



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**Influência dos contra-íons (antimônio ou
molibdênio) em pigmentos à base de $\text{TiO}_2\text{:Cr}$**

Fagner Ticiano Gomes Vieira

João Pessoa – PB

2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Fagner Ticiano Gomes Vieira

Dissertação apresentada ao
Centro de Ciências Exatas e da
Natureza da Universidade Federal
da Paraíba, em cumprimento às
exigências para obtenção do grau
de Mestre em Química.

Orientadores: Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos

Prof. Dr. Luiz Edmundo Bastos Soledade

João Pessoa – PB

2007

“Influência dos Contra-íons (Antimônio ou Molibdênio) em Pigmentos à Base de TiO₂: Cr”

Fagner Ticiano Gomes Vieira

Aprovada em 01 de março de 2007

BANCA EXAMINADORA:

Prof.^a. Dr.^a. Ieda Maria Garcia dos Santos
Orientadora

Prof. Dr. Luiz Edmundo Bastos Soledade
2º. Orientador

Prof. Dr. Elson Longo da Silva
Examinador

Prof. Dr. Carlos Alberto Paskocimas
Examinador

Dedicatória

Aos meus pais e à minha família,
sem a ajuda e o apoio deles eu não
teria chegado até aqui.

Agradecimentos

A Deus, pela nossa existência;

À minha família, pelo apoio no meu crescimento pessoal e profissional;

À minha orientadora, professora Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos, pela paciência, orientação, discussões e confiança depositados em mim;

Ao professor e orientador Dr. Luiz Edmundo Bastos Soledade, pelas idéias e auxílio na interpretação de dados;

Ao professor Dr. Antonio Gouveia de Souza, por proporcionar o meu início na pesquisa científica junto ao seu laboratório e pela confiança no meu trabalho;

À todos os amigos do LACOM e da UFPB: Camila, Hebert, Danniely, Renata, Mary, André, Raphael, Harley, Glauco, Marcelo, Lydianne, Roberlúcia, Marcos, Soraya, Hermesson, Júlio, Breno, Carol, Andréa, Luciana, Geuza, Nataly, Kerick, Armstrong, Christiano, Nilton, Jailson, Rodrigo, Pablo, Aline, Raul, Mérgia, Manoel, Ricardo, Sávio e Anderson pela ajuda, companhia, amizade, risadas e mão amiga nas horas de dificuldade;

À Soraia, Márcia e Sayonara um agradecimento especial por serem uma fonte constante de ajuda e conselhos;

Aos técnicos Rogério, Lúcia e Sr. Itânio, pela execução das análises (IV, TG, DTA e DRX) e Sr. João da hialotécnica pelo inestimável apoio e compreensão;

Aos secretários da coordenação de pós-graduação em química, Marcos Pequeno e Glória;

Ao professor Dr. Elson Longo e ao professor Dr. Carlos Paskocimas pela ajuda dada na discussão dos resultados;

Aos meus professores, Doutora Marta Maria, Dr^a. Marta Célia, Dr^a. Suzete Trazzi, Dr^a. Maria Rita, Dr^a. Conceição, Dr^a. Maria Gardênia, Dr^a. Fabíola, Dr. Josué Eugênio Viana, Dr. José A. Nóbrega.

Aos professores que participaram da pré-banca e banca examinadoras;

À CAPES pelo apoio financeiro e ao CNPq pela ajuda e incentivo que vem proporcionando ao LACOM

RESUMO

Influência dos contra-íons (antimônio ou molibdênio) em pigmentos à base de TiO₂: Cr

Fagner Ticiano Gomes Vieira; Orientadores: Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos e Prof. Dr. Luiz Edmundo Bastos Soledade

O TiO₂ possui importantes propriedades catalíticas, eletrônicas e ópticas, sendo utilizado na produção de capacitores, pigmentos e células solares. No presente trabalho, foi feita a síntese de pigmentos cerâmicos de TiO₂: Cr, utilizando os contra-íons (antimônio ou molibdênio), a partir do método dos precursores poliméricos, que proporciona um controle preciso da estequiometria e uma maior reprodutibilidade. A decomposição dos pós precursores foi estudada por termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA). Foi realizado também o estudo da influência dos contra-íons na evolução das fases cristalinas (anatase e rutilo) por meio de difração de raios-X (DRX). Os materiais foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, colorimetria, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de UV-vis. A redução de 100°C na temperatura da formação da fase rutilo do TiO₂: Cr, Sb ou Mo, é devido à mudança na simetria a curto alcance, quando ocorre a adição dos contra – íons (Sb ou Mo) na rede do TiO₂: Cr. Além disso, a mudança na simetria também é determinante na cor obtida, na saturação e na luminosidade. Deste modo, os pigmentos foram obtidos com sucesso, com diversas cores, em função da adição de diferentes contra-íons.

Palavras-chave: Rutilo, contra-íons, método dos precursores poliméricos e pigmento cerâmico.

ABSTRACT

Influence of counterions (Sb or Mo) in pigments based on TiO₂: Cr

Fagner Ticiano Gomes Vieira; Orientadores: Prof^a. Dr^a. Ieda Maria Garcia dos Santos e Prof. Dr. Luiz Edmundo Bastos Soledade

TiO₂ displays important catalytic, electronic and optical properties and has been used for the production of capacitors, pigments and solar cells. In the present work, TiO₂: Cr, Sb or Mo, ceramic pigments were synthesized by the polymeric precursor method, with a precise stoichiometric control and a higher reproducibility. The decomposition of the powder precursors was studied by thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA). A study on the influence of the counterions on the evolution of the crystalline phases (anatase and rutile) was undertaken by means of X-ray diffraction (XRD). The powders were also characterized by infrared spectroscopy, colorimetry and UV-Vis spectroscopy and scanning electron microscopy. The reduction of 100 °C in the formation temperature of the rutile phase in TiO₂: Cr, Sb or Mo is due to the change in the short range symmetry, when the counterions (Sb or Mo) are added to the TiO₂:Cr lattice. The change in the symmetry also influences the color obtained, the saturation and the luminosity. The pigments were successfully obtained, with different colors, as a function of the different counterions.

Keywords: Rutile, counterions, polymeric precursor method and ceramic pigment.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	2
1.1 Teoria da Cor	3
1.2 Pigmentos Cerâmicos	8
1.3 TiO ₂ (Rutilo)	12
1.4 Métodos de síntese para materiais cerâmicos	16
1.4.1 Sol-gel	17
1.4.1.1 Método dos Precursores Poliméricos	18
2. OBJETIVOS	23
2.1 Objetivos Específicos	23
3. METODOLOGIA	25
3.1 Método de preparação	25
3.1.1 Preparação do citrato de titânio	26
3.1.2 Preparação do citrato de molibdênio	27
3.1.3 Preparação das resinas	28
3.1.4 Obtenção dos Pós Precursores dos Pigmentos	28
3.2 Caracterização	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1 Análise Térmica	34
4.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	38
4.3 Difração de Raios -X (DRX)	42
4.4 Colorimetria	54
4.5 Morfologia dos pós	71
5. CONCLUSÕES	77
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Espectro eletromagnético com destaque para região do visível.	5
Figura 2. Sistema CIEL*a*b*.....	7
Figura 3. Célula unitária para (a) anatase e (b) rutilo onde os círculos negros são os oxigênios e os menores representam o titânio.....	14
Figura 4. Representação esquemática do Método Pechini.....	19
Figura 5. Fluxograma da síntese do citrato de titânio.....	26
Figura 6. Fluxograma da Síntese do citrato de molibdênio.....	27
Figura 7. Fluxograma da Síntese dos Pigmentos pelo Método do Precursores Poliméricos.....	29
Figura 8. (a) Curvas TG dos pós precursores puro e dopados; (b) Detalhe da curva TG do pós precursores do TiO ₂ , em temperaturas mais elevadas.....	35
Figura 9. Curvas DTA dos pós precursores puro e dopados.....	37
Figura 10. Curvas TG e DTA dos pós precursores de TiO ₂	37
Figura 11. Espectros de transmitância na região do infravermelho para o TiO ₂ , em função da temperatura de calcinação.....	39
Figura 12. Espectros de transmitância na região do infravermelho para o TiO ₂ : Cr, Sb ou Mo. (a) calcinação a 600°C; (b) calcinação a 800°C; (c) calcinação a 1000°C.....	42
Figura 13. Difratogramas de raios X calcinados nas temperaturas de 600°C a 1000°C por 2 h. (a) TiO ₂ ; (b) Ti _{0,94} Cr _{0,06} O ₂	44
Figura 14. Difratogramas de raios X calcinados nas temperaturas de 600°C a 1000°C por 2 h. (a) Ti _{0,89} Cr _{0,06} Sb _{0,05} O ₂ ; (b) Ti _{0,90} Cr _{0,06} Mo _{0,04} O ₂	45
Figura 15. Análise semi-quantitativa das porcentagens da fase rutilo das amostras.....	47
Figura 16. FWHM para o pico principal das fases: (a) anatase; (b) rutilo.....	48
Figura 17. Tamanho de cristalito para os pós em função da temperatura de	

calcinação	50
Figura 18. Cores dos pigmentos obtidos.....	54
Figura 19. Espectro de Absorbância dos pós de TiO ₂ puros calcinados a diferentes temperaturas	56
Figura 20. Deconvolução do espectro de absorvância na região do visível do TiO ₂ puro calcinado a 1000°C.....	57
Figura 21. Espectro de Absorbância dos pós de TiO ₂ puro e dopados calcinados à 1000°C.....	60
Figura 22. Variação do gap para o TiO ₂ puro, em função da temperatura de calcinação	69
Figura 23. Fotomicrografia eletrônica de varredura para o TiO ₂ . (a) calcinação a 600°C; (b) calcinação a 900°C	72
Figura 24. Fotomicrografia eletrônica de varredura para o TiO ₂ : Cr, Sb ou Mo a 900°C. (a) Ti _{0,94} Cr _{0,06} O ₂ ; (b) Ti _{0,90} Cr _{0,06} Mo _{0,04} O ₂ ; (c) Ti _{0,89} Cr _{0,06} Sb _{0,05} O ₂	74

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Materiais utilizados na síntese dos pigmentos.	25
Tabela 2. Resultados da segunda etapa de decomposição térmica dos pós precursores.....	36
Tabela 3. Parâmetros de redes (a) para o rutilo TiO ₂ puro e substituído, em função da temperatura de calcinação	51
Tabela 4. Parâmetros de redes (c) para o rutilo TiO ₂ puro e substituído, em função da temperatura de calcinação	52
Tabela 5. Volume da célula para os pigmentos, em função da temperatura de calcinação	53
Tabela 6. Fator de Tetragonalidade para o rutilo TiO ₂ puro e substituído, em função da temperatura de calcinação	53
Tabela 7. Coordenadas colorimétricas dos diferentes pigmentos	55
Tabela 8. Valores das bandas de absorção após deconvolução dos espectros para o TiO ₂ puro.....	58
Tabela 9. Valores das bandas de absorção após deconvolução dos espectros para o TiO ₂ : Cr.....	62
Tabela 10. Valores das bandas de absorção após deconvolução dos espectros para o TiO ₂ : Cr, Sb.....	64
Tabela 11. Valores das bandas de absorção após deconvolução dos espectros para o TiO ₂ : Cr, Mo.....	67
Tabela 12. Valores de gap para o TiO ₂ : Cr, Sb ou Mo puro, em função da temperatura de calcinação.....	70

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

No setor cerâmico, a Paraíba desponta no cenário nacional como um pólo para sua produção. A região possui alta incidência de matérias-primas necessárias para a produção de todos os tipos de cerâmica, desde pisos a louças sanitárias, com jazidas em exploração de rutilo, ilmenita, quartzo, feldspato, mica, bentonitas, calcários e argilas.

Um grande diferencial do estado é a disponibilidade de gás natural, que é responsável por 30% dos custos da produção. Outro destaque é a existência de jazidas de matérias-primas adequadas à fabricação de esmalte, um produto que pode conquistar o mercado de exportação. Por outro lado, os sistemas de alta tecnologia apresentam-se como uma alternativa para o desenvolvimento intelectual e capacita a região para futura absorção de tecnologia de ponta.

Como a maioria das ciências, a indústria cerâmica, que tinha sofrido pequenas alterações ao longo do tempo, sentiu o grande impacto científico e tecnológico surgido no século XX. Entre as diversas aplicações das cerâmicas, destacam-se os pigmentos cerâmicos. O desenvolvimento de pigmentos para a produção de pisos e revestimentos tornou-se uma necessidade devido à grande variação de tonalidades encontradas nas peças cerâmicas. O aspecto estético e em particular a cor, freqüentemente, representam o parâmetro condicional para a obtenção de um material cerâmico ou vítreo cuja seleção é raramente determinada por propriedades funcionais^[1].

Atualmente, há um interesse na indústria cerâmica para desenvolver pigmentos mais estáveis, obtidos a baixas temperaturas e com maior reprodutibilidade, que apresentem tonalidades intensas e que estejam de acordo com as exigências tecnológicas e ambientais^[2].

As diversas aplicações envolvendo pigmentos cerâmicos justificam, cada vez mais, a necessidade de uma melhor compreensão da influência da adição de dopantes nas propriedades finais, uma vez que os pigmentos podem apresentar diferentes cores e tonalidades de acordo com a matriz, tipo e quantidade de dopantes e ainda do método utilizado para a obtenção dos mesmos^[3].

A estrutura rutilo é extensamente usada como pigmento cerâmico devido às suas propriedades ópticas excelentes, como alto índice de refração, influenciando o brilho e a opacidade do material, associado à capacidade para desenvolver coloração intensa quando dopados com cromóforos. Além disso, esse material apresenta ponto de fusão alto (1800°C)^[3-4].

Com a finalidade de estudar e melhorar as características dos pigmentos, métodos químicos de síntese têm sido investigados nos últimos anos, por apresentarem bom controle de estequiometria, do tamanho das partículas e da morfologia dos pós a baixas temperaturas.

Neste trabalho, pigmentos cerâmicos à base de rutilo TiO₂: Cr, Sb ou Mo foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos.

1.1 Teoria da Cor

De uma forma geral, a cor pode ser definida como uma manifestação física da luz modificada, resultante da absorção/reflexão de parte da radiação visível que incide sobre um objeto e, conseqüentemente, resposta dos seres humanos ao estímulo físico-psicológico provocado.

A cor não é uma característica absoluta de um objeto, mas sim uma percepção humana, ou seja, a cor de um objeto é uma sensação. Cada indivíduo tem uma percepção própria da cor de um determinado objeto que depende de aspectos fisiológicos e psicológicos.

Os estímulos da cor, registrados pela retina, são provocados pela distribuição de energia e as propriedades espectrais da luz visível que passa através, ou é refletida, por um objeto. A sensação de cor somente se concretiza após uma complexa operação na qual o cérebro processa os estímulos recebidos. Portanto a cada cor corresponde um espectro característico^[5-6].

A luz solar emite radiação com comprimentos de onda que vão desde o ultravioleta, passando pelo visível, até o infravermelho. A região denominada visível, como mostra a Figura 1, contém comprimentos de onda que vão desde 400 a 770 nm, aproximadamente. Nesse intervalo, estão situadas as radiações que correspondem a todas as cores que o olho humano pode identificar.

Existem sete cores básicas com comprimentos de onda característicos, que varrem toda a região visível do espectro eletromagnético. As cores na ordem crescente do comprimento de onda são: violeta - 390 a 446 nm, anil – 446 a 464 nm, azul - 464 a 500 nm, verde - 500 a 578 nm, amarelo - 578 a 592 nm, laranja - 592 a 620 nm e vermelho - 620 a 770 nm^[1]. A soma de todas estas cores produz a cor branca^[5].

Quando uma fonte de luz incide sobre um objeto, três fenômenos diferentes podem ocorrer: reflexão, absorção e transmissão. A transmissão está relacionada com a translucidez do objeto. Sob o ponto de vista da percepção da cor, os fenômenos de absorção e reflexão são os mais relevantes. Este fato decorre da capacidade de absorver (ou refletir) determinados comprimentos de onda, que é uma característica específica de cada material.

A cor de um objeto é uma decorrência dos comprimentos de onda que ele é capaz de absorver e conseqüentemente daqueles que reflete. Assim, um objeto é visto como vermelho unicamente porque reflete somente a fração do espectro correspondente ao comprimento de onda da cor vermelha^[5]. Cabe ressaltar que a cor visualizada corresponde à não absorvida^[7].

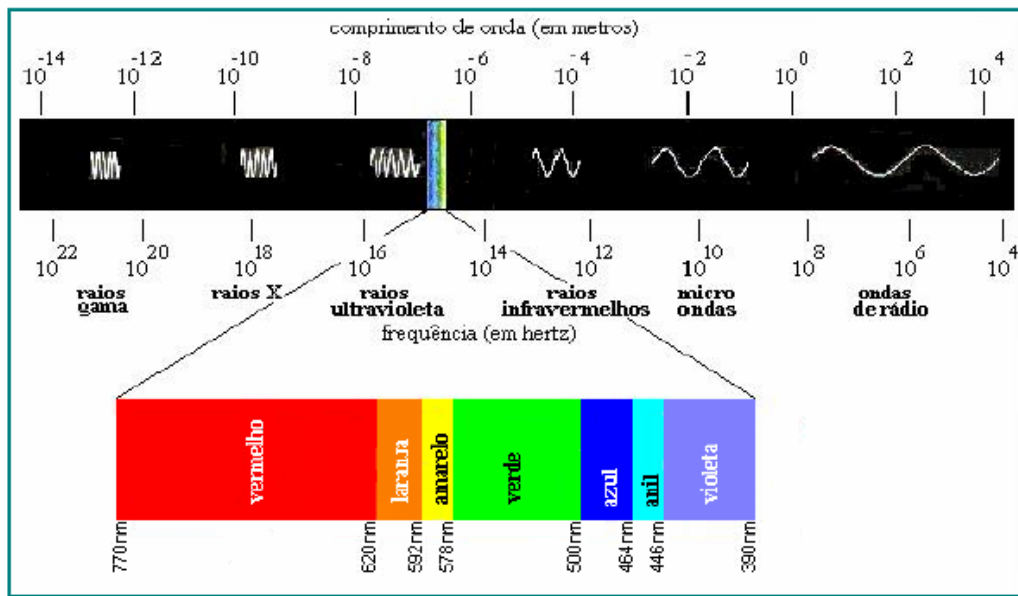


Figura 1. Espectro eletromagnético com destaque para região do visível.

Na indústria cerâmica, pigmentos cerâmicos são utilizados para dar cor, principalmente, na superfície esmaltada. Na produção da cor, um elétron da banda de valência ganha energia suficiente para alcançar a banda de condução e quando retorna à primeira emite energia de comprimento de onda na região do espectro visível.

Um objeto branco é capaz de refletir todos os comprimentos de onda da região visível do espectro. De maneira análoga, um objeto preto absorve todos os comprimentos de onda da região visível do espectro, não refletindo nenhum comprimento de onda na região visível^[5].

Os pigmentos mais usados nas indústrias cerâmicas são compostos por elementos de transição, os quais se caracterizam por apresentar os orbitais d (para os metais de transição, os mais comuns são os da primeira série: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu) e f (para as terras raras Ce, Pr e Nd são os mais usados) incompletos e que possibilitam dois fenômenos que são os responsáveis pela pigmentação^[7]:

- Transições eletrônicas dentro dos níveis d-d ou f-f – o elétron é excitado para um orbital com energia mais elevada. Os níveis de energia incompletos na banda de valência são importantes para a cor, uma vez que formam níveis intermediários no gap, permitindo que o elétron alcance um nível de energia mais alto. Como as diferenças entre os orbitais são pequenas, a luz visível fornece a energia necessária para promover esta excitação e assim cores são absorvidas pela luz branca, sendo essa formada pelo somatório de todas as cores. A cor obtida é complementar da cor absorvida;
- Transferências de carga – O elétron é transferido entre um ânion e um cátion encontrando-se em campos octaédricos ou tetraédricos.

As cores têm origem nas transições d-d, nas quais um elétron é excitado de um orbital d para outro. Nos complexos octaédricos, a excitação é de um orbital t_{2g} para um orbital e_g . Em um complexo tetraédrico, a excitação é de um orbital e para um orbital t_2 , porque a ordem dos orbitais é invertida^[8].

Cabe ressaltar que a cor dos pigmentos pode variar em função do número de coordenação do metal e da sua natureza. Dessa forma, o íon, seu estado de oxidação e o sítio que ele ocupa influenciam no fenômeno de absorção.

O TiO_2 , que é branco, possui seu subnível d completo, de forma que não absorve em nenhuma região do espectro visível. Mas, se for adicionado a ele algum íon cromóforo (dopante), é possível a obtenção de cores variadas, como consequência do desdobramento dos orbitais d, que pode criar níveis de energia dentro do gap, proporcionando um estreitamento entre a banda de valência e a banda de condução, facilitando a promoção do elétron para o nível de maior energia.

Ao longo dos anos, ficou claro que são necessários três parâmetros para se caracterizar uma cor: tonalidade, luminosidade e saturação. A tonalidade corresponde ao comprimento de onda predominante. A luminosidade, por sua

vez, está relacionada à intensidade da energia eletromagnética. A saturação depende das proporções ocupadas por cada comprimento de onda na radiação eletromagnética. O olho humano é capaz de detectar tanto variações de tonalidade, como de luminosidade e saturação. A cor de um objeto é caracterizada pela sua tonalidade, luminosidade e saturação^[5].

As variações de tonalidade na produção de revestimento cerâmico representam um inconveniente que não poupa qualquer fabricante e que é sempre de difícil solução. O problema ao contrário de ser solucionado, tem crescido acentuadamente nos últimos anos, durante os quais, para responder a exigência de um mercado cada vez mais competitivo, nota-se um crescimento contínuo da gama de produtos e, conseqüentemente, o número de lotes de produção cada vez menores^[9].

Existem muitos métodos para medidas de cor. Na área de cerâmica, o método CIELab é, usualmente, aceito para especificar a cor de um produto, sendo recomendado pelo CIE (Comission Internationale d' Eclairage)^[10-11]. Este sistema é representado graficamente na Figura 2.

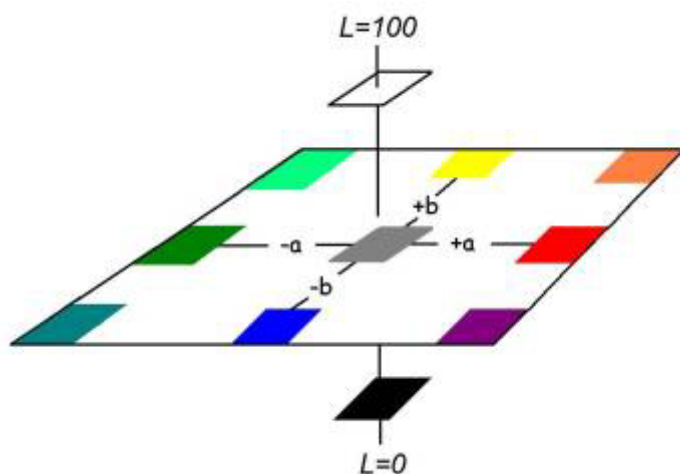


Figura 2. Sistema CIEL*a*b*.

De uma maneira geral, o sistema faz uso de três parâmetros para a identificação de uma cor^[5]:

- parâmetro L^* : indica o grau de luminosidade. Varia entre 0 (preto) e 100 (branco);
- parâmetro a^* : $a^* < 0$ maior participação da cor verde; $a^* > 0$ – maior participação da cor vermelha;
- parâmetro b^* : $b^* < 0$ – maior participação da cor azul; $b^* > 0$ – maior participação da cor amarela.

Onde: a^* e b^* são denominadas coordenadas cromáticas.

O eixo vermelho e verde é designado pelo termo a , quando positivo mostrará a tonalidade vermelha, quando o valor for negativo mostrará o desvio no sentido do verde. O eixo amarelo e azul é designado pelo termo b , quando o valor for positivo, mostrará tonalidade amarela, quando o valor for negativo mostrará o desvio para a tonalidade azul. A escala de luminosidade se apresenta perpendicular aos eixos a e b , varia entre 0 (preto) e 100 (branco).

Para se obter uma boa avaliação da cor por este método são necessários alguns cuidados, como: definir a iluminação (luz do dia, luz fluorescente) e utilizar métodos para separar a cor de outras propriedades da aparência do objeto (brilho, textura).

1.2 Pigmentos Cerâmicos

Os pigmentos naturais inorgânicos vêm sendo usados desde os tempos pré-históricos, o que se pode verificar, analisando pinturas em cavernas. Carvão vegetal, ocre, marrom de manganês e argilas está entre os materiais usados em pinturas de mais de 30.000 anos em cavernas do sul da França, norte da Espanha

e norte da África. Há cerca de 2.000 anos, alguns desses pigmentos já eram aquecidos para modificar sua coloração, aumentando assim a variedade de pigmentos disponíveis. Com o desenvolvimento da alquimia e da química, diversos compostos inorgânicos de forte coloração (como o cinábrio, os sulfetos metálicos, os óxidos de chumbo) foram usados extensivamente como pigmentos, embora a maioria seja insolúvel^[12].

O significado moderno associado à palavra “pigmento” foi originado no século XX, significando uma substância constituída de pequenas partículas que é praticamente *insolúvel* no meio aplicado, e é usada devido às suas propriedades corantes, protetoras ou magnéticas. Essa definição aplica-se bem aos pigmentos de origem mineral, como dióxido de titânio ou negro de fumo. Para materiais corantes solúveis, geralmente compostos orgânicos, é mais adequado usar a expressão “corante”. No entanto, ambos os termos (corante e pigmento) são usados para denominar substâncias usadas para conferir cor, às vezes indistintamente^[12].

As propriedades gerais, muito diferentes entre os pigmentos orgânicos e inorgânicos, sugerem o emprego de um ou de outro em aplicações bem definidas. Os pigmentos orgânicos se diferenciam dos inorgânicos, principalmente, pela vasta gama de tons muito brilhantes e pelo elevado poder de coloração. Os pigmentos inorgânicos apresentam, sobretudo, uma excelente estabilidade química e térmica e também, em geral, uma menor toxicidade para o homem e para o ambiente^[1].

Deste modo, se define como pigmento um particulado sólido, orgânico ou inorgânico, branco, preto, colorido ou fluorescente, que seja insolúvel no substrato no qual venha a ser incorporado e que não reaja quimicamente ou fisicamente com este. Ao contrário do que acontece com os corantes usados em tintas, os quais são solúveis no substrato perdendo as próprias características estruturais e cristalinas, o pigmento fornece a cor por uma simples dispersão mecânica no meio a ser colorido^[13].

A maior parte dos pigmentos cerâmicos é de substâncias que possuem uma estrutura cristalina determinada. Um pigmento cerâmico é formado por uma rede hospedeira, em que o componente pigmentante ou cromóforo (normalmente um cátion de metal de transição ou de transição interna) e os possíveis componentes modificadores, estabilizam, conferem ou reafirmam as propriedades pigmentantes^[14].

Estes íons cromóforos, do ponto de vista químico, produzem a cor em cerâmica, absorvendo a radiação visível de forma seletiva. A cor é estabilizada por mecanismos químicos apropriados para conseguir manter sua ação pigmentante sob condições químicas e de temperatura desfavoráveis^[14].

Os materiais cerâmicos, em geral, não apresentam grande número de elétrons livres, que absorvem a luz e que são, em sua estrutura, diretamente responsáveis pelo desenvolvimento da cor. Devido às altas temperaturas envolvidas na produção de corpos cerâmicos, há apenas uns poucos elementos que são suficientemente estáveis, não voláteis e com viabilidade econômica, e que permitem seu uso como pigmentos. Devido a essas limitações, a pesquisa em pigmentos cerâmicos modernos tem despertado um grande interesse científico e tecnológico^[15].

O valor de um pigmento depende das suas propriedades ópticas e físicas. Estas, por sua vez, dependem diretamente da estrutura cristalina do pigmento, das suas características físicas, como distribuição granulométrica, forma das partículas e grau de aglomeração, e químicas, como composição, pureza e estabilidade. A propriedade mais importante a ser considerada é a capacidade do pigmento de desenvolver cor (capacidade pigmentante) e tornar opaca a matriz na qual é disperso^[13].

A opacidade (capacidade de impedir a transmissão da luz através da matriz) é destacada como uma das propriedades ópticas mais importantes. A opacidade de um pigmento depende das dimensões das suas partículas e da

diferença entre os índices de refração do pigmento e da matriz na qual o pigmento se encontra disperso^[13].

A tendência de um pigmento de solubilizar-se na matriz durante a aplicação industrial depende da área superficial específica e, portanto, da distribuição granulométrica do pigmento. Quanto mais fino é o pigmento, maior é a sua tendência a solubilizar-se na matriz^[13].

A classificação dos pigmentos pode ser de vários modos: com base na origem, cor, constituição química, método de preparação e uso. Entre os possíveis métodos de classificação dos pigmentos inorgânicos historicamente utilizados, mas uma classificação não completamente satisfatória, é a subdivisão dos pigmentos inorgânicos em naturais e sintéticos. Os pigmentos naturais são aqueles encontrados na natureza, e por um período muito longo estes foram os únicos pigmentos conhecidos e utilizados^[13].

Um dos inconvenientes maiores para a utilização destes em produção seriada é a reprodutibilidade, especialmente se provenientes de locais diferentes. De fato, estes podem apresentar características intrínsecas diferentes e, portanto, serem pouco homogêneos e geralmente conter diversos tipos e quantidades de impurezas. Os pigmentos sintéticos se diferenciam dos naturais já que são preparados pelo homem mediante procedimentos químicos. O método mais utilizado industrialmente prevê a calcinação dos precursores que contêm elementos de transição. Neste caso, a reação, que ocorre no estado sólido, prevê a utilização de diferentes tipos e quantidades de mineralizadores (até 10% em peso) com o objetivo de diminuir as temperaturas de síntese, que variam entre 500 e 1400 °C, conforme o sistema considerado^[13].

Os pigmentos inorgânicos sintéticos apresentam as seguintes características^[13]:

(a) Podem ser produzidos com um elevado grau de pureza química e uniformidade;

- (b) Podem ser estudados e formulados para originarem colorações dificilmente obtidas com pigmentos inorgânicos naturais;
- (c) Apresentam maior estabilidade térmica e química, o que permite a coloração de materiais obtidos a elevadas temperaturas;
- (d) São mais caros que os pigmentos naturais.

Em 1968, Evans apresentou outra classificação para os pigmentos cerâmicos baseado na estrutura cristalina e na cor. Segundo ele, as cores seriam divididas em grupos: cores produzidas pelos metais, por óxidos e por compostos não óxidos^[16].

Logo depois, conforme Burgyan e Epler^[17], os pigmentos inorgânicos passaram a ser classificados dentro das normas do Controle de Substâncias Tóxicas, as quais cobrem todas as substâncias tóxicas ou não-tóxicas, lei pública 94 - 469 norte americana (Estados Unidos da América).

Por sua vez, o DCMA (Dry Color Manufactures Association) desenvolveu um sistema de classificação de misturas de óxidos metálicos de pigmentos inorgânicos coloridos, baseado na estrutura cristalográfica. Os pigmentos são separados por 14 estruturas cristalinas, sendo que entre elas umas são mais importantes do que outras devido à diferença de estabilidade e características cromáticas^[7].

1.3 TiO₂ (Rutilo)

O TiO₂ tem sido extensivamente estudado devido às suas propriedades fotocatalíticas, catalíticas, eletrônicas e ópticas sendo utilizado na produção de eletrodos eletroquímicos, capacitores e células solares^[18-23]. O TiO₂ tem despertado grande interesse por apresentar propriedades muito semelhantes às

do SnO_2 , possuindo aplicações como varistores de baixa voltagem, sensores de gases e de umidade, em dispositivos ópticos, em catalisadores e como uma cerâmica eletrônica com propriedades varistoras^[24].

O dióxido de titânio (TiO_2) é um composto de baixa solubilidade e baixa condutividade térmica, com um caráter refratário. O TiO_2 é anfótero, embora mais ácido que básico, sendo também polimórfico, podendo existir em três formas cristalográficas distintas: anatase tetragonal, bruquita ortorrômbica e rutilo tetragonal^[3].

Bruquita é uma fase que ocorre naturalmente, sendo extremamente difícil de sintetizar; anatase e rutilo também ocorrem naturalmente, mas podem ser sintetizadas em laboratório^[25]. O cristal rutilo (tetragonal, índice de refração de 2,76) tem uma estrutura mais compacta que a forma anatase (tetragonal, índice de refração de 2,52), como pode ser visto na Figura 3. Isto representa diferenças importantes entre estas duas formas de cristal, como por exemplo, o índice de refração mais alto, maior estabilidade, a densidade mais alta da forma rutilo e a capacidade para desenvolver intensa coloração quando dopados com elementos cromóforos.

Estas são as principais razões para se preferir a forma rutilo para pigmentos cerâmicos, enquanto a estrutura anatase tem sua maior aplicação em sensores de gases e fotocatalise. Em alguns casos, uma mistura de anatase e rutilo demonstram uma capacidade fotocatalítica melhor que sistemas monofásicos^[26-27].

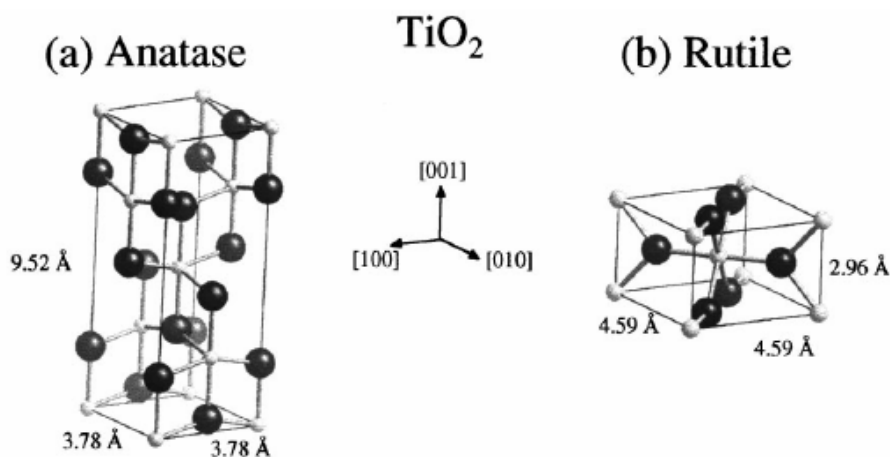


Figura 3. Célula unitária para (a) anatase e (b) rutilo onde os círculos negros são os oxigênios e os cinza representam o titânio.

TiO₂ é uma substância cristalina branca com propriedades físicas e químicas mais atraentes que outros pigmentos brancos, como baixa toxicidade, boa estabilidade física e química e a habilidade de espalhar luz devido ao seu índice de refração alto (2,76 para rutilo, 2,52 para anatase). Estas propriedades fazem deste pigmento um componente comum em pinturas de boa qualidade, e substitui pigmentos anteriores baseados em compostos de chumbo^[28]. O rutilo é uma fase estável, enquanto anatase e bruquita são metaestáveis^[29].

A estrutura rutilo (grupo espacial P42mm) é constituída por poliedros de TiO₆ octaédricos^[4]. Envolve um cátion com uma carga + 4 e número de coordenação (NC) = 6. O NC do ânion é igual a [Va]. (Nc) / [Vc] = 2* 6/4 = 3, em que Va é a valência do ânion, (Nc) é o número de coordenação do cátion e Vc é a valência do cátion (Figura 3).

Os pigmentos de dióxido de titânio constituem o maior uso comercial deste elemento. O rutilo puro é empregado como pigmento branco em tintas e como agente opacificante de tintas coloridas. O TiO₂ natural é invariavelmente colorido pela presença de impurezas, de modo que o dióxido de titânio puro, quando combinado com íons cromóforos, pode levar à obtenção de pigmentos

estáveis química e termicamente, além de um leque de cores, em função do íon metálico utilizado^[8].

Os pigmentos coloridos, com estrutura rutilo, normalmente possuem um elemento cromóforo com valência (II) ou (III) e um contra-íon com a valência maior ou igual a (IV) assegurando o eletro neutralidade^[4,30]. Os contra-íons influenciam a estrutura cristalina, a transformação de fase, as propriedades tecnológicas e as cores obtidas^[4,30].

Deste modo, pigmentos de TiO₂ dopados com Cr, Mn, Ni, V, adicionando diferentes contra-íons (Mo, Nb, Sb, W) foram sintetizados pelo método de reação do estado sólido, verificando algumas mudanças com a adição de contra-íons, principalmente na transição de fase. Foram observadas diferentes cores influenciadas, pelas mudanças de valência de alguns cátions^[4,30].

Utilizando o método Pechini, foram obtidos pigmentos com as seguintes cores: verde - Co, castanho-avermelhado - Fe, alaranjado - Cr, marrom - Mn e amarelo - Ni^[3, 26, 31].

Cabe ressaltar que, diferentes métodos de síntese podem levar a variação na tonalidade, como no caso do rutilo dopado com cromo, contendo antimônio, como contra-íon sintetizado pelo método dos precursores poliméricos e pelo método de reação no estado sólido^[32-33]. Os pigmentos sintetizados pelo método dos precursores poliméricos apresentaram valores mais altos dos parâmetros CIELab. Tal propriedade de pigmentação maior pode ser relacionada à maior organização a curto alcance e à maior homogeneidade do método do precursor polimérico em relação ao método de reação do estado sólido.

Esse mesmo comportamento é observado por outros pigmentos, com estrutura rutilo, por exemplo, o dióxido de estanho (SnO₂). Pigmentos de SnO₂ dopados com Sb foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos e pelo método de reação do estado sólido obtendo-se em ambos os casos cor azul. Pelo método dos precursores poliméricos há um aumento da reflectância com o aumento da temperatura, ocorrendo o oposto pelo método de reação do estado

sólido. Os pigmentos obtidos pelo método Pechini desenvolvem uma cor mais intensa que os sintetizados por mistura de óxidos^[34] na dopagem com Cr, pelo método de pirólise de aerosol foi obtido uma cor violeta^[35-36].

1.4 Métodos de síntese para materiais cerâmicos

No intuito de aperfeiçoar e compreender melhor as características dos pigmentos, métodos químicos como sol-gel, co-precipitação, precursores poliméricos têm sido investigados nos últimos anos, permitindo sínteses com controle mais preciso de estequiometria, controle das partículas e da sua morfologia.

Os pigmentos cerâmicos podem ser obtidos por diferentes métodos de síntese, podendo ser classificados de acordo com o estado físico dos materiais envolvidos na reação e são conhecidos como: preparação por reações no estado sólido (método cerâmico ou mistura de óxidos) e preparação por via úmida (sol-gel, co-precipitação e método Pechini ou dos precursores poliméricos).

Os métodos de via úmida são mais apreciados para estudos científicos que o método de reação no estado sólido, por apresentarem características como: uma mistura maior entre os reagentes, alta pureza dos produtos e baixa temperatura de processamento. Dentre os métodos de síntese por via úmida, o método Pechini apresenta-se em destaque por ser simples, ter um baixo custo efetivo e utilizar uma rota de queima com baixas temperaturas, além de ser versátil^[37].

1.4.1 Sol-gel

O processo sol-gel é um excelente método usado na preparação de pós-cerâmicos, peças cerâmicas densas ou porosas, filmes finos. Este processo facilita o controle estequiométrico, controle da porosidade, da estrutura cristalina e do tamanho das partículas, que são fatores que influenciam as propriedades ópticas, mecânicas, elétricas, magnéticas, biológicas e catalíticas do produto final.

O processo sol-gel inclui todas as técnicas que utilizam um sol e um gel como etapas intermediárias para a obtenção de um material. A princípio, tem-se um sol, freqüentemente definido como uma suspensão de partículas pequenas e discretas, as quais permanecem dispersas em fase líquida, e que sofre uma transformação a gel, caracterizado por uma estrutura tridimensional, a qual se estende uniformemente através do meio líquido. Este processo possui uma vantagem que é a obtenção de misturas homogêneas de componentes em escala atômica. Existem três tipos de tecnologia sol-gel ^[38]:

1° Sol-gel coloidal – Este método, algumas vezes chamado de “método gel físico” comparado com o “método gel químico”, envolve a dispersão de partículas coloidais com diâmetro variando de 1-100 nm em um meio líquido, para formar um sol e, então, o sol fluído é convertido em um gel;

2° Gel polimérico inorgânico – Consiste na dissolução de compostos organometálicos em solventes adequados, e a partir de sucessivas reações de hidrólise, condensação e polimerização, obtém-se um gel com uma rede inorgânica contínua.

3º Gel com formação de polímeros orgânicos – Este método baseia-se na formação de uma rede polimérica orgânica e pode ser classificado em duas categorias diferentes:

a) Polimerização “*in situ*”, baseia-se na formação da rede do gel por polimerização de monômeros orgânicos. O objetivo é que os íons metálicos fiquem homoganeamente distribuídos na rede polimérica orgânica. O processo parte da complexação metal-quelato, seguida da formação “*in situ*” de um polímero orgânico. Esse método é denominado método Pechini do qual foi derivado o método dos precursores poliméricos.

b) Uso de um polímero como precursor, sendo que a solução viscosa se concentra convertendo-se em um gel termoplástico.

1.4.1.1 Método dos Precursores Poliméricos.

Dentre os métodos sol-gel, podemos destacar o método desenvolvido em 1967 por Pechini^[39] e que se tornou popular por H. Anderson que, originalmente o aplicou para fabricar pós de estrutura perovskita. Atualmente, é utilizado na síntese de diversos óxidos policatiônicos.

O método Pechini consiste na reação de um ácido com uma fonte catiônica (carbonatos, nitratos, hidróxidos) que vai formar um quelato. Este, por sua vez, vai reagir com um polihidróxido para formar um éster formando um vidro polimérico quando aquecidos^[40].

Essa reação pode ser descrita considerando a habilidade de certos ácidos carboxílicos fracos, como ácido cítrico, láctico, tartárico, para formar ácidos

polibásicos quelantes com vários cátions de elementos como: Ti, Zr, Cr, Mn, Pb. Estes quelatos podem ser submetidos à poliesterificação quando aquecidos em álcool polihidróxido, para formar um vidro polimérico que tem uma distribuição uniforme de cátions. Assim, o gel retém homogeneidade na escala atômica e deve ser calcinado em temperaturas baixas para produzir óxidos de partículas finas que quimicamente podem ser controladas de forma precisa.

Quando comparado com a maioria dos ácidos, o ácido cítrico é o mais largamente utilizado na síntese de materiais cerâmicos utilizando precursores orgânicos. O típico complexo metal-citrato tende a ser razoavelmente estável devido à forte coordenação do íon citrato com o íon metálico envolvendo dois grupos carboxílicos e um grupo hidroxila, como mostra a Figura 4.

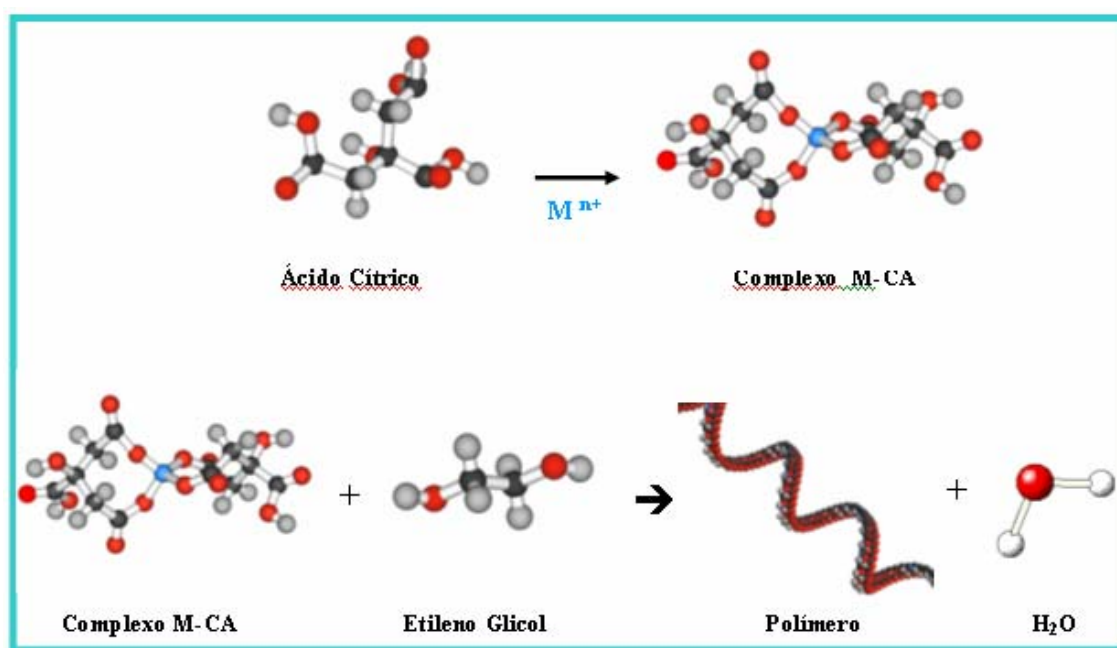


Figura 4. Representação esquemática do Método Pechini.

Além do ácido cítrico, o etilenoglicol também é bastante utilizado, nesse caso, como agente polimerizante. Estas substâncias são muito utilizadas devido a três aspectos fundamentais^[38]:

- a) Muitos cátions metálicos, exceto os monovalentes, formam estruturas estáveis em complexos quelados com o ácido cítrico;
- b) O complexo metal-ácido cítrico pode ser estabilizado em etilenoglicol, já que possui dois grupos hidroxilas com uma grande afinidade de complexação com átomos metálicos;
- c) Como o ácido cítrico possui três grupos carboxílicos e o etilenoglicol duas hidroxilas, reações sucessivas de esterificação ocorrem para formar a resina poliéster.

A seqüência geral de reação ocorre durante o processo de polimerização. O metal quelato passa para o citrato e forma um quelato ácido polibásico. Adicionando etilenoglicol à mistura, com aquecimento, ocorre a formação de um éster por polimerização, produzindo dessa forma uma matriz orgânica homogênea, com íons metálicos presos a essa matriz.

A reação de condensação, representada na Figura 4, entre o ácido cítrico e o etilenoglicol ocorre por volta de 100°C. Em seguida, a solução é gradualmente aquecida para remover o excesso de solvente, a estrutura do polímero ou resina obtida ainda não é totalmente conhecida, mas sabe-se que é dependente do cátion envolvido^[41].

A resina é, então, calcinada para remover o material orgânico, pela calcinação da mistura entre 300-350°C, enquanto os metais inorgânicos que permanecem são combinados quimicamente para formar o composto de estequiometria desejada.

O método Pechini tem tido uma considerável importância por causa de suas vantagens, tais como: baixa temperatura de síntese, fácil controle da composição, homogeneidade, fácil fabricação de filmes finos de grande área, baixo custo e curto ciclo de síntese^[42].

A principal desvantagem desse método é a grande perda de massa associada ao processo e a formação de agregados durante a calcinação, se a concentração de matéria orgânica não for controlada. A maior vantagem é o baixo custo do método, uma vez que, os reagentes usados em maior quantidade são relativamente baratos ^[43 -44].

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

Sintetizar pelo método dos precursores poliméricos – método Pechini e estudar o comportamento dos pigmentos cerâmicos inorgânicos á base de TiO_2 : Cr, utilizando contra-íons (antimônio ou molibdênio).

2.1 Objetivos Específicos

- Sintetizar pós de TiO_2 puros e dopados com Cr e utilizando contra-íons (antimônio ou molibdênio), pelo método dos precursores poliméricos.
- Verificar a evolução das fases Anatase e Rutilo com a adição do dopante Cr e com a adição dos contra-íons (antimônio ou molibdênio).
- Estudar a influência da temperatura de calcinação e o efeito do tratamento atmosférico em oxigênio nas propriedades dos pigmentos obtidos.
- Investigar os efeitos dos contra-íons (antimônio ou molibdênio) nas propriedades estruturais dos pigmentos e na cor final obtida.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

3. METODOLOGIA

3.1 Método de preparação

Os pós precursores dos pigmentos de TiO₂ foram preparados utilizando-se o método dos precursores poliméricos, derivado do Método Pechini.

Os reagentes utilizados para a síntese do TiO₂: Cr, Sb ou Mo, bem como suas fórmulas e origem estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Materiais utilizados na síntese dos pigmentos.

Reagente	Fórmula Química	Pureza (%)	Fornecedor
Isopropóxido de Titânio	Ti [OCH (CH ₃) ₂] ₄	97,5	Hulls - AG
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	99,5	Cargill
Etileno Glicol	HOCH ₂ CH ₂ OH	99,5	Vetec
Ácido Molíbdico	H ₂ MoO ₄	92,0	Dinâmica
Hidróxido de Amônio	NH ₄ OH	99,99	Synth
Hidróxido Acetato de Cromo (III)	Cr ₃ (OH) ₂ (OOCCH ₃) ₇	-	Alfa Aesar
Óxido de Antimônio (III)	Sb ₂ O ₃	99,0	Merck

3.1.1 Preparação do Citrato de Titânio

O ácido cítrico foi dissolvido em água, sob agitação constante, e aquecido a aproximadamente 70°C. Após a solubilização do ácido cítrico, foi adicionado, lentamente, o isopropóxido de titânio sob constante agitação e aquecimento. Uma relação de 3 mols de ácido cítrico para 1 mol de Ti^{4+} foi usada para garantir que todo metal participe da formação do citrato de titânio. A quantidade de titânio foi gravimetricamente determinada como TiO_2 .

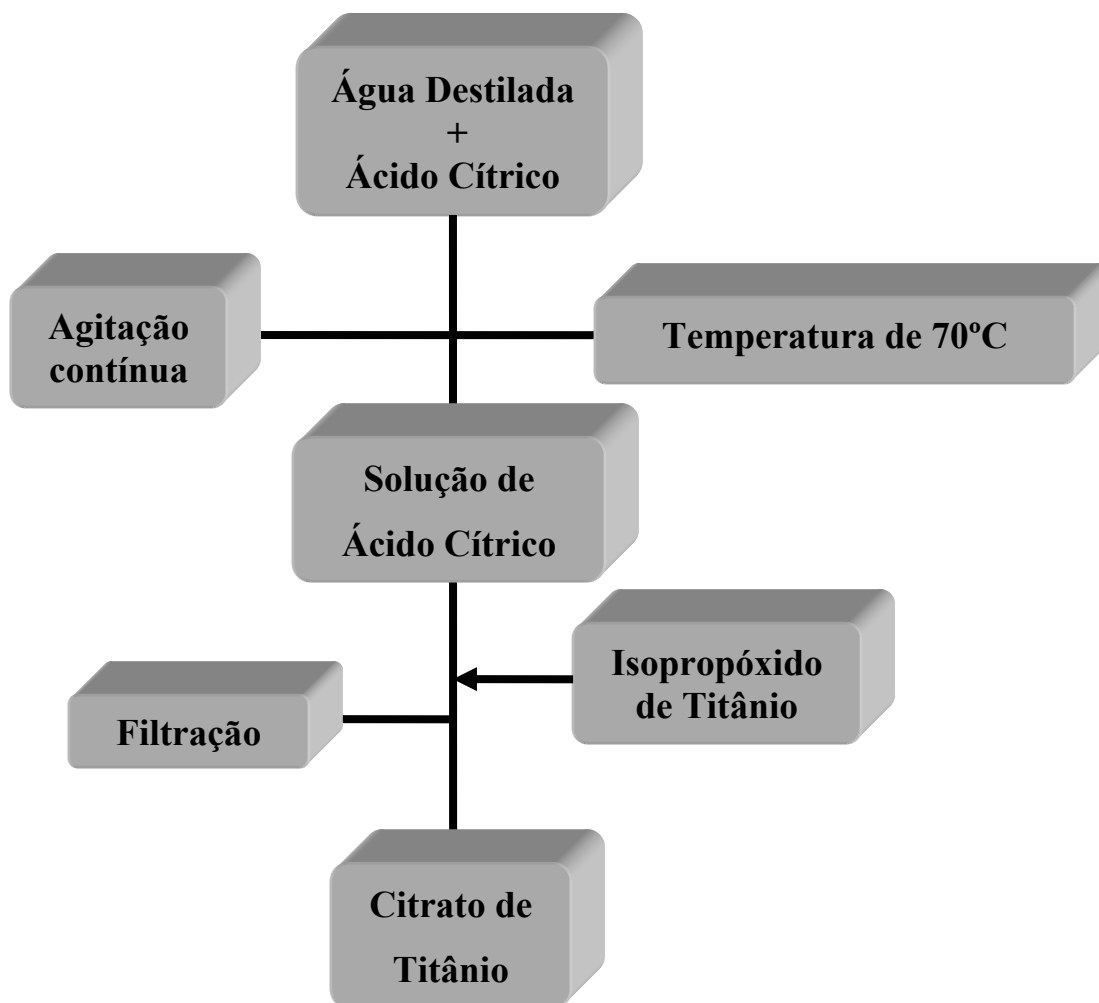


Figura 5. Fluxograma da síntese do citrato de titânio.

3.1.2 Preparação do Citrato de Molibdênio

Inicialmente foi aquecida a água em um béquer até uma temperatura de aproximadamente 70°C, onde foi feita a dissolução de ácido cítrico em água. Após verificar que o ácido cítrico se dissolveu completamente, foi adicionado à solução o ácido molíbdico, tendo o cuidado de manter o meio levemente alcalino (pH entre 7 e 8), pela adição de hidróxido de amônio.

A mesma proporção ácida cítrico: metal, usada para o titânio, foi empregada. Em seguida, a solução resultante, o citrato de molibdênio, foi filtrada.

O procedimento está esquematizado na Figura 6.

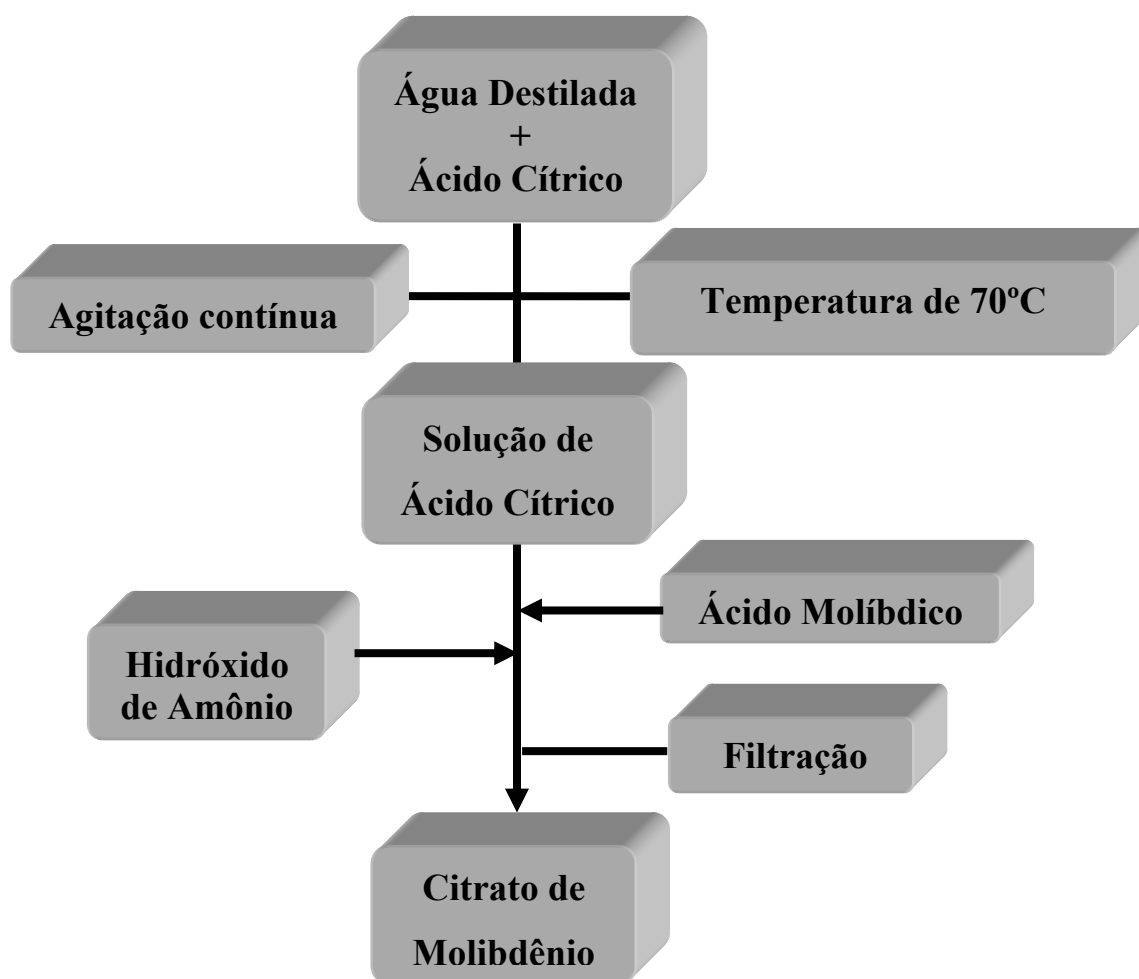


Figura 6. Fluxograma da síntese do citrato de molibdênio.

3.1.3 Preparação das resinas

As resinas foram preparadas sob agitação e aquecimento constante a uma temperatura de aproximadamente 90°C. Adicionando-se ao citrato de titânio, o ácido cítrico, o sal de Cr, o óxido de Sb ou o citrato de Mo, e por último o etilenoglicol. A relação em massa entre o ácido cítrico e o etilenoglicol foi de 60:40. O fluxograma está apresentado na Figura 7.

3.1.4 Obtenção dos Pós Precursores dos Pigmentos

Para a obtenção dos pós, as resinas foram calcinadas à 300°C por 60 minutos em forno tipo mufla. Durante este tratamento térmico ocorre a degradação parcial do polímero onde o material resultante é denominado de precursor.

Os precursores foram desagregados em almofariz e pistilo de ágata e peneirados em malha 100 mesh. Os pós-precursores foram moídos em atritor da marca NETZSCH Brasil, Modelo PE 075, por 4 horas, em álcool etílico, secos em estufa por 24 horas e peneirados em malha de 100 mesh.

Após a moagem foram realizadas as caracterizações iniciais. Depois os precursores foram calcinados em placas de alumina à temperatura de 300-350°C por 12 horas a uma taxa de aquecimento 10°C/ minuto, para eliminação dos orgânicos de acordo com a Figura 8 (b) mostrando a pequena perda de massa em temperaturas mais elevadas e, em seguida foi realizada uma evolução térmica, entre 600 e 1000 °C por 2 h, sempre sob atmosfera de O₂. Os pigmentos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), colorimetria, espectroscopia na região do infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de absorção na região UV-vis.

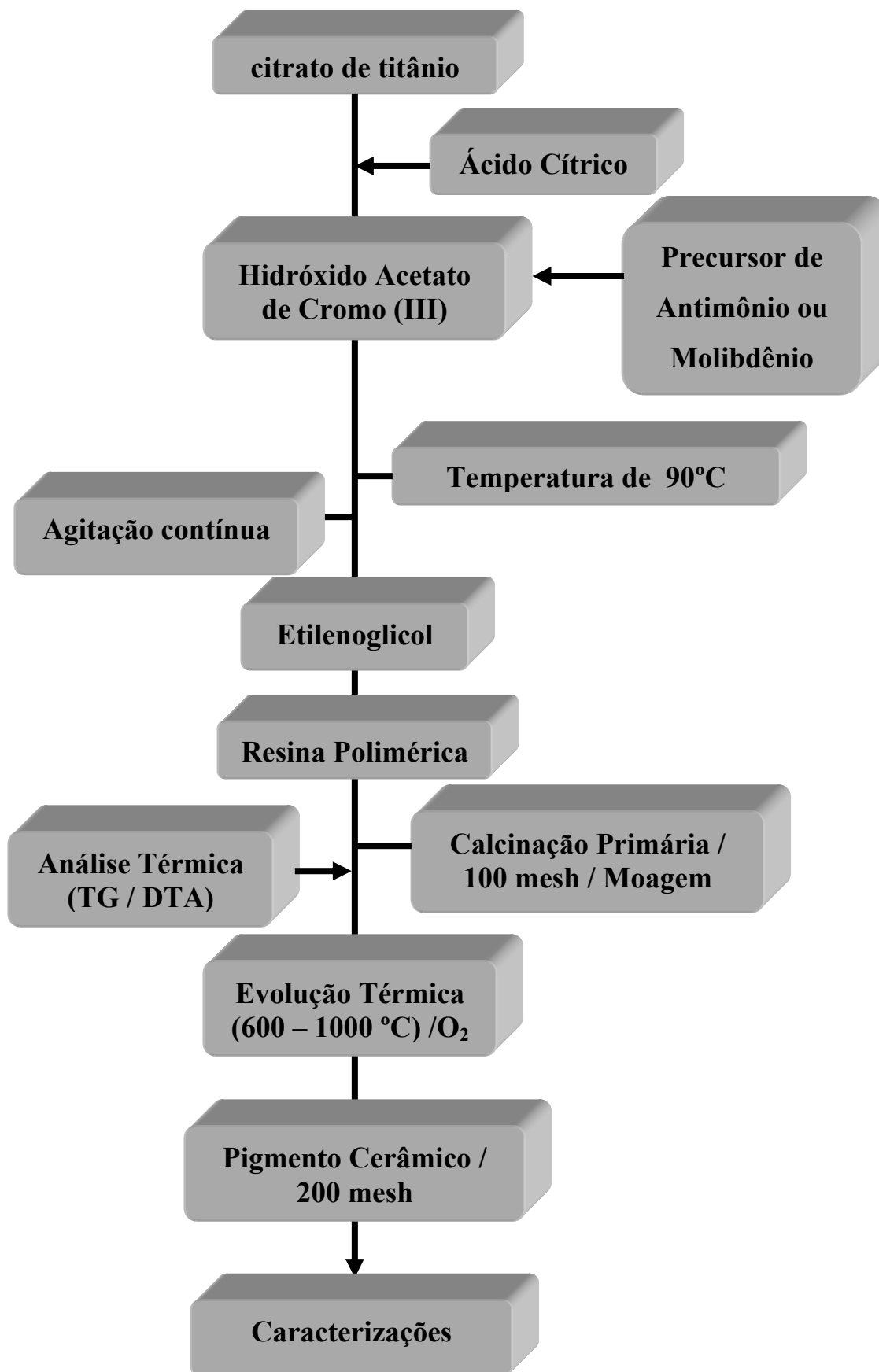


Figura 7. Fluxograma da síntese dos pigmentos pelo Método dos Precursores Polimérico.

3.2 Caracterização

O comportamento térmico das amostras foi estudado por termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA). A análise de todas as amostras foi realizada a partir dos pós precursores.

As curvas de TG/DTA foram obtidas em uma termobalança, marca SDT, Modelo TGA-50, em intervalo de temperatura entre 0 e 1200°C, com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, sob fluxo de O₂. Foram utilizados aproximadamente 10 mg da amostra, em um cadinho de alumina.

As bandas de transmitância das amostras, na região do infravermelho, foram obtidas entre 4500 e 400 cm⁻¹. As amostras foram compactadas em forma de pastilhas com a adição de KBr e analisadas em um espectrofotômetro marca Bomem, modelo MB-102.

Os difratogramas de Raios X foram obtidos utilizando um Difratorômetro, marca Siemens, modelo D-5000, na faixa de $2\theta = 5 - 75^\circ$, com um passo de 0,03° e tempo de passo de 1 segundo, utilizando como fonte de radiação monocromática a radiação K α de cobre. Os resultados da análise foram interpretados com o auxílio das fichas cristalográficas JCPDS.

O cálculo dos volumes das células unitárias do rutilo foi determinado a partir das reflexões dos planos h k l (110), (101), (211) por tratamento matemático dos dados cristalográficos, utilizando-se o programa Rede 93, baseado nos métodos dos mínimos quadrados^[45].

A largura dos picos de difração permite obter informações sobre determinados aspectos de uma fase cristalina. O alargamento destes picos pode ter origem em fatores instrumentais ou na própria característica do material, como a desordem a longo alcance. O cálculo da largura a meia altura (FWHM) foi realizado com o programa Peak Fit, a partir de gaussianas, considerando os planos (101) para o anatase e (110) para o rutilo. Os tamanhos médios de

crystalitos foram calculados utilizando a Equação de Scherrer (1) [46]. Para o presente estudo, utilizou-se o padrão externo de quartzo (SiO₂).

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Em que:

D = tamanho médio do cristalito;

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética, CuK α ;

θ = ângulo de difração;

β = largura a meia altura (FWHM) do pico de difração, calculada a partir da Equação (2):

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (2)$$

Em que:

B = largura a meia altura (FWHM) relacionada à amostra;

b = largura a meia altura de um padrão.

As fases cristalinas (anatase e rutilo) foram avaliadas de modo semi-quantitativo, a partir da relação entre as intensidades dos picos de difração de raios X, obtidas para os difratogramas das amostras tratadas na faixa entre 600 e 1000°C, de acordo com a Equação 3:

$$\% \text{ fase (rutilo) } = \frac{I_{\text{rutilo}}}{I_{\text{anatase}} + I_{\text{rutilo}}} * 100 \quad (3)$$

Em que:

I_{anatase} e I_{rutilo} são os valores das intensidades dos picos 100% da amostra observada, correspondente à fase analisada.

Para a obtenção dos parâmetros colorimétricos CIELab, foi utilizado um colorímetro Gretag Macbeth Color-eye 2180.

O método mede a intensidade de absorção na região visível para obter três parâmetros **L**, **a** e **b**, medindo o brilho, as intensidades de cor.

O eixo da coordenada **a** varia do vermelho (**a+**) ao verde (**a-**), a coordenada **b** varia do amarelo (**b+**) ao azul (**b-**) e **L** é a coordenada de luminosidade (escala do cinza), variando de (**L = 0**) preto ao (**L = 100**) branco.

O equipamento utilizado para a análise na região UV-visível, dos pigmentos, foi um espectrofotômetro UV - visível modelo UV-2550, da marca SHIMADZU, com acessório para reflectância e intervalo entre 190-900 nm. A amostra foi compactada usando substrato de quartzo.

Para analisar as características morfológicas das partículas dos pós depois da calcinação, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca ZEISS DSM, modelo – 940 A. Foi feita uma suspensão bastante diluída da amostra em álcool isopropílico, em seguida, adicionou-se uma gota da suspensão no substrato de vidro, que foi recoberto com filme de carbono.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise Térmica

As Figuras 8 a 10 ilustram as curvas de TG e DTA dos precursores, todas com um comportamento muito semelhante.

As curvas de TG apresentaram duas etapas de decomposição térmica. A primeira etapa é resultante de uma transformação física relacionada à evaporação de água e à perda de alguns gases adsorvidos na superfície dos pós [23]. Observa-se uma pequena perda de massa entre 4 e 8% referente a este evento. A segunda etapa é resultante de uma transformação química relacionada à combustão da matéria orgânica e à presença de hidroxilas [47]. Observa-se que todas as perdas de massa ocorrem a temperaturas abaixo de 560°C, indicando que, provavelmente, não há formação de grandes quantidades de carbono [43-44].

As curvas TG apresentaram uma pequena descontinuidade, com uma oscilação da temperatura, possivelmente devido à grande quantidade de energia liberada na combustão da matéria orgânica.

Um ponto importante é a perda de massa contínua acima de 500°C, provavelmente devido à eliminação de hidroxilas, presentes no material (Figura 8b), observada para todos os precursores.

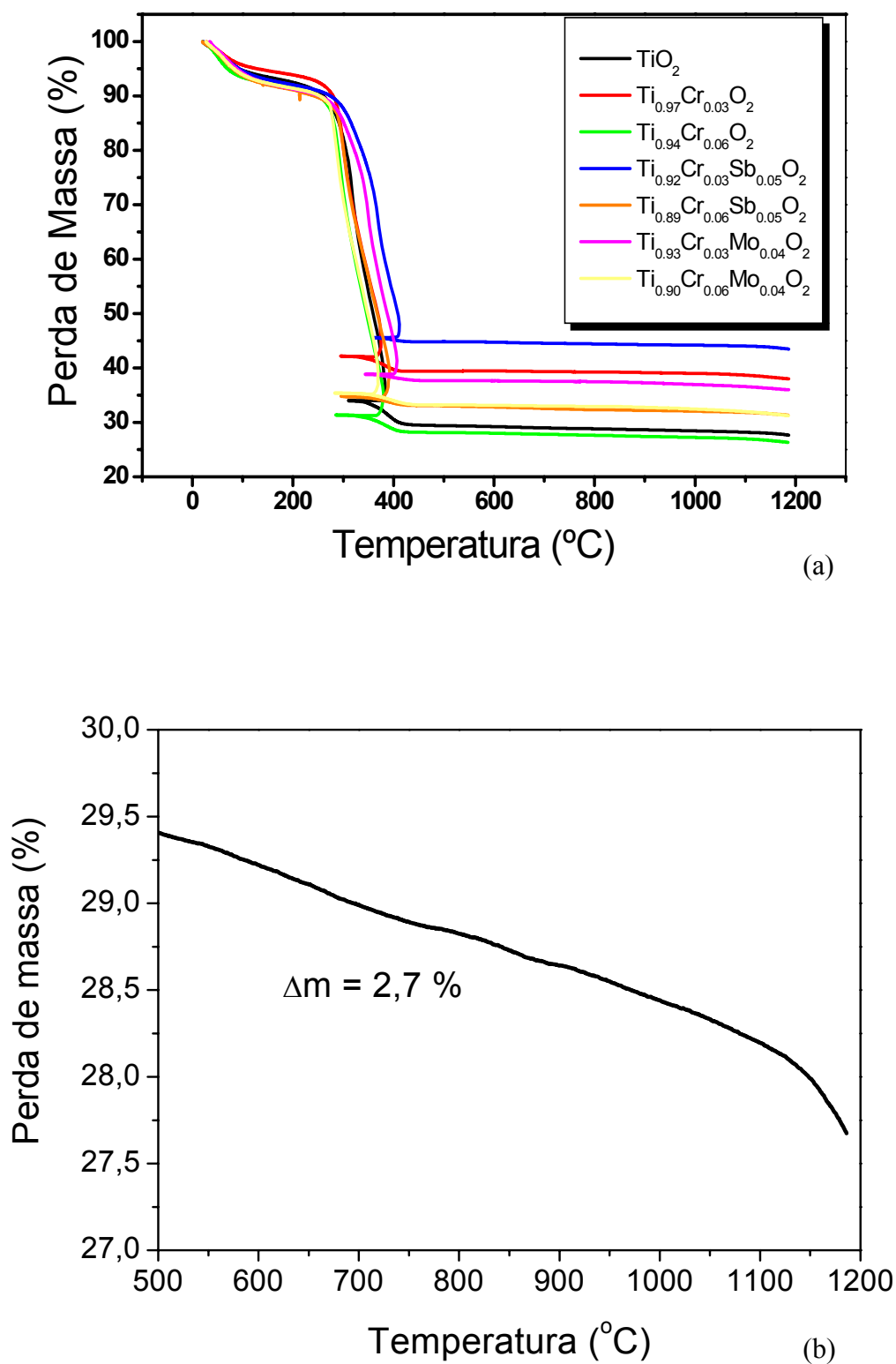


Figura 8. (a) Curvas TG dos pós precursores puro e dopados; (b) Detalhe da curva TG do pó precursor do TiO_2 , em temperaturas mais elevadas.

Os dados termogravimétricos dos pós precursores estão descritos na Tabela 2. Observa-se que a 560°C não há mais perda de massa, indicando uma estabilidade térmica dos compostos e a ausência de orgânicos. As variações na decomposição dos precursores, com a adição dos cromóforos são devido a uma mudança no tamanho das cadeias carbônicas e/ ou à força das ligações químicas.

Tabela 2. Resultados da segunda etapa de decomposição térmica dos pós precursores.

Precursor	Intervalo de Temperatura (°C)	Temperatura de pico (°C)	Perda de Massa (%)
TiO ₂	153 - 521	320	64
Ti _{0,97} Cr _{0,03} O ₂	157- 437	301	55
Ti _{0,94} Cr _{0,06} O ₂	300 - 431	300	64
Ti _{0,92} Cr _{0,03} Sb _{0,05} O ₂	178 - 435	371	47
Ti _{0,89} Cr _{0,06} Sb _{0,05} O ₂	178 - 557	300	59
Ti _{0,93} Cr _{0,03} Mo _{0,04} O ₂	171 - 448	346	54
Ti _{0,90} Cr _{0,06} Mo _{0,04} O ₂	169 - 471	286	59

As curvas de DTA dos pós precursores exibem picos na faixa entre 280 e 400°C, que estão associados à combustão do material, o que produz efeitos exotérmicos, ocasionando um forte aumento da temperatura, causando a histerese no pico.

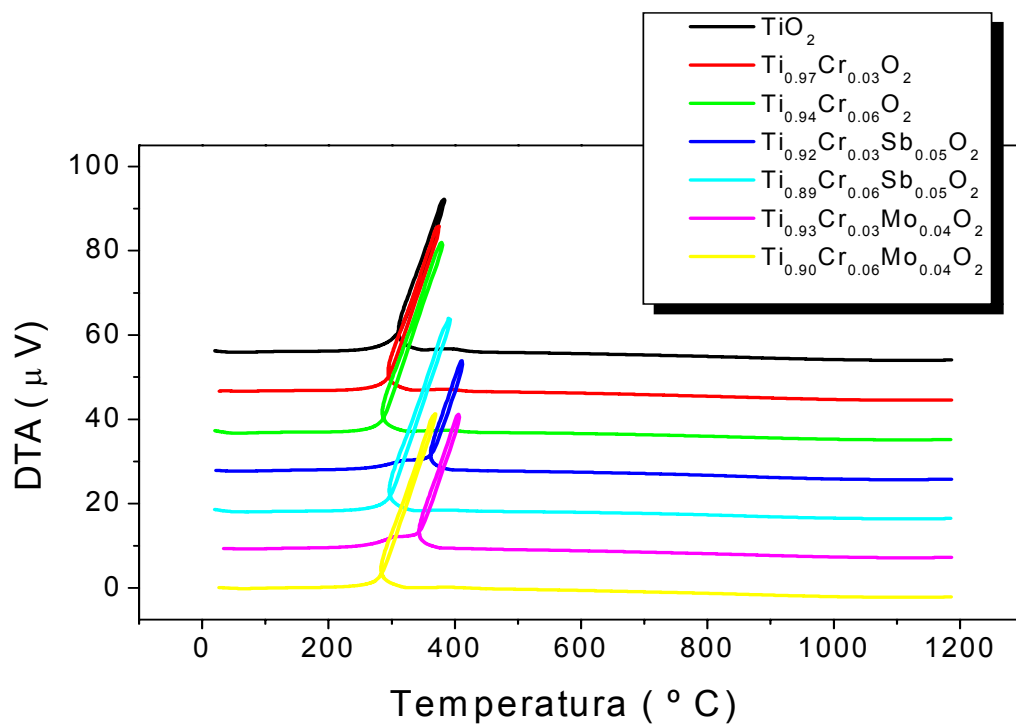
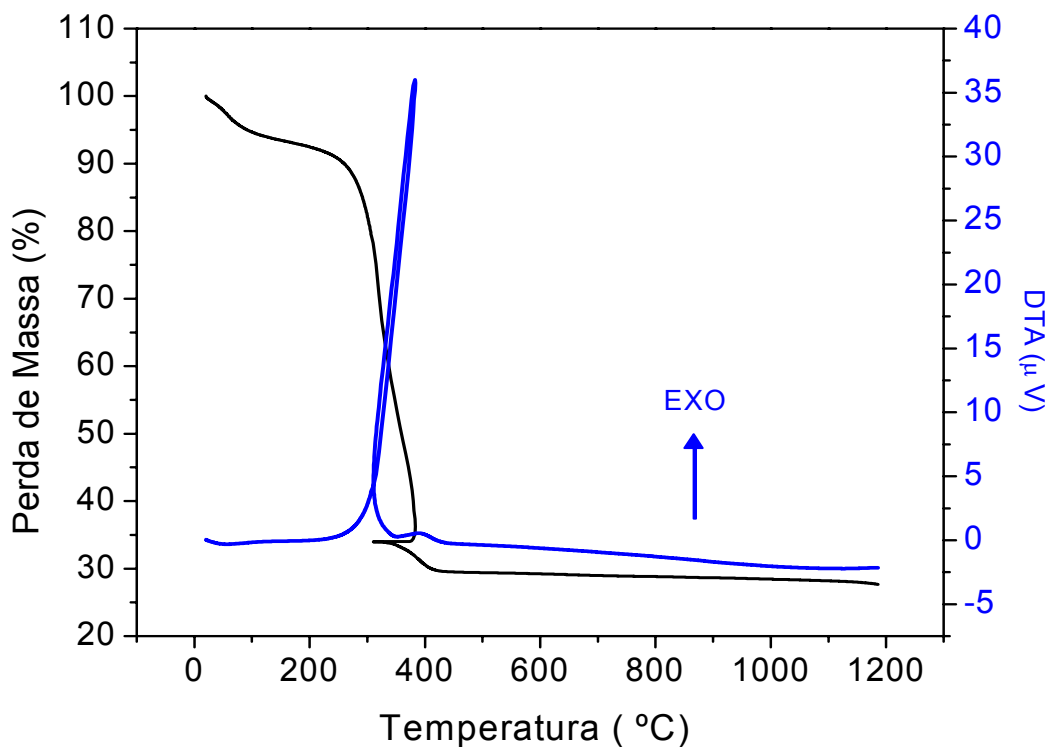


Figura 9. Curvas DTA dos pós precursores puro e dopados.

Figura 10. Curvas TG e DTA do pó precursor de TiO₂.

4.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

As análises espectroscópicas na região do infravermelho foram realizadas para os pós, calcinados nas temperaturas de 600, 700, 800, 900 e 1000 °C por 2 h. Os espectros de infravermelho, obtidos neste trabalho são apresentados nas Figuras 11 e 12.

Foi possível observar duas bandas de vibração metal - oxigênio, uma banda larga na região de 500 – 750 cm^{-1} e uma em torno de 400 cm^{-1} , como apresentado na literatura. Em torno de 1100 cm^{-1} os pós apresentam estiramentos relacionados à presença de hidroxilas^[48].

Para espectros obtidos a temperatura abaixo de 800°C, observa-se uma banda em torno de 1600 cm^{-1} indicando a presença de água. O grupo hidróxido (OH) pode ser distinguido do grupo H-O-H, uma vez que falta, no primeiro, um modo de desdobramento referente ao grupo (H_2O) próximo a 1600 cm^{-1} , além disso, o complexo hidróxido apresenta um modo de desdobramento abaixo de 1200 cm^{-1} ^[47].

As hidroxilas e os compostos orgânicos são eliminados com o aumento da temperatura, como indicado pela análise térmica dos precursores, que apresentam uma perda de massa contínua, acima de 500°C. Deste modo, observa-se, na Figura 12a e 12b, as bandas referentes às hidroxilas e à matéria orgânica, sendo que, para as amostras a 900 e 1000°C, essas bandas desapareceram (Figura 12c).

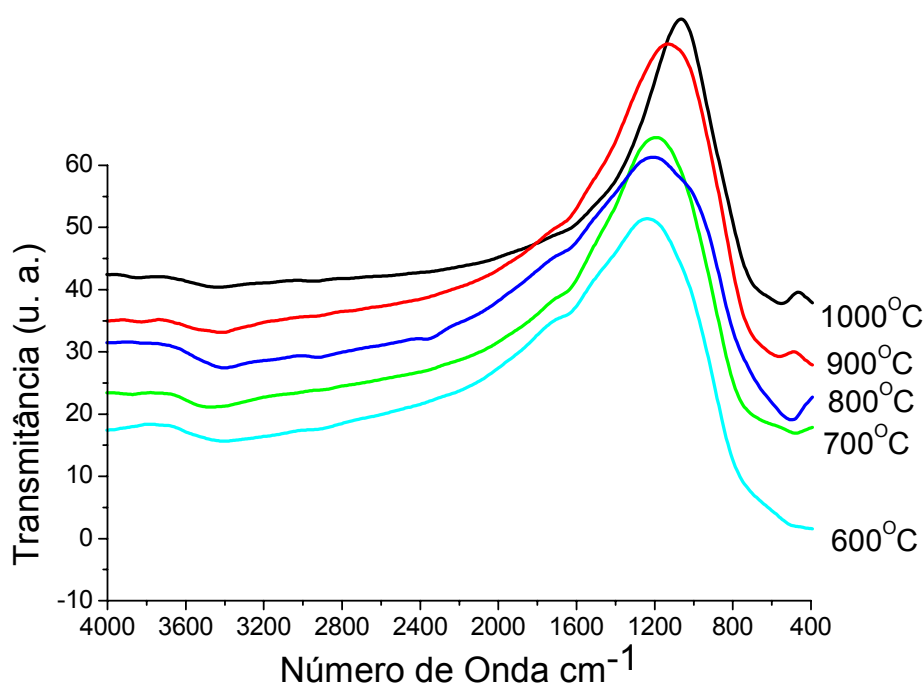


Figura 11. Espectros de transmitância na região do infravermelho para o TiO_2 , em função da temperatura de calcinação.

Para o espectro de infravermelho da fase anatase, além das bandas metal-oxigênio, é característica a presença de uma banda intensa do grupo (OH) entre $3200 - 3550 \text{ cm}^{-1}$ (O-H vibrações de estiramento assimétrica e simétrica) ^[27] e vibrações de deformação a $1600 - 1630 \text{ cm}^{-1}$ (H – O – H) ^[49] que é uma evidência de uma quantidade grande de moléculas de água adsorvida na superfície do pó, ao contrario de amostras de rutilo que têm menor absorção de água. Deste modo, os espectros na região das vibrações de estiramento do grupo (OH) são diferentes, no caso da anatase a intensidade de vibrações de (OH) são altas ^[50].

Ausência de bandas no espectro de infravermelho na região de $1300 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ é uma evidência que a superfície das amostras dos pó não contém moléculas adsorvidas de O_2 , CO_2 e CO que poderiam vir do ar. Ao contrário das amostras de rutilo, o espectro de anatase tem uma absorção larga a $1048, 1137, 1222 \text{ cm}^{-1}$. No espectro de rutilo observa-se uma banda fraca a

aproximadamente (1047 cm^{-1}) a baixa temperatura, em temperaturas maiores nenhuma banda é encontrada^[50].

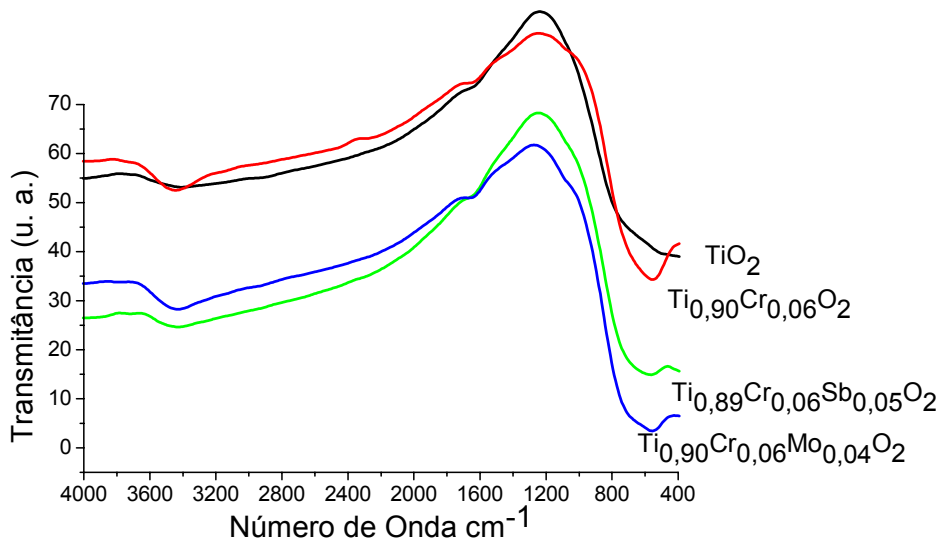
De acordo com a literatura, são observadas seis formas de vibrações para o titânio em coordenação octaédrica $\text{TiO}_6(\text{Oh})$. Propõe-se que o rutilo apresente três bandas ativas no Raman, designadas ν_1 , ν_2 e ν_5 , enquanto apenas ν_3 e ν_4 são ativas no infravermelho. Assim ν_6 é inativa em ambas as técnicas e sua frequência é calculada em uma combinação de análises de bandas sobrepostas^[47].

As vibrações fundamentais do TiO_2 que aparecem em espectros de infravermelho são bandas muito largas designadas vibrações de estiramento Ti-O na faixa de ($550 - 653 \text{ cm}^{-1}$) e Ti - O - Ti na faixa de ($436 - 495 \text{ cm}^{-1}$)^[23,50]. Deste modo, pode ser observado que várias bandas de TiO_2 aparecem sobrepostas na região $350 - 600 \text{ cm}^{-1}$, sendo que a posição típica da banda de TiO_2 associada a uma estrutura anatase aparece a 435 cm^{-1} , enquanto a posição típica da banda referente ao rutilo é em 505 cm^{-1} ^[19,51].

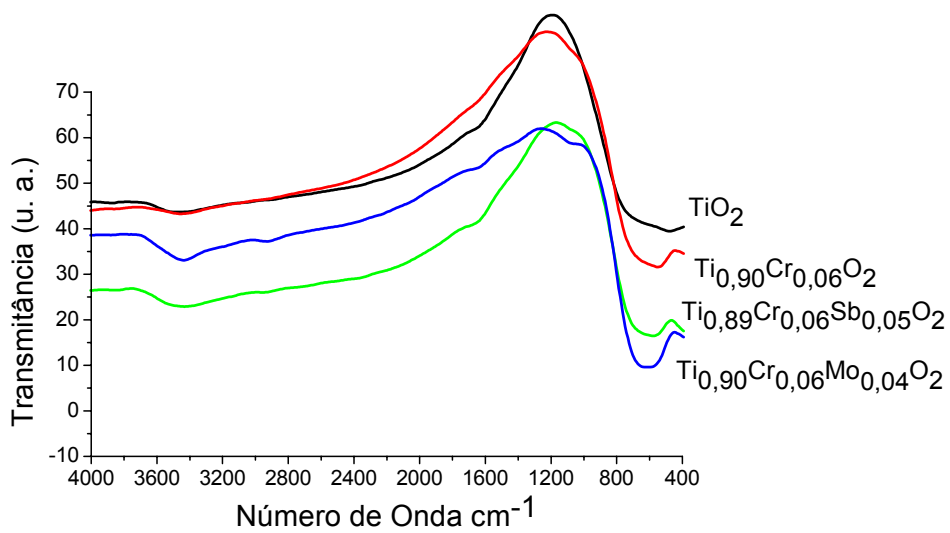
No presente caso, os espectros dos pós de TiO_2 nas diferentes temperaturas de calcinação (Figura 11), apresentam comportamentos similares no que diz respeito às evoluções das bandas de vibração, entre 600 e 1000°C . Observa-se que o aumento da temperatura de calcinação promoveu a obtenção de bandas vibracionais com uma maior definição, tal como esperado pelo aumento do grau de cristalinidade do sistema. Após calcinação a 600°C , o espectro apresenta baixa definição. A 700°C observa-se o início da formação de uma banda em 500 cm^{-1} , que fica mais evidente a 800°C . Após calcinação a 900 e 1000°C , essa banda se desloca para $550\text{-}560 \text{ cm}^{-1}$. Essa mudança pode estar relacionada à transição de fase de anatase para rutilo.

A adição de dopantes aumenta a definição das bandas, especialmente após calcinação abaixo de 800°C . Este resultado indica que estas amostras possuem uma maior organização a curto alcance, o que pode facilitar a cristalização do

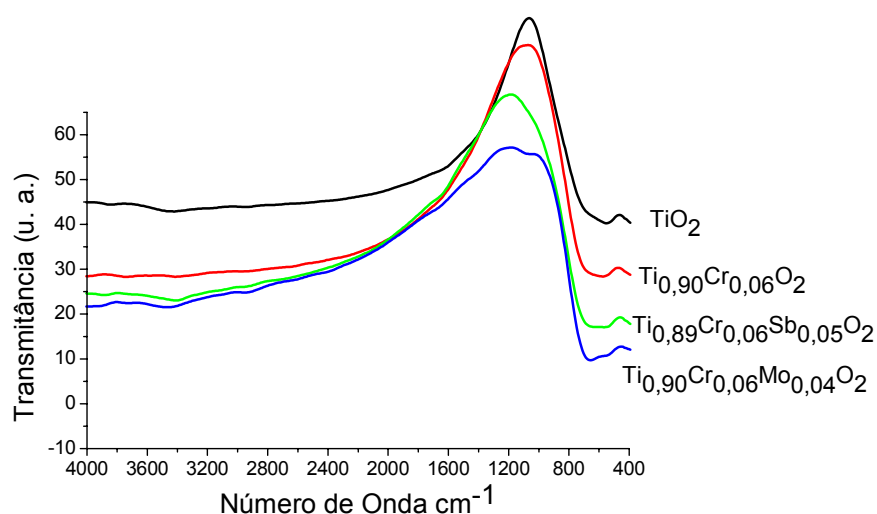
rutilo, que é uma estrutura mais ordenada. A 1000°C, essa mudança de comportamento não é observado.



(a)



(b)



(c)

Figura 12. Espectros de transmitância na região do infravermelho para os pós de TiO_2 : Cr, Sb ou Mo e TiO_2 . (a) calcinação a 600°C ; (b) calcinação a 800°C ; (c) calcinação a 1000°C .

4.3 Difração de Raios -X (DRX)

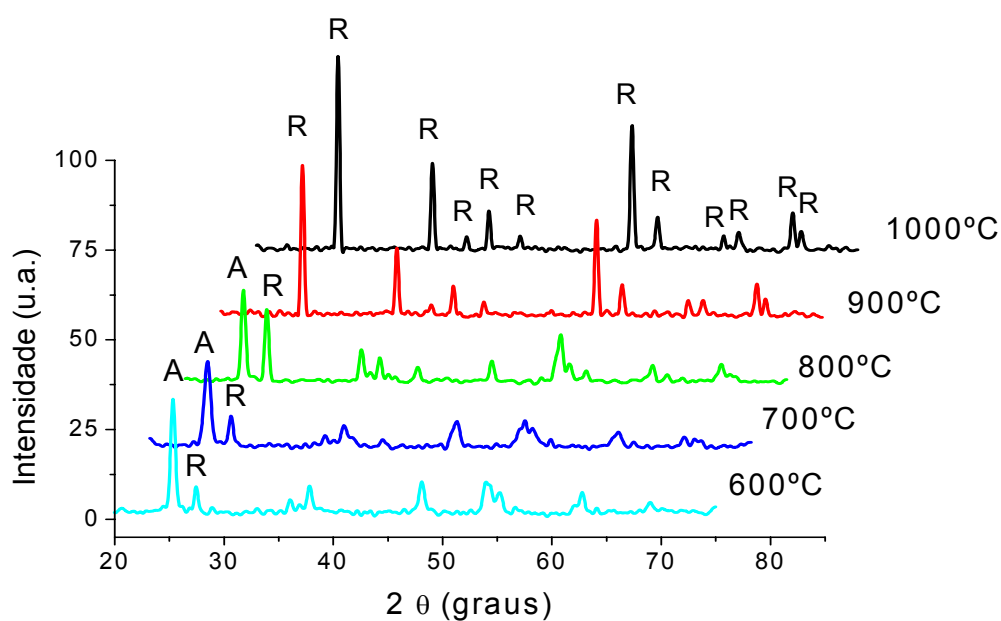
Analisando os difratogramas de raios-X, apresentados nas Figuras 13 e 14, podem-se verificar as fases do pigmento precursor (TiO_2 : Cr, Sb ou Mo) para as diferentes temperaturas de calcinação.

A identificação das fases, bem como dados referentes a elas, foi extraída das fichas JCPDS 00-021-1276 para a fase rutilo e 00-021-1272 para a fase anatase.

Os difratogramas analisados indicam que as fases presentes são anatase (A) e rutilo (R), sendo a primeira uma fase menos densa em relação à segunda. A fase rutilo é a fase mais estável para o TiO_2 sendo desejado para aplicações em temperaturas acima de 1000°C , como é o caso de pigmentos cerâmicos.

A temperatura na qual anatase se transforma em rutilo depende do precursor usado, da concentração de impurezas, do pH, e do tamanho de partículas^[4,25], assim como da atmosfera de calcinação.

Para o TiO₂ puro (Figura 13a), nas temperaturas de 600 a 800°C, há coexistência das duas fases, para temperaturas de 900 e 1000°C tem-se apenas a fase rutilo. Com a adição de cromo (Figura 13b), observa-se a coexistência das mesmas fases. Entretanto, com a adição dos contra-íons (antimônio ou molibdênio), a fase anatase desaparece a 800°C (Figuras 14a e 14b). A análise semi-quantitativa das fases anatase e rutilo é apresentada na Figura 15.



(a)

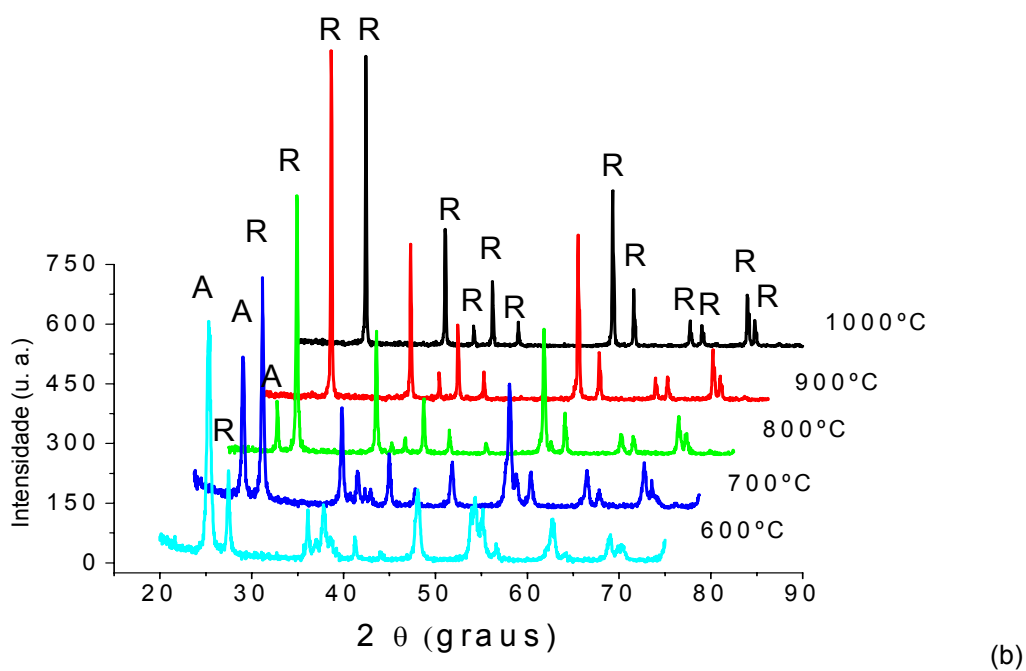
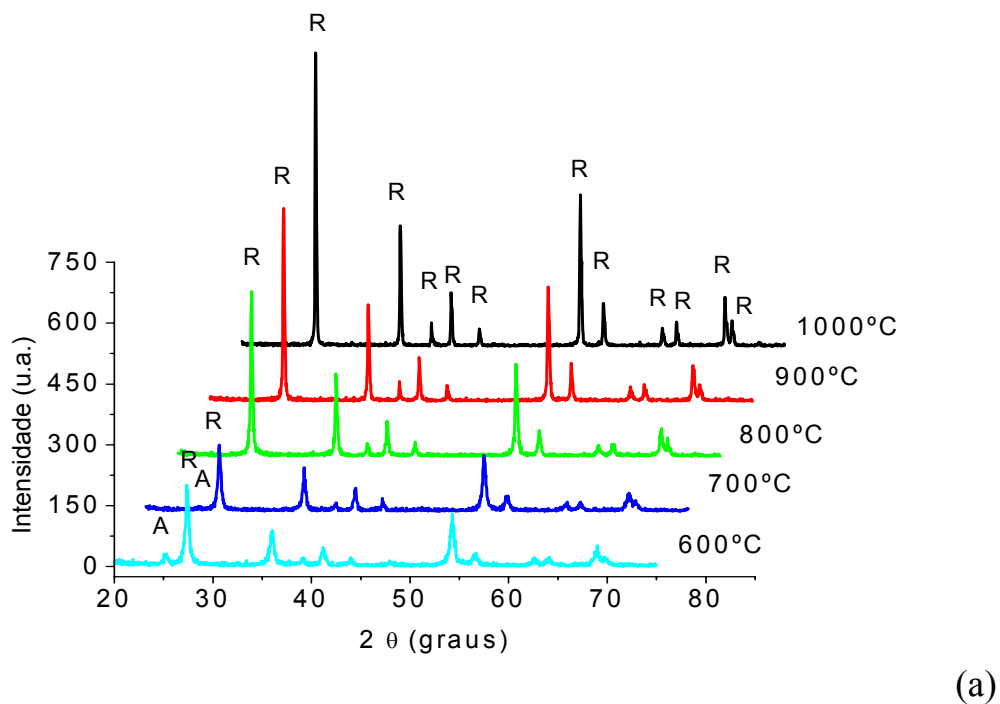
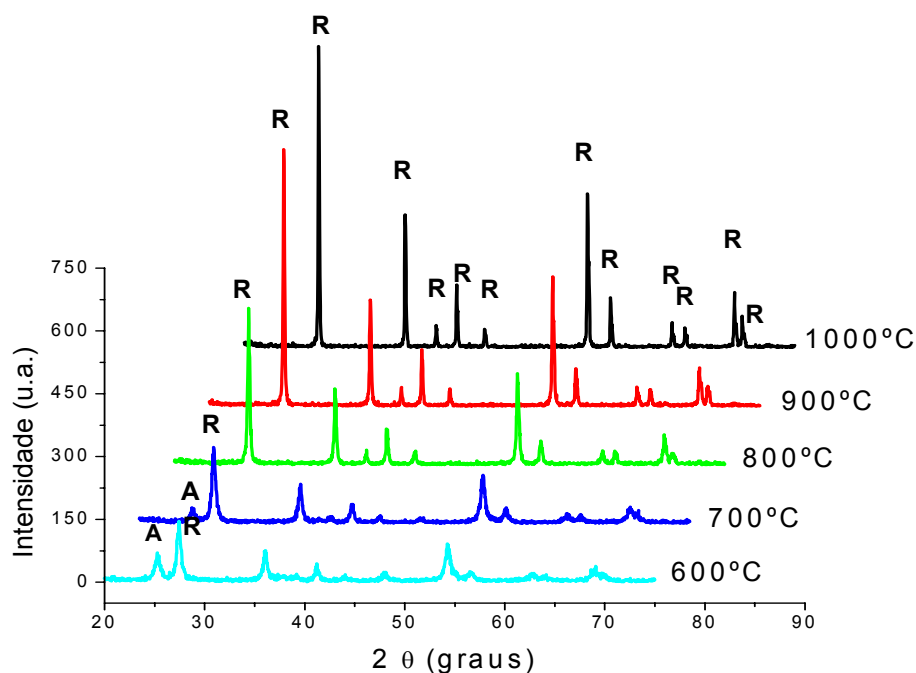


Figura 13. Difrátogramas de raios X dos pigmentos calcinados nas temperaturas entre 600°C e 1000°C por 2 h. (a) TiO_2 ; (b) $\text{Ti}_{0,94}\text{Cr}_{0,06}\text{O}_2$.





(b)

Figura 14. Difratogramas de raios X dos pigmentos calcinados nas temperaturas entre 600°C e 1000°C por 2 h. (a) $\text{Ti}_{0,89}\text{Cr}_{0,06}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$; (b) $\text{Ti}_{0,90}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,04}\text{O}_2$.

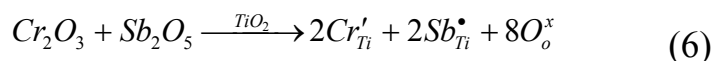
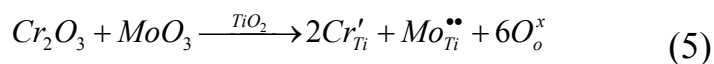
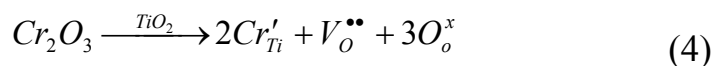
Em todas as amostras (Figura 15), observa-se que a porcentagem da fase rutilo aumenta com aumento da temperatura e para a fase anatase é observado o comportamento inverso, devido à tendência do pigmento se manter na sua forma na mais estável (rutilo). Observa-se uma evolução da fase rutilo ocasionado pela interferência dos íons dopantes na matriz, principalmente Sb ou Mo.

De acordo com dados da literatura ^[4], a reação de transição de fase é fortemente afetada pela presença dos dopantes, íons com valência (II) ou (III) como cromóforos. Para esses dopantes, é esperada uma maior difusão na rede do TiO_2 , proporcionando um aumento da concentração de vacâncias de oxigênio, que é o principal mecanismo que promove a transição de fase. Em contraste, os elementos com valência \geq (IV), adicionados como contra-íons inibem a reação de transição de fase devido a um balanço de carga da estrutura. A adição simultânea de contra-íons e cromóforos diminui, em até 300°C, a temperatura de transição de fase em relação ao TiO_2 puro.

Outro fator importante é a atmosfera utilizada durante o tratamento térmico, o que influencia na mudança da temperatura na formação da fase. Neste trabalho, no qual foi utilizada atmosfera de O₂, para o TiO₂ puro a fase anatase desaparece a 900°C e a fase rutilo aparece a 600°C. Com a adição de contra-íons a fase anatase desaparece a 800 °C.

Trabalhos anteriores ^[3,26] indicam que pigmentos de TiO₂ puro sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, e calcinados em atmosfera ambiente, apresentaram somente a fase anatase a 600°C. A fase rutilo aparece a 700°C, na faixa de 800 – 1000°C somente a fase rutilo está presente. Observa-se que a adição cromo e manganês ^[3] aceleram o aparecimento da fase rutilo, isto porque a dopagem gera vacâncias de oxigênio que favorece a transição de fase, a fase rutilo aparece a 600°C, neste caso. Para pigmentos de TiO₂ dopados com cobalto ou níquel ^[26], a fase rutilo surge a 600°C, o que não acontece para o material puro, permanecendo com fase única entre 800 – 1000°C.

No presente caso, em que o método dos precursores poliméricos foi utilizado na síntese, com calcinação em atmosfera de oxigênio, a adição dos dopantes leva aos defeitos apresentados nas Equações (4) a (6), com a utilização da notação de Kröger - Vink ^[51-52].



A adição dos contra-íons reduz a quantidade de vacâncias de oxigênio formada, sendo que o excesso de contra-íons tende a evitar a sua formação. Entretanto, foi observado que a entrada dos contra-íons antimônio ou molibdênio, ao contrário do esperado, favorece a formação do rutilo. Esse fato

indica que outros fatores devem estar presentes na transformação de fase. Um desses fatores pode ser a maior facilidade de organização a curto alcance, quando os dopantes são adicionados à rede do TiO_2 , como indicado pelas análises de espectroscopia de infravermelho.

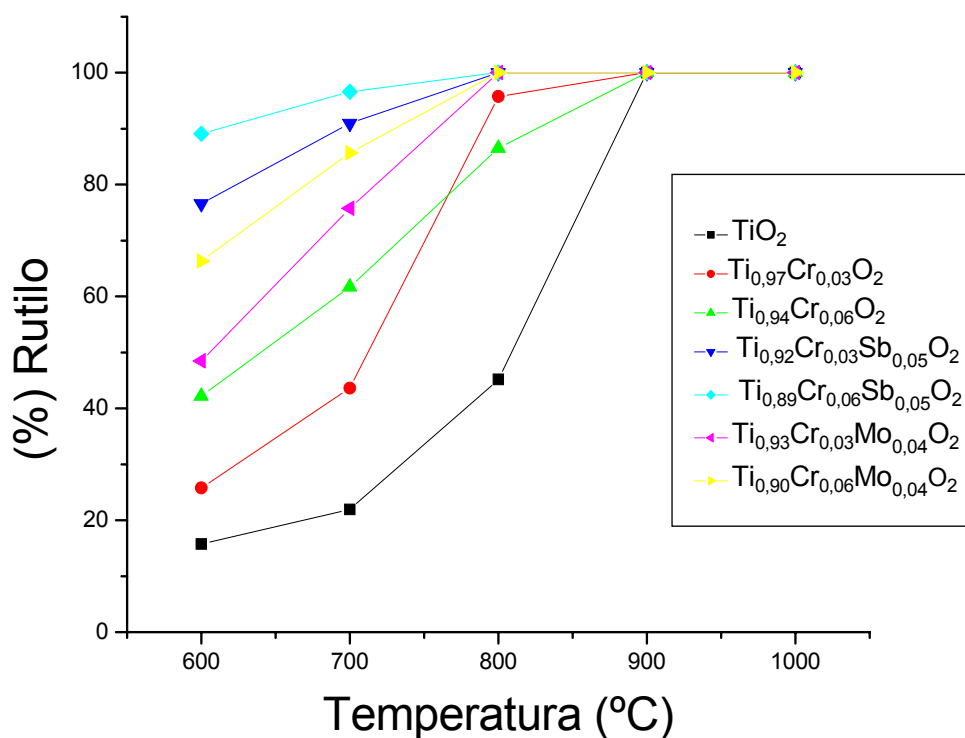
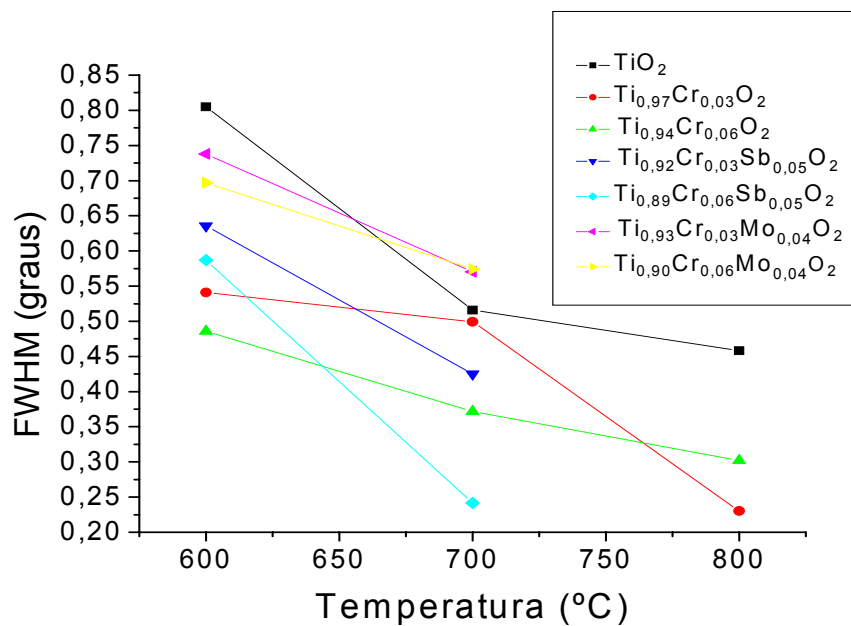


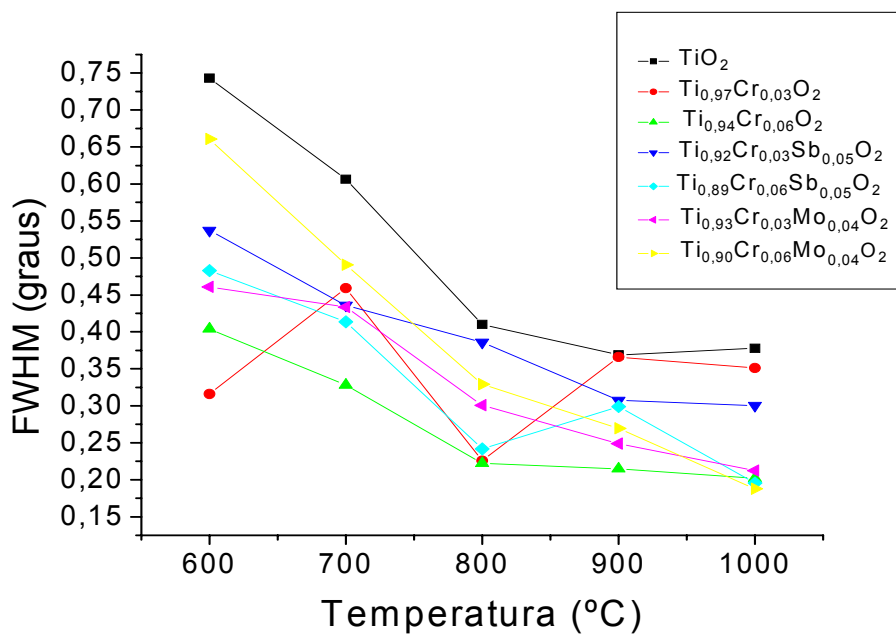
Figura 15. Análise semi-quantitativa das porcentagens da fase rutilo das amostras.

Buscando avaliar a influência da ordem a longo alcance, foi feita a avaliação da largura a meia altura (FWHM) dos picos principais das fases anatase e rutilo (Figura 16).

Na Figura 16a, é observado que os valores da largura a meia altura dos picos 100% da anatase e do rutilo diminuem consideravelmente com o aumento da temperatura. Essa diminuição indica uma organização a longo alcance dos pigmentos, ocasionado pela eliminação dos defeitos com o aumento da temperatura. Isto indica que é favorecida a formação da estrutura TiO_2 (rutilo), que é mais organizada que a anatase, formada por octaedros distorcidos.



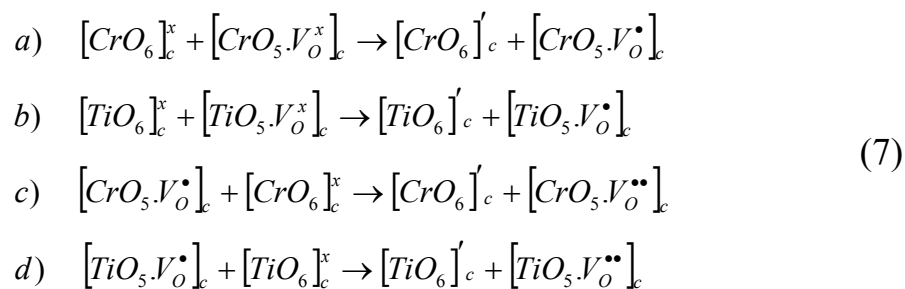
(a)



(b)

Figura 16. FWHM para o pico principal das fases: (a) anatase; (b) rutilo.

Observa-se que a adição de cromo faz com que o sistema se organize a longo alcance como indicado pela diminuição dos valores de FWHM. Isso ocorre devido a uma queda da simetria a curto alcance, como apresentado nas Equações (7a) a (7d). Além da presença de cátions em diferentes coordenações, também se observa que as vacâncias de oxigênio atuam como doadoras ou aceptores, dependendo do complexo^[53].



Sendo: c = complexo.

Quando o contra-íon é adicionado à estrutura, a concentração de vacâncias de oxigênio diminui, de modo que a maior parte dos cátions permanece em coordenação octaédrica. Por outro lado, um maior número de cátions em coordenação octaédrica é observado, levando, também, a uma desordem a curto alcance.

A longo alcance, para o rutilo, observa-se que a desordem gerada pelos contra-íons é menor que a desordem gerada pela co-existência de cátions em diferentes coordenações. Para o anatase, observam-se efeitos diferentes de acordo com o contra-íon: enquanto o molibdênio e o antimônio, a 600°C, aumentam a desordem, o antimônio, á 700°C diminui a desordem. Essa mudança de comportamento do antimônio pode estar associada a uma mudança no estado de oxidação, uma vez que, a 600°C, o Sb^{3+} oxida a Sb^{4+} , sofrendo nova oxidação em temperaturas mais elevadas^[54].

Os tamanhos de cristalito são apresentados na Figura 17. Observa-se que o tamanho de cristalito cresce com o aumento da temperatura de uma forma geral, devido a um maior processo de difusão dos átomos, facilitado pelo aumento da temperatura. Observa-se que, na amostra $\text{Ti}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{O}_2$, o tamanho de cristalito tem um crescimento bastante considerável entre 600 e 800°C, ocorrendo uma diminuição entre 800-1000°C, provavelmente devido a uma maior dificuldade de difusão dos átomos, ocasionado por uma maior distorção da rede, (relacionado, a uma possível oxidação do Cr^{3+} para Cr^{6+})^[55].

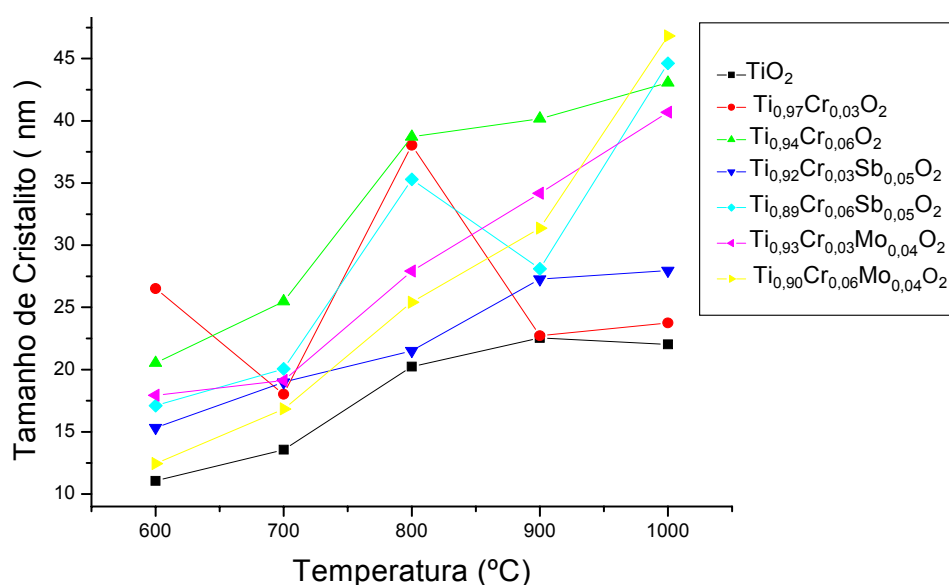


Figura 17. Tamanho de cristalito para os pós em função da temperatura de calcinação.

As Tabelas 3 a 6 apresentam os valores dos parâmetros de rede obtidos a partir dos difratogramas de raios X. Os valores teóricos dos parâmetros de rede a , c , c/a , volume da célula unitária, foram extraídos da ficha JCPDS 21-1276, referente ao rutilo, sendo iguais a 4,5933 Å; 2,9592 Å; 0,6442; 62,4343 Å³; respectivamente.

O volume da célula unitária (Tabela 5) para os pigmentos de TiO_2 puro e TiO_2 : Cr apresentaram valores um pouco menores que o teórico, o que pode ser

devido a uma estrutura mais ordenada, característica do método dos precursores poliméricos.

A adição do cromo ao rutilo, principalmente ao nível de 6%, leva a uma redução no volume da célula unitária, indicando que ocorre a formação das vacâncias de oxigênio. Observa-se uma redução no fator de tetragonalidade (c/a) do rutilo afastando ainda mais a estrutura do sólido, de uma célula unitária cúbica.

Tabela 3. Parâmetros de redes (a) em (Å) para o rutilo TiO_2 puro e substituído, em função da temperatura de calcinação.

Sistema	Temperatura (°C)				
	600	700	800	900	1000
TiO_2	4,581	4,592	4,590	4,591	4,592
$\text{Ti}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{O}_2$	4,594	4,592	4,490	4,590	4,592
$\text{Ti}_{0,94}\text{Cr}_{0,06}\text{O}_2$	4,594	4,591	4,589	4,591	4,592
$\text{Ti}_{0,92}\text{Cr}_{0,03}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$	4,590	4,595	4,592	4,594	4,593
$\text{Ti}_{0,89}\text{Cr}_{0,06}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$	4,599	4,595	4,593	4,591	4,591
$\text{Ti}_{0,93}\text{Cr}_{0,03}\text{Mo}_{0,04}\text{O}_2$	4,592	4,594	4,595	4,498	4,598
$\text{Ti}_{0,90}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,04}\text{O}_2$	4,593	4,595	4,595	4,592	4,597

Por outro lado, a entrada do contra-íon tende a aumentar o volume da célula unitária, o que pode ser devido à maior desordem a curto alcance, associado ao maior caráter covalente dos contra-íons, em relação ao Ti^{4+} , aumentando a distorção.

Tabela 4. Parâmetros de redes (c) em (Å) para o rutilo TiO₂ puro e substituído, em função da temperatura de calcinação.

Sistema	Temperatura (°C)				
	600	700	800	900	1000
TiO ₂	2,960	2,964	2,961	2,959	2,959
Ti _{0,97} Cr _{0,03} O ₂	2,956	2,957	2,958	2,960	2,958
Ti _{0,94} Cr _{0,06} O ₂	2,958	2,959	2,960	2,957	2,958
Ti _{0,92} Cr _{0,03} Sb _{0,05} O ₂	2,963	2,966	2,963	2,965	2,966
Ti _{0,89} Cr _{0,06} Sb _{0,05} O ₂	2,965	2,964	2,965	2,964	2,964
Ti _{0,93} Cr _{0,03} Mo _{0,04} O ₂	2,960	2,959	2,96	2,961	2,961
Ti _{0,90} Cr _{0,06} Mo _{0,04} O ₂	2,961	2,958	2,960	2,959	2,961

Com a adição do antimônio, ocorre um aumento no volume da célula unitária, devido a uma provável oxidação de Sb³⁺ para Sb⁵⁺, possibilitando a não formação de defeitos (vacâncias de oxigênio), de acordo com a Equação 6, e ao maior caráter covalente do antimônio em relação ao titânio. Como existe uma tendência de aumento de ambos os parâmetros (a) e (c), não há mudança significativa no fator de tetragonalidade (Tabela 6).

A adição do Mo⁶⁺ proporciona um aumento no volume da célula unitária, provavelmente relacionado a não formação de vacâncias, de acordo com a (Equação 5), e ao maior caráter covalente do contra – íon. Da mesma forma que com a adição do antimônio, os parâmetros (a) e (c) possuem uma tendência a aumentar e, por isso o fator de tetragonalidade não é alterado significativamente.

Tabela 5. Volume da célula em (\AA^3) para os pigmentos, em função da temperatura de calcinação.

Sistema	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)				
	600	700	800	900	1000
TiO_2	62,254	62,501	62,393	62,384	62,398
$\text{Ti}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{O}_2$	62,402	62,368	62,345	62,381	62,395
$\text{Ti}_{0,94}\text{Cr}_{0,06}\text{O}_2$	62,455	62,365	62,316	62,336	62,384
$\text{Ti}_{0,92}\text{Cr}_{0,03}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$	62,454	62,634	62,480	62,588	62,585
$\text{Ti}_{0,89}\text{Cr}_{0,06}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$	62,598	62,611	62,561	62,495	62,466
$\text{Ti}_{0,93}\text{Cr}_{0,03}\text{Mo}_{0,04}\text{O}_2$	62,450	62,471	62,504	62,614	62,601
$\text{Ti}_{0,90}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,04}\text{O}_2$	62,473	62,472	62,518	62,417	62,594

Tabela 6. Fator de Tetragonalidade (c/a) para o rutilo TiO_2 puro e substituído, em função da temperatura de calcinação.

Sistema	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)				
	600	700	800	900	1000
TiO_2	0,647	0,645	0,645	0,644	0,644
$\text{Ti}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{O}_2$	0,643	0,644	0,644	0,644	0,644
$\text{Ti}_{0,94}\text{Cr}_{0,06}\text{O}_2$	0,643	0,644	0,644	0,644	0,644
$\text{Ti}_{0,92}\text{Cr}_{0,03}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$	0,645	0,645	0,645	0,645	0,645
$\text{Ti}_{0,89}\text{Cr}_{0,06}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$	0,645	0,645	0,644	0,645	0,645
$\text{Ti}_{0,93}\text{Cr}_{0,03}\text{Mo}_{0,04}\text{O}_2$	0,644	0,643	0,644	0,644	0,644
$\text{Ti}_{0,90}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,04}\text{O}_2$	0,644	0,643	0,644	0,644	0,644

4.4 Colorimetria

A partir da Figura 18 e da Tabela 7 observa-se as variações nas cores dos pigmentos.

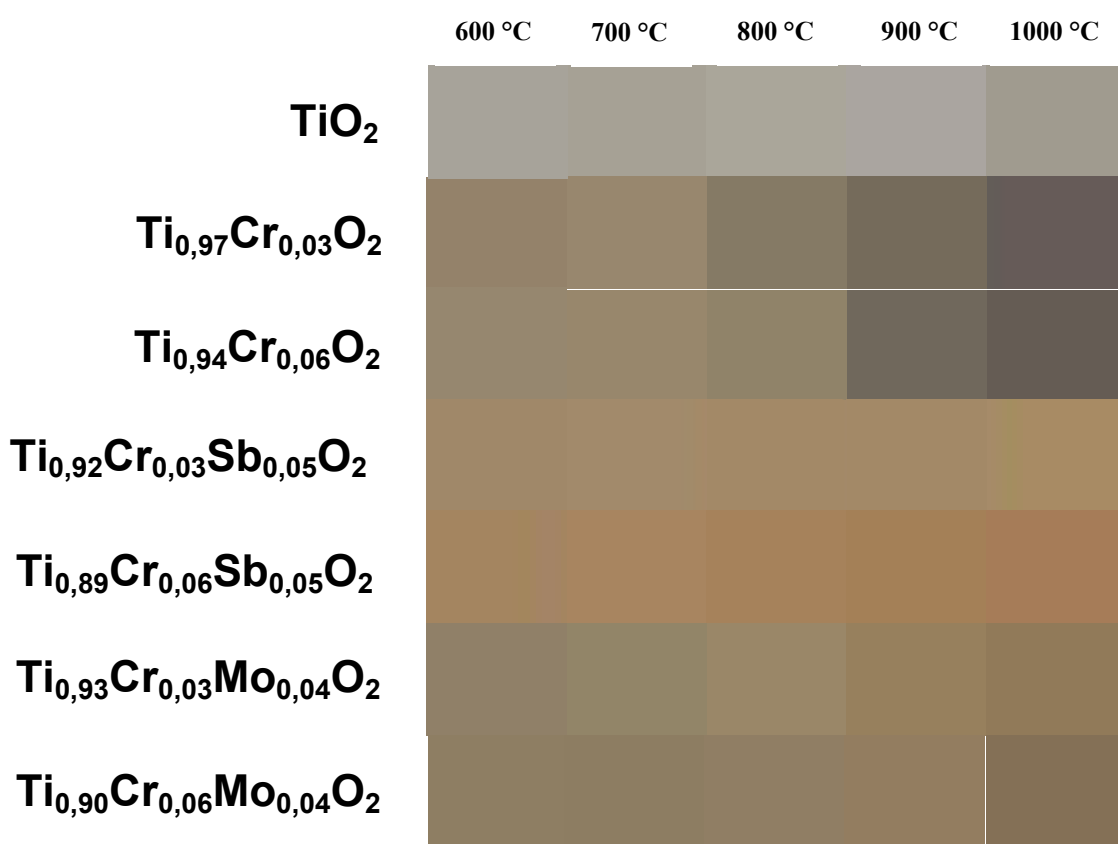


Figura 18. Cores dos pigmentos obtidos

O dióxido de titânio puro não é colorido, e os pigmentos estão mais próximos da cor branca, portanto refletem todas as cores na região do espectro visível.

Tabela 7. Coordenadas colorimétricas dos diferentes pigmentos.

Amostra	Temperatura (°C)	L*	a*	b*
TiO₂	600	67,69	-0,38	5,48
	700	66,58	-0,12	6,72
	800	68,73	-0,68	6,99
	900	69,02	-0,92	5,72
	1000	64,50	-0,71	7,72
Ti_{0,97}Cr_{0,03}O₂	600	55,03	3,77	16,24
	700	56,87	2,63	16,76
	800	51,24	0,65	13,50
	900	44,86	1,50	10,67
	1000	38,86	2,02	5,71
Ti_{0,94}Cr_{0,06}O₂	600	56,94	2,98	15,20
	700	57,06	2,69	17,23
	800	54,51	1,13	16,33
	900	43,26	1,03	8,55
	1000	38,86	1,61	6,17
Ti_{0,92}Cr_{0,03}Sb_{0,05}O₂	600	58,12	4,92	21,48
	700	59,03	5,00	20,70
	800	58,66	5,55	22,73
	900	58,48	5,54	23,33
	1000	59,02	6,40	25,69
Ti_{0,89}Cr_{0,06}Sb_{0,05}O₂	600	57,02	8,41	25,10
	700	57,38	9,74	25,97
	800	56,39	10,91	27,64
	900	55,67	10,51	28,60
	1000	55,08	11,73	28,24
Ti_{0,97}Cr_{0,03}Mo_{0,04}O₂	600	54,24	2,03	15,78
	700	55,22	2,23	17,59
	800	57,16	2,67	20,02
	900	54,51	4,27	23,29
	1000	52,00	4,10	22,65
Ti_{0,90}Cr_{0,06}Mo_{0,04}O₂	600	53,19	2,25	18,09
	700	52,81	2,27	17,91
	800	53,81	2,32	18,34
	900	53,64	3,00	20,68
	1000	47,74	3,66	19,20

As curvas de absorbância para o TiO_2 puro estão apresentadas na Figura 19. Os pós de TiO_2 puro apresentam uma máxima absorção de aproximadamente 350 nm na região do ultra-violeta, refletindo, na região do visível, todas as cores resultando em uma cor branca, com uma pequena absorbância (Figura 19). Nenhuma absorção significativa é registrada na região visível, característica de transição d-d ^[23]. No presente trabalho se observou uma pequena absorção no visível.

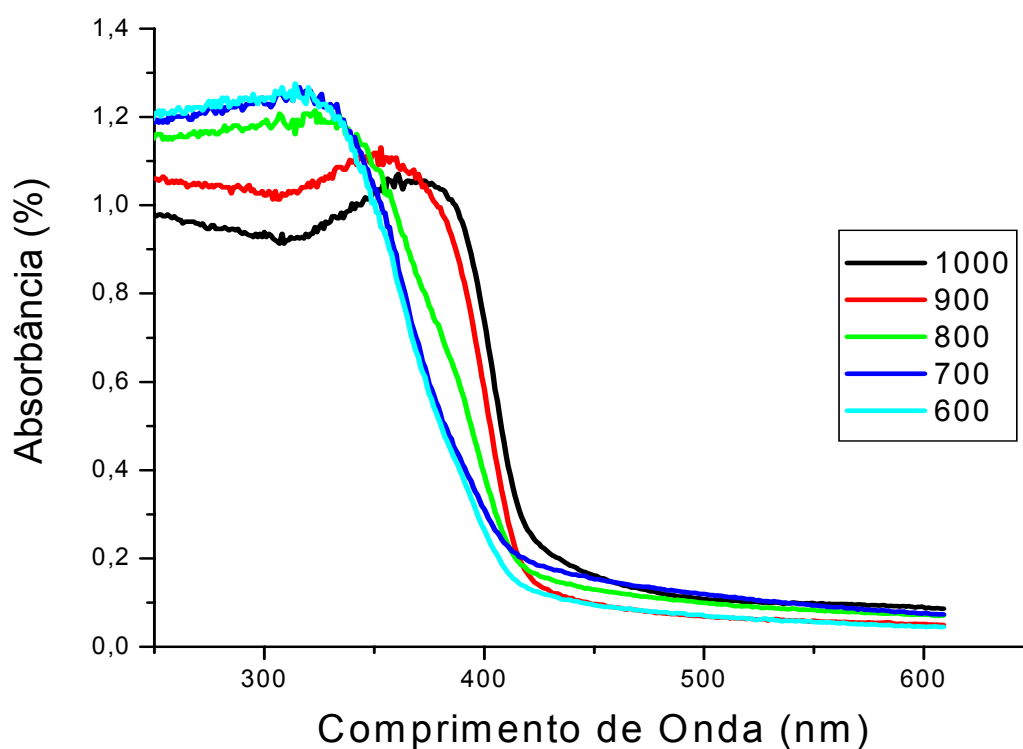


Figura 19. Espectro de Absorbância dos pós de TiO_2 puros calcinados a diferentes temperaturas em ($^{\circ}\text{C}$).

A Figura 20 ilustra a deconvolução do espectro de absorção, na região do visível para o TiO_2 puro e a Tabela 8 mostra os valores das bandas de absorção dessas amostras.

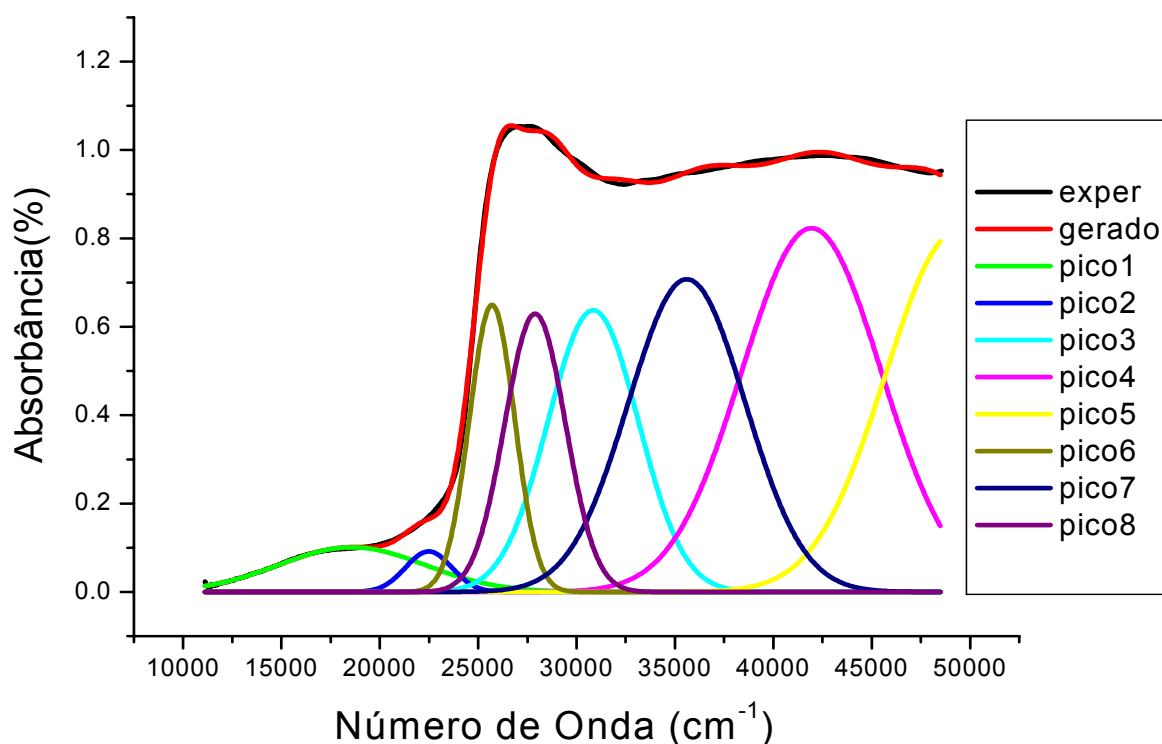


Figura 20. Deconvolução do espectro de absorvância na região do visível do TiO_2 puro calcinado a 1000°C .

O principal aspecto do espectro UV-vis de pigmentos à base de rutilo é uma banda atribuída à transferência de carga $\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{O}^{2-}$, que se move para regiões próximas do UV (30.000 cm^{-1}), referente ao anatase e para o rutilo em uma região violeta da luz visível (25.000 cm^{-1}), resultando em uma cor amarelo pálido. Pode ser observado um deslocamento dessa banda, junto com a transformação de fase anatase – rutilo do TiO_2 puro^[30].

Tabela 8. Valores das bandas de absorção após deconvolução dos espectros para o TiO₂ puro.

Amostra	Região de máxima intensidade (cm⁻¹)	Amplitude	FWHM (cm⁻¹)	Referente
600°C	29.116	0,54	5.108	Ti ⁴⁺ ↔ O ²⁻
	33.258	0,64	7.677	
	40.219	0,53	1.045	
	41.101	0,42	2.681	
	49.999	0,76	1.670	
700°C	29.491	0,63	5.919	Ti ⁴⁺ ↔ O ²⁻
	35.906	1,12	11.33	
	45.083	0,94	9.002	
	49.824	0,60	5.155	
800°C	26.453	0,40	3.727	Ti ⁴⁺ ↔ O ²⁻
	29.180	0,65	4.756	
	31.965	0,48	5.956	
	35.556	0,73	7.733	
	42.135	0,96	9.458	
	49.068	0,82	7.768	
900°C	25.762	0,49	2.282	Ti ⁴⁺ ↔ O ²⁻
	27.566	0,54	3.144	
	29.805	0,52	4.569	
	33.982	0,80	8.007	
	41.278	0,88	9.356	
	49.019	0,87	9.532	
1000°C	25.701	0,64	2.706	Ti ⁴⁺ ↔ O ²⁻
	27.891	0,62	3.635	
	30.844	0,63	5.410	
	35.603	0,70	6.984	
	41.941	0,82	8.351	
	49.301	0,81	8.450	

Com a adição de dopantes são formadas soluções sólidas com defeitos na estrutura, de acordo com as Equações (4) a (6). Esses defeitos conduzem ao efeito Jahn-Teller levando à formação de níveis intermediários dentro do gap, ocasionando mais transições na região do visível.

Os espectros eletrônicos de íons de metais de transição são observados nas regiões do visível e do ultravioleta. Os espectros de absorção trazem informações sobre o comprimento de onda da luz absorvida, isto é, sobre a energia necessária para promover um elétron de um determinado nível de energia mais elevado. Geralmente, as transições envolvendo os elétrons do nível mais externo são transições observadas na faixa de números de onda de 100.000 cm^{-1} a 10.000 cm^{-1} , mas a maioria das transições ocorre na faixa de 50.000 cm^{-1} a 10.000 cm^{-1} (200 a 1.000 nm).

Os pigmentos de TiO_2 : Cr, Sb ou Mo absorvem mais na região do visível que os pós de TiO_2 puro. Cada amostra tem a sua particularidade, ou seja, cada sistema se comporta um pouco diferente quanto à absorbância, devido a possíveis mudanças nos estados de oxidação dos elementos, formação de vacâncias e mudanças na ligação, exibindo mudanças no espectro de UV-vis em determinadas faixas do espectro (Figura 21).

Nesse tipo de sistema uma sobreposição dos efeitos de transferência de carga e campo cristalino ocorre, tornando muito difícil qualquer interpretação quantitativa, com uma abordagem espectroscópica rigorosa^[30].

As bandas de absorção dos espectros em torno de 29.000 cm^{-1} , presentes em todas as amostras, são atribuídas à transferência de cargas $\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{O}^{2-}$ ^[30], um deslocamento da banda é observado em alguns sistemas, como apresentado na Tabela 8, devido à presença de contra-íons, formando defeitos, que causam um aumento na transferência de cargas e, conseqüentemente, na intensidade da banda.

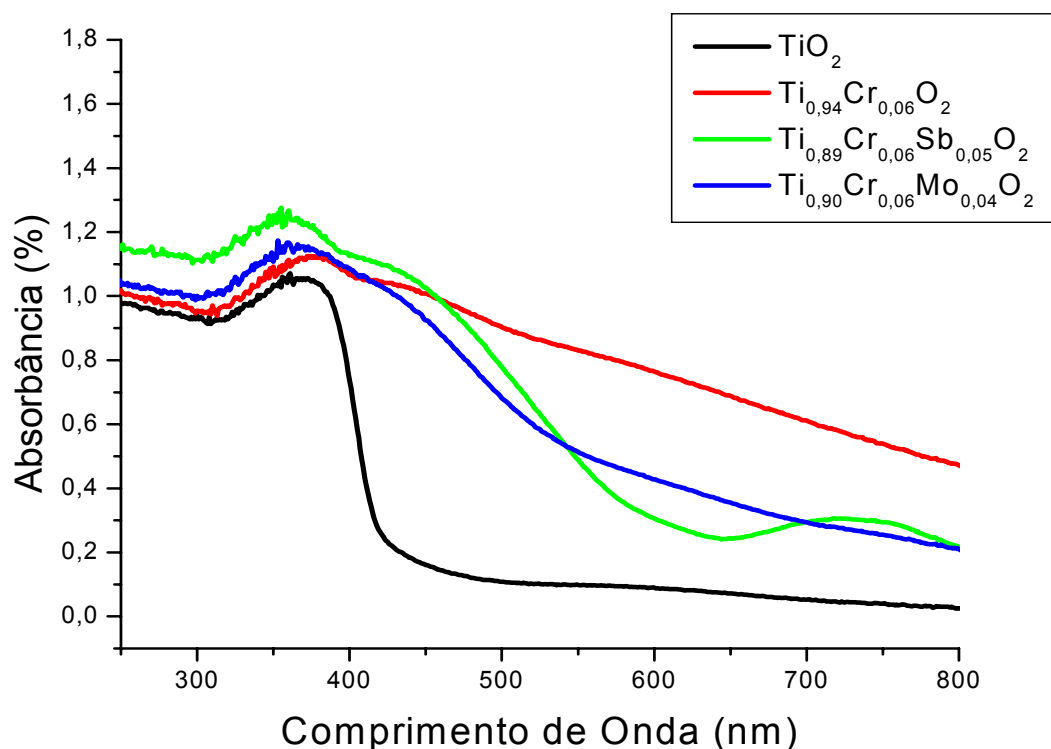


Figura 21. Espectro de Absorbância dos pós de TiO₂ puro e dopado calcinados a 1000°C.

Para quase todos os pigmentos, foi observado que o valor da coordenada L*, apresentado na Tabela 7, diminui com o aumento da temperatura da calcinação indicando assim tonalidades mais escuras para os pigmentos, o que é observado pela Figura 18.

Os pigmentos dopados com cromo absorvem na região do azul, como indicado pelos valores positivos de a* e b*, sendo b* > a* (Tabela 7), apresentando assim uma cor marrom. Os valores de b* diminuem com o aumento da temperatura, enquanto a* diminui entre 800 e 900°C, aumentando em seguida. Observa-se, ainda, uma forte mudança nos valores de b* da amostra contendo 6% de cromo, com o aumento da temperatura para 900°C. Acredita-se que essa mudança não esteja relacionada apenas à mudança de estrutura de anatase para rutilo, uma vez que essa ocorre continuamente, mas também ao processo de oxidação do cromo, de Cr³⁺ para Cr⁶⁺.

Os resultados dos valores das bandas de absorção das amostras contendo Cr são apresentados na Tabela 9.

A configuração eletrônica do íon Cr (III) é d^3 . No estado fundamental esses elétrons ocupam os orbitais t_{2g} , ou seja, a configuração é $(t_{2g})^3$. Os dois orbitais e_g estão vazios, podendo haver a promoção de elétrons para os mesmos. Os espectros eletrônicos de complexos de Cr (III) exibem três bandas de absorção. No estado fundamental, cada um dos orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} contém um elétron, levando ao estado não-degenerado ${}^4A_{2g}$ (F). O primeiro estado excitado corresponde à promoção de um desses elétrons para um dos orbitais e_g , ou seja, $(t_{2g})^2 (e_g)^1$. Essa configuração leva aos termos ${}^4T_{2g}$ (F) e ${}^4T_{1g}$ (F). O segundo estado excitado correspondente à promoção de dois elétrons, ou seja, $(t_{2g})^1 (e_g)^2$. Este leva a um único quarteto triplamente degenerado, cujo termo espectroscópico é ${}^4T_{1g}$ (P). Assim, as transições possíveis são ${}^4A_{2g}$ (F) \rightarrow ${}^4T_{2g}$ (F), ${}^4A_{2g}$ (F) \rightarrow ${}^4T_{1g}$ (F) e ${}^4A_{2g}$ (F) \rightarrow ${}^4T_{1g}$ (P). Observam-se bandas em 17.400 cm^{-1} e 24.700 cm^{-1} , além de um ombro na banda de transferência de carga em 37.800 cm^{-1} ^[56].

Outros trabalhos indicam, também, três bandas de absorção^[30,55,57] principais para o Cr^{3+} em coordenação octaédrica: uma banda de absorção aproximadamente a 17.500 cm^{-1} referente à transição de Cr^{3+} para Cr^{5+} , $\nu_1 = {}^4A_2$ (4F) \rightarrow 4T_2 (4F), outra banda de absorção aproximadamente a 22.500 cm^{-1} referente à transição de Cr^{3+} para Cr^{6+} , $\nu_2 = {}^4A_2$ (4F) \rightarrow 4T_1 (4F), e outra aproximadamente a 42.000 cm^{-1} , $\nu_3 = {}^4A_2$ (4F) \rightarrow 4T_1 (4P).

Tabela 9. Valores das bandas de absorção após deconvolução dos espectros para o TiO₂: Cr.

Sistema	Região de máxima intensidade (cm ⁻¹)	Amplitude	FWHM (cm ⁻¹)	Referente	
Ti_{0,97}Cr_{0,03}O₂	16.937	0,52	15.417	Cr ³⁺ → Cr ⁵⁺	
	23.815	0,50	9.260	Cr ³⁺ → Cr ⁶⁺	
	<u>900 °C</u>	28.638	0,74	7.110	Ti ⁴⁺ ↔ O ²⁻
	34.489	0,75	7.846		
	40.878	0,79	9.763	Cr	
	49.999	1,02	13.522		
<u>1000 °C</u>	17.559	0,57	14.728	Cr ³⁺ → Cr ⁵⁺	
	28.088	0,86	14.321	Ti ⁴⁺ ↔ O ²⁻	
	36.237	0,33	7.560		
	42.010	0,60	9.515	Cr	
	51.630	0,89	13.977		
	Ti_{0,94}Cr_{0,06}O₂	17.290	0,39	5.786	Cr ³⁺ → Cr ⁵⁺
22.057		0,62	5.879	Cr ³⁺ → Cr ⁶⁺	
<u>900 °C</u>		27.282	0,84	6.112	Ti ⁴⁺ ↔ O ²⁻
34.994		0,96	1.117		
43.442		0,78	9.495	Cr	
50.939		0,86	9.457		
<u>1000 °C</u>	16.852	0,65	7.089	Cr ³⁺ → Cr ⁵⁺	
	21.936	0,65	5.976	Cr ³⁺ → Cr ⁶⁺	
	26.627	0,85	6.271		
	30.820	0,49	6.024	Ti ⁴⁺ ↔ O ²⁻	
	35.310	0,66	7.242		
	41.594	0,81	8.819	Cr	
	49.504	0,89	9.699		

Quando os contra-íons são adicionados, os valores de a^* e b^* aumentam com a temperatura, fato que provavelmente está relacionado a uma estrutura mais simétrica nas temperaturas em que o rutilo está presente como fase única, como indicado pelo fator de tetragonalidade, para o antimônio. Essa maior simetria é evidenciada no espectro de absorção na região do UV-visível (Figura 21), que apresenta uma menor cauda de Urbach^[58], quando os contra-íons são adicionados.

Esse resultado indica que, apesar da existência de um maior número de cátions em sítios octaédricos, a eliminação de vacâncias de oxigênio diminui o número de cátions pentacoordenados, aumentando a simetria. Deste modo, com a adição dos contra-íons (antimônio ou molibdênio) observa-se que as bandas de absorção são deslocadas, até mesmo comparando aos sistemas com apenas cromo.

Observa-se, portanto, que os contra-íons fazem um papel importante, contribuindo para modificar o ambiente cristalino do cromóforo e, então, a cor do pigmento. A cor de pigmentos de rutilo é determinada pela transferência de carga metal-oxigênio ($Ti^{4+} \leftrightarrow O^{2-}$) e pelo efeito do campo cristalino dos elementos cromóforos que substituem Ti^{4+} em coordenação octaédrica.

A adição de antimônio resulta em uma cor final laranja, como indicado pelos parâmetros colorimétricos, provavelmente relacionado com uma maior simetria a curto alcance desse sistema. Quando o contra-íon antimônio é adicionado no sistema, surge com uma banda de absorção no espectro, aproximadamente a 13.300 cm^{-1} (Tabela 10).

Tabela 10 (a). Valores das bandas de absorção após deconvolução dos espectros para o $\text{Ti}_{0,92}\text{Cr}_{0,03}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$.

Sistema	Região de máxima intensidade (cm^{-1})	Amplitude	FWHM (cm^{-1})	Referente	
$\text{Ti}_{0,92}\text{Cr}_{0,03}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$	13.083	0,15	4.704	Sb	
	22.936	0,68	8.487	$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$	
	<u>800 °C</u>	28.591	0,66	5.679	$\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{O}^{2-}$
	32.546	0,83	7.408		
	37.218	0,69	7.401		
	42.092	0,75	7.980		
	49.257	1,04	10.139		
<u>900 °C</u>	13.622	0,20	9.905	Sb	
	21.539	0,51	5.686	$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$	
	27.028	0,12	10.935		
	28.105	0,96	7.688	$\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{O}^{2-}$	
	34.417	0,93	8.236		
	40.192	0,88	7.488		
	44.15	0,68	5.917		
49.501	1,01	6.497			
<u>1000 °C</u>	13.277	0,17	4.989	Sb	
	21.924	0,68	7.069	$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$	
	28.428	1,08	7.062	$\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{O}^{2-}$	
	34.612	0,91	7.728		
	40.858	0,93	8.107		
	46.357	0,74	7.112		
49.578	0,67	6.933			

Tabela 10 (b). Valores das bandas de absorção após deconvolução dos espectros para o $\text{Ti}_{0,89}\text{Cr}_{0,06}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$.

Sistema	Região de máxima intensidade (cm^{-1})	Amplitude	FWHM (cm^{-1})	Referente	
$\text{Ti}_{0,89}\text{Cr}_{0,06}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$	13.249	0,27	479	Sb	
	22.063	0,80	824	$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$	
	29.074	0,95	739	$\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{O}^{2-}$	
	<u>800 °C</u>	34.385	0,54	770	
	39.766	0,85	1.192		
	49.999	1,10	1.719		
<u>900 °C</u>	13.301	0,23	4.157	Sb	
	22.625	0,86	8.708	$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$	
	28.914	0,87	6.492	$\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{O}^{2-}$	
	33.926	0,64	7.133		
	39.950	0,96	10.692		
	49.758	1,01	12.631		
<u>1000 °C</u>	13.396	0,24	4.089	Sb	
	22.025	0,90	7.944	$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$	
	27.755	0,59	6.384	$\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{O}^{2-}$	
	32.418	0,66	10.054		
	40.496	0,78	13.344		
	49.999	0,89	20.706		

A adição de molibdênio faz com que os pigmentos possuam uma cor final mais próxima dos pós dopados apenas com cromo. Entretanto, os valores de a^* , b^* e L^* são maiores, resultando em pigmentos mais claros que os contendo apenas cromo. A adição de molibdênio causa uma tendência de aumento da absorvância por todo o espectro, com bandas de absorção na faixa de 13.000 - 14.000 cm^{-1} e 19.000 - 23.000 cm^{-1} (Tabela 11a e 11b). Esse resultado é semelhante ao obtido por Dondi et al. ^[30]. Esse fato é causado pela maior simetria a curto alcance desses sistemas como já apresentado anteriormente.

Tabela 11 (a). Valores das bandas de absorção após deconvolução dos espectros para o $\text{Ti}_{0,93}\text{Cr}_{0,03}\text{Mo}_{0,04}\text{O}_2$.

Sistema	Região de máxima Intensidade (cm^{-1})	Amplitude	FWHM (cm^{-1})	Referente
$\text{Ti}_{0,93}\text{Cr}_{0,03}\text{Mo}_{0,04}\text{O}_2$	12.882	0,14	5.952	Mo
	23.874	0,68	13.435	$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$
	<u>800 °C</u>	29.052	0,61	$\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{O}^{2-}$
	35.538	1,03	9.686	
	42.514	0,87	8.504	
	49.019	0,98	8.232	
<u>900 °C</u>	11.565	0,11	5.212	Mo
	17.670	0,39	8.964	$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{5+}$
	22.852	0,60	5.738	$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$
	27.385	0,79	5.336	
	30.807	0,15	4.276	$\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{O}^{2-}$
	33.189	0,95	10.066	
	41.660	0,94	11.245	
52.162	1,06	13.190		
<u>1000 °C</u>	12.677	0,14	14.820	Mo
	14.045	0,08	5.046	
	21.235	0,37	10.722	$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$
	27.352	0,97	11.232	$\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{O}^{2-}$
	36.928	0,69	12.286	
	49.934	1,15	20.497	

Tabela 11 (b). Valores das bandas de absorção após deconvolução dos espectros para o $\text{Ti}_{0,90}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,04}\text{O}_2$.

Sistema	Região de máxima intensidade (cm^{-1})	Amplitude	FWHM (cm^{-1})	Referente	
$\text{Ti}_{0,90}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,04}\text{O}_2$	13.039	0,22	6.774	Mo	
	20.157	0,48	9.728		
	<u>800 °C</u>	26.038	0,54	8.981	
	30.763	1,01	8.539	$\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{O}^{2-}$	
	36.757	0,84	7.487		
	42.571	1,02	8.326		
<u>900 °C</u>	12.521	0,04	3.416	Mo	
	18.496	0,35	10.490	$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{5+}$	
	24.784	0,72	7.310	$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$	
	28.697	0,73	4.779	$\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{O}^{2-}$	
	31.821	0,57	4.388		
	34.808	0,57	5.333		
	40.362	1,07	8.386	Cr	
	46.764	0,88	6.387		
<u>1000 °C</u>	12.428	0,15	4.930	Mo	
	16.118	0,19	4.788	$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{5+}$	
	19.423	0,25	7.019	Mo	
	22.836	0,62	6.613	$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$	
	27.694	0,81	6.926	$\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{O}^{2-}$	
	33.777	0,71	8.658		
	41.294	0,84	10.152	Cr	
	49.277	0,85	10.709		

A partir dos dados de absorvância, foi feito o cálculo do gap (Figura 22 e Tabela 12) utilizando o método TAUC^[59].

Com o aumento da temperatura de calcinação, existe uma tendência de aumento no valor do gap devido à estrutura estar se organizando, diminuindo os estados intermediários, pois a quantidade de defeitos diminui.

No caso do TiO₂ puro nota-se que o aumento da temperatura causa uma diminuição no gap. No entanto, deve-se lembrar que o gap obtido para sistema com mais de uma fase não é o verdadeiro gap, devido à influência dessa outra fase nas propriedades ópticas do composto^[1]. Assim, como entre 600 e 800°C o sistema não é monofásico, não devemos considerar essa diminuição e entre 900 e 1000°C os valores estão muito próximos do gap do TiO₂ encontrado na literatura^[60], permanecendo praticamente inalterados.

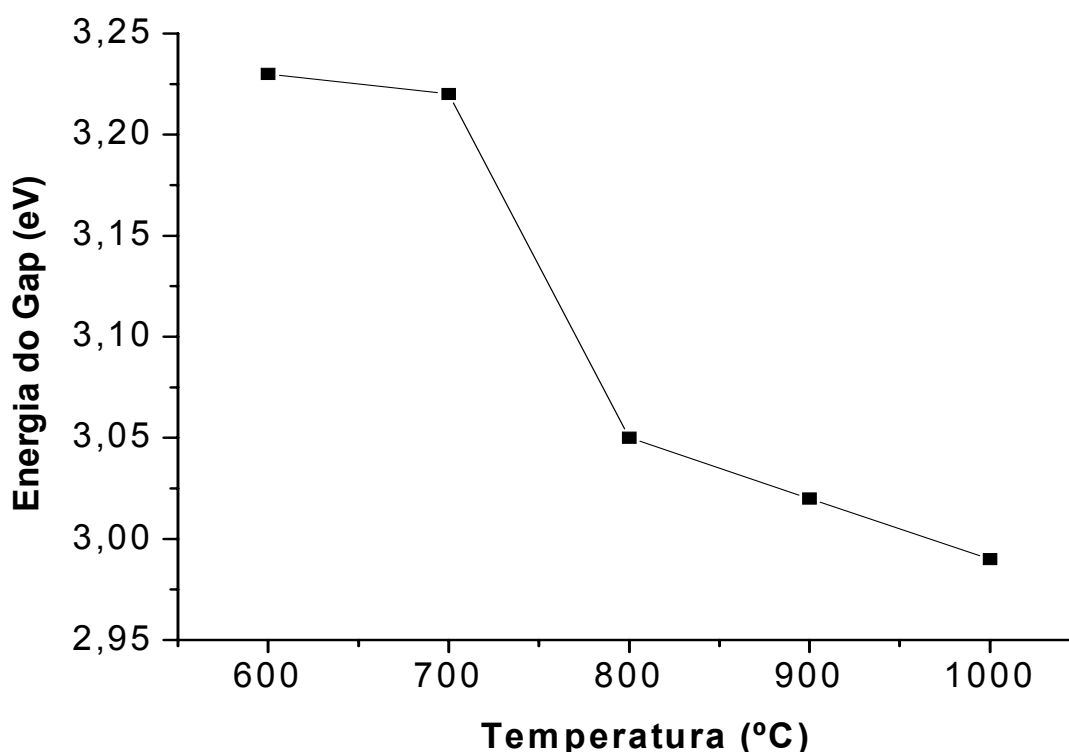


Figura 22. Variação do gap para o TiO₂ puro, em função da temperatura de calcinação.

À medida que se aumenta a quantidade de dopantes, foi observada uma tendência de diminuição no gap de energia (Tabela 12), devido às impurezas adicionadas nos sistemas formar uma maior quantidade de defeitos, criando novos níveis energéticos, o que faz com que o gap diminua. Outro fator que influencia na diminuição do valor do gap é o processo de moagem que diminui o tamanho de partícula ocasionando uma maior desordem no sistema, gerando novos níveis intermediários entre a banda de condução e de valência.

Tabela 12. Valores de gap para o TiO_2 : Cr, Sb ou Mo puro, em função da temperatura de calcinação.

Amostra	Tempeteratura (°C)	Energia do Gap (Ev)
$\text{Ti}_{0,97}\text{Cr}_{0,03}\text{O}_2$	900	1,42
	1000	2,72
$\text{Ti}_{0,94}\text{Cr}_{0,06}\text{O}_2$	900	2,39
	1000	2,67
$\text{Ti}_{0,92}\text{Cr}_{0,03}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$	800	2,29
	900	2,27
	1000	2,83
$\text{Ti}_{0,93}\text{Cr}_{0,03}\text{Mo}_{0,04}\text{O}_2$	800	2,29
	900	2,32
	1000	2,41
$\text{Ti}_{0,89}\text{Cr}_{0,06}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$	800	1,95
	900	2,24
	1000	2,57
$\text{Ti}_{0,90}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,04}\text{O}_2$	800	2,38
	900	2,58
	1000	2,60

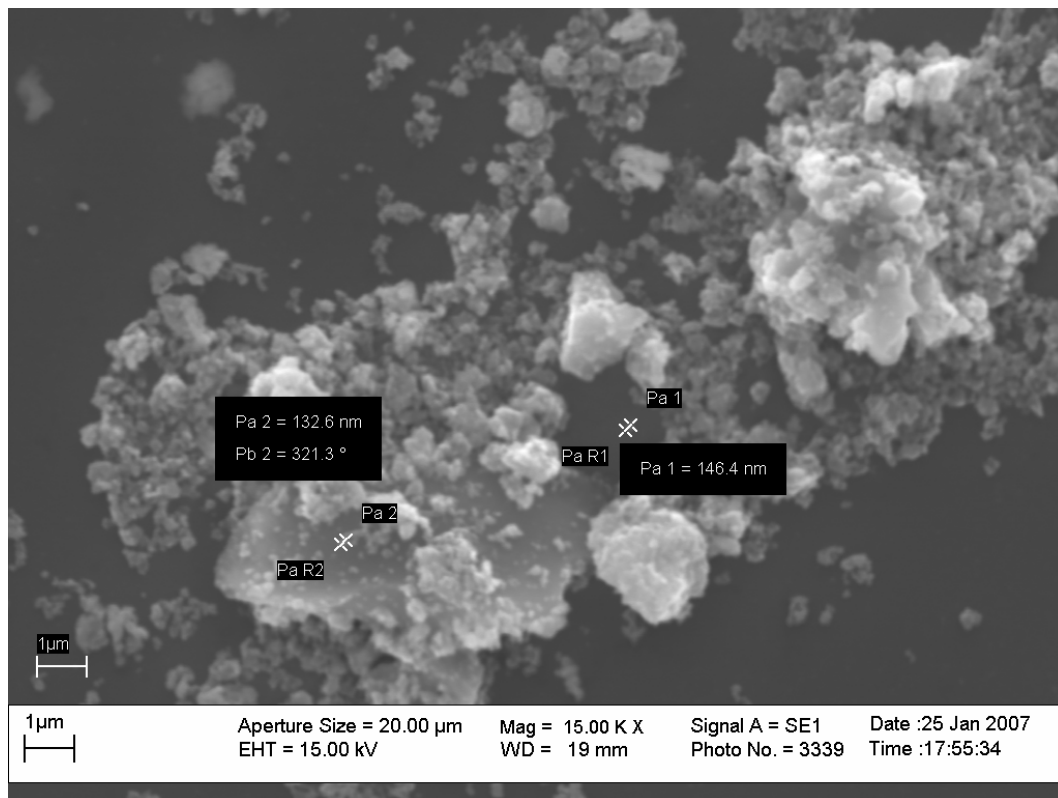
Para as amostras dopadas, em geral, foi confirmada a expectativa do valor do gap aumentar com a temperatura de tratamento térmico. Com a adição de cromo o gap diminui absorvendo em uma região de maior comprimento de onda de menor energia próximo ao vermelho refletindo uma cor escura. Com a adição de contra-íons e o aumento da temperatura, o gap aumenta absorvendo em uma região de menor comprimento de onda relacionado a uma maior energia refletindo cores mais claras que os pigmentos de TiO_2 : Cr.

4.5 Morfologia dos pós

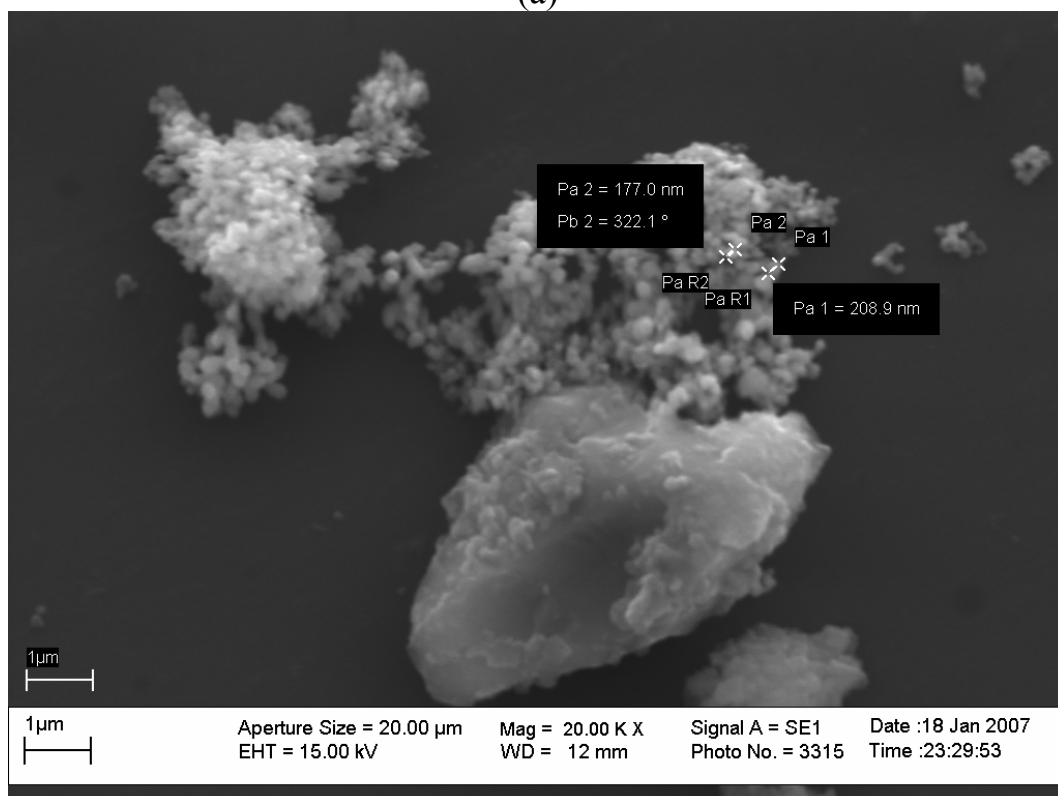
As Figuras 23 a 24 apresentam as fotomicrografias dos pós obtidos por microscopia eletrônica de varredura.

As análises de MEV, ilustradas nas Figuras 23a e 23b, indicam que a morfologia dos pós de TiO_2 a 600 e 1000°C não muda quando ocorre mudança da fase anatase para rutilo, apresentando uma homogeneidade no tamanho de partícula em torno de 150 nm, com formação de partículas bastante agregadas e geometria irregular para as duas temperaturas.

A amostra TiO_2 : Cr apresentada na Figura 24a possui uma tendência de aumento de tamanho de partícula (200 nm). Nota-se que as partículas estão agregadas, devido ao aumento da difusão de massa, levando a uma maior coalescência entre elas o que indica a necessidade de moagem posterior.

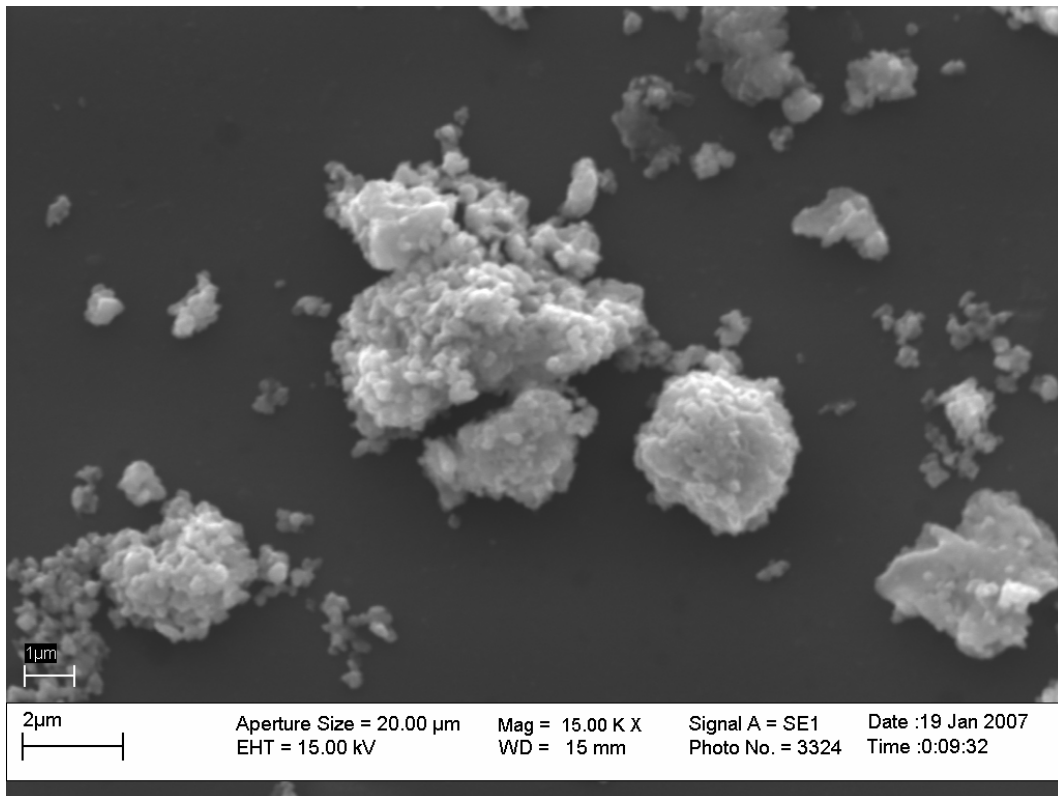


(a)

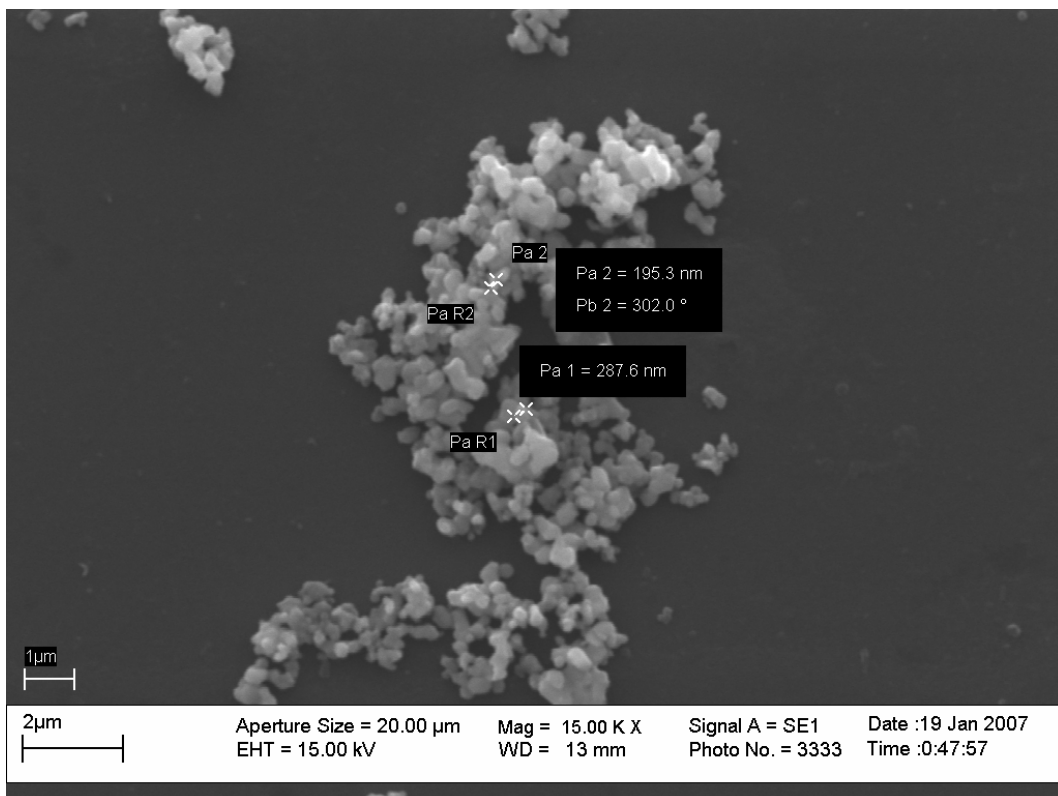


(b)

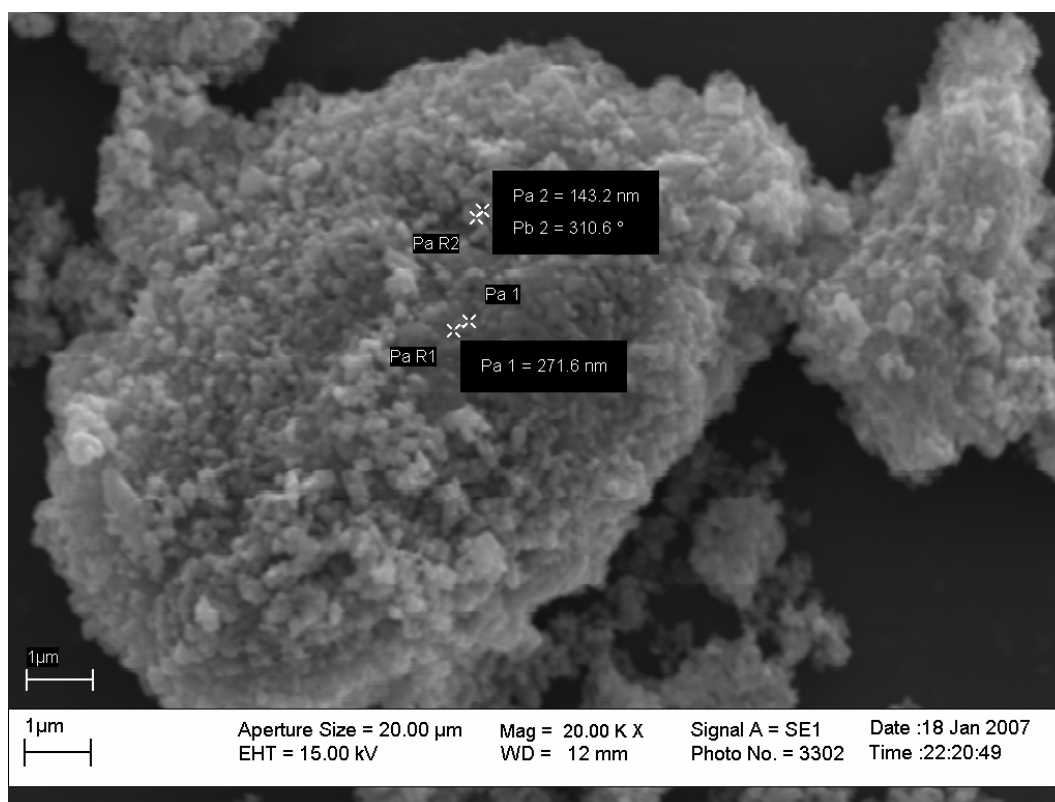
Figura 23. Fotomicrografia eletrônica de varredura para o TiO_2 . (a) calcinação à 600°C ; (b) calcinação a 900°C .



(a)



(b)



(c)

Figura 24. Fotomicrografia eletrônica de varredura para o TiO_2 : Cr, Sb ou Mo a 900°C . (a) $\text{Ti}_{0,94}\text{Cr}_{0,06}\text{O}_2$; (b) $\text{Ti}_{0,90}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,04}\text{O}_2$; (c) $\text{Ti}_{0,90}\text{Cr}_{0,06}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_2$.

A adição dos contra-íons, de um modo geral (Figuras 24b e 24c), leva à formação de agregados menos densos. Para o molibdênio, o tamanho de partícula não diminui, permanecendo na faixa de 200-300 nm (900°C). Em temperaturas menores (800°C), foi observada uma redução do tamanho de partícula (100-200 nm). Para o antimônio, foi observado um tamanho de partícula entre 150-270 nm. A 800°C , foram observadas partículas nanométricas e submicrométricas (90-130 nm) com baixo grau de aglomeração e estreita faixa de distribuição de tamanho.

A temperatura adequada para o tratamento térmico foi de 900°C devido os pigmentos apresentaram se monofásicos e com menor formação de agregados e aglomerados.

Partículas que possuem poros em escala nanométrica com tamanho bem definido e conectividade são de interesse para catálise, cromatografia e controle de liberação de fármacos, assim como pigmentos e matrizes para combinações opticamente ativas ^[61]. A mudança das propriedades dos materiais quando as partículas atingem dimensões nanométricas ocorre porque esses materiais possuem, aproximadamente a mesma proporção de átomos constituindo a região cristalina (grão ou partícula) e a região inter-cristalina (contorno de grão), fazendo com que as propriedades do grão sejam controladas pelas propriedades superficiais ^[62-63].

O uso de nanomateriais como pigmentos podem ser justificados pelos seguintes motivos: as partículas dos pigmentos nanométricos resultam em maior brilho e maior poder de pigmentação, uma vez que partículas menores apresentam superfície de maior área superficial ^[64].

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

A síntese de pigmentos cerâmicos utilizando-se o método dos precursores poliméricos possibilita a obtenção de pós cristalinos, finos e homogêneos.

Das curvas TG observou-se duas etapas de decomposição térmica. Todas as perdas de massa ocorrem a temperaturas abaixo de 560°C. As curvas de DTA exibem picos exotérmicos que estão associados à combustão do material. A presença de hidroxilas e água diminui com o aumento da temperatura, desaparecendo a 900°C.

Os pigmentos mostraram-se influenciados pela adição de contra-íons em relação às quantidades de fase anatase e rutilo. À medida que é adicionado o contra-íon há uma crescente evolução da fase rutilo, provavelmente devido a uma mudança na simetria do sistema. De acordo com os resultados de difração de raios X, os pigmentos de TiO₂: Cr, Sb ou Mo acima de 800°C não apresentaram fases secundárias. A adição de contra-íons praticamente não alterou os parâmetros de rede.

Os resultados das coordenadas colorimétricas indicam que os pigmentos obtidos de TiO₂: Cr exibiram coloração marrom, TiO₂: Cr, Sb exibiram coloração laranja, TiO₂: Cr, Mo exibiu uma cor final próxima do TiO₂: Cr. Assim como a fase final obtida, as coordenadas colorimétricas também variam em função da simetria a curto alcance.

Os resultados obtidos da deconvolução dos espectros de absorvância na região do visível indicaram as prováveis transições que ocorrem com os íons e possíveis mudanças de valência.

As fotomicrografias obtidas por MEV mostraram a formação de agregados com obtenção de partículas entre submicrométricas e nanométricas, indicando a necessidade de uma moagem posterior.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] XAVIER, C. S. *Pigmentos Nanométricos, Constituídos por Ferritas, Obtidas pelo Método dos Precursores Poliméricos*. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2006. Dissertação de mestrado.
- [2] MARINOVA, Y. et al., Study of Solid Solutions, with Perovskite Structure, for Application in the Ceramic Pigments, *Journal of the European Ceramic Society*, **23: 213, 2003**.
- [3] CASALI, G. P. *Pigmentos de TiO₂ Dopado com Metais de Transição Cromo e Manganês*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSCar, 2001. Dissertação de mestrado.
- [4] MATTEUCCI, F. et al., The Role of Counterions (Mo, Nb, Sb e W) in Cr-, Mn-, Ni- and Vn-doped Rutile Ceramics Pigments part 1. Crystal Structure and Phase Transformations, *Ceramics International*, **32: 393, 2006**.
- [5] MELCHIADES, F. G. e BOSCHI, A. D., Cores e Tonalidades em Revestimentos Cerâmicos, *Cerâmica Industrial*, **4: 11, 1999**.
- [6] ZASSO, C. F., A Influência da Granulometria de Corantes e Esmaltes no Desenvolvimento das Cores, *Cerâmica Industrial*, **2: 41, 1997**.
- [7] CANDEIA, R. A. *Síntese e Caracterização de Pigmentos Cerâmicos à Base de Ferrita*. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2004. Dissertação de mestrado.

- [8] SOUZA, S. C. *Pigmentos de Diferentes Cores a Partir do Espinélio Zn_2TiO_4* . João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2005. Dissertação de mestrado.
- [9] MORAES, A. C. N., Controle da Variação da Tonalidade na Decoração de Revestimento Cerâmico, *Cerâmica Industrial*, **4: 32, 1997**.
- [10] BONDIOLI, F. et al., Microwave Synthesis of Al_2O_3/Cr_2O_3 (ss) Ceramic Pigments, *Journal of Microwave Power and Elettromagnetic Energy*, **33: 18,1998**.
- [11] MACHADO, P. P. et al., Controle de Qualidade para Revestimentos Cerâmicos Através da Análise Colorimétrica de Superfície Vidrada Monocromática, *Cerâmica Industrial*, **2: 51, 1997**.
- [12] CARVALHO, J. C. *Desenvolvimento de Bioprocesso para a Produção de Pigmentos a Partir de Monascus por Fermentação em Substrato Sólido*. Curitiba, Curso de Pós-Graduação em Processos Biotecnológicos, UFPR, 2004, Tese de doutorado.
- [13] BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T. e OLIVEIRA, A. P. N., Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial, *Cerâmica Industrial*, **3: 13, 1998**.
- [14] CARDA, J. B.; ALARCON, J. R. ; RINCÓN, J. M. *Nuevos Productos y Tecnologías de Esmaltes y Pigmentos cerámicos: su Fabricación y Utilización*. Castellón de la Plana: Faenza Iditrice Ibérica - Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 1992.

[15] MILANEZ, K. W., Caracterização de Pigmentos Inorgânicos à Base de Fe, Zn e Cr Utilizando Resíduo de Galvanoplastia como Matéria-Prima, *Cerâmica*, **51: 107, 2005.**

[16] LÓPEZ, P. E.; CASTELLÓ, J. B. C.; CORDONCILLO, E. C. **Esmaltes y Pigmentos Cerámicos**. Castellón: Faenza Editrice Ibérica, 2001.

[17] BURGYAN, A.; EPPLER, R. A. Classification of Mixed – Metal – Oxide Inorganic Pigments, *American Ceramic Society Bulletin*, **62: 1001, 1983.**

[18] HERMAN, G. S. et al., X-Ray Photoelectron Diffraction Study of an Anatase Thin Film: TiO₂ (000), *Surface Science*, **447: 201, 2000.**

[19] ANDRÉS, E. S. et al., Physical Properties of High Pressure Reactively Sputtered TiO₂, *Journal Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, **23: 6, 2005.**

[20] JANES, R. et al., Microwave Photodielectric and Photoconductivity Studies of Commercial Titanium Dioxide Pigments: The Influence of Transition Metal Dopants, *Journal of Materials Science*, **33: 3031, 1988.**

[21] TANG, H. et al., TiO₂ Anatase Thin Films as Gas Sensors, *Sensor and Actuators Chemical B*, **71: 26, 1995.**

[22] MI, G. et al., Formation of CaTiO₃ by Grinding from Mixtures of CaO or Ca(OH)₂ with Anatase or Rutile at Room Temperature, *Powder Technology*, **97: 178, 1988.**

[23] SURESH, C. et al., Anatase to Rutile Transformation in Sol-Gel Titania by Modification of Precursor, *Polyhedron*, **17: 3131, 1998.**

[24] SANTOS, M. R. C. et al., Cerâmicas Eletrônicas à Base de SnO₂ e TiO₂, *Cerâmica*, **47: 136, 2001.**

[25] ALEMANY, L. J. et al., Morphological and Structural Characterization of A Titanium Dioxide System, *Materials Characterization*, **44: 271, 2000.**

[26] ZENATTI, A. *Síntese e Caracterizações de Compostos de Dióxido de Titânio e Titanatos e suas Propriedades*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais/EESC/IFSC/IQSC, 2001. Dissertação de mestrado.

[27] WANG, Z. et al., Preparation of Nanocrystalline TiO₂ Powders at Near Room Temperature from Peroxo-polytitanic Acid Gel, *Materials Letters*, **43: 87, 2000.**

[28] KORN, M. G. A. et al., Comparison of Decomposition Procedures for Analysis of Titanium Dioxide Using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, *Microchemical Journal*, **71: 41, 2002.**

[29] HUANG, C. et al., Structural and Optical Properties of Ti_{1-x}Co_xO₂ Films Prepared by Sol-Gel Spin Coating, *Thin Solid Films*, **505: 141, 2006.**

[30] DONDI, M. et al., The Role Counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni- and V- Doped Rutile Ceramic Pigments Part 2: Colour and Technological Properties, *Ceramics international*, **32:393, 2005.**

[31] BERNARDI, M. I. B.; DE VICENTE, F. S.; SIU LI, M.; HERNANDES, A. C., Colored Films Produced by Electron Beam Deposition from Nanometric TiO_2 and Al_2O_3 Pigments Powders Obtained by Modified Polymeric Precursor Method, *Dyes and pigments*, xx: 1, 2006 article in press, DOI: 10.1016/j.dyeping.2006.07

[32] DANTAS, H. F. et al., Influência do Tempo e Temperatura de Calcinação de Pigmentos Obtidos por Mistura de Óxidos. Anais do V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, Poços de Caldas-MG, p.78, 2006.

[33] VIEIRA, F. T. G. et al., Pigments of TiO_2 : Cr, Sb Obtained by Different Methods. Anais do V SBPMat Brazilian MRS Meeting, Florianópolis-SC, p.60, 2006.

[34] BERNADI, M. I. B. et al., Comparison of Blue Pigments Prepared by Two Different Methods, *Journal of the European Ceramic Society*, **22:2911, 2002**.

[35] LÓPEZ-NAVARRETE, C.; GONZÁLEZ-ELIPE, A. R.; OCAÑÁ, M., Non-convencional Synthesis of Cr-doped SnO_2 Pigments, *Ceramics International*, **29:385, 2003**.

[36] LOPEZ-NAVARRETE, E. et al., Oxidation State and Localization of Chromium Ions in Cr-Doped Cassiterite and Cr-Doped Malayatte, *Acta Materialia*, **51:2371, 2003**.

[37] KWON, T. H. et al., Zinc Oxide Thin Film Doped with Al_2O_3 , TiO_2 and V_2O_5 as Sensitive Sensor for Trimethylamine Gas, *Sensors and Actuators B – Chemistry*, **46: 75, 1998**.

[38] KAKIHANA, M., Sol-gel Preparation of High Temperature Super Conducting Oxides, *Journal of Sol-Gel Science Technology*, **6: 7, 1996**.

[39] PECHINI, M. P, Method of Preparing Lead and Alkaline: Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor, *U. S. Pat.*, nº 3.330.697, 1967.

[40] KAKIHANA, M. and YOSHIMURA, M., Synthesis and Characteristics of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymer Complex Method, *Bulletin of Chemistry Society of Japan*, **72: 1427, 1999**.

[41] TADOKORO, S. K. e MUCCILO, E. N. S., Zircônia Tetragonal Policristalina. Parte 1: Síntese e Caracterização, *Cerâmica*, **46: 230, 2000**.

[42] RANGEL, J. H. G., et al., Filmes Finos de Titanato de Chumbo e Lantânio-PLT: Influência do pH, *Cerâmica*, **46: 181, 2000**.

[43] LEITE, E. R., et al., Influence of Polymerization on the Synthesis of SrTiO₃: Part I. Characteristics of the Polymeric Precursors and their Thermal Decomposition, *Ceramics International*, **21: 143, 1995a**.

[44] LEITE, E. R., et al., Influence of Polymerization on the Synthesis of SrTiO₃: Part II. Particle and Agglomerate Morphologies, *Ceramics International*, **21: 153, 1995b**.

[45] PAIVA-SANTOS, C.O. et al., Influência da Adição de La e Sr nos Parâmetros Estruturais do PbTiO₃. *Cerâmica*, **35: 153, 1989**.

- [46] CHO, S.G.; JOHNSON, R.A. and CONDRATE, J. S. R., Thermal Decomposition of (Sr, Ti) Organic Precursors during the Pechini Process, *Journal of Materials Science*, **25: 4738, 1990**.
- [47] NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley e Sons, 1986.
- [48] UDAWATTE, C.P.; KAKIHANA, M. and YOSHIMURA, M.; Low Temperature Synthesis of Pure SrSnO₃ and the (Ba_xSr_{1-x})SnO₃ Solid Solution by the Polymerized Complex Method, *Solid State Ionics*, **128: 217, 2000**.
- [49] OMARI, M.; CHAADLI, I. and BELAIDI, S., Defect Structure and Properties of Sr- Doped LaCrO_{3-δ}, *Turk Journal Chemical*, **28:535, 2004**.
- [50] BEZRODNA, T. et al. IR-Analysis of H-Bonded H₂O on the Pure TiO₂ Surface, *Journal of Molecular Structure*, **700:177, 2004**.
- [51] OCAÑA, M. et al., Analysis of Texture and Microstructure of Anatase thin films by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Thin Solid Films*, **515: 1585, 2006**.
- [52] SOUZA, M. A. F. et al., Synthesis and Characterization of SrCo_xTi_{1-x}O₃, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **79: 411, 2005**.
- [53] MERKLE, R. and MAIER, J., Defect Association in acceptor – doped SrTiO₃: Case Study for Fe[•]_{Ti} and Mn^{••}_{Ti}V^{••}_O, *Journal Physical Chemical*, **5: 2297, 2003**.

[54] HUANG Y. and RUIZ P., Antimony Dispersion and Phase Evolution in the $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ System, *Journal Physical Chemical B: Condensed Matter, Material, Surfaces, Interfaces and Biophysical*, **109: 22420, 2005.**

[55] CASALBONI, M. et al., An optical Study of Silicate Glass Containing Cr^{3+} and Cr^{6+} Ions, *Journal Physical Chemical B: Condensed Matter, Material, Surfaces, Interfaces and Biophysical*, **8: 9059, 1996.**

[56] LEE, J. D. Tradução TOMA, H. E. et al., **Química Inorgânica não tão Concisa**. São Paulo: Edgard Blücher, 2001.

[57] REDY, B. J. and FROST, R. L., Spectroscopic Characterization from the Moa-Baracoa Ophiolitic Massif Cuba, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **61:1721, 2005.**

[58] LUCENA, P. R., et al., Fotoluminescência em Materiais com Desordem Estrutural, *Cerâmica*, **50:138, 2004.**

[59] WOOD, D. L. and TAUC, J., Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors, *Physical Review B*, **5:3144, 1972.**

[60] CHIANG, Y. M.; KINGERY, W. D.; BIRNIE, D. P. III. "Defects in Ceramics". IN: *Physical Ceramics - Principles for Ceramic Science and Engineering*, John Wiley e Sons, 1997.

[61] ARABI-KATBI, O. I.; WEGNER, K.; and PRATSINIS, S. E., Aerosol Synthesis of Titania Nanoparticles: Effect of Flame Orientation and Configuration, *Ann. Chim. Science Materials*, **27(6): 37, 2002.**

[62] SCHOONMAN, J., Nanostructured Materials in Solid State Ionics, *Solid State Ionics*, **135: 5, 2000.**

[63] CHATTOPADHYAY, P. P.; PABI, S. K.; and MANNA, I., On the Enhancement of Diffusion Kinetics in Nanocrystalline Materials, *Materials Chemistry and Physics*, **68: 80, 2001.**

[64] CAVA, S. S. *Síntese de Pigmentos Nanométricos de Al_2O_3 Dopado com Cobalto e Cromo*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSCar, 2003. Tese de doutorado.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)