traduzida por menor luminosidade e decréscimo do valor absoluto da coordenada  $b'$ . Contudo, são mais exigentes as condições de moagem

após tratamento térmico, como atrás se disse, e são também superiores os custos de processamento.

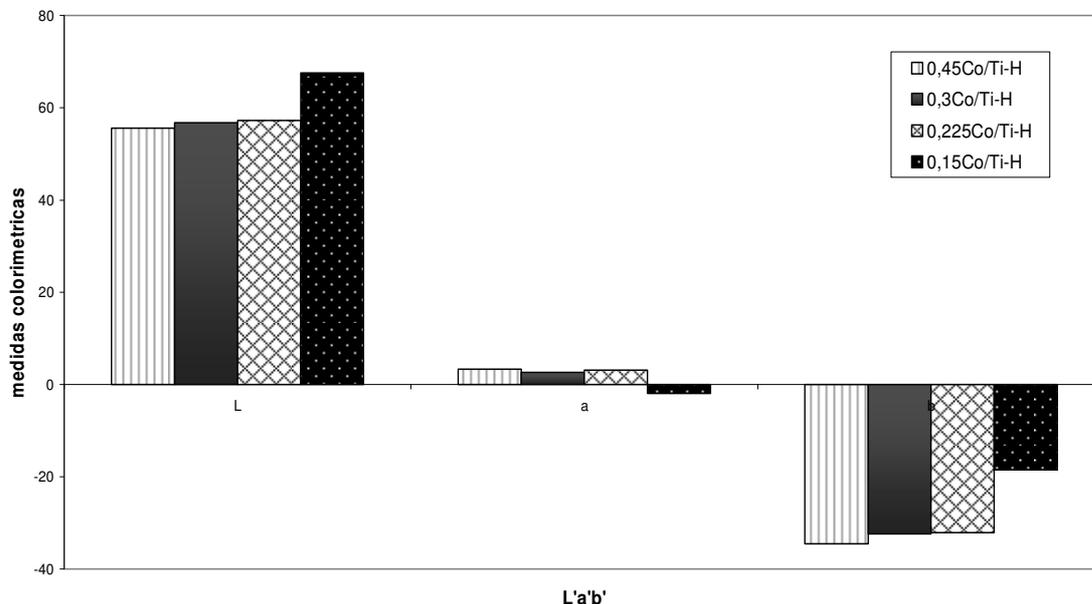


Figura 36 - Valores de  $L^*a^*b^*$  dos pigmentos da série Co/Ti-H, calcinados a 1400°C.

O pigmento 0,44Co-A revela deficiente qualidade cromática, em sintonia com as observações sobre a impossibilidade de alojar íons de cobalto na estrutura da anortite. O ténue tom azul esverdeado patenteado por esta formulação, certamente conferido pela presença de espinela de aluminato de cobalto em reduzida concentração, está longe de satisfazer os requisitos mínimos.

O diagrama que representa os parâmetros  $L^*a^*b^*$  dos pigmentos com base na estrutura da hibonite (figura 37) mostra que, aparte a formulação 0,15Co/Ti-H, claramente distinta devido ao insuficiente teor de cobalto, se pode assumir uma divisão em dois grupos:

(i) o primeiro corresponde a formulações sintetizadas a partir de reagentes puros e mostra valores de  $a^*$  e  $b^*$  semelhantes no caso da dopagem com Ti, independentemente da temperatura de calcinação e da concentração de cobalto (números de 1 a 6 na figura), enquanto que os pigmentos com Sn (números 11 e 12) se revelam menos estáveis em relação à temperatura de calcinação. Esta menor instabilidade é também verificada na luminosidade ( $L^*$ ). O diagrama revela de novo que as amostras de 0,3Co/Ti-H e 0,45Co/Ti-H possuem superior qualidade e estabilidade cromática;

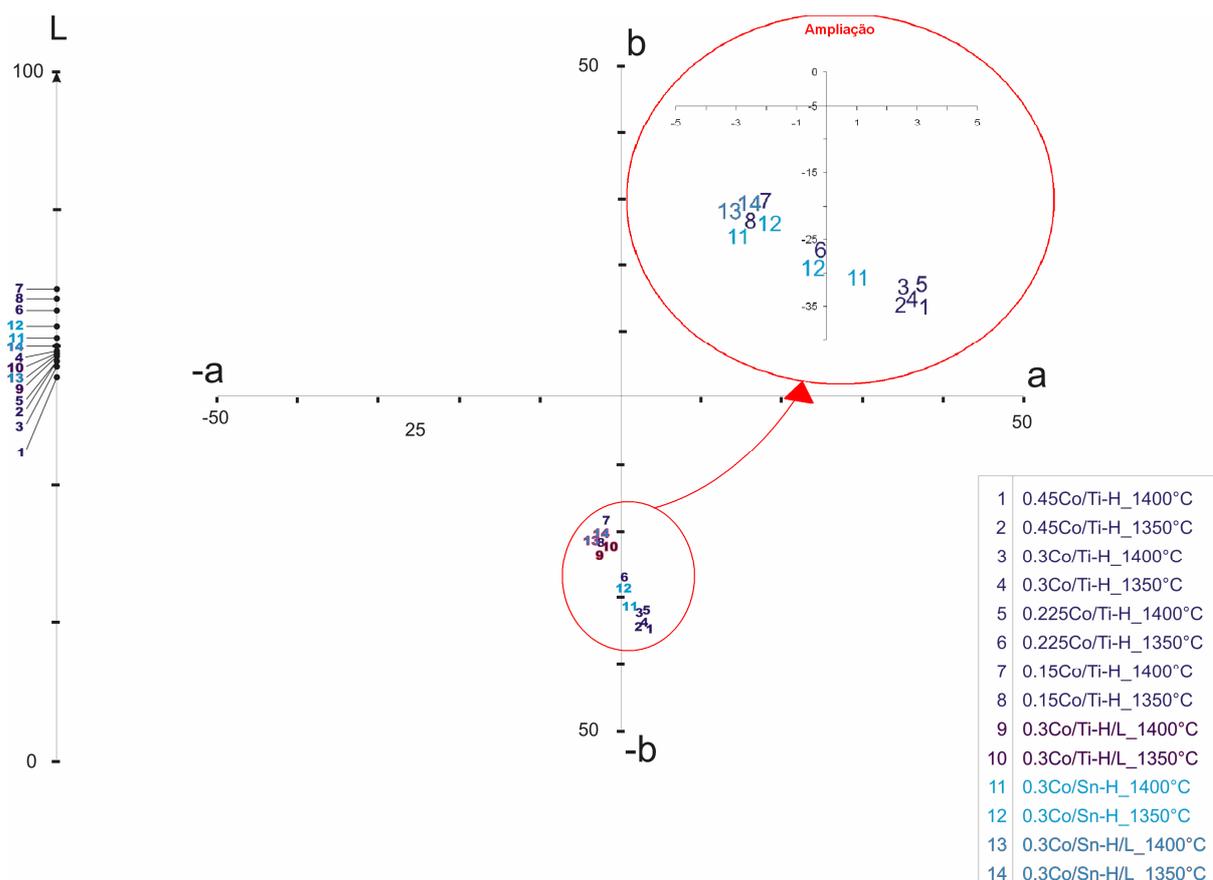


Figura 37 – Representação comparativa dos parâmetros L\*a\*b' dos pigmentos preparados.

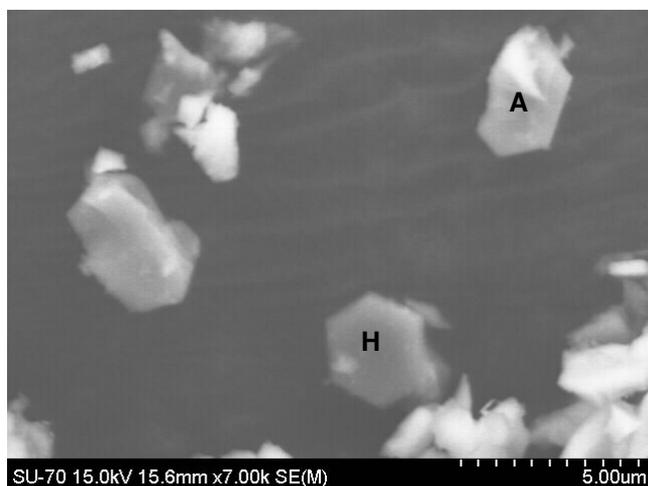
(ii) o segundo grupo é representado por amostras que incorporam lama de anodização, cuja presença em substituição de alumina, prejudica ligeiramente a qualidade cromática dos pigmentos, tal como revelam os menores valores de  $-b$  e  $a$  superior luminosidade. No entanto, nas aplicações testadas e descritas adiante, o desempenho destas formulações não é inferior aos dos pigmentos elaborados com reagentes puros.

### 3.2.5 EDS

A análise microestrutural do pigmento seleccionado neste caso, 0,3Co/Ti-H calcinado a 1400°C, revela dois tipos de grãos de forma hexagonal; o primeiro (H) apresenta-se habitualmente lamelar, figura 38, e o rácio Ca/Al é próximo do esperado na hibonite. O teor em silício é reduzido e pode ser atribuído à coexistência com a fase vítrea. Em comparação com esta, a segunda fase (A) é composta por grãos mais alongados, e os teores de cobalto e titânio são menores (figura 38). Nestas circunstâncias, dado que este grão (A) foi classificado como anortite, devido às semelhanças em termos de forma e de

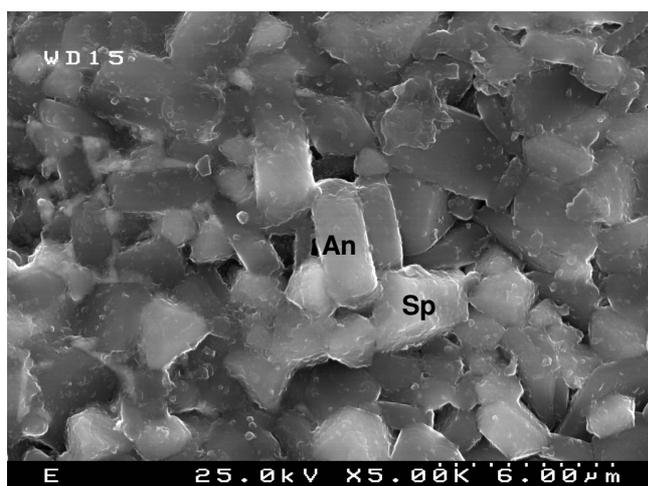
composição com esta fase, coloca-se a hipótese da improbabilidade em incorporar quantidades significativas de cobalto nesta estrutura.

Esta confirmação foi obtida por análise da amostra 0,44Co-A, calcinada a 1350°C. A análise de MEV evidenciou a presença de grãos mais alongados (An) e outros mais arredondados (Sp). A figura 39 mostra a composição média desses grãos, estimada por EDS, e sugere que os grãos An correspondem a anortite, enquanto os grãos Sp são de aluminato de cobalto, fase já identificada por DRX (figura 32). A forma prismática ou tabular dos grãos An é também compatível com a anortite. Confirma-se que os grãos de anortite apresentam uma fracção molar de cobalto praticamente nula, não sendo, como tal, uma estrutura capaz de originar um pigmento.



EDS 0,3Co/Ti-H calcinado a 1400°C		
% molar	H	A
O	23,77	38,62
Al	61,08	37,66
Ca	8,48	10,36
Si	1,02	10,14
Co	3,02	1,47
Ti	2,64	1,75

**Figura 38 - Microestrutura do pigmento 0,3Co/Ti-H calcinado a 1400°C. A = anortite; H = hibonite**



EDS 0,44Co-A calcinado a 1350°C		
Relação molar	An	Sp
O	8,42	3,62
Co	0,09	1,04
Al	1,81	2,18
Si	1,78	0,40
Ca	1,00	0,20
<b>Fórmula</b>	<b>CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub></b>	<b>CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>

**Figura 39 - Microestrutura do pigmento 0,44Co-A calcinado a 1350°C. An= anortite; Sp= espinela.**

### 3.3 Testes de aplicação nos pigmentos

Como se indicou no ponto 2.6, as formulações mais promissoras foram aplicadas na coloração de um vidro transparente brilhante, vulgarmente usado em revestimento de monoporosa, e de uma pasta de grés. A figura 40 ilustra algumas dessas aplicações, que foram caracterizadas como a seguir se descreve.



Figura 40 - Fotografias que ilustram a aplicação dos pigmentos na coloração de vidrados e pasta de grés.

#### 3.3.1 Fases cristalinas

A figura 41 mostra o difractograma de raios X de uma amostra de pasta de grés contendo 10% (em peso) de pigmento  $0,3\text{Co}/\text{Sn-H}$ , cozida a  $1200^\circ\text{C}$ .

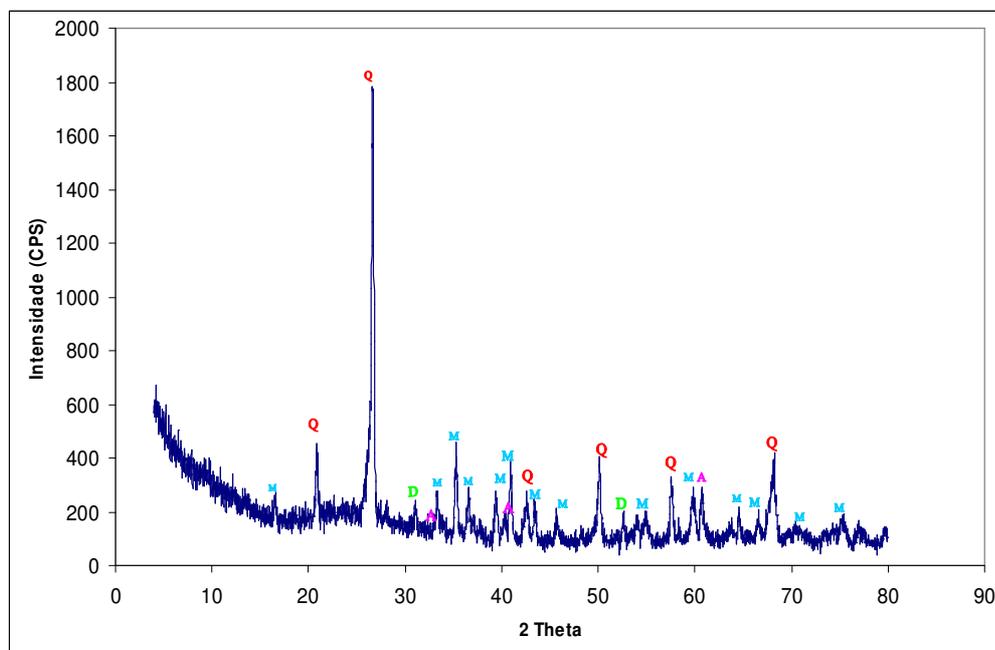
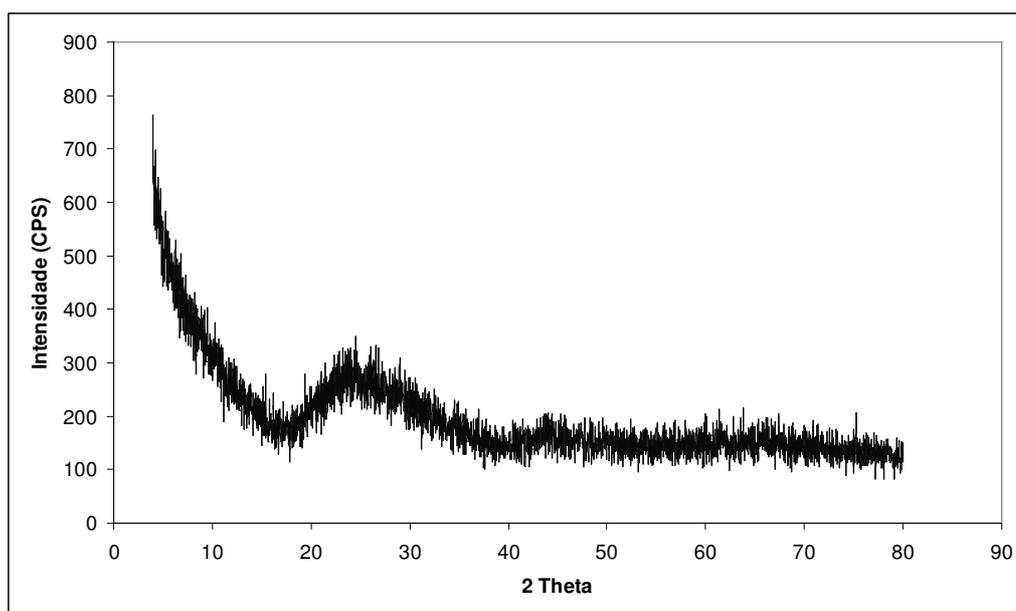


Figura 41 - Difractograma de raios X da pasta de grés corada com 10%, em peso, de pigmento  $0,3\text{Co}/\text{Sn-H}$ , obtido após cozedura a  $1200^\circ\text{C}$ . A – anortite; Q – quartzo; D – dolomite; M – mulite.

Na figura anterior não se detecta qualquer pico de difracção referente ao pigmento, certamente por efeito de diluição e consequentes dificuldades de detecção. Detectam-se apenas as fases cristalinas próprias de uma pasta cerâmica cozida, tais como anortite, quartzo, dolomite e mulite.

A figura 42 mostra o difractograma de raios X do vidrado transparente corado com 5% em peso de pigmento 0,3Co/Sn-H. Tal como no caso anterior, não se detectam riscas de difracção de fases presentes no pigmento, mesmo numa base amorfa de vidrado. De novo, o factor de diluição, agora ainda mais acentuado porque se adicionou apenas 5% de pigmento, impede a discriminação daquelas fases. No entanto, pode admitir-se a dissolução do pigmento na estrutura vítrea como causa da ausência de riscas de difracção.

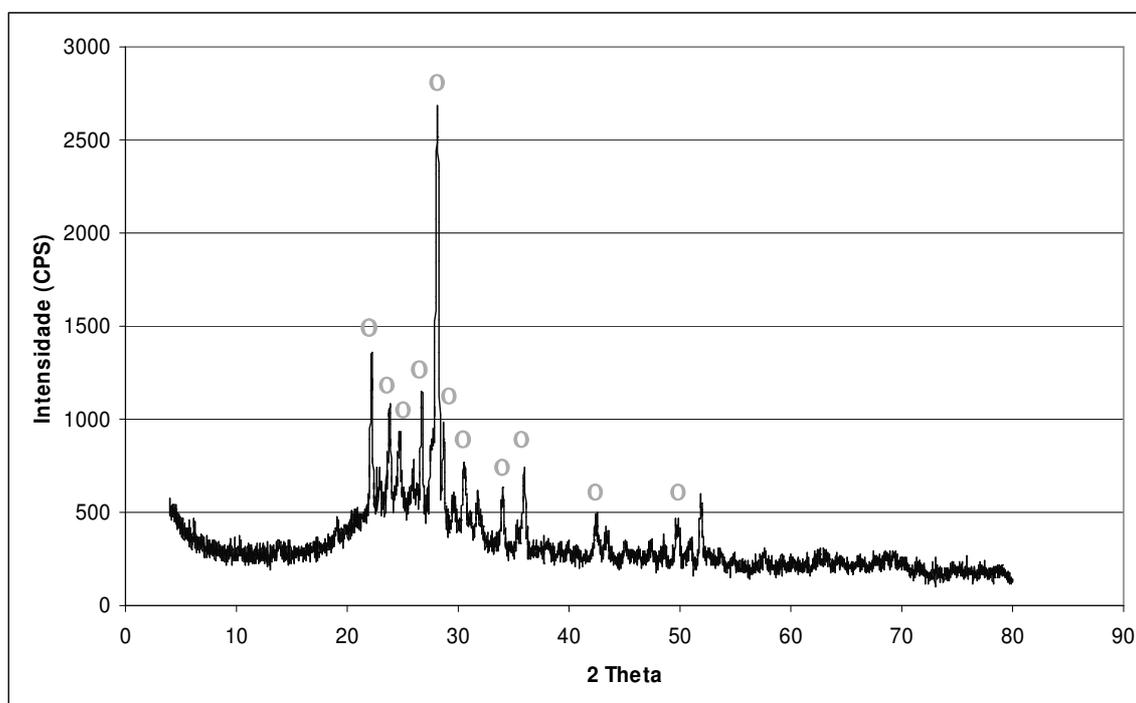
Eppler [25] sugeriu que os pigmentos azuis sofrem normalmente dissolução na estrutura vítrea onde são adicionados, comportando-se essencialmente como corantes e não como pigmentos insolúveis.



**Figura 42 - Difractograma de raios X do vidrado transparente contendo 5%, em peso, de pigmento 0,3Co/Sn-H, obtido após cozedura a 1050°C.**

Para tentar esclarecer este aspecto, preparou-se uma amostra de vidrado contendo 20% em peso de pigmento 0,3Co/Sn-H. A figura 43 mostra o correspondente difractograma de raios X, após cozedura a 1050°C. A única fase cristalina detectada é um aluminossilicato de cálcio, com composição não muito afastada da anortite. Tanto a

hibonite como o corundo, presentes no pigmento, não se revelam, o que parece confirmar a ocorrência de dissolução do pigmento na fase vítrea, reforçando a ideia de actuação como corante.



**Figura 43 - Difractograma de raios X do vidro transparente contendo 20%, em peso, de pigmento 0,3Co/Sn-H, obtido após cozedura a 1050°C. O -  $\text{Ca}_{0,888}\text{Al}_{1,77}\text{Si}_{2,23}\text{O}_8$ .**

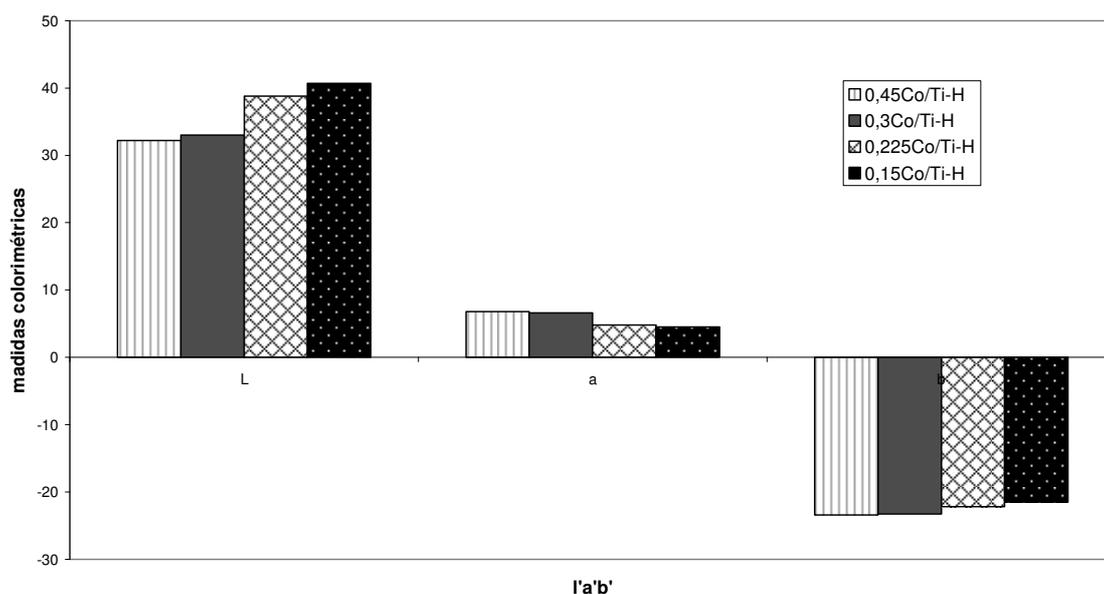
### **3.3.2 Medidas colorimétricas (L'a'b')**

A tabela 10 apresenta as coordenadas colorimétricas das amostras de grés e de vidro transparente brilhante contendo 10% e 5% (em peso) de pigmento, respectivamente. Para efeitos comparativos, mostram-se também as coordenadas de cor das amostras de vidrados e pasta corada, semelhantes aos agora testados, com pigmentos comerciais (vilemite, espinela de cobalto e olivina) [28].

**Tabela 10 - Coordenadas colorimétricas das pastilhas de grés e vidro, contendo 10 e 5% em peso de pigmento e cozidas a 1200 e 1050°C, respectivamente. O = Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, W = Co<sub>0,05</sub>Zn<sub>1,95</sub>SiO<sub>4</sub>, E = Co<sub>0,8</sub>Mg<sub>0,2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.**

	Grés 10% pigmento 1200°C			VTB 5% pigmento 1050°C		
	L'	a'	b'	L'	a'	b'
0,3Co/Sn-H_1400°C	51,2	-2,5	-16,6	37,4	5,7	-22,5
0,3Co/Sn-H_1350°C	53,1	-2,8	-13,2	36,7	5,9	-22,9
0,45Co/Ti-H_1400°C	47,1	-2,2	-12,8	32,2	6,8	-23,4
0,45Co/Ti-H_1350°C	49,4	-2,3	-10,3	30,3	6,8	-23,8
0,3Co/Ti-H_1400°C	50,7	-2,1	-12,1	33,0	6,6	-23,3
0,3Co/Ti-H_1350°C	50,6	-2,1	-14,0	35,1	6,2	-23,3
0,225Co/Ti-H_1400°C	53,6	-2,3	-10,5	38,8	4,8	-22,2
0,225Co/Ti-H_1350°C	51,4	-2,1	-14,5	37,8	6,3	-25,8
0,15Co/Ti-H_1400°C	57,9	-2,3	-5,8	40,7	4,5	-21,5
0,15Co/Ti-H_1350°C	56,7	-2,5	-7,9	43,7	3,3	-19,8
0,3Co/Sn-H/L_1400°C	53,2	-2,9	-16,1	38,2	5,2	-22,1
0,3Co/Sn-H/L_1350°C	50,8	-2,6	-15,2	37,9	4,8	-22,4
0,3Co/Ti-H/L_1400°C	57,2	-2,3	-15,1	39,1	5,3	-23,2
0,3Co/Ti-H/L_1350°C	55,3	-2,3	-14,3	38,2	5,1	-23,0
0,44Co-A_1400°C	37,2	-1,9	-15,4	29,2	8,6	-24,8
0,44Co-A_1350°C	37,3	-2,6	-15,2	30,6	8,1	-24,7
W (vilemite)	58,7	-5,6	-16,9	33,6	15,4	-44,0
E (espinela de cobalto)	42,1	-7,9	-22,4	26,1	2,3	-14,2
O (olivina de cobalto)	39,7	-5,7	-9,0	29,0	11,2	-25,6

A figura 44 compara os vidrados pigmentados com as diferentes formulações de hibonite com titânio e teores distintos de cobalto, calcinados a 1400°C, após cozedura a 1050°C. Facilmente se conclui que a gradação cromática segue a avaliação efectuada nos respectivos pigmentos (ver figura 36), podendo concluir-se ser óptima a concentração de 0,3 molar em cobalto, uma vez que acima desse valor o ganho é mínimo.



**Figura 44 - Representação gráfica dos valores de L'a'b' dos vidrados VTB corados com os pigmentos 0,15Co/Ti-H a 0,45 Co/Ti-H (5% em peso), calcinados a 1400°C, medidos após cozedura a 1050°C.**

De uma forma mais completa, fez-se a representação das coordenadas cromáticas das amostras cerâmicas e de vidro contendo os diferentes pigmentos agora preparados e também os pigmentos comerciais mencionados (figura 45). Ao contrário das observações efectuadas sobre as características cromáticas dos pigmentos (ver figura 37), que denotavam acentuada variabilidade entre as várias formulações, as diferenças esbatem-se nas aplicações, em particular nas coordenadas *a'* e *b'* dos vidrados. A excepção observa-se com o uso do pigmento comercial de *wilemite* no vidrado. Só ao nível da luminosidade se registam diferenças significativas, em função da concentração relativa de cobalto no pigmento adicionado, bem como do uso de Sn ou Ti ou ainda da incorporação de lama.

Nas amostras de grés a variabilidade nos valores do parâmetro *b'* é superior, com aumento da componente azul ( $-b$ ) e menor luminosidade quando se usam pigmentos com teor superior de cobalto na estrutura.

Nos dois produtos, pasta de grés e vidrado, os pigmentos 0,3Co/Ti-H, 0,45Co/Ti-H e 0,3Co/Ti-H/L são os que mostram desempenho mais interessante. A formulação 0,3Co/Ti-H/L é particularmente atractiva porque consome menos cobalto, usa titânio em vez de estanho e lama de anodização como fonte de alumínio. Em relação às formulações comerciais, cujo desempenho não se destaca, é de realçar o menor teor relativo de cobalto das soluções agora propostas (73% e 44% em peso, na olivina e espinela, respectivamente).

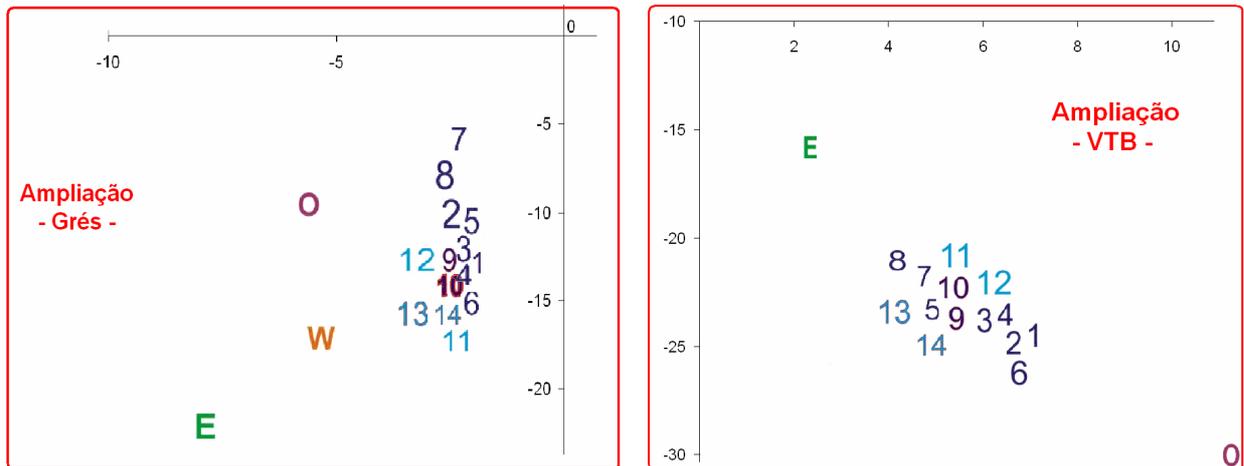
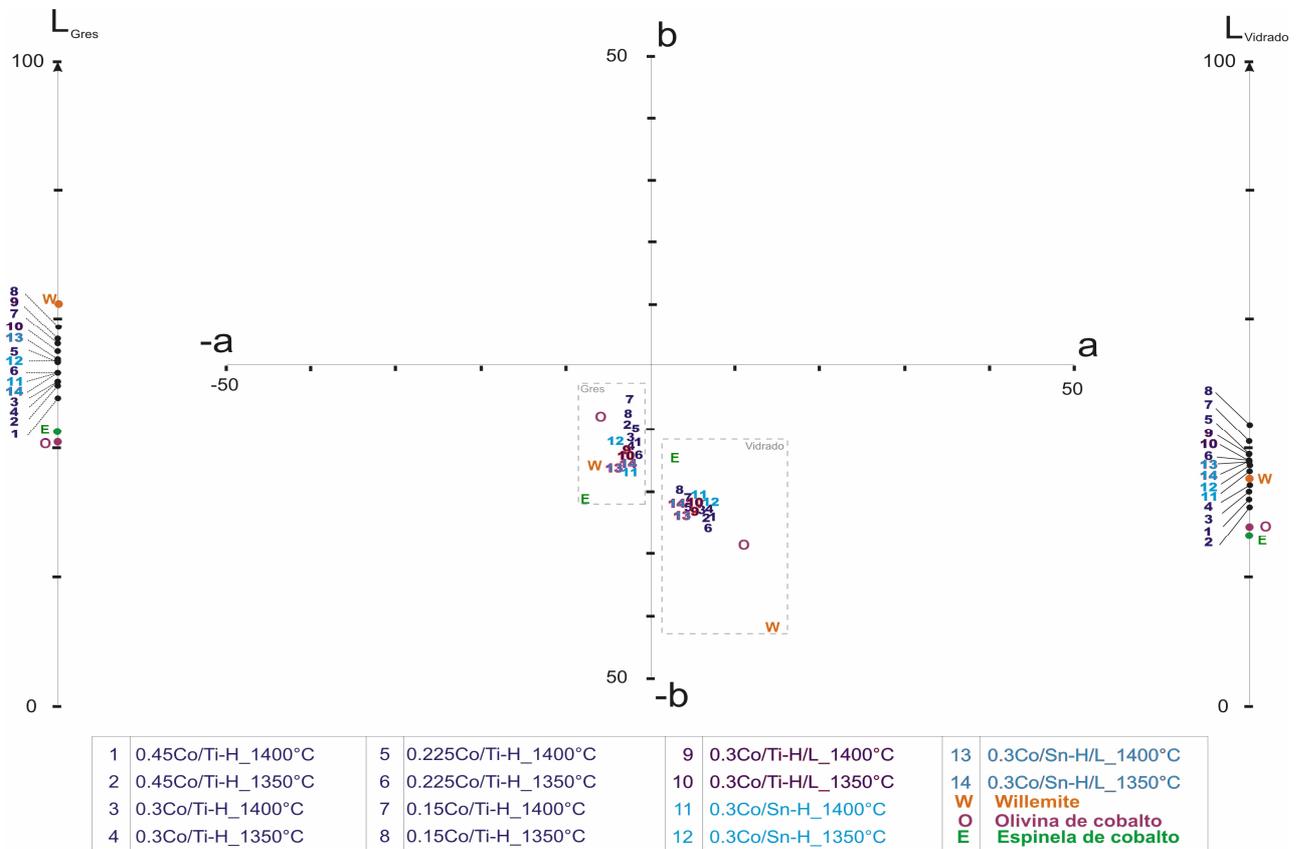


Figura 45 – Representação comparativa dos valores de L'a'b' das aplicações de grés e vidrado, coradas pelos diferentes pigmentos.

### 3.3.3 Espectrometria de Visível-IV

A figura 46 mostra espectros de absorvância do pigmento 0,3Co/Sn-H e das amostras de vidro aonde foi adicionado. O comportamento geral é semelhante, mas os picos de absorção dos vidrados são naturalmente menos intensos que o do pigmento puro, por efeito de diluição. Na região do visível distinguem-se claramente os três picos que caracterizam a coordenação tetraédrica dos iões de cobalto, sugerindo estabilidade estrutural do pigmento uma vez em contacto com a rede vítrea da aplicação. A alteração do estado de coordenação da espécie cromófora, por exemplo de geometria tetraédrica para octaédrica, é vulgarmente indicada como causadora da perda ou alteração de qualidade cromática. Por isso, o resultado agora obtido é bastante promissor.

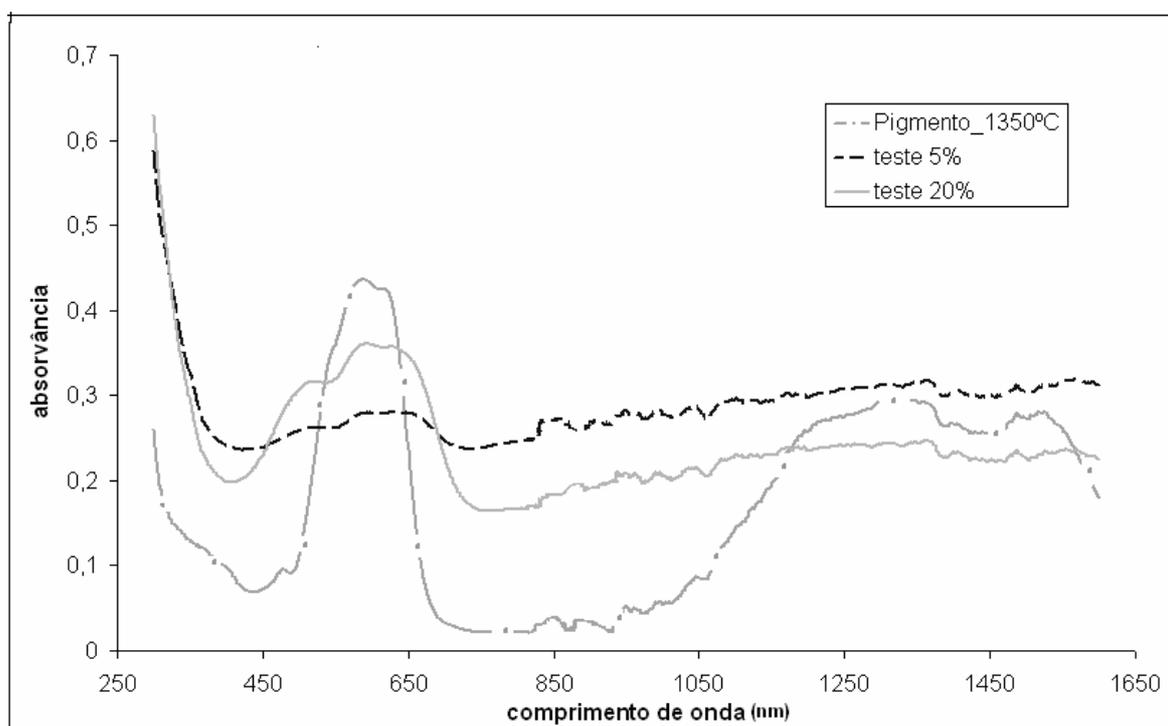


Figura 46 – Espectros de absorvância do pigmento 0,3Co/Sn-H e de vidrados corados com 5%, em peso, desse mesmo pigmento, registados após cozadura a 1050°C.

### 3.3.4 Estabilidade térmica das amostras

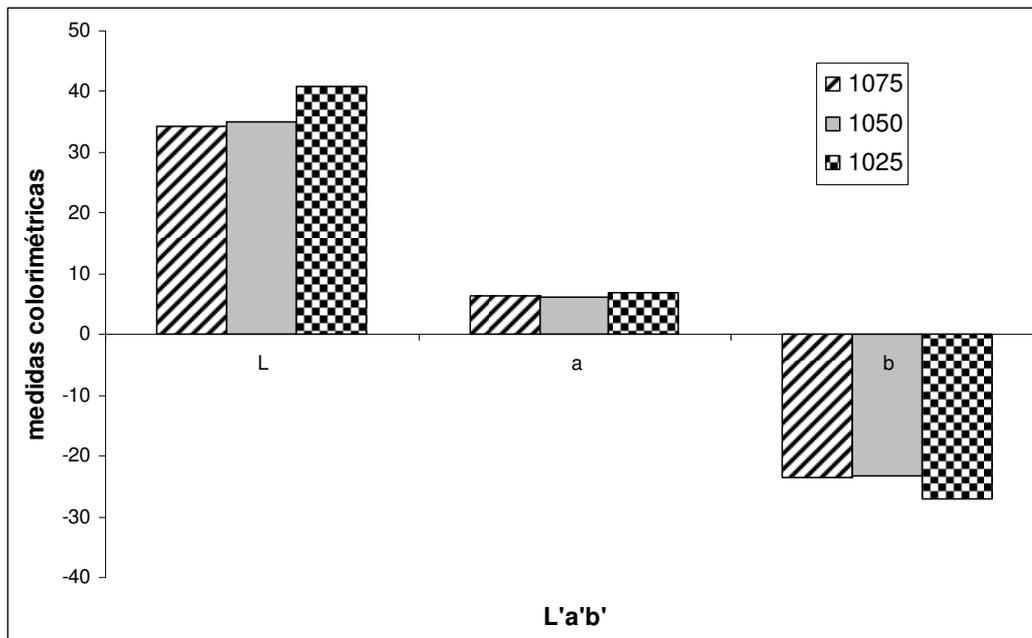
Estes testes visam estudar a estabilidade cromática e o grau de fusibilidade das amostras de grés e vidro perante oscilações na temperatura de cozadura ou gradientes térmicos (de até 25°C) no interior de um forno industrial. A tabela 11 mostra a variação das coordenadas  $L'a'b'$  de uma amostra de grés, corada por adição (10% em peso) dos

pigmentos 0,3Co/Ti-H ou 0,3Co/Ti-H/L calcinados a 1350°C, perante oscilações de  $\pm 25^\circ\text{C}$  em torno da temperatura de cozedura.

**Tabela 11 – Variação das coordenadas CIELab das amostras pigmentadas de pasta de grés com a alteração da temperatura de cozedura.**

	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	L'	a'	b'	$\Delta E$
0,3Co/Ti-H	1225	50,8	-2,1	-11,5	3,16
	1200	51,4	-2,1	-14,5	-
	1175	52,5	-2,6	-15,7	1,44
0,3Co/Ti-H/L	1225	54,8	-2,3	-14,2	0,51
	1200	55,3	-2,3	-14,3	-
	1175	56,4	-2,5	-14,6	1,15

As oscilações cromáticas não são muito significativas, tal como ilustra a figura 47, embora se verifique um ligeiro decréscimo nas coordenadas de cromaticidade com o aumento da temperatura. É notável a superior estabilidade da formulação que incorpora lama de anodização. Porém o olho humano é capaz de identificar a alteração da cor ( $\Delta E > 1$ ), essencialmente na amostra 0,3Co/Ti-H e para valores mais elevados de temperatura.



**Figura 47 - Representação gráfica dos valores de L'a'b' das amostras de pasta de grés, coradas com o pigmento 0,3/Ti-H (10% em peso) em função da temperatura de cozedura.**

A tabela 12 mostra a variação das coordenadas  $L'a'b'$  de uma amostra de vidro, corada por adição (5% em peso) dos pigmentos 0,3Co/Ti-H e 0,3Co/Ti-H/L calcinados a 1350°C, perante oscilações de  $\pm 25^\circ\text{C}$  em torno da temperatura ideal de cozedura. As oscilações cromáticas são mais acentuadas que na pasta de grés, revelando maior sensibilidade do vidro a alterações processuais. Para temperaturas mais baixas ocorrem as maiores oscilações das coordenadas colorimétricas devido á incompleta vitrificação da cristalina. Contudo, as variações continuam a ser pouco expressivas, tal como ilustra a figura 48, apesar de serem detectadas pelo olho humano, como já aconteceu para o caso de grés.

Tabela 12 - Variação das coordenadas CIELab das amostras pigmentadas de vidro com a alteração da temperatura de cozedura.

	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	$L'$	$a'$	$b'$	$\Delta E$
0,3Co/Ti-H	1075	34,4	6,5	-23,5	0,76
	1050	35,1	6,2	-23,3	-
	1025	40,8	6,8	-27,1	6,8
0,3Co/Ti-H/L	1075	36,0	4,8	-21,6	2,78
	1050	38,2	5,1	-23,2	-
	1025	42,9	4,7	-26,2	5,59

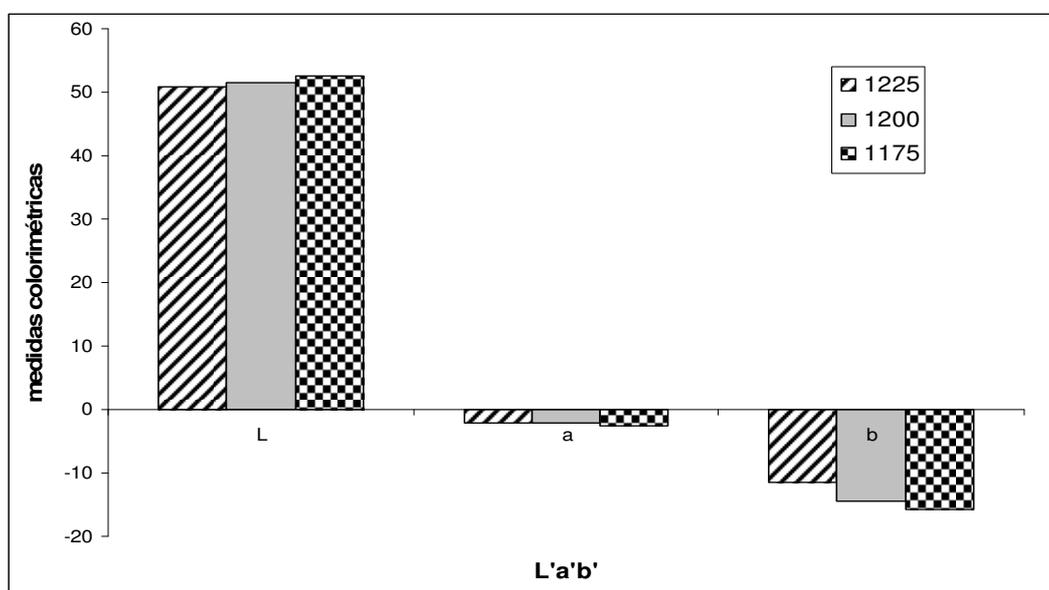


Figura 48 - Representação gráfica dos valores de  $L'a'b'$  das amostras de vidro, coradas com o pigmento 0,3/Ti-H (5% em peso) em função da temperatura de cozedura.

Em nenhum dos ensaios efectuados se registou a formação de defeitos superficiais, como bolhas ou picado, ou heterogeneidades cromáticas nas amostras, potencialmente causadas pela presença do pigmento. Está prevista a realização de ensaios a nível industrial envolvendo as formulações 0,3Co/Ti-H e 0,3Co/Ti-H, em produtos de grés porcelânico, faiança decorativa e porcelana, que permitirão não só aferir a potencialidade real da solução agora em estudo como aferir a estabilidade cromática perante oscilações de temperatura e atmosfera de cozedura.

## **CAPÍTULO IV**

---



## **4 Conclusões e sugestões de trabalho futuro**

A formulação de pigmentos inorgânicos azuis com base na estrutura da hibonite, contendo cobalto como agente cromóforo em concentração inferior à de pigmentos comerciais, é bastante promissora. A via de processamento por reacção no estado sólido beneficia da presença simultânea de anortite, uma vez que diminui a temperatura de calcinação. A substituição de alumina por lama de anodização de alumínio como fonte alternativa deste elemento contribui também para a minimização dos custos e consubstancia uma solução interessante de reciclar este resíduo.

A tentativa de processar um pigmento com base na estrutura da anortite, por adição de 10% molar de cobalto, resultou infrutífera mas esclareceu ser a hibonite a estrutura hospedeira da espécie cromófora do novo pigmento, desempenhando a anortite uma função mineralizadora.

Na estrutura da hibonite dopada com cobalto, a manutenção da electroneutralidade foi assegurada pela adição de titânio ou estanho. Na formulação considerada óptima em termos de desempenho cromático, que contempla a adição de 0,3 mole Co, a análise de difracção de raios X revela a formação da máxima quantidade relativa de hibonite e ausência de alumina (corundo). Esta formulação (0,3Co/Ti-H) apresenta superior reactividade relativamente à composição 0,3Co/Sn-H e qualidade cromática semelhante. Para mais, são óbvios os benefícios económicos associados ao uso de TiO<sub>2</sub> em vez de óxido de estanho.

As alterações cristalográficas relativamente à estrutura da hibonite de ocorrência natural, causadas pela incorporação de cobalto e titânio (ou estanho), têm reduzida amplitude e fazem-se sentir no aumento de volume da célula devido à substituição dos catiões na posição O-M3 da rede. Verifica-se que existe estabilidade estrutural porque há conservação da relação  $a/c \approx 0,254$ , característica da espécie mineral de ocorrência natural.

Os espectros de absorvância de Visível-IV revelam a presença de iões Co<sup>2+</sup> em posição tetraédrica, como responsáveis pela cor azul. O aumento da concentração de

cobalto origina picos mais elevados na zona do visível. Contudo, o ganho cromático acima de 0,3Co é reduzido tal como revelam também as medições colorimétricas (L'a'b').

O aumento da temperatura de calcinação origina a intensificação dos picos de hibonite e anortite, à custa da minimização das riscas de corundo e *gehlenite*. No entanto, os pigmentos formulados com reagentes puros e calcinados a 1400°C apresentam uma distribuição de tamanhos de partículas ligeiramente mais ampla que os que sofrem calcinação a 1350°C, em consonância com a superior dificuldade de cominuição do material mais densificado/sinterizado. Uma vez que a variação da temperatura de calcinação não altera significativamente a qualidade cromática dos pigmentos, resulta na selecção do valor de 1350°C para a calcinação do material.

O uso de lama de anodização provoca um aumento do tamanho médio de grão e diminui ligeiramente o grau de pureza cromática dos pigmentos. Ainda assim, a sua utilização como fonte alternativa de alumínio é viável tecnologicamente.

A utilização dos pigmentos num vidro e pasta cerâmica comuns gera coloração interessante. As formulações 0,3Co/Ti-H, 0,45Co/Ti-H e 0,3Co/Ti-H/L são as que mostram desempenho mais interessante. A formulação 0,3Co/Ti-H/L é particularmente atractiva porque consome menos cobalto, usa titânio em vez de estanho e lama de anodização como fonte de alumínio. A ausência de picos de difracção de raios X atribuíveis aos pigmentos, mesmo quando se adicionou 30% em peso, sugere a sua dissolução na estrutura vítrea, comportando-se essencialmente como corantes e não como pigmentos insolúveis.

Em relação às formulações comerciais, cujo desempenho cromático não se destaca, é de realçar o menor teor relativo de cobalto das soluções agora propostas, dado que os pigmentos comerciais apresentam a inserção de 73% ou 44% (em peso) enquanto que o pigmento com a formulação agora proposto consome apenas aproximadamente 2,5% em peso.

Como sugestões de continuidade em futuros trabalho sugere-se:

- a realização de ensaios a nível industrial envolvendo as formulações mais promissoras (ex: 0,3Co/Ti-H), em produtos de grés porcelânico, faiança decorativa e

porcelana, que permitirão não só aferir a potencialidade real da solução agora em estudo como aferir a estabilidade cromática perante oscilações de temperatura e atmosfera de cozedura;

- a verificação das alterações cromáticas e de processamento de formulações que incorporem um número crescente de fluxos residuais, sendo exemplos o uso de lama de corte de mármore e areia de fundição como fontes alternativas de cálcio e sílica, respectivamente;

- o estudo aprofundado dos mecanismos responsáveis pela geração de cor, discriminando a posição ocupada pelo ião cromóforo na rede da hibonite;

- a pesquisa de agentes cromóforos alternativos ao cobalto, como o níquel, de preferência a partir de fontes secundárias (ex. lamas de niquelagem).



## **Referências bibliográficas**

---



## **Bibliografia**

- [1] M. Segadães, Apontamentos da disciplina de tratamentos e superfície e revestimento, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, 2005.
- [2] V. Gomes, “Desenvolvimento e caracterização de pigmentos cerâmicos baseados em alumina e mulita obtidos a partir de lama de anodização de alumínio”, Tese de Doutoramento em Ciências e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.
- [3] A. Nunes, J. Carvalho, “Reciclagem de alumínio”, na disciplina de Reciclagem de Novos Produtos, Departamento de Engenharia Cerâmica e Vidro, Universidade de Aveiro, 2002.
- [4] M. Sartor, “Utilização do resíduo de anodização do alumínio como matéria-prima para o desenvolvimento de produtos cerâmicos”, Tese de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.
- [5] F. Delmas, L. Gonçalves, A. Natário, “Produção de alumina a partir de lamas de anodização de alumínio”, 8º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Materiais, Marinha Grande, Portugal, Jun., 1997.
- [6] J.A. Labrincha, M.J.P. Ribeiro, C.M. Bóia, “Pasta cerâmica reciclada para pavimento/revestimento extrudido, obtida por mistura de lamas cerâmicas, casco de vidro e lamas de anodização de alumínio”, PN 102371, 1999.
- [7] J. Labrincha, D. Pereira, C. Boia, “Materiais à base de alumina obtidos por sinterização de lamas de anodização e lacagem de alumínio”, PN 102573, 2001.
- [8] J. Ferreira, S. Olhero, “Al-rich sludge treatments towards recycling”, J. Eur. Ceram. Soc., 22, 2243-2249, 2002.
- [9] M.J. Ribeiro, D.U. Tulyaganov, J.M. Ferreira, J.A. Labrincha, “Recycling of Al-rich industrial sludge in refractory ceramic pressed bodies”. *Ceramics International*, 28[3], 319-26, 2002.
- [10] J. Billmeyer, “kirk – Othmer encyclopédia of Chemical Techonogy”. Color.3 th ed. New York: John Wiley e Sons, V.6, 523-548, 1978.

- [11] P. Lopés, J. Castello, E. Cordoncillo, “Esmaltes y Pigmentos Cerámicos.” Castellon, Faenza Editrice Ibérica, 2001.
- [12] G. Wyszecki, W. Stiles, “Color Science: Concepts and methods, quantitative data and formulae”. New York, John Wiley and Sons, 1982.
- [13] G. Monrós, J.A. Badenes, A. García, M.A. Tena, “El color de la cerámica: Nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica”, ed. Universitat Jaume, Castellon, 2003.
- [14] B. Roys, “Principles of color technology”, 3<sup>rd</sup> edition, Wiley interscience, 2000.
- [15] E. Matthes, “Vidriados ceramicos: fundamentos, propiedades, recetas e metodos”, ed. Omega, Barcelona, 1990.
- [16] I. Pedrosa, “Da Cor a Cor inexistente”. 9.ed.. Leo Christiano Editorial, Rio de Janeiro, 2003.
- [17] H. Heine, “Industrial Inorganic Pigments. Introduction”. 2nd ed, Gunter Buxbaum, 1-40, 1998.
- [18] A. Burgyan, “Pigment Handbook: Applications and markets. Pigmentation of ceramics”, Temple C. Patton, New York, 1973.
- [19] F. Norton, “Cerámica Fina – Tecnología y aplicaciones”. Ediciones Omega, Barcelona, 1988.
- [20] F Bondioli, T. Manfredini, A. Oliveira, “Pigmentos inorgânicos: projecto, produção e aplicação industrial”. *Cerâmica Industrial*, 3[4-6], 13-17, 1998.
- [21] F Bondioli, A. Ferrari, C. Leonelli, T. Manfredini, “Synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/silica red inorganic inclusion pigments for ceramic applications”. *Materials Research Bulletin*, 33[5], 723-729, 1998.
- [22] J. Carda, G. Monrós, M. Tena, P. Escribano, V. Cantavella, J. Alarcón, “Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos: su fabricación y utilization”. Faenza Editrice Ibérica, Castellon, p. 165-181, 1992.
- [23] R. Eppler, D. Eppler, “Glazes and glass coatings”. The American Ceramic Society, Ohio, Chap. 8, 2000.
- [24] F Bondioli, T. Manfredini, G Pellagani, “Inorganic pigments for ceramic tiles: characteristics and industrial applications”. *Interceram*, 48[6], 414-422, 1999.

- [25] R. Eppler, "Selecting ceramic pigments". American Ceramic Society Bulletin, 66[11], 1600-1604, 1987.
- [26] R. Stefani, "Pigmentos cerâmicos de cromo-estanho". Tese de doutoramento em Química. Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 1997.
- [27] A. Forés, M. Llusar, "Alternative turquoise blue pigment for glazes". American Ceramic Society Bulletin, 80[5], 47-52, 2001.
- [28] M. Llusar, A. Forés, J. Badenes, J. Calvo, M. Tena, G. Monrós, "Color análisis of some cobalt-based blue pigments". J. Eur. Ceram. Soc., 21, 1121-1130, 2001.
- [29] [www.mineral.data](http://www.mineral.data), 2 de Abril de 2008
- [30] A.M. Hofmeister, B. Wopenka, A.J. Locock, "Spectroscopy and structure of hibonite, grossite, and  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ : implications for astronomical environments", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68[21], 4485-4503, 2004.
- [31] [www.cnr.berkeley.edu/classes/espm.](http://www.cnr.berkeley.edu/classes/espm.), 2 de Abril de 2008
- [32] J.M. Magalhães, J.E. Silva, F.P. Castro, J.A. Labrincha, "Role of the mixing procedure and composition of galvanic sludges on the inertization process in clay-based ceramics", *J. Hazardous Mat.*, 106[2-3], 169-176, 2004.
- [33] M.B. Sedel Nikova, V.M. Pogrebenkov, "Production of ceramic pigments with diopside and anorthite structure using the gel method", *Glass and Ceramics, Coatings and Enamels*, 63, 7-8, 2006.
- [34] M. Dondi, ISTECC, comunicação privada.