



## SÍNTESE DE PIGMENTO PEROLIZADO MICÁCEO PELOS MÉTODOS DE COPRECIPITAÇÃO E PECHINI

\*P.M.T.Cavalcante<sup>1</sup>, S. A. Loureiro<sup>2</sup>, F. B. Motta<sup>1</sup>, R.A Simão<sup>3</sup>, A. B.Luz<sup>1</sup>,  
J.A.Sampaio<sup>1</sup>

[\\*pagutc@hotmail.com](mailto:*pagutc@hotmail.com) -Av. Venezuela 82 /sala 602 - Centro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil  
CEP 20081-312

<sup>1</sup> Centro de Tecnologia Mineral (CETEM- RJ),

<sup>2</sup> Instituto Nacional de Metrologia (INMETRO- RJ)

<sup>3</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro (PEMM/COPPE)

### RESUMO

Este trabalho visa oferecer uma alternativa para a obtenção de pigmento perolizado, que possui alto valor agregado, partindo do rejeito de moscovita proveniente da exploração de pegmatitos da região do Seridó-Borborema. Os pigmentos foram sintetizados pelas rotas de co-precipitação e Pechini. As propriedades físico-químicas e funcional de brilho perolizado dos pigmentos obtidos foram comparadas a dois pigmentos comerciais. Esses materiais foram caracterizados pelas técnicas de BET, DRX, ATG, difração laser, potencial zeta e microscopia de força atômica (MFA). Já o brilho foi avaliado visualmente. Os resultados de MFA indicam morfologias distintas para a camada depositada de TiO<sub>2</sub> de acordo com o método de produção empregado, e destes em relação aos pigmentos comerciais. O pré-tratamento da moscovita parece ter influência na adesão entre as partículas de mica e TiO<sub>2</sub>, influenciando no brilho final do pigmento. A síntese pelo método Pechini resultou na obtenção de rutilo a 500°C.

Palavras-chave: pigmento perolizado, mica, co-precipitação, Pechini



## INTRODUÇÃO

O pigmento perolizado consiste em pequenas partículas de moscovita com espessura entre 200 a 600nm e diâmetro entre 5 e 50  $\mu\text{m}$ , recoberta em suas faces com filme de óxido de titânio em ambas superfícies, na forma cristalina de anatásio ou rutilo<sup>(1)</sup>. Este efeito perolizado ocorre porque as partículas transparentes de moscovita permitem que parte da luz incidente seja transmitida. Quando esta luz transmitida alcança as superfícies dessas diversas camadas com diferentes índices de refração, uma parte da luz é refletida. A luz total refletida é composta de porções que “viajaram” em diferentes padrões de refração produzindo uma interferência ótica<sup>(2,3)</sup>.

Os pigmentos perolizados possuem larga aplicação: por produzirem uma interferência ótica e proporcionar este efeito tridimensional dependendo do ângulo de observação, estes pigmentos são usados na produção de papel moeda<sup>(4)</sup>, pois sendo de difícil reprodutibilidade, evitam a falsificação das mesmas; são usados como decoração na indústria de cosmético, embalagens plásticas, em cerâmicas de revestimento produzidas por terceira queima, na indústria de automóveis, tintas em floriculturas, já que o pigmento perolizado com sua capacidade de deixar passar parte da luz, influencia no crescimento das plantas<sup>(5)</sup>. Os maiores produtores mundiais são a Alemanha, China, Estados Unidos e Japão.

A região dita “Província do Seridó-Borborema”, situada nos estados da Paraíba e do Rio Grande do Norte, é a maior fornecedora de insumos minerais para as indústrias cerâmicas brasileiras, situadas, principalmente, no sudeste e sul do país. Existem depósitos de rochas pegmatíticas, com elevados teores de quartzo, caulim, mica (moscovita) e feldspato, além de outros minerais de importância econômica (tantalita, columbita, bentonita, cassiterita etc.). O seu processo de extração gera uma elevada quantidade de rejeito moscovita, que provoca impacto ambiental devido ao acúmulo deste rejeito estocado a céu aberto<sup>(6)</sup>. O aproveitamento da moscovita para fins nobres como, por exemplo, pigmentos perolizados, minimizaria o impacto ambiental, além de proporcionar a geração de emprego na região, já que o mesmo possui alto valor agregado e é importado pelas indústrias brasileiras de colorificios e outras. O valor de mercado FOB deste tipo de pigmentos custa em torno de U\$ 20,00 por 100 g, enquanto o rejeito de moscovita é vendido por R\$ 100,00 a tonelada.



O objetivo deste trabalho é proporcionar uma aplicação tecnológica a este rejeito de moscovita proveniente da exploração dos pegmatitos da região do Seridó – Borborema, por meio do domínio de conhecimento da rota usual de síntese (co-precipitação) e alternativamente utilizando precursores poliméricos, comparando as análises dos produtos obtidos em laboratório com os pigmentos comerciais.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados neste estudo dois pigmentos comerciais (Iriodin Silver e Gold), gentilmente cedidos pela Merck Brasil. Para os pigmentos sintetizados a mica foi previamente beneficiada e cominuída em moinho tipo palla<sup>(6)</sup>.

Para a síntese dos pigmentos perolizados pelo método de co-precipitação seguiu-se o procedimento descrito pela patente Merck PI 9404649-2<sup>(7)</sup>.

O grande problema encontrado no uso da rota de coprecipitação é o manuseio do reagente  $TiCl_4$  –que é altamente reativo ao ar – e que em contato com a água já imediatamente precipita o titânio na forma de hidróxido, exigindo sua manipulação em ambiente de atmosfera inerte, além do seu custo ser elevado. De modo a buscar novas alternativas de síntese, fez-se uso do método Pechini empregando-se mica lixiviada. Este método tem a grande vantagem de não demandar controle de pH, além produzir pó com tamanhos de partículas usualmente na faixa nanométrica.

Na etapa posterior foi feito um tratamento térmico em forno tipo mufla a 500° C por 5 horas, com taxa de aquecimento de 10°C/min, para eliminar o material orgânico. Após a eliminação do material orgânico é realizada a calcinação em um forno mufla termoprogramado, com taxa de aquecimento de 10° C/min até 900° C e patamar de 2 horas nesta temperatura, para a formação do óxido de titânio sobre a moscovita.

A caracterização mineralógica foi feita por meio de difração de raios X, área superficial por BET e potencial zeta. Para a análise termogravimétrica utilizou-se taxa de aquecimento de 10°C/min até 1000°C. Realizou-se também medida de distribuição de tamanhos de partícula por difração a laser. Para análise química utilizou-se a fluorescência de raios X e finalmente a morfologia dos produtos foi verificada por microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura.



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Área Superficial (BET) e Distribuição de Tamanho de Partícula (DTP)

A tabela 1 apresenta os resultados de área superficial e DTP para os pigmentos comerciais e dois pigmentos sintetizados. Apesar dos menores valores de tamanho médio de partícula (D50) apresentados pelos pigmentos sintetizados – certamente relacionados a uma cominuição da mica a tamanhos de partícula menores –, os valores de área superficial não foram superiores aos dos pigmentos comerciais.

Tabela 1: Valores de área superficial e DTP dos pigmentos

Pigmentos	BET (m <sup>2</sup> /g)	DTP (D50, μm)
Silver	12,4	23,18
Gold	3,3	21,76
Co-precipitação	4,9	7,82
Pechini	6,5	5,32

### Análise Química

A tabela 2 resume as análises químicas elementares dos pigmentos comerciais e de dois pigmentos sintetizados – os que apresentaram melhor efeito visual perolizado. Nota-se que os pigmentos sintetizados apresentam teores mais elevados de Ti.

O pigmento perolizado *gold* possui cor amarelo intenso dada justamente pelo íon de interferência ferro, como comprovado pela análise química elementar. A moscovita brasileira como obtida requer um tratamento prévio de lixiviação para diminuir a quantidade de ferro presente, de modo a possibilitar sua aplicação na síntese de pigmentos com outros íons de interferência e conseqüentemente outras cores.



Tabela 2: Composição química das amostras

Componentes	Gold	Silver	Coprecipitação	Pechini
	%massa	%massa	Mica não lixiviada %massa	Mica lixiviada %massa
TiO <sub>2</sub>	38	29	50	45
SiO <sub>2</sub>	28	22	24	32,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22	6,9	13,4	16,2
K <sub>2</sub> O	6,1	1,02	4,2	4,23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>5,3</u>	0,56	<u>1,86</u>	0,722
Na <sub>2</sub> O	1,30	0,16	4,9	1,1
NiO	0,170	-	-	-
SO <sub>3</sub>	0,089	-	0,25	0,046
Rb <sub>2</sub> O	0,065	0,062	0,065	0,101
MgO	0,0061	0,077	0,11	-
MnO	0,0058	-	0,028	0,0074
SnO <sub>2</sub>	-	0,03	-	-
CuO			0,028	0,018
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	0,016
CaO	-	-	-	0,052
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	0,097
Cl			1,2	-

#### Análise Termogravimétrica

Os pigmentos comerciais apresentaram alta estabilidade térmica como pode ser visto na figura 1 (A e B). Já para os pigmentos sintetizados observa-se que a perda de massa é função do ciclo de calcinação prévio a que são submetidos os materiais (figura 1C e D). Para ciclos de calcinação com menores taxas de aquecimento ( $\leq 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), a moscovita passa a feldspato potássico<sup>(2)</sup>. A esta transformação está associada a perda de H<sub>2</sub>O. Assim, a análise termogravimétrica subsequente não revela mais esta transformação, garantindo a estabilidade termogravimétrica do material (figura 1D). Para o caso contrário, de elevadas taxas de aquecimento durante a calcinação, a transformação da mica a feldspato só

ocorrerá durante a análise termogravimétrica, quando a taxa de aquecimento empregada é também  $\leq 10^\circ\text{C}/\text{min}$  (figura 1C).

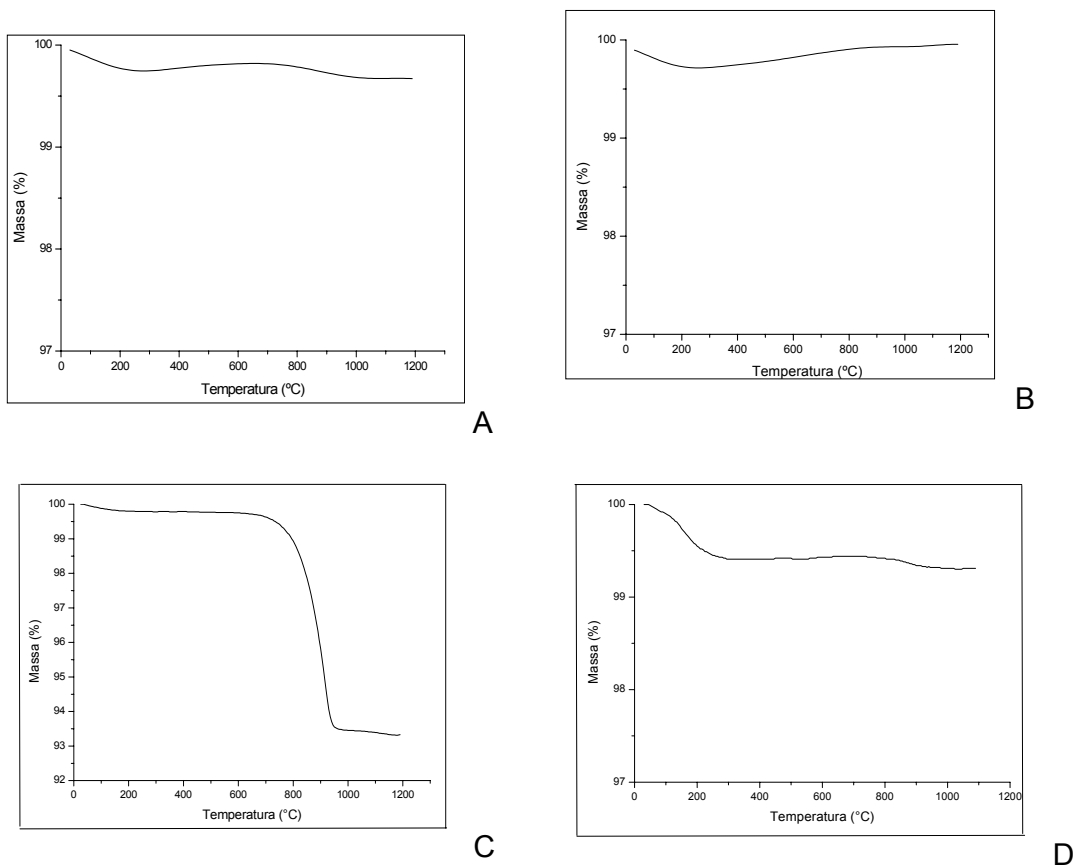


Figura 1 Análise termogravimétrica a) Merck Gold b)Merck Silver c)Co-precipitação d) Pechini.

### Potencial Zeta

A figura 2, apresenta as curvas de potencial zeta em função do pH para as moscovitas lixiviada e não lixiviada e para o  $\text{TiO}_2$  obtido pela rota de coprecipitação na ausência de mica. A mica não lixiviada apresenta potencial zeta negativo para toda a faixa de acidez estudada. Já o  $\text{TiO}_2$  calcinado, apresenta ponto isoelétrico em  $\text{pH} = 5$ . Logo, a faixa de interesse para a rota de coprecipitação é justamente a região ácida ( $\text{pH} < 4$ ), onde as partículas de  $\text{TiO}_2$  recém-formadas se aderem às partículas de mica por atração eletrostática.

A moscovita brasileira precisa passar por um tratamento prévio de lixiviação para diminuir a quantidade de ferro presente (ver Tabela 2 coprecipitação, item

sublinhado). Provavelmente, o tratamento com ácido sulfúrico provoca uma alteração de carga superficial evidenciado pelas análises de potencial zeta das moscovitas com e sem lixiviação. Assim, entende-se que a alteração da natureza superficial das partículas de mica influencie na deposição do  $\text{TiO}_2$  sobre a mesma, tanto pela rota de coprecipitação como pelo método Pechini.

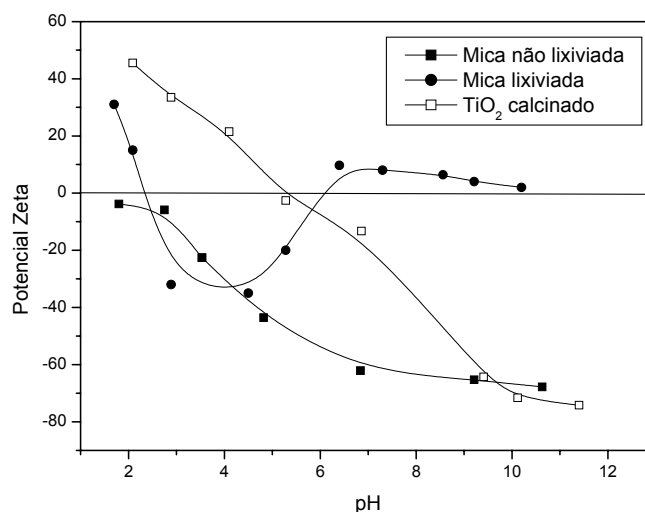


Figura 2: Potencial Zeta em função do pH para as micas lixiviada e não lixiviada e para o  $\text{TiO}_2$  calcinado

### Análise Mineralógica

A figura 3 apresenta os difratogramas de raios-X para os pigmentos comerciais e sintetizados. Para os pigmentos comerciais, figuras 3A e B, todo o  $\text{TiO}_2$  formado se apresenta na forma de anatásio.

Já para os pigmentos sintetizados, figuras 3C e D, o  $\text{TiO}_2$  se apresenta preferencialmente na forma de rutilo. Na figura 3C, o refinamento de Rietveld foi conduzido somente para as fases anatásio e rutilo. O  $\text{TiO}_2$  formado é essencialmente rutilo. Já para o pigmento sintetizado pelo método Pechini, figura 2D, o refinamento foi conduzido para todo o difratograma. Pode-se observar que a forte orientação preferencial da mica (planos 001) impossibilita sua melhor quantificação. Esta forte orientação talvez seja um artefato introduzido durante a preparação da amostra. Todavia, uma quantificação relativa das fases rutilo e

anatásio pôde ser levantada, obtendo-se uma razão mássica rutilo/anatásio de ~1,8:1.

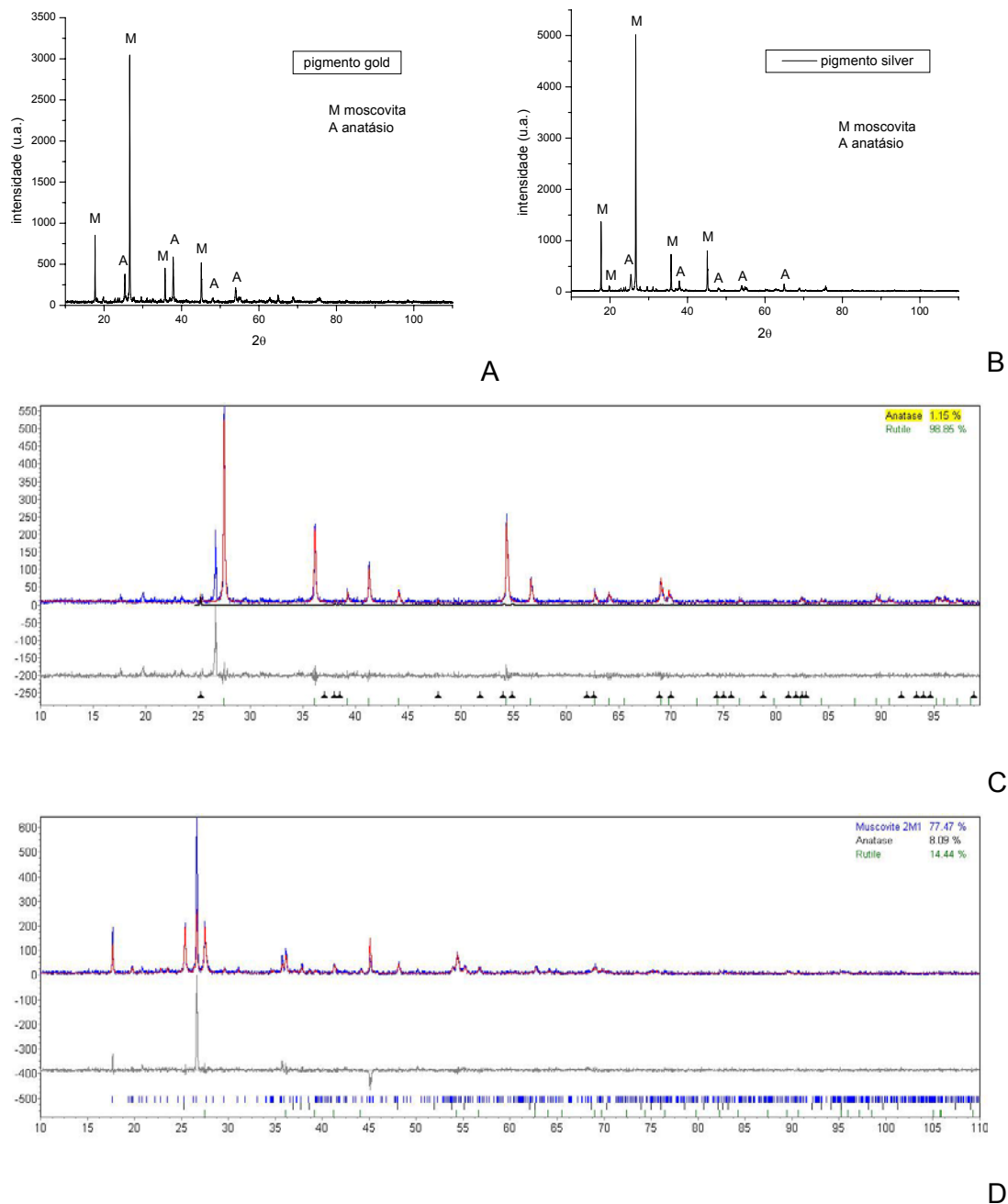


Figura 3: DRX dos pigmentos: a) gold; b) silver; c) refinamento de Rietveld para coprecipitação; d) refinamento de Rietveld para Pechini.

Para melhor entender o efeito da rota sintética na cinética de transformação do anatásio em rutilo, o  $\text{TiO}_2$  foi sintetizado via método Pechini. A figura 4 apresenta o



resultado de difração de raios-X para o material calcinado a 500°C. Pode-se comprovar a formação de rutilo já a 500°C. Esta fase é convencionalmente obtida a partir de 900°C<sup>(5)</sup>.

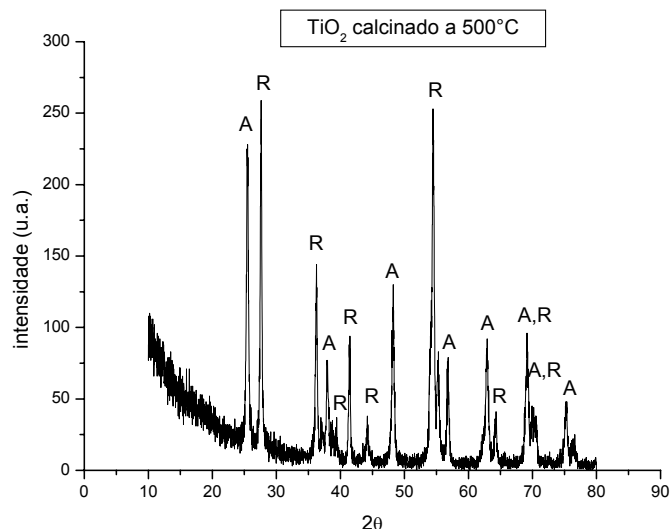


Figura 4: DRX do TiO<sub>2</sub> calcinado a 500°C sintetizado pelo método Pechini.

#### Microscopia de força atômica (MFA)

A figura 5 mostra as imagens de topografia obtidas via MFA. Nela, pode-se observar que os pigmentos comerciais apresentam uma superfície com domínios (partículas) nanométricos, que podem ser atribuídos ao TiO<sub>2</sub>, regularmente distribuídos sobre as placas de mica. Já o pigmento sintetizado via método Pechini, apresenta domínios submicrométricos de TiO<sub>2</sub>. Em termos topográficos, nota-se também que a superfície do pigmento sintetizado é mais irregular, apresentando vales mais acentuados em contraposição a picos mais altos (~570nm) contra 113nm e 31nm para os pigmentos Gold e Silver, respectivamente, evidenciando uma deposição mais uniforme para os pigmentos comerciais.

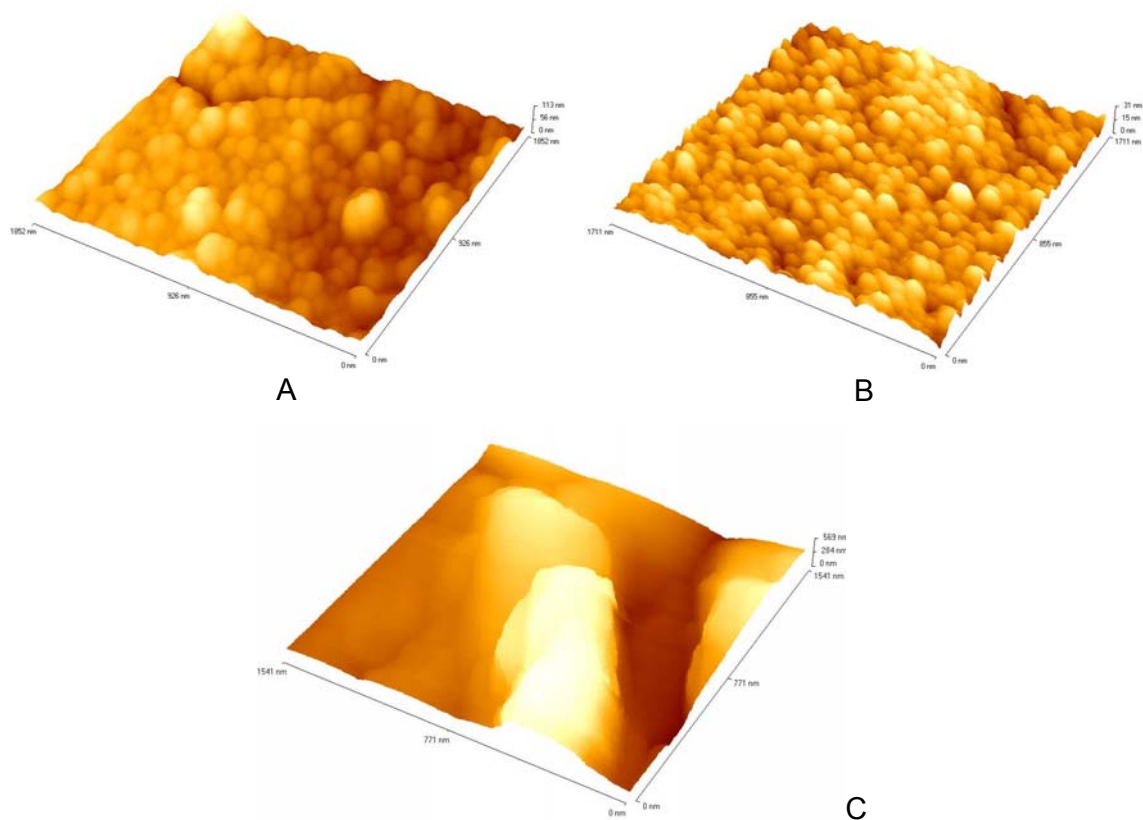


Figura 5: Imagem de topografia por Microscopia de Força Atômica: A) pigmento gold; B) pigmento silver; C) pigmento Método Pechini

### Inspeção Visual

Na figura 6 são apresentadas fotos dos pigmentos comerciais e de alguns pigmentos sintetizados característicos. Os pigmentos comerciais apresentaram uma propriedade funcional de brilho perolizado superior aos sintetizados. Nota-se que, para a coprecipitação, a mica sem lixiviação (figura 6D) fornece resultados um pouco superiores aos dos pigmentos sintetizados a partir da mica lixiviada (figura 6C), contendo algumas regiões com brilho mais intenso. Já o pigmento obtido pelo método Pechini apresenta um brilho mais suave porém mais uniforme (figura 6E). Esta diferença pode ser entendida a partir dos distintos processos de deposição do filme de  $\text{TiO}_2$  pelas sínteses por coprecipitação e Pechini.

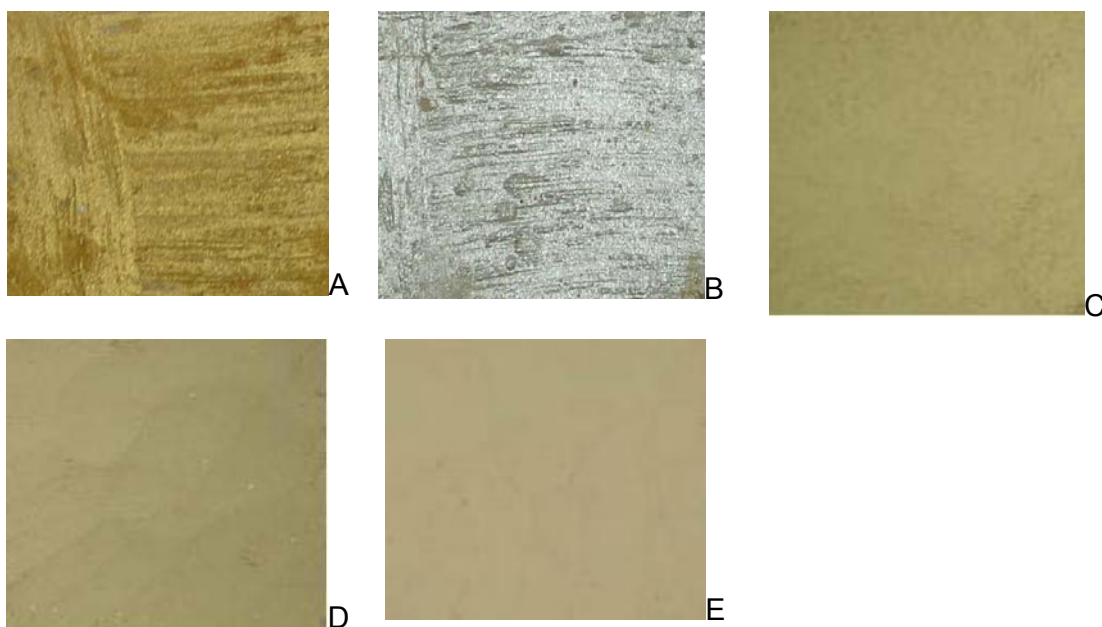


Figura 6: A) Gold; B) Silver; C) coprecipitação, mica com lixiviação; D) coprecipitação, mica sem lixiviação; E) Pechini;

A análise por MFA revela que para os pigmentos com brilho perolizado intenso, um filme uniformemente nanoestruturado sobre a mica foi formado. Diferentemente, para os pigmentos sintetizados, que não apresentaram efeito perolizado intenso, o filme depositado mostrou-se irregular. Logo, a ausência do efeito perolizado está diretamente relacionada à estrutura do filme de  $\text{TiO}_2$  depositado.

Os resultados de potencial zeta sugerem que o uso da mica nacional sem lixiviação requer uma adaptação da metodologia de síntese via coprecipitação, pois a mica não lixiviada apresenta um baixo valor de potencial zeta – embora negativo – para o pH de precipitação do óxido de titânio (pH=1,6) como descrito<sup>(7)</sup>. Soma-se a isso, o pré-tratamento de lixiviação da moscovita parece ter influência na adesão entre as partículas de mica e  $\text{TiO}_2$ , dado os distintos perfis de potencial zeta para a mica com e sem etapa de lixiviação, podendo influenciar no brilho final do pigmento.

Muito embora a literatura científica descreva que a forma cristalina mais apropriada para o efeito perolizado é a do  $\text{TiO}_2$  como rutilo<sup>(1)</sup>, os pigmentos comerciais – de efeito perolizado mais intenso – apresentam exclusivamente



anatásio. Logo, o fator primordial para a obtenção do efeito perolizado é a forma como o  $\text{TiO}_2$  está depositado, como visto na figura 5.

## CONCLUSÕES

Mostrou-se que o efeito funcional de aspecto perolizado dos pigmentos comerciais está diretamente relacionado à dimensão nanométrica das partículas de  $\text{TiO}_2$  uniformemente depositadas sobre a mica, como indicado pela MFA.

As medidas de potencial zeta da mica nacional sugerem uma alteração da metodologia de coprecipitação segundo a patente Merck<sup>(7)</sup>, pois o  $\text{pH}=1,6$  empregado reduz a valores muito baixos o potencial zeta das partículas de mica.

A síntese do pigmento pelo método Pechini resultou na formação de rutilo a partir de temperaturas tão baixas quanto  $500^\circ\text{C}$ .

## BIBLIOGRAFIA

- (1) G. Pfaff, P. Reynders, Angle-dependent optical effects deriving from submicron structures of films and pigments. *Chem. Rev.* 1999;99:1963-1981.
- (2) P.M. Tenório Cavalcante, M. Dondi, G. Guarini, F.M. Barros, A.B. da Luz, Ceramic application of mica titania pearlescent pigments, *Dyes and Pigments*, *article in press*.
- (3) Nadal ME, Early EA. Color measurements for pearlescent coatings. *Color Research and Application* 2004;29(1)38-42.
- (4) Maile F. J., Pfaff G., Reynders P., Effect pigments – past, present, and future. *Progress in Organic Coatings*, 2005.
- (5) Germer TA, Nadal M.E. Modeling the appearance of special effect pigment coatings. In: Gu Z-H, Maradudin AA, editors, *Proc SPIE* 4447, 2001, p. 77-86.
- (6) Barros F. M, Cavalcante P.M.T., Andrade M.C., Luz A. B., Sampaio J.A. Beneficiamento de Moscovita da Região do Seridó- Borborema (NE) para Aproveitamento Industrial. XXI ENTMME- Natal, nov.2005.
- (7) Carmine V, Deluca Jr. Pigmento Perolizado Micáceo Revestido com Dióxido de Titânio e Rutilo sem estanho e Método para sua Formação. Patente PI9404649-2A, 1995



## SYNTHESIS OF MICACEOUS PEARLESCENT PIGMENT BY COPRECIPITATION AND PECHINI METHODS

\*P.M.T.Cavalcante<sup>1</sup>, S. A. Loureiro<sup>2</sup>, F. B. Motta<sup>1</sup>, R.A Simão<sup>3</sup>, A. B.Luz<sup>1</sup>,  
J.A.Sampaio<sup>1</sup>

[\\*pagut@hotmail.com](mailto:*pagut@hotmail.com) -Av. Venezuela 82 /sala 602 - Centro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil  
CEP 20081-312

<sup>1</sup> Centro de Tecnologia Mineral (CETEM- RJ),

<sup>2</sup> Instituto Nacional de Metrologia (INMETRO- RJ)

<sup>3</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro (PEMM/COPPE)

### ABSTRACT

This work aims to offer an alternative to add value to the scrap muscovite from the pegmatites exploitation in northeast of Brazil. The pigments were synthesized by coprecipitation and Pechini methods. The physico-chemical properties and the functional pearlescent brightness of the synthesized pigments were compared to two commercial pigments. These materials were characterized by means of BET, XRD, TGA, laser diffraction for powder size measurements, zeta potential and atomic force (AFM). The brightness was evaluated by visual inspection. The AFM results show distinct morphologies for the TiO<sub>2</sub> deposited coatings according to the employed synthesis method, and from these to the commercial pigments. The pre-treatment of the muscovite influences on the adhesion between the mica and TiO<sub>2</sub> particles, influencing the pigment final brightness. The synthesis by the Pechini method leads to TiO<sub>2</sub> rutile phase at 500°C.

Key-words: pearlescent pigment, mica, coprecipitation, Pechini