



Efeito do tempo de processamento hidrotérmico na organização estrutural de pigmentos cerâmicos de CoWO_4

Slynne Fenanda Silva Costa¹, Edinaira Deodato Nunes², Vicente de Sousa Marques³, Arthur Francisco de Paiva Alcântara³

¹Graduanda do Curso de Licenciatura em Química do IF Sertão/Campus Ouricuri. e-mail: senoritaaisla@hotmail.com

²Técnica do Laboratório de Química - IF Sertão PE/Campus Ouricuri. e-mail: ednairad.nunes@hotmail.com

³ Professores EBTT - IF Sertão/Campus Ouricuri. Mestre em Química - UFPI. e-mail: arthur.francisco@ifsertao-pe.edu.br; vicente.marques@ifsertao.edu.br

Resumo: Os pigmentos cerâmicos são estruturas inorgânicas capazes de manter a coloração estável mesmo quando expostos a altas temperaturas. O presente trabalho apresenta a obtenção de pós cerâmicos pigmentantes de tungstato de cobalto (CoWO_4) através do método da co-precipitação em meio aquoso. Em seguida as suspensões obtidas foram tratadas hidrotérmicamente a uma temperatura de 170 °C por diferentes tempos (1,5; 3,0; 6,0 e 12,0 horas) a fim de se detectar o efeito do tempo de processamento hidrotérmico na evolução das fases cristalinas do material. A organização estrutural dos pós de CoWO_4 foi determinada por meio de difração de raios-X (DRX) e observou-se que à medida que se eleva o tempo do processo hidrotérmico o grau de cristalização dos pós pigmentantes obtidos também aumenta.

Palavras-chave: DRX, CoWO_4 , pigmentos

1. INTRODUÇÃO

Os tungstatos metálicos são importantes óxidos metálicos ternários do tipo ABO_4 que apresentam um alto potencial de aplicações tecnológicas, por conta do seu poder catalítico e propriedades luminescentes (Zhen *et al.*, 2008). Devido a estas propriedades, os tungstatos têm despertado grande interesse na área de pesquisa tecnológica. Variados métodos de síntese têm sido utilizados para obtenção destes materiais. A literatura reporta que tem sido obtido com sucesso nano cristais de BaWO_4 (Shi *et al.*, 2003), CdWO_4 (Yu *et al.*, 2002), ZnWO_4 (Yu *et al.*, 2003), FeWO_4 (Yu *et al.*, 2003), MnWO_4 (Yu *et al.*, 2003) e CoWO_4 (Zhen *et al.*, 2008), dentre outros. Particularmente, o tungstato de cobalto (CoWO_4), por se tratar de um óxido colorido, pode ser aproveitado também como um pigmento cerâmico. Pigmentos cerâmicos são pós à base de óxidos inorgânicos que possuem coloração estável, mesmo quando exposto a altas temperaturas (Lopes, 2004). Portanto, o CoWO_4 é potencialmente aplicado para colorir materiais que sejam expostos a altas temperaturas, pois possui alta resistência térmica e a ataque de agentes químicos, permanecendo com a coloração intacta.

Em seu trabalho, Ferreira (2008) produziu pós de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{WO}_4$ através do método dos precursores poliméricos. Após a calcinação, todas as amostras se mostraram cristalinas e monofásicas, com estrutura monoclinica do tipo wolframita. As amostras que continham cobalto apresentaram maior fotoluminescência com a evolução do tratamento térmico.

Diferentes técnicas de preparação têm sido empregadas para obtenção de tungstatos, como é o caso de deposição por laser pulsado (Huang e Jia, 2003), Czochralski (Ling *et al.*, 2006) e precursores poliméricos (Orhan *et al.*, 2005). Geralmente, são requeridos materiais muito sofisticados para que esses métodos possam ser empregados, assim como altas temperaturas por longos períodos de tempo, grande quantidade de precursores e alto consumo elétrico (Guo e Kleppa, 1996). No entanto, novos métodos de síntese para a obtenção de materiais em nano e microescala com diversas morfologias têm sido desenvolvidos como, por exemplo, o método hidrotérmico (Liu e Chu, 2005). Processos de síntese em que é possível se controlar a morfologia das partículas são tecnologicamente interessantes, pois as propriedades físicas e químicas de nano e microcristais dependem não apenas de sua



composição, mas também da estrutura, fase, perfil das partículas e distribuição do tamanho das mesmas (Luo *et al.*, 2007).

Esse trabalho tem como objetivo produzir pós cerâmicos pigmentantes de CoWO_4 através do método de co-precipitação seguido de processo hidrotermal, bem como observar o efeito do tempo de processamento térmico na estrutura cristalina do material. A caracterização da organização estrutural do material foi realizada por meio de DRX.

2. MATERIAL E MÉTODOS

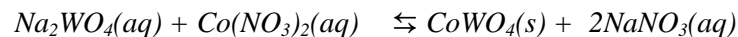
As sínteses dos pós de CoWO_4 foram realizadas por co-precipitação em meio aquoso, à temperatura ambiente. Todos os precursores utilizados nas sínteses são de grau analítico. Suas fórmulas químicas, bem como fornecedores e respectivos níveis de pureza são resumidas na Tabela 1.

Tabela1 - Reagentes utilizados na síntese do CoWO_4

Reagentes	Fórmulas	Fornecedores	Pureza (%)*
Tungstato de sódio dihidratado	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Vetec	100%
Nitrato de cobalto(II) hexahidratado	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Dinâmica	98%

* = dado informado pelo fabricante do respectivo reagente

O procedimento empregado na obtenção destes pigmentos foi o seguinte: foram misturados 50 mL de uma solução contendo 5 mmol de tungstato de sódio a 50 mL de uma solução contendo 5 mmol de nitrato de cobalto(II). A reação entre estas duas espécies químicas [Na_2WO_4 e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$] em solução aquosa resulta na formação do CoWO_4 , conforme a seguinte equação química:



A mistura resultante foi submetida à agitação magnética por 30 minutos, à temperatura ambiente. Em seguida, o conteúdo foi transferido para um reator de Teflon, que por sua vez foi colocado dentro de uma autoclave. A mesma foi fechada e colocada dentro de uma estufa a 170 °C por diferentes tempos. Foram realizadas quatro sínteses com diferentes tempos de processamento hidrotérmico (1,5; 3,0; 6,0 e 12 horas). Após o processamento, a autoclave foi resfriada, o teflon foi retirado e o precipitado foi lavado diversas vezes em água deionizada por centrifugação. Posteriormente, o precipitado lavado foi submetido à secagem em estufa convencional a 65 °C por algumas horas. O procedimento empregado na síntese dos pós cerâmicos é ilustrado na Figura 1.

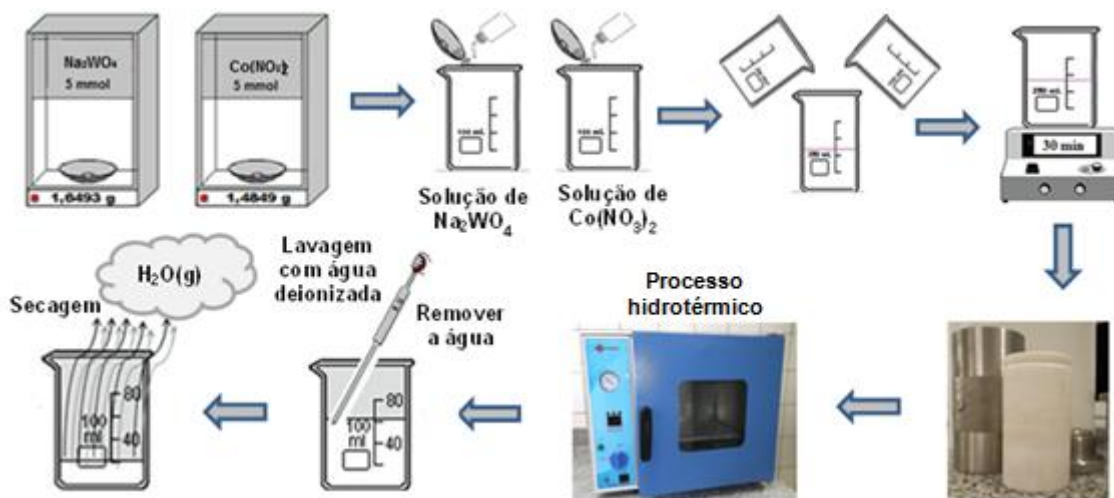


Figura 1 - Representação esquemática da síntese e processamento dos pigmentos cerâmicos de CoWO₄.

Para a difração de raio-x, os materiais foram analisados em um equipamento Rigaku-DMax, modelo 2500PC, de origem japonesa, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e monocromador de grafite. Os ensaios foram feitos com uma taxa de varredura $2^\circ/\text{min}$, na região de 5 a 75° . Os difratogramas das amostras foram comparados com as fichas JCPDS-ICDD (“*Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center of Diffraction Data*”) disponíveis no *software* do equipamento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para elucidar o efeito dos diferentes tempos de processamento hidrotérmico na formação das fases cristalinas, os pós de CoWO₄ foram caracterizados através da técnica de DRX pelo método do pó. Esta medida corresponde a um dos poucos recursos analíticos capazes de fornecer informações qualitativas das fases cristalinas ou compostos presentes em uma determinada amostra, onde cada fase apresenta um modelo característico, o qual pode ser utilizado como uma verdadeira impressão digital para identificação do composto.

A Figura 2 mostra os padrões de DRX para os pós de CoWO₄ sintetizados pelo método da co-precipitação à temperatura ambiente e processados por diferentes tempos (1,5; 3,0; 6,0 e 12,0 horas) a $170 \text{ }^\circ\text{C}$ em sistema hidrotérmico.

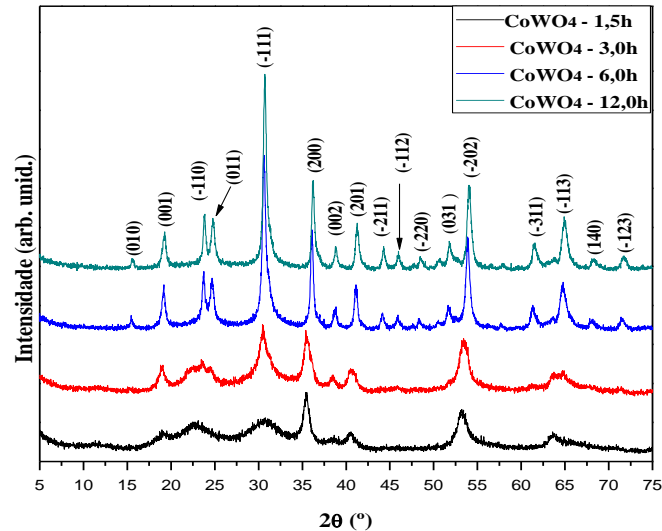


Figura 2 - Padrões de DRX para os pós cerâmicos pigmentantes de CoWO_4 processados em sistema hidrotérmico durante variados tempos (1,5; 3,0; 6,0 e 12,0 horas)

Os picos de difração mostram uma evolução da organização estrutural do material. Para os pós processados por 1,5 horas observa-se que o material é relativamente amorfo, apesar de exibir os picos (200) e (-202) bem definidos. Os pós de CoWO_4 processados por 3,0 horas também apresentam-se consideravelmente desordenados a longo alcance. No entanto, quando estes pós são comparados aos pós tratados hidrotérmicamente por 1,5 horas, percebe-se que apresentam os picos de difração de estrutura cristalina (001) e (-111) bem definidos, sugerindo o ordenamento estrutural do material com o aumento do tempo de tratamento térmico. Para os pós de CoWO_4 processados durante 6,0 horas no sistema hidrotérmico, todos os picos foram perfeitamente indexados com o sistema de cristalização monoclinico (célula unitária com arestas $a = 4,66980 \text{ \AA}$, $b = 5,68730 \text{ \AA}$, $c = 4,95150 \text{ \AA}$ e ângulo entre os eixos de $\beta = 90^\circ$) com grupo espacial $P2/c$, N° 13 nas tabelas internacionais de cristalografia e grupo pontual de simetria C_{2h}^4 de acordo com o respectivo cartão do Comitê Misto de Padrões de Difração para Pós (JCPDS) N° 15-0867 (ICDD, 2001). Fases cristalinas intermediárias não foram observadas, indicando a alta pureza dos materiais obtidos pela metodologia proposta. Os picos de difração dos pós de CoWO_4 preparados após 12 horas de processamento hidrotérmico são ainda mais intensos e afiados. A análise preliminar destes picos indica que este material é constituído por cristais com elevada periodicidade estrutural a longo alcance.

A Figura 3 exibe as imagens dos pigmentos de CoWO_4 processados por 1,5 e 6,0 horas a $170 \text{ }^\circ\text{C}$ em sistema hidrotérmico.

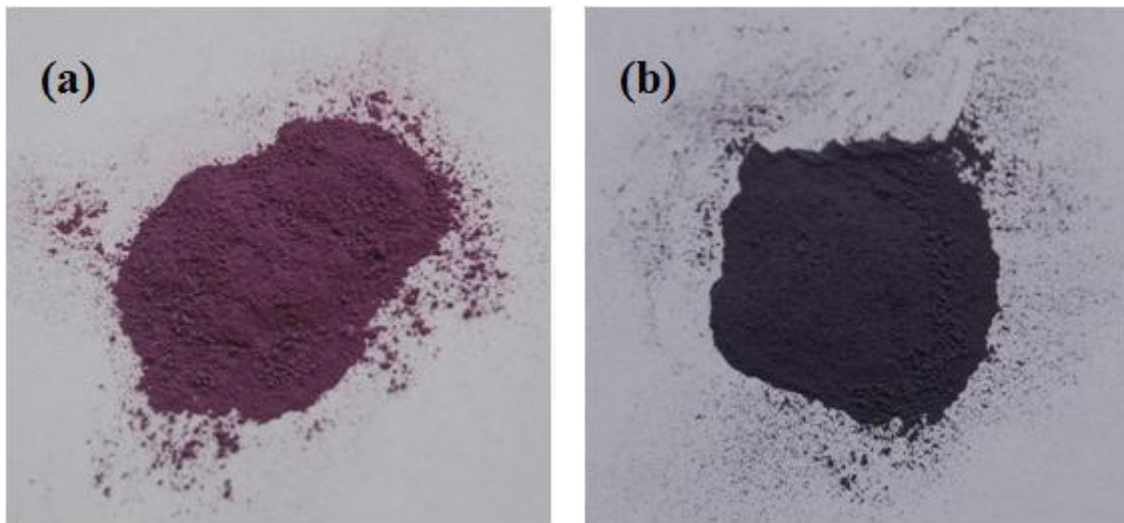


Figura 3 - (a) Imagem do pigmento cerâmico de CoWO_4 processado em sistema hidrotérmico a $170\text{ }^\circ\text{C}$ por 1,5 horas e (b) Imagem do pigmento cerâmico de CoWO_4 processado em sistema hidrotérmico a $170\text{ }^\circ\text{C}$ por 6,0 horas

A Figura 3 mostra que o pigmento tratado termicamente por 1,5 horas exibe coloração lilás, enquanto que o pigmento processado durante 6,0 horas apresenta uma coloração azul. A cor de um pigmento pode variar em função do número de coordenação do metal, das transições de elétrons associados com os defeitos no cristal, da estrutura cristalina, geometria e tamanho da partícula (Lopes, 2004). Isso indica que, à medida que o tempo de processamento térmico da amostra é aumentado, ocorre uma mudança de cor no composto do lilás para o azul, ou ainda, a intensidade da coloração azul está relacionada à formação de uma estrutura mais ordenada. Milanez (2003) relata que o efeito óptico observado em um pigmento se deve à absorção seletiva da luz e também à grande seletividade de dispersão da luz. Devido à sua coloração, o pigmento é aplicado nas diversas indústrias de cerâmica, resinas, cosméticos, tintas (automotivas, acrílicas, impressão), lápis, plásticos de engenharia, materiais odontológicos e outras tantas (Lopes, 2004).

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem verificar que:

- Os pós de CoWO_4 podem ser sintetizados com sucesso pela metodologia utilizada;
- À medida que é aumentado o tempo de processamento térmico, aumenta-se também o grau de organização estrutural das amostras de CoWO_4 ;
- O aumento do tempo de processamento térmico influencia diretamente na coloração da amostra, o que é de grande importância na sua aplicação industrial como pigmento cerâmico.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à equipe do LIMAV/UFPI pelo apoio estrutural e ao PIBIC/IF Sertão-PE pela bolsa concedida.

REFERÊNCIAS

CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; SIU LI, M.; LONGO, E.; VARELA, J.A. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. v. 396, p. 346– 351, 2012.

FERREIRA, J. M. **Fotoluminescência dos Tungstatos $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{WO}_4$** , João Pessoa, 2008. Tese de doutorado, 137 p.

GUO, Q.; KLEPPA, O. J. **Thermochim. Acta**, v. 288 53-61, 1996.



HUANG, J. Y.; JIA, Q. X. **Thin Solid Films**, v. 444, 95-98, 2003.

Joint Committee on Powder Diffraction Standards 2001, Diffraction Data File, N°. 15-0867, International Centre for Diffraction Data (ICDD, formerly JCPDS), Newtown Square, PA.

LING, Z.C.; XIA, H.R.; RAN, D.G.; LIU, F.Q.; SUN, S.Q.; FAN, J.D.; ZHANG, H.J.; WANG, J.Y.; YU, L.L **Chem. Phys. Lett.**, v. 426, 85-90, 2006.

LIU, Y.; CHU, Y. **Mater. Chem. Phys.**, v. 92, 59-63, 2005.

LOPES, K.P. **Desenvolvimento de Pigmentos Nanométricos Encapsulados**. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2004. Dissertação de mestrado, 77 p.

LUO, Z.; LI, H; XIA, J.; ZHU, W.; GUO, J.; ZHANG, B. **J. Cryst. Growth**, v. 300, 523-529, 2007.

MILANEZ, K.W. **Incorporação de Resíduo de Galvanoplastia na Produção de Pigmentos Inorgânicos**. Florianópolis, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química- UFSC, 2003. Dissertação de mestrado, 89 p.

ORHAN, E.; ANICETE-SANTOS, M.; MAURERA, M. A. M. A.; PONTES, F. M.; PAIVA-SANTOS, C. O.; SOUZA, A. G.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; Longo, E. **Chem. Phys.**, v. 312, 1-9, 2005.

SHI, H.T.; QIL.M.; MA, J.M.; CHENG, H.M. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 125, 3450-3451, 2003.

YU, S.H.; ANTONIETTI, M.; COLFEN, H.; GIERSIG, M. **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.**, v. 41, 2356-2360, 2002.

YU, S.H.; LIU, B.; MO, M.S.; HUANG, J.H.; LIU, X.M.; QIAN, Y.T. **Adv. Funct. Mater.**, v. 13, 497-501, 2003.

ZHEN, L.; WANG, W.S.; XU, C.Y.; SHAO, W.Z.; QIN, L.C. **Materials Letters**, v. 62, p. 1740-1742, 2008.