



Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Mecânica
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SÍNTESE DE PIGMENTOS CERÂMICOS INORGÂNICOS NANOMÉTRICOS PELA ROTA DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

Everlânia Maria da Silva

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Paskocimas

Natal, dezembro de 2010.



Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Mecânica
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SÍNTESE DE PIGMENTOS CERÂMICOS INORGÂNICOS NANOMÉTRICOS PELA ROTA DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

Everlânia Maria da Silva

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Paskocimas

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

Natal, dezembro de 2010.

*À minha mãe, Aparecida; meus irmãos, Edson,
Elisângela, Elenilton e Elenilson; meus sobrinhos
Arthur e Caio; meu namorado, Antônio.
Pelo amor e presença fundamental de todos, sempre.*

Agradecimentos

- A Deus, força que nos motiva diariamente e fé que move cada passo, tornando possível a realização de mais um sonho, este.
- À minha família, partes do coração que batem fora do peito, minha mãe, minha irmã, meus irmãos, meus 'pitiquinhos' e a Antônio. Pelo amor imensurável de todos, que me alicerça cotidianamente, por serem reflexos do que sou e que ainda quero ser. E todo o incentivo que me deram para concluir mais essa etapa. Edson, obrigada pelo exemplo.
- Ao professor e orientador Carlos Alberto Paskocimas, pela capacidade incontestável, o auxílio e paciência de sempre. Pela escolha do tema e orientação no desenvolvimento deste trabalho.
- Aos amigos que estão sempre presentes em minha vida, pela compreensão nos momentos de ocupação e pela amizade e carinho, indispensáveis. Aos amigos e companheiros de laboratório, Raquel, Sheila, João, Antônio, Tharsia e demais dos Laboratórios de Tratamentos Térmicos e de Metalografia da UFRN, pelo auxílio nos programas de análises, pela motivação, momentos de descontração e amizade.
- À Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) e ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM), pela oportunidade de ingresso no mestrado e por todos os recursos fornecidos durante o curso e período de pesquisa. Aos professores deste, pela contribuição das disciplinas que ministram e pelos conselhos sempre bem vindos.
- Ao engenheiro de materiais Darlan e ao técnico Maxymme, pelas caracterizações de MEV e análises térmicas TG e ATD, no laboratório do CTGAS-ER.

- Aos projetos CTPETRO-INFR I e FINEP/LIEM, do Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural (NEPGN), da UFRN, por realizarem as caracterizações de DRX.
- A Rogério, técnico responsável pelas análises de UV-Visível, pelo laboratório de Combustíveis e Materiais, da UFPB. À CAPES, pelo apoio financeiro, através da bolsa.
- A todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Resumo

Síntese de Pigmentos Cerâmicos Inorgânicos pela Rota dos Precursores Poliméricos

Considerando a evolução tecnológica em constante crescimento e a necessidade de técnicas de produção na área de cerâmica que avancem em conjunto, buscou-se neste estudo, a pesquisa e desenvolvimento do método dos precursores poliméricos para obtenção de pigmentos cerâmicos inorgânicos. Método que proporciona qualidade à obtenção dos pós precursores dos óxidos pigmentantes e ao mesmo tempo, oferece vantagens de tempo e custo, como: reprodutibilidade, pureza, baixas temperaturas de tratamento térmico e controle de estequiometria. Neste trabalho foram utilizados nitrato de cromo e nitrato de ferro, como precursores. A síntese foi baseada na dissolução do ácido cítrico, como agente complexante; adição dos óxidos metálicos, como íons cromóforos; polimerização com etileno glicol e dopagem com óxido de titânio. Passando por pré-calcinação, desagregação, tratamentos térmicos em diferentes temperaturas de calcinação (700 a 1100 °C), resultando em pigmentos: verde para o óxido de cromo depositado sobre TiO_2 (CrTiO_3) e laranja para o Óxido de Ferro depositado sobre TiO_2 (FeTiO_3). Percebendo-se aumento de sua opacidade com o aumento da temperatura. Foram feitas análises térmicas (TG e ATD), a fim de avaliar sua termodecomposição. Os pós foram caracterizados também por técnicas como DRX, revelando-se a formação de fases cristalinas como Titanato de Ferro (FeTiO_3) e Titanato de Cromo (CrTiO_3); MEV, evidenciando-se formação de aglomerados de partículas ligeiramente hexagonais para ambos os óxidos e Espectroscopia na Região do UV-Visível, verificando a variação e o potencial de cromaticidade dos pigmentos. Desta forma, os óxidos sintetizados apresentaram-se dentro dos requisitos necessários para serem aplicados como pigmentos e mostra-se possível propor sua utilização em materiais cerâmicos.

Palavras-chave: Pigmentos Cerâmicos, Pechini, Precursores poliméricos, Tratamentos térmicos.

Abstract

Nano-Ceramic Inorganic Pigments Synthesis for Route Polymeric Precursors.

Considering the constant evolution of technology in growth and the need for production techniques in the ceramics area to move forward together, we sought in this study, the research and development of polymeric precursor method to obtain inorganic ceramic pigments. Method that provides quality to obtain the precursor powders of oxides and pigments at the same time, offers time and cost advantages, such as reproducibility, purity and low temperature heat treatment, control of stoichiometry. This work used chromium nitrate and iron nitrate as precursors. The synthesis is based on the dissolution of citric acid as a complexing agent, addition of metal oxides, such as ion chromophores; polymerization with ethylene glycol and doping with titanium oxide. Passing through pre-calcination, breakdown, thermal treatments at different temperatures of calcination (700 to 1100 °C), resulting in pigments: green for chromium oxide deposited on TiO₂ (CrTiO₃) and orange for iron oxide deposited on TiO₂ (FeTiO₃). Noticing an increase of opacity with increasing temperature. Were performed thermal analysis (TG and ATD) in order to evaluate its thermodecomposition. The powders were also characterized by techniques such as XRD, revealing the formation of crystalline phases such as iron titanate (FeTiO₃) and chrome titanate (CrTiO₃), SEM, demonstrating formation of rounded particles for both oxides and Spectroscopy in the UV-Visible Region, verifying the potential variation and chromaticity os pigments. Thus, the synthesized oxides were within the requirements to be applied as pigments and shown to be possible to propose its use in ceramic materials.

Keywords: Ceramic Pigment; Pechini; Polymeric precursors; heat treatments.

Sumário

| | |
|---|------------|
| Agradecimentos | i |
| Resumo | iii |
| Abstract | iv |
| 1 Introdução | 1 |
| 2 Objetivos | 3 |
| 2.1 Objetivo Geral | 3 |
| 2.2 Objetivos Específicos | 3 |
| 3 Fundamentação Teórica | 5 |
| 3.1 Pigmentos Cerâmicos | 5 |
| 3.1.1 Histórico e Definição | 5 |
| 3.1.2 Propriedades dos Pigmentos | 7 |
| 3.1.3 Classificação dos Pigmentos | 9 |
| 3.1.4 Utilização industrial | 11 |
| 3.2 Aspectos da Cor e Parâmetros Colorimétricos | 12 |
| 3.2.1 Sistemas Colorimétricos | 14 |
| 3.2.2 Percepção da Cor nos Pigmentos Cerâmicos | 17 |
| 3.3 Matérias Primas | 17 |
| 3.3.1 Cromo | 17 |
| 3.3.2 Ferro | 19 |
| 3.3.3 Titânio | 20 |
| 3.4 Métodos de Síntese de Pigmentos | 23 |
| 3.4.1 Método Cerâmico (Convencional) | 23 |
| 3.4.2 Método Moagem de Alta Energia (MAE) | 24 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.4.3 | Método de Coprecipitação | 24 |
| 3.4.4 | Método Sol-Gel | 24 |
| 3.4.5 | Método dos Precursores Poliméricos (Pechini) | 25 |
| 4 | Metodologia e Procedimento Experimental | 29 |
| 4.1 | Fluxograma Geral das Atividades | 29 |
| 4.2 | Seleção dos Reagentes | 30 |
| 4.3 | Cálculo Estequiométrico | 31 |
| 4.4 | Sínteses dos pigmentos | 32 |
| 4.5 | Caracterizações | 38 |
| 4.5.1 | Análises Térmicas - TG e ATD | 38 |
| 4.5.2 | Análise por Difração de Raios-X - DRX | 38 |
| 4.5.3 | Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV | 39 |
| 4.5.4 | Espectroscopia na região do UV-Visível | 39 |
| 5 | Resultados e Discussões | 40 |
| 5.1 | Análises Térmicas | 40 |
| 5.2 | Análise por Difração de Raios-X | 44 |
| 5.3 | Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV | 47 |
| 5.4 | Espectroscopia na região do UV-Visível | 66 |
| 6 | Conclusões | 69 |
| 7 | Sugestões para Trabalhos Futuros | 70 |
| | Referências | 71 |

Lista de Figuras

| | | |
|-----|--|----|
| 3.1 | Formas e arranjos das partículas dos pigmentos(HEINE, 1998). | 9 |
| 3.2 | Classificação dos Pigmentos Inorgânicos.(Modificado de BURGYN et al, 1983) | 10 |
| 3.3 | Espectro de comprimento de onda das radiações eletromagnéticas. (Fonte: http://www.pion.sbfisica.org.br) | 13 |
| 3.4 | Diagrama e representação esquemática do sistema cromático Yxy (Melchades,1999). (Modificado de http://www.arq.ufsc.br .) | 15 |
| 3.5 | Diagrama e representação do sistema colorimétrico CIE-L*a*b* (MINOLTA, 1998). (Modificado de http://www.scielo.br). | 16 |
| 3.6 | Representação esquemática do método dos precursores poliméricos. (Modificada de: XAVIER, 2006) | 25 |
| 4.1 | Fluxograma geral das atividades de pesquisa. | 30 |
| 4.2 | Fluxograma do processo de síntese pelo Método dos Precursores Poliméricos. . . | 33 |
| 4.3 | Gel polimérico, gerado pela mistura da resina de cromo com TiO_2 | 34 |
| 4.4 | Gel polimérico, gerado pela mistura da resina de ferro com TiO_2 | 34 |
| 4.5 | Resina expandida, produto da pré-calcinação da síntese de cromo. | 35 |
| 4.6 | Resina expandida, produto da pré-calcinação da síntese de Ferro. | 35 |
| 4.7 | Fotos dos pós pigmentantes do óxido de cromo depositado sobre TiO_2 . Calcinados respectivamente às temperaturas: 700, 800, 900, 1000 e 1100 °C. | 36 |
| 4.8 | Fotos dos pós pigmentantes do óxido de Ferro depositado sobre TiO_2 . Calcinados respectivamente às temperaturas: 700, 800, 900, 1000 e 1100 °C. | 37 |
| 5.1 | ATD do Pigmento de óxido de cromo depositado sobre TiO_2 | 41 |
| 5.2 | TG do pigmento de óxido de cromo depositado sobre TiO_2 | 41 |
| 5.3 | ATD do Pigmento de óxido de ferro depositado sobre TiO_2 | 43 |
| 5.4 | TG do pigmento de óxido de Ferro depositado sobre TiO_2 | 43 |
| 5.5 | Difratograma do pigmento de óxido de cromo depositado sobre TiO_2 | 44 |
| 5.6 | Difratograma do pigmento de Ferro depositado sobre TiO_2 | 45 |

| | | |
|------|--|----|
| 5.7 | Difratograma do óxido de titânio puro. | 46 |
| 5.8 | Micrografias do pigmento de óxido de cromo depositado sobre TiO_2 , submetido à calcinação a $700\text{ }^\circ\text{C}$ | 48 |
| 5.9 | Micrografias do pigmento de óxido de cromo depositado sobre TiO_2 , submetido à calcinação a $800\text{ }^\circ\text{C}$ | 49 |
| 5.10 | Micrografias do pigmento de óxido de cromo depositado sobre TiO_2 , submetido à calcinação a $900\text{ }^\circ\text{C}$ | 50 |
| 5.11 | Micrografias do pigmento de óxido de cromo depositado sobre TiO_2 , submetido à calcinação a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ | 51 |
| 5.12 | Micrografias do pigmento de óxido de cromo depositado sobre TiO_2 , submetido à calcinação a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ | 52 |
| 5.13 | Micrografias do pigmento de óxido de ferro depositado sobre TiO_2 , submetido à calcinação a $700\text{ }^\circ\text{C}$ | 54 |
| 5.14 | Micrografias do pigmento de óxido de ferro depositado sobre TiO_2 , submetido à calcinação a $800\text{ }^\circ\text{C}$ | 55 |
| 5.15 | Micrografias do pigmento de óxido de ferro depositado sobre TiO_2 , submetido à calcinação a $900\text{ }^\circ\text{C}$ | 56 |
| 5.16 | Micrografias do pigmento de óxido de ferro depositado sobre TiO_2 , submetido à calcinação a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ | 57 |
| 5.17 | Micrografias do pigmento de óxido de ferro depositado sobre TiO_2 , submetido à calcinação a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ | 58 |
| 5.18 | Micrografias do pigmento TiO_2 puro, não calcinado. | 60 |
| 5.19 | Micrografias do Óxido do titânio puro, calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}$ | 61 |
| 5.20 | Micrografias do Óxido do titânio puro, calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ | 62 |
| 5.21 | Micrografias do óxido do titânio puro, calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$ | 63 |
| 5.22 | Micrografias do óxido do titânio puro, calcinado a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ | 64 |
| 5.23 | Micrografias do óxido do titânio puro, calcinado a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ | 65 |
| 5.24 | Espectros de reflectância na região do UV-Visível, das amostras do pigmento de cromo depositado sobre TiO_2 | 66 |
| 5.25 | Espectros de reflectância na região do UV-Visível, das amostras do pigmento de Ferro depositado sobre TiO_2 | 67 |
| 5.26 | Espectros de reflectância na região do UV-Visível, das amostras de TiO_2 puro. | 68 |

Lista de Tabelas

| | | |
|-----|---|----|
| 3.1 | Tabela com os óxidos obtidos pelo método dos precursores poliméricos, retirada de LAZAREVIC et al., 2009. | 27 |
| 4.1 | Relação dos precursores utilizados na síntese. | 31 |
| 4.2 | Massa dos reagentes para síntese de óxido de cromo. | 31 |
| 4.3 | Massa dos reagentes para síntese de óxido de Ferro. | 32 |
| 5.1 | Valores de largura a meia altura dos picos de difração (FWHM) do óxido de titânio puro. | 47 |

Capítulo 1

Introdução

Há milhares de anos os pigmentos inorgânicos já eram usados pelas sociedades primitivas para pinturas, porém só modernamente a pesquisa nesse campo foi acelerada, objetivando o desenvolvimento de rotas de produção que consumam menos energia, sejam mais reprodutíveis, aumentem as opções de cores e permitam a obtenção de novos materiais, a fim de acompanhar a crescente demanda do mercado tecnológico. (BERNARDI, 2002).

Uma classe especial de materiais pigmentantes que tem se apresentado como uma boa alternativa em aplicações relacionadas à indústria é a de sistemas formados por partículas pigmentantes à base de óxidos. Neste contexto, é fundamental que universidades e empresas desenvolvam a base científica e tecnológica para a obtenção de partículas de pigmentos inorgânicos por novas rotas.

A obtenção convencional destes materiais é, em geral, feita por métodos de síntese complicados, lentos, energeticamente dispendiosos e extremamente difíceis de reproduzir. Por isso, a pesquisa e o desenvolvimento de um novo método de síntese para pigmentos a base de óxidos tradicionais é justificada pela simplicidade, rapidez e baixo consumo de energia, que são características de alguns métodos de síntese química. (BONDIOLI, 1998; ZANETTI, 2002).

Há alguns métodos de síntese química que podem ser utilizados para obtenção de pigmentos inorgânicos, sendo os principais o Método Cerâmico ou Convencional, o Método Moagem de Alta Energia, o Método de Coprecipitação, o Método Sol-Gel e o Método dos Precursores Poliméricos ou Método de Pechini. Este último foi o escolhido para desenvolver os trabalhos apresentados nesta dissertação de mestrado.

O método dos precursores poliméricos consiste na obtenção de pigmentos cerâmicos a partir da síntese de pós de óxidos que após calcinação geram o sistema desejado. Este métodos tem como base a dissolução em água dos cátions precursores dos óxidos, com-

plexação dos cátions por ácido cítrico e polimerização com etileno glicol. Os íons metálicos são imobilizados em uma rede de poliéster, o que reduz a segregação durante a etapa de tratamento térmico.

Uma grande vantagem do método dos precursores poliméricos é a facilidade de obtenção de óxidos mistos, aliada ao controle dos processos de nucleação e crescimento. Ao contrário do processo convencional, onde há dificuldade de se atingir o estado de equilíbrio, no Método Pechini, uma solução homogênea dá origem a um gel homogêneo que após a calcinação permite a obtenção de uma matriz amorfa, na qual os cátions estão em poliedros de coordenação semelhantes ao da fase cristalina, permitindo que o equilíbrio seja atingido em temperaturas baixas. (MONRÓS, 1990; PORTO, 2005).

Tem-se que este método permite um bom controle da estequiometria, pureza e composição dos pigmentos nas suas diversas fases e a obtenção de partículas pigmentantes em temperaturas bem mais baixas que as rotas convencionais, sendo, portanto uma boa alternativa para obtenção de novos pigmentos cerâmicos.

Pesquisas nesta área fazem-se de extrema importância nos dias atuais no Brasil, principalmente, levando-se em conta o crescimento do mercado nacional de pigmentos cerâmicos e o aumento da participação dos pequenos fornecedores nacionais, tem feito os grandes fabricantes deste setor investirem no desenvolvimento de pigmentos inorgânicos para novas aplicações. Os pequenos fabricantes, por sua vez, devem investir no desenvolvimento de novas tecnologias para melhorarem os níveis e a qualidade de sua produção.

Visando contribuir para esta importante área de pesquisa, os trabalhos desenvolvidos nesta dissertação verificaram a possibilidade de se produzir pigmentos cerâmicos à base de óxidos de ferro e de cromo, utilizando o método dos precursores poliméricos. Foram feitas as caracterizações dos pigmentos obtidos através de análises térmicas (TG e ATD), de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia na região do UV-Visível.

Para descrição dos trabalhos realizados no decorrer das pesquisas, os capítulos desta dissertação estruturam-se da seguinte maneira: no capítulo 2 apresentam-se os objetivos geral e específico desta pesquisa; no capítulo 3 apresenta-se, de forma sucinta, a fundamentação teórica necessária ao desenvolvimento das pesquisas; no capítulo 4 apresentam-se a metodologia e o procedimento experimental usados na obtenção dos pigmentos cerâmicos utilizando o método dos precursores poliméricos e as análises que foram feitas para suas caracterizações; no capítulo 5 são discutido e analisados os resultados; e, no capítulo 6 apresentam-se as conclusões e perspectivas, de acordo com o desenvolvimento do trabalho e resultados obtidos.

Capítulo 2

Objetivos

Neste capítulo apresentam-se de forma sucinta e clara os objetivos geral e específicos da pesquisa proposta e realizada durante o desenvolvimento dos trabalhos que deram origem a esta dissertação de mestrado.

2.1 Objetivo Geral

O desenvolvimento desta pesquisa teve, como principal objetivo, verificar a viabilidade tecnológica da produção de pigmentos cerâmicos à base de óxidos de ferro e de cromo, utilizando o método dos precursores poliméricos.

2.2 Objetivos Específicos

Tendo em mente o objetivo geral explicitado acima, podem-se enunciar os objetivos específicos desta pesquisa como:

- Definir os principais parâmetros de síntese para os pigmentos de óxido de ferro (FeO) depositado sobre óxido de titânio (TiO₂) e óxido de cromo (CrO) depositado sobre óxido de titânio (TiO₂), segundo a rota dos precursores poliméricos;
- Avançar no entendimento do processo de obtenção das partículas pigmentantes e caracterizá-las;

- Determinar o comportamento óptico, colorimétrico e morfológico dos óxidos nas temperaturas de tratamento térmico;
- Com os resultados obtidos na caracterização, prever o comportamento pigmentante dos óxidos em uso industrial;
- Obter amostras de pigmentos de elevada pureza, com controle estequiométrico e de fases, que justifiquem o uso do método químico proposto;
- Auxiliar no desenvolvimento futuro de uma tecnologia que suporte um processo para produção em escala industrial;
- Obter pigmentos com propriedades óticas adequadas ao uso em matrizes cerâmicas.

Capítulo 3

Fundamentação Teórica

Os pigmentos são utilizados para pinturas e decoração desde a antiguidade, no entanto, a pesquisa científica na área de produção e estudo de pigmentos cerâmicos orgânicos e inorgânicos só vem se desenvolvendo recentemente.

Alguns métodos diferentes são utilizados para produzir pigmentos cerâmicos para a indústria, dentre eles o método dos precursores poliméricos que é utilizado nesta pesquisa, para testar a viabilidade de uma produção tecnológica de pigmentos cerâmicos à base de óxidos de ferro e cromo.

Nas seções deste capítulo, apresentam-se a fundamentação teórica necessária ao desenvolvimento desta pesquisa.

3.1 Pigmentos Cerâmicos

3.1.1 Histórico e Definição

Originária do latim, a palavra pigmento (*pigmentum*) denota cor (HEINE, 1998). O termo pigmento indica um particulado sólido, podendo ser orgânico ou inorgânico, branco, preto, colorido ou fluorescente, que consiste de pequenas partículas insolúveis no meio incorporado (BONDIOLI, 1999). Assim sendo, distingue-se da tintura líquida e solúvel, por ser o pigmento um corante seco e insolúvel, apresentando-se na forma de pó.

Os primeiros pigmentos eram obtidos diretamente da natureza, tanto de origem mineral (nas terras e rochas) como orgânica (vegetais e animais). Tem-se conhecimento de desenhos em cavernas e gravuras sobre rochas que datam de antes da última Era Glacial. Alguns desses desenhos foram feitos em monocromia, com óxidos de ferro ou

ocre vermelho. A técnica empregada era simples, pois as cores eram preparadas com os próprios dedos e algumas vezes prensadas entre pedras. Naturalmente estes desenhos não possuíam nenhuma durabilidade a não ser em ambientes favoráveis, como os das cavernas (FAZENDA, 1995).

Pode-se citar também o uso de pimentos pelos egípcios, no período de 8000 a 5800 a.C. Destacando-se o uso em artes decorativas, pinturas de paredes, sarcófagos ou em papiros manuscritos. Além das cores derivadas de solo natural, foi durante esse período que surgiram os primeiros pigmentos sintéticos. O que hoje é conhecido como Azul do Egito era composto de óxido de cálcio, alumina, sílica, resíduos de soda e óxidos de cobre. Este pigmento tornou-se um importante item de exportação durante os anos posteriores. As cores naturais incluíam ocre vermelho e amarelo, hematita, calcário amarelo, ouro em folha, carvão, negro de fumo e gesso natural (FAZENDA, 1995).

No período clássico, os materiais utilizados pelos gregos e romanos eram similares àqueles empregados pelos egípcios. Cola e albuminas de ovo eram usadas como ligantes. Além dos pigmentos inorgânicos comuns aos egípcios, os romanos conheciam outros artificiais, tais como: chumbo branco (alvaiade), litargírio, zarcão, óxido amarelo de chumbo, verdete e ossos escuros. Muitas das pinturas de Pompéia foram preparadas com massa de óxido de cálcio por artesãos comuns, e a maioria das paredes, pintadas em monocromia (FAZENDA, 1995).

Tanto os antigos chineses quanto os japoneses utilizavam uma série de pigmentos para a preparação de suas cores, tais como azurita, carbonato básico de cobre, malaquita, azul ultramarino, zarcão (vermelho de chumbo), litargírio, caulim, negro de fumo, pó de ouro e outros, provenientes de plantas da região. Muitos desses pigmentos, quando misturados com um ligante adequado, geralmente goma arábica, serviam como pintura sobre finas porcelanas, preparadas pela notável arte oriental (FAZENDA, 1995).

Os índios americanos e os da costa do Canadá usavam diferentes tipos de carvão vegetal como pigmento preto para acessórios e também para pintura facial. Utilizavam também negro de fumo natural, grafite e lignita em pó, como pigmentos negros. Para a cor branca, usavam diatomita retirada do fundo de lagos ou de ossos calcinados de animais. Os vermelhos eram obtidos a partir da calcinação do ocre amarelo ou torrefação do fungo das pináceas, e os amarelos consistiam do amarelo ocre ou de fungos das pináceas; os azuis e verdes eram preparados do carbonato de cobre e peziza (material proveniente de um fungo que cresce nos restos em decomposição de algumas madeiras) (FAZENDA, 1995).

Até a metade do século XIX, outros importantes pigmentos minerais foram sendo descobertos. Como exemplos, temos o azul da Prússia (início do século XVIII), o azul

ultramar (século XIX), sucedido ainda neste século pelo azul cobalto, com o intuito de se ter uma alternativa mais barata ao azul ultramar. O outro pigmento importante foi o opaco verde óxido de cromo, conhecido também desde o início do século XIX, onde num processo de hidratação foi gerado o viridian, pigmento que foi grande sucesso entre os impressionistas.

Modernamente, no setor cerâmico, os pigmentos são largamente utilizados, desde peças de revestimento e pavimento até cerâmicas artísticas e avançadas. Este setor é, portanto, um dos principais consumidores da indústria de pigmentos.

Os pigmentos cerâmicos tradicionais são substâncias inorgânicas que têm como base um óxido principal, o formador da estrutura cristalina, denominada matriz hospedeira. Os hospedeiros podem ser óxidos simples, tais como, Al_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 ou óxidos mistos, tais como, ZrSiO_4 , MgAl_2O_4 , TiZrO_4 . A matriz que pode possuir cor própria ou receber um íon cromóforo em sua estrutura, geralmente metais de transição como Fe, Cr, Mn, Ni, Co, Cu, V, bem como, os elementos de terras raras Ce, Pr, Nd, etc. Esta adição de dopantes gera modificações nas características estruturais da rede cristalina, na morfologia e nas propriedades físicas e químicas do hospedeiro.

3.1.2 Propriedades dos Pigmentos

Como citado anteriormente, o pigmento cerâmico, em geral, é formado, estruturalmente, por uma rede hospedeira, na qual se integra o componente pigmentante (um íon cromóforo) que, dentro de componentes modificadores, lhes confere as propriedades pigmentantes (CARDA,1992; LOZANO, 1978). Metais de transição, mostram-se ótima escolha para utilização em pigmentos, já que exibem uma ampla variedade de cores, tanto em solução como na constituição de sólidos. Estes absorvem radiação visível e apresentam estabilidade, mantendo sua ação pigmentante sob diferentes temperaturas e condições físicas e/ou químicas.

A qualidade de um pigmento cerâmico propriamente dito, depende das suas propriedades ópticas e físicas. Estas propriedades estão diretamente ligadas à sua estrutura cristalina, composição química, pureza, estabilidade, granulometria, forma da partícula, área superficial, entre outras (BONDIOLI, 1998).

Entre as principais propriedades a serem observadas na caracterização de um bom pigmento estão (BONDIOLI, 1998):

- Capacidade de desenvolver cor;
- Opacidade (capacidade de impedir a transmissão de luz através da matriz);
- Alta solubilidade nos esmaltes cerâmicos;
- Alta estabilidade frente a variações térmicas;
- Resistência a ataques físicos e químicos (abrasivos, álcalis e ácidos);
- Distribuição granulométrica homogênea;
- Ausência de emissões gasosas no interior dos esmaltes;
- Maior controle de pureza.

Além das propriedades supra citadas, os pigmentos cerâmicos se caracterizam por suas propriedades físicas, químicas, ópticas e morfológicas. Estes tipos de propriedades estão abaixo descritos.

Propriedades Morfológicas e Físicas: abrangem os dados geométricos das partículas dos pós pigmentantes, como tamanho médio, distribuição de tamanho, características de sua superfície e sua forma física. A solubilização do pigmento na matriz durante aplicação industrial depende de sua área superficial específica, portanto, de sua morfologia. Quanto menor a partícula do pigmento, maior é sua tendência a solubilizar-se na matriz. Para a maior parte das aplicações industriais as partículas dos pigmentos devem ter dimensões compreendidas entre 0,1 e 10 μm (Bondioli, 1998).

O tamanho da partícula pode estar relacionado com as propriedades magnéticas dos pigmentos, assim, nem sempre será igual ao tamanho do cristal. A figura 3.1 apresenta as formas das partículas e como estas podem estar arrançadas.

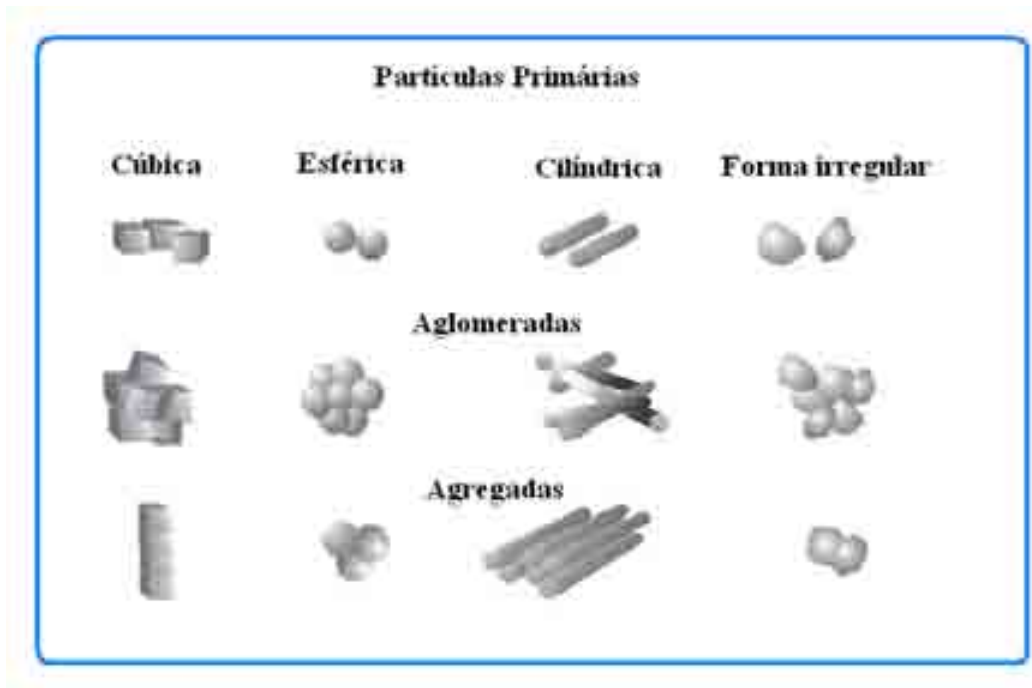


Figura 3.1: Formas e arranjos das partículas dos pigmentos(HEINE, 1998).

Propriedades Químicas: Necessidade de que haja compatibilidade do pigmento com os componentes do esmalte cerâmico, não apresentando reações que o modifiquem quimicamente para que possa ser utilizado industrialmente. Muitos sistemas pigmentados mostram cores típicas ou mudança estrutural quando submetidos a uma intensa radiação ou à água. Esses processos envolvem uma reação fotoquímica em que o pigmento pode atuar como catalisador ou sofrer modificações químicas (Spinelli, 2002).

Propriedades Óticas: Capacidade de impedir a transmissão da luz através da matriz. Pigmentos brancos difratam todo o espectro da luz visível mais eficientemente do que absorvem, ao contrário dos pigmentos pretos, que comportam-se exatamente absorvendo todo o espectro da luz visível. A cor de um pigmento é devido ao fato de que as partículas absorvem somente determinados comprimentos de onda do espectro da luz visível, dispersando o restante.

3.1.3 Classificação dos Pigmentos

Na tentativa de compreender melhor e classificar de forma geral os tipos de pigmentos, pode-se dividi-los em dois grandes grupos: Pigmentos Orgânicos e Pigmentos Inorgânicos, estes podendo ser naturais ou sintéticos. A Figura 3.2 (NASSAU, 1983; HEINE, 1998),

apresenta a classificação dos pigmentos inorgânicos, objeto dessa pesquisa.

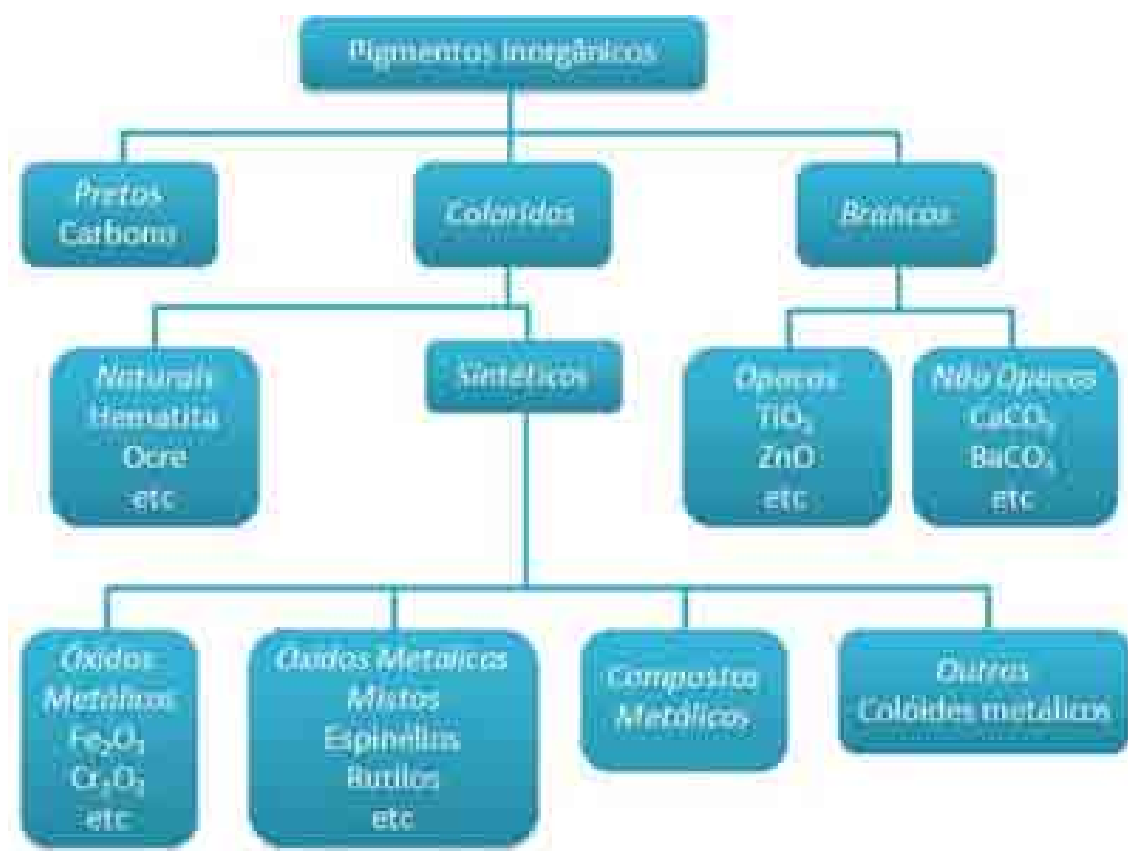


Figura 3.2: Classificação dos Pigmentos Inorgânicos. (Modificado de BURGYN et al, 1983)

Deve-se também ressaltar que são classificados como inorgânicos os pigmentos à base de compostos químicos inorgânicos como dióxido de titânio, óxidos de ferro, cromatos de chumbo e zinco, verdes de cromo, azul de Prússia, óxidos de zinco etc, abrangem todos os pigmentos brancos e uma grande faixa de pigmentos coloridos, sintéticos ou naturais.

Os pigmentos inorgânicos naturais, por serem obtidos na natureza, foram por longo tempo unanimidade em utilização. São utilizados, principalmente, na forma de óxidos simples, como os óxidos de ferro. No entanto, apresentam difícil reproduzibilidade em grandes escalas de produção, devido a alterações de características em conformidade com os locais de extração. Assim, os pigmentos inorgânicos naturais podem apresentar diferentes tipos e percentuais de impurezas, devido à falta de regularidade na composição química (STEFANI, 1997; BONDIOLI, 1998; SCI, 2003).

Os pigmentos inorgânicos sintéticos são compostos cristalinos, preparados por pro-

cessos químicos. O método de obtenção mais utilizado tem como base a calcinação dos elementos precursores dos óxidos. A reação que ocorre no estado sólido prevê a utilização de diferentes tipos e quantidades de mineralizadores (até 10% em massa), com o objetivo de diminuir as temperaturas de síntese, que variam entre 500 e 1400 °C, conforme o sistema considerado (BONDIOLI, 1998; HEINE, 1998; SCI, 2003).

Estes pigmentos apresentam propriedades como maior pureza química e uniformidade; maior variedade de coloração; maior estabilidade térmica e química, facilitando produção em elevadas temperaturas; maior valor agregado, por envolverem custos devido às rotas sintéticas. Principalmente por estas duas últimas características, os pigmentos inorgânicos sintéticos somente são competitivos em relação aos naturais se os efeitos estéticos e quantidade puderem ser equivalentes, para que a utilização desses possa ser também economicamente vantajosa (BONDIOLI, 1998).

Segundo CARDA, 1992; NÚÑEZ, 1996; MONRÓS, 2003 E SCI, 2003, os pigmentos inorgânicos sintéticos, que são utilizados geralmente para pigmentação cerâmica, podem ser classificados pela sua estrutura, de acordo com a posição do cromóforo, da seguinte forma:

- *Pigmentos estruturais*: nestes pigmentos o cromóforo está incorporado estequiometricamente na matriz cristalina;
- *Pigmentos heteromórficos, encapsulados ou de oclusão*: aqueles pigmentos em que o íon cromóforo não faz parte da estrutura cristalina da matriz, e sim fica confinado no interior da matriz, que funciona como partícula que o envolve e protege;
- *Soluções sólidas*: a rede cristalina destes pigmentos protege o cromóforo, por se apresentar estável. Sendo que, neste tipo de solução, o íon cromóforo é parte integrante da estrutura da matriz, substituindo algum íon da rede.
- *Pigmentos mordentes ou de adsorção*: nestes, o íon cromóforo é depositado na forma de uma capa coloidal sobre uma partícula coloidal adsorvida.

3.1.4 Utilização industrial

Assim como as demais indústrias, também na de Cerâmica sentiu-se o impacto científico e tecnológico do século XX. Como meios de responder às necessidades surgidas com o desenvolvimento tecnológico, exige-se uma produção cada vez mais rápida e abrangente. Neste contexto, o desenvolvimento de pigmentos para a produção cerâmica de pisos, blocos

e revestimentos, seja na coloração de estruturas, bem como de peças decorativas tornou-se uma necessidade. Com intuito de aumentar essa demanda, busca-se a utilização de novas matérias-primas e sistemas pigmentante, assim como novos processos de síntese, que viabilizem ao mesmo tempo melhoria na produção e qualidade dos pigmentos (BONDIOLI, 1998; MONRÓS, 2003).

O aspecto estético e em particular a cor, frequentemente, representam o parâmetro condicional para a obtenção de um material cerâmico ou vítreo cuja seleção é raramente determinada por propriedades funcionais. As propriedades já citadas como: baixa solubilidade nos vidrados cerâmicos, elevada estabilidade térmica, resistência ao ataque físico e químico de abrasivos, distribuição granulométrica homogênea, são qualidades dos pigmentos cerâmicos que funcionam como impulsionadores e incentivos ao desenvolvimento industrial de pigmentos cerâmicos (BONDIOLI, 1998).

Desta forma, os pigmentos cerâmicos modernos têm despertado um grande interesse científico e tecnológico, uma vez que pigmentos se constituem em uma matéria-prima de alto valor agregado. Ainda por isso, estudos sobre pigmentos cerâmicos, atualmente vêm sendo direcionados para o desenvolvimento de pigmentos estáveis e obtidos por meio de processos que ofereçam sua obtenção a baixas temperaturas e com maior reprodutibilidade. Com este intuito, métodos de obtenção por rotas químicas como sol-gel, co-precipitação e de precursores poliméricos têm sido pesquisados e desenvolvidos nos últimos anos por permitirem sínteses com controle mais preciso de estequiometria, controle do tamanho das partículas e da sua morfologia e também por serem processos menos dispendiosos temporal e energeticamente.

3.2 Aspectos da Cor e Parâmetros Colorimétricos

A percepção da cor é uma sensação causada pelo cérebro, proveniente da ação da luz sobre o olho, quando se observa um objeto colorido (NASSAU, 1983).

A cor, de um modo geral, é definida através da posição em que o cátion se encontra nos campos octaédricos e tetraédricos. As propriedades do espinélio como cor, difusividade e susceptibilidade magnética podem ser influenciadas de acordo com a ocupação dos cátions em sítios tetraédricos e octaédricos (COOLEY e REED, 1972). Os complexos de metais de transição exibem uma notável e ampla variedade de cores, tanto em solução como constituindo sólidos cristalinos (GOUVEIA et al, 2002).

O experimento proposto por Newton em 1730, demonstrou que a luz consiste de energia

de diferentes comprimentos de onda. O olho é sensível a uma larga faixa de comprimentos de onda que vão aproximadamente de 400 – 700 nm e que pode ser decomposta em sete feixes principais: púrpura, violeta, azul, verde, amarelo, laranja e vermelho, (HEINE, 1998). Este espectro visível, que é percebido como cor representa somente uma pequena fração do total espectro eletromagnético. As cores estão, no espectro eletromagnético, relacionadas aos seguintes comprimentos de onda:

- 400 a 430 nm - violetas;
- 430 a 485 nm - azuis;
- 485 a 570 nm - verdes;
- 570 a 585 nm - amarelos;
- 585 a 610 nm - alaranjados;
- E, por volta de 610 nm a 700 nm - vermelhos.

Na figura 3.3 tem-se uma representação pictórica do espectro eletromagnético, verificando que a faixa visível deste espectro é apenas uma fração mínima do espectro eletromagnético.

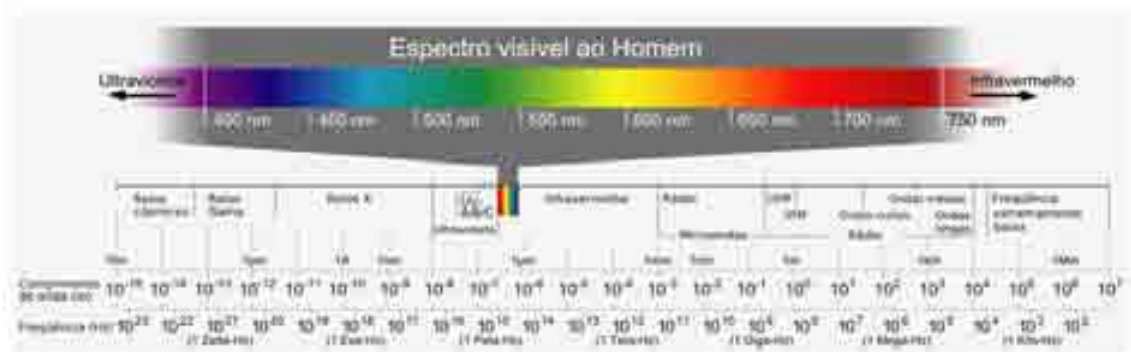


Figura 3.3: Espectro de comprimento de onda das radiações eletromagnéticas.
(Fonte: <http://www.pion.sbfisica.org.br>)

As cores podem ser caracterizadas por três parâmetros básicos sensoriais (BILLMEYER, 1978, HEINE, 1998):

- a) **Luminosidade (luminância):** sensação visual percebida na superfície, sob mais ou menos luz;
- b) **Tonalidade:** atributo da percepção visual onde uma cor é percebida como vermelho, amarela, verde, azul, púrpura, entre outras, que correspondem a cada cor do espectro e com comprimentos de onda característicos;
- c) **Saturação (Vivacidade):** atributo da percepção visual que indica o grau de pureza da cor - quanto maior o grau, mais saturada ou vívida é a cor. Os brancos, pretos e cinza puros não possuem tonalidade e saturação.

3.2.1 Sistemas Colorimétricos

A busca por uma representação matemática das cores foi vista como uma maneira de facilitar a comunicação e comparação das cores, permitindo inclusive um tratamento quantitativo dessas diferenças. Para essa representação, o primeiro passo é identificar as características mínimas necessárias para se exprimir uma cor, como os parâmetros básicos já citados: tonalidade, luminosidade e o grau de saturação.

Para que fosse mais fácil a verificação e expressão numérica da cor, a CIE - Commission Internationale de l'Eclairage (Comissão Internacional de Iluminação), desenvolveu métodos de espaço da cor. São dois os mais conhecidos: o método de espaço de cor Yxy , criado em 1931 e o método $L^*a^*b^*$, criado em 1976. Sendo o método $CIEL^*a^*b^*$, o mais aceito na área de cerâmica (BILLMEYER, 1978; HEINE, 1998; EPPLER, 2000; LÓPES, 2001).

- A. **Método do espaço colorimétrico Yxy :** é formado por um sistema bidimensional, onde são representadas todas as cores. E tem como base o sistema de percepção das cores pelo olho humano (triestímulos). Os valores triestímulos são baseados na teoria dos três componentes da visão para as cores, que afirma que os olhos possuem receptores para três cores primárias (XYZ , sendo X = vermelho, Y = verde e Z = azul) e que todas as cores são vistas como misturas dessas três. Dentro do espaço Yxy , o valor Y é a luminosidade (idêntico ao triestímulo Y) e os valores x e y são as coordenadas cromáticas calculadas dos valores XYZ .

No espaço bidimensional, cada uma das cores possui um ponto correspondente e são calculadas matematicamente a partir da intensidade relativa dos comprimentos de onda correspondentes às cores primárias (vermelho (x), verde (y) e azul (z)), no espectro da cor que se quer caracterizar. Todas as tonalidades estão dispostas ao longo da linha mais externa do diagrama cromático e o grau de saturação aumenta do centro para as bordas da figura (HEINE et al, 1998). A figura 3.4 representa o diagrama do espaço bidimensional.

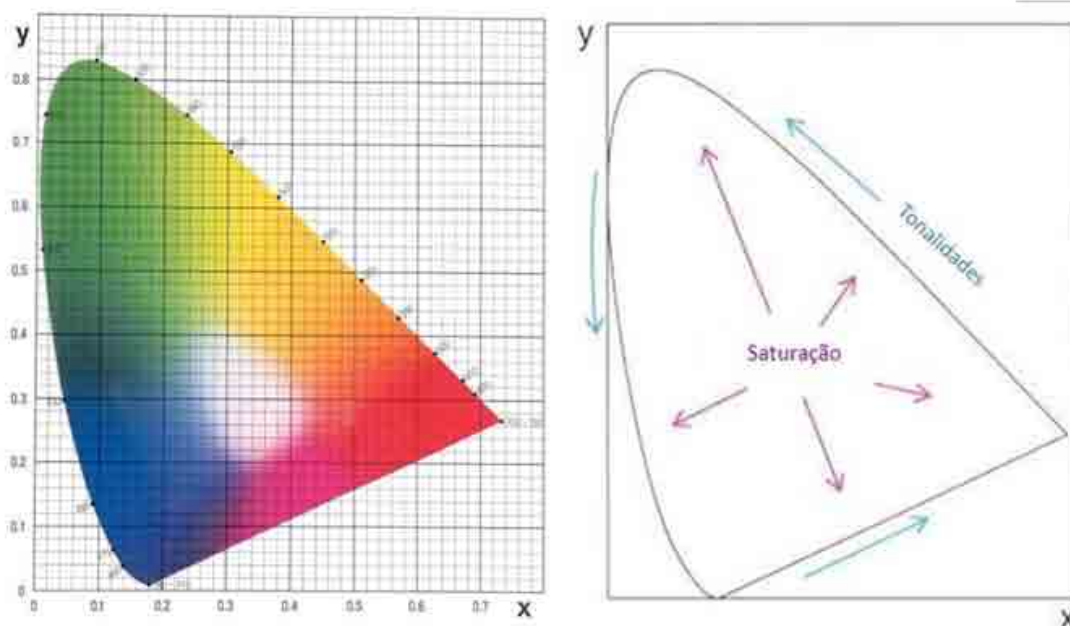


Figura 3.4: Diagrama e representação esquemática do sistema cromático Yxy (Melchtyades,1999). (Modificado de <http://www.arq.ufsc.br>.)

B. **Método do espaço colorimétrico CIE-L*a*b* (CIELAB):** Este sistema vem reduzir um problema do espaço de cor Yxy , que não diferencia duas cores estando em distâncias iguais. O sistema CIELAB converte os valores X , Y e Z num sistema coordenado cartesiano, que possui coordenadas colorimétricas L^* , a^* , b^* , igualmente ortogonais, onde L^* é eixo central que representa a variação da luminosidade, indo do preto ao branco, numa escala de 0 a 100; a^* e b^* , eixos de cromaticidade, sendo a^* o eixo verde-vermelho (verde, valores negativos e vermelho, valores positivos), e b^* o eixo azul-amarelo (azul, valores negativos e amarelo, valores positivos). Os eixos a^* e b^* interceptam por ângulos retos na origem (0,0) e perpendiculares à escala de luminosidade, L , eixo central. A figura 3.5 representa o espaço de cor CIE-L*a*b*.

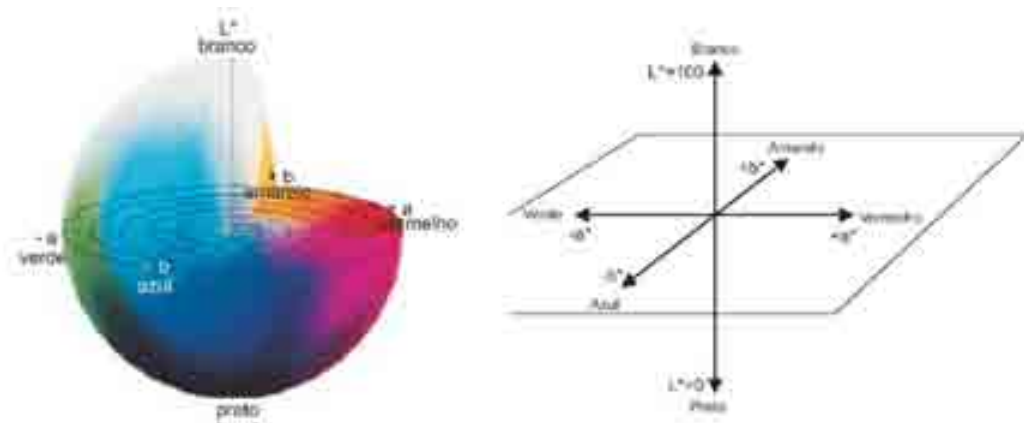


Figura 3.5: Diagrama e representação do sistema colorimétrico CIE-L*a*b* (MINOLTA, 1998). (Modificado de <http://www.scielo.br>).

3.2.2 Percepção da Cor nos Pigmentos Cerâmicos

Pigmentos cerâmicos são sólidos inorgânicos a base de óxidos, que se mantêm estáveis em relação à cor, quando produzidos em altas temperaturas. A percepção da cor nos pigmentos está relacionada às posições das bandas de absorção ou reflexão na faixa de comprimentos de onda do espectro visível (LÓPES et al, 2001).

Os elementos que dão cor a sistemas cerâmicos são normalmente metais de transição, caracterizados por uma camada d ou f incompletas, possibilitam os fenômenos que são responsáveis pela aparição da cor: transições eletrônicas dentro dos níveis d-d e transferências de carga, na qual um elétron é transferido entre um ânion e um cátion (TLACZA, 1994, LÓPES, 2001).

Nos pigmentos cerâmicos, a cor pode variar em função do número de coordenação do metal e da natureza do seu ambiente. Dessa forma, o íon individual no seu estado de oxidação tem forte influência nos fenômenos de absorção (LÓPES et al, 2001).

3.3 Matérias Primas

Nesta seção serão descritas as características dos principais elementos utilizados na produção dos pigmentos cerâmicos desta pesquisa. São eles: o cromo (Cr), o ferro (Fe) e o titânio (Ti).

3.3.1 Cromo

O cromo (Cr) é um metal encontrado no grupo 6B da Classificação Periódica dos Elementos, de número atômico 24 e massa atômica 52 u. Esse é encontrado sólido à temperatura ambiente.

Em termos das propriedades gerais do cromo, podemos dizer que este é um metal de transição, duro, frágil e de coloração cinza semelhante ao aço.

Seu maior estado de oxidação é +6, ainda que estes compostos sejam muito oxidantes. Os estados de oxidação +4 e +5 são pouco frequentes, enquanto que os estados mais estáveis são +2 e +3. Raramente encontrado em estados de oxidação mais baixos.

Comumente empregado em metalurgia, por sua alta resistência à corrosão e por proporcionar acabamento brilhante. Em ligas metálicas, por exemplo, o aço inoxidável apresenta aproximadamente 8% de cromo; em processos de cromagem (depósito de uma capa protetora de cromo através da eletrodeposição sobre uma peça); também é utilizado em anodizado de alumínio.

Alguns de seus óxidos e cromatos são empregados em corantes e pinturas. O “verde de cromo” (óxido de cromo) é um pigmento empregado em pinturas esmaltadas e na obtenção de pigmentos. O “amarelo de cromo” também é usado como pigmento. Em geral, seus sais são empregados, devido às suas cores variadas, como pigmentos mordentes.

Algumas variantes de utilização do cromo em suas variadas formas:

- O dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) é um reagente químico usado para a limpeza de materiais de vidro de laboratório e em análises volumétricas;
- Comum seu uso de alguns de seus óxidos como catalisadores, por exemplo, na síntese do amoníaco (NH_3);
- O mineral cromita ($Cr_2O_3 \cdot FeO$) é empregado em moldes para a fabricação de ladrilhos, geralmente materiais refratários;
- Produto de maior consumo no curtimento de couros e peles, consistindo em utilizar o hidrossulfato de cromo(III) $(Cr)(OH)(SO_4)$;
- O dióxido de cromo (CrO_2) era usado para a produção do material magnético empregado em fitas-cassetes para gravação de som, produzindo melhores resultados do que aquelas com óxido de ferro (Fe_2O_3), devido a sua maior coercitividade.

Independente de sua utilização é importante verificar precauções de contato, evitando contaminações e problemas de saúde. Pois mesmo tratando-se de um elemento essencial ao ser humano, em altas concentrações é tóxico. Os compostos de cromo(VI) (cromo hexavalente) são tóxicos quando ingeridos, sendo a dose letal de alguns gramas. Em níveis não letais, o cromo (VI) é altamente carcinógeno. A maioria dos compostos de cromo (VI) irritam os olhos, a pele e as mucosas. A exposição crônica a compostos de cromo (VI) pode provocar danos permanentes nos olhos.

Em 1770, Peter Simon Pallas, em uma escavação, encontrou o mineral, verificando ser muito útil, devido às suas propriedades, como pigmento, em pinturas. Essa aplicação como pigmento difundiu-se rapidamente. Em 1797, Louis Nicolas Vauquelin recebeu amostras desse material. Foi capaz de, a partir dele, produzir o óxido de cromo (CrO_3) misturando crocoíta com ácido clorídrico (HCl). Em 1798, descobriu-se que se podia isolar o cromo aquecendo o óxido em um forno de carvão. Também pôde detectar traços de cromo em pedras preciosas, como por exemplo, em rubis e esmeraldas.

Desde sua descoberta, o cromo foi empregado principalmente como corante em pinturas. Passando, no final do século XIX, a ser utilizado em escala ainda maior em ligas metálicas.

3.3.2 Ferro

O ferro (Fe), do latim *ferrum*, é um elemento químico, de número atômico 26 e massa atômica 56 u. Metal de transição, pertencente ao grupo grupo 8B na Classificação Periódica dos Elementos. É o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre (aproximadamente 5%) e, entre os metais, somente o alumínio é mais abundante. Encontra-se no estado sólido à temperatura ambiente. É extraído da natureza sob a forma de minério de ferro que, depois de passado para o estágio de ferro-gusa, através de processos de transformação, é usado na forma de lingotes. Adicionando-se carbono dá-se origem a várias formas de aço.

Atualmente utilizado extensivamente para a produção de aço, liga metálica para a produção de ferramentas, máquinas, veículos de transporte (automóveis, navios, etc), como elemento estrutural de pontes, edifícios, e uma infinidade de outras aplicações.

É um metal maleável, tenaz, de coloração cinza prateado apresentando propriedades magnéticas; é ferromagnético a temperatura ambiente, assim como o Níquel e o Cobalto.

É encontrado na natureza fazendo parte da composição de diversos minerais, entre eles muitos óxidos, como o FeO (óxido de ferro II, ou óxido ferroso) ou como Fe₂O₃ (óxido de ferro III, ou óxido férrico). Os números que acompanham o íon ferro diz respeito aos estados de oxidação apresentados pelo ferro, que são +2 e +3, e é raramente encontrado livre.

Apresenta diferentes formas estruturais dependendo da temperatura:

- Ferro α : forma encontrada a temperatura ambiente, até 788 °C. O sistema cristalino é uma rede cúbica centrada no corpo e é ferromagnético.
- Ferro β : 788 – 910 °C. Tem o mesmo sistema cristalino que o α , porém a temperatura de Curie é de 770 °C, e passa a ser paramagnético.
- Ferro γ : 910 – 1400 °C; apresenta uma rede cúbica centrada nas faces.
- Ferro δ : 1400 – 1539 °C; volta a apresentar uma rede cúbica centrada no corpo.

Sendo o metal com maior percentual de utilização em produção mundial, associado a outros elementos, é usado na formação de ligas metálicas, como o aço.

Um dos inconvenientes do ferro é que se oxida com facilidade. Existem uma série de aços aos quais se adicionam outros elementos ligantes, principalmente o cromo, para que se tornem mais resistentes à corrosão. São os chamados aços inoxidáveis. Quando o conteúdo de carbono da liga é superior a 2,1% em peso, a liga metálica é denominada ferro fundido. Estas ligas apresentam, em geral, entre 3% e 4,5% de carbono em peso. Existem diversos tipos de ferros fundidos: cinzento, esferoidal, branco e maleável. Dependendo do tipo apresenta aplicações diferentes: em motores, válvulas, engrenagens e outras.

Os óxidos de ferro apresentam variadas aplicações: em elementos estruturais (pontes, edifícios, etc), em pinturas, obtenção de ferro, e outras. A magnetita (Fe_3O_4) e o óxido de ferro III (Fe_2O_3) têm aplicações magnéticas. O ferro é encontrado em numerosos minerais, destacando-se:

- Hematita (Fe_2O_3);
- Magnetita (Fe_3O_4);
- Limonita ($\text{FeO}(\text{OH})$);
- Siderita (FeCO_3);
- Pirita (FeS_2);
- Ilmenita (FeTiO_3).

Os estados de oxidação mais comuns são +2 e +3. Os óxidos de ferro mais conhecidos são o óxido de ferro II (FeO), o óxido de ferro III (Fe_2O_3) e o óxido misto Fe_3O_4 . O ferro forma numerosos sais e complexos com estes mesmos estados de oxidação. O hexacianoferrato II de ferro III, usado em pinturas, é conhecido como azul da Prússia ou azul de Turnbull.

3.3.3 Titânio

O titânio (Ti) é um elemento químico de número atômico 22, com massa atômica 47,90 u. Trata-se de um metal de transição leve, forte, cor branca metálica, lustroso e resistente à corrosão e encontra-se sólido na temperatura ambiente. O titânio é muito utilizado em ligas leves e em pigmentos brancos.

É encontrado na natureza, principalmente nos minerais:

- Anatásio (TiO_2): sistema cristalino tetragonal. Possui brilho e cor variáveis (preto, marrom avermelhado, marrom amarelado, azul escuro, cinza);
- Brookita (TiO_2): sistema cristalino ortorrômbico;
- Ilmenita (FeTiO_3): quando fresco e inalterado, tem cor preta, com lustre metálico a submetálico;
- Leucoxeno: apresenta-se como partículas finas originadas da alteração da ilmenita. O leucoxênio pode ser amorfo ou apresentar variados graus de cristalinidade;
- Perovskita (CaTiO_3): Mineral isométrico, encontrado usualmente nas rochas metamórficas. Apresenta-se nas cores preta, vermelha ou amarela. Cristaliza-se no sistema ortorrômbico ou monoclinico,
- Rutilo (TiO_2): essencialmente cristalino. O elevado teor em Ti faz com que o rutilo seja o mais valorizado entre os minerais de titânio. Possui alta dureza, briho adamantino e submetálico. Apresenta-se nas cores marrom amarelado a vermelho escuro. Sistema cristalino tetragonal.
- Titanita (CaTiSiO_5): elevado teor de titânio. Apresenta-se nas cores marrom avermelhado, cinza, amarelo, verde ou vermelho. Cristaliza-se na forma de cristais monoclinicos. Também é encontrado como titanato em minas de ferro.

Destes minerais, somente a ilmenita, o leucoxeno e o rutilo apresentam importância econômica.

O titânio apresenta inúmeras aplicações como metal de ligas leves na indústria aeronáutica, aeroespacial e outras. Possui características que influenciam na sua larga utilização, tais como:

- Possui alta resistência a corrosão (quase tão resistente quanto a platina);
- Grande resistência mecânica;
- Baixa condutividade térmica e elétrica;
- Metal leve, forte e de fácil fabricação com baixa densidade (40% da densidade do aço);
- Dúctil e fácil de trabalhar, no seu estado puro;

- Ponto de fusão relativamente alto e, por isto, útil como um metal refratário;
- Tão forte quanto o aço, mas 45% mais leve;
- 60% mais pesado que o alumínio, porém duas vezes mais forte;
- Resistente à dissolução nos ácidos sulfúrico e clorídrico, assim como à maioria dos ácidos orgânicos

Tais características fazem com que o titânio seja muito resistente contra os tipos usuais de fadiga. Forma uma camada passiva de óxido quando exposto ao ar, mas quando está em um ambiente livre de oxigênio ele é dúctil. Ele queima quando aquecido e é capaz de queimar imerso em nitrogênio gasoso.

Algumas importantes aplicações do titânio no meio industrial:

- Indústria química, devido à sua resistência à corrosão e ao ataque químico;
- Equipamentos submarinos e de dessalinização de água do mar;
- Indústria aeronáutica: é usado na fabricação das pás das turbinas aeronáuticas;
- É empregado na fabricação de recuperadores de calor em usinas de energia nuclear;
- O titânio metálico é sempre empregado na fabricação de mísseis e peças de artilharia;
- Quando na forma de rutilo, utilizado em revestimento de eletrodos de soldar;
- Aproximadamente 95% de todo o titânio é consumido na forma de dióxido de titânio (TiO_2), um pigmento permanente intensamente branco.
- Tintas feitas com dióxido de titânio são excelentes refletores de radiação infravermelha, utilizadas na astronomia;
- Aplicações em produtos para consumo como bicicletas, óculos e computadores;
- Tetra cloreto de titânio (TiCl_4), um líquido incolor, é usado para iridizar vidro;
- Dióxido de titânio também é usado em protetores solares devido à sua capacidade de proteger a pele;
- Por ser considerado fisiologicamente inerte, o metal é utilizado em implantes.

3.4 Métodos de Síntese de Pigmentos

As modernas tecnologias de queima de cerâmicas requerem pigmentos que apresentem estabilidade química com relação às fases cristalinas e vítreas durante os processos de queima, além de estabilidade térmica, desenvolvimento de cores em períodos mais curtos de queima, reprodutibilidade dos tons obtidos, entre outras características. Com isso, vários métodos químicos foram desenvolvidos, possibilitando a obtenção de produtos cujas propriedades variam de acordo com a rota de síntese escolhida (CUNHA, 2004).

Então hoje, na obtenção de pigmentos, além dos métodos físicos, que são baseados na mistura dos materiais pigmentantes (óxidos metálicos, sais dos óxidos, carbonatos) no seu estado sólido, são os métodos químicos ou rotas químicas, que oferecem sínteses mais simples, com temperaturas mais baixas, ao mesmo tempo mais controladas estequiometricamente, com melhores propriedades, uniformidade e pureza (Bondioli, 2000; LAZAREVIC et al, 2009, SHANG, 2007).

Serão citadas, na seção que segue, algumas rotas de revelada importância na literatura para obtenção de pigmentos cerâmicos: Método Cerâmico ou Método Convencional; Método de Coprecipitação; Método Moagem de Alta Energia (MAE); Método Sol Gel; e Método dos Precursores Poliméricos ou Método de Pechini.

3.4.1 Método Cerâmico (Convencional)

O Método Cerâmico é o método físico mais utilizado na obtenção tradicional de pigmentos cerâmicos.

Neste método, as matérias primas, óxidos simples ou mistos, são pesadas e submetidas a reações de mistura junto a agentes mineralizadores, que têm o papel de reduzir as temperaturas de reação. Mesmo com sua adição, por serem reações em estado sólido, demandam altas temperaturas (acima de 1150 °C), provocando a formação de um agregado sinterizado, que é então submetido à frequentes moagens, até que se obtenha uma boa homogeneização e redução do tamanho das partículas; os pós são calcinados, no geral, a temperaturas entre 500 e 1400 °C, para interdifusão dos cátions constituintes; levados a novas moagens, a seco ou úmido, ou lavagem para retirada dos sais solúveis; e finalmente desaglomerados (EPPLER et al., 2000).

A síntese de pigmentos por esse método apresenta desvantagens, como: lenta cinética de interdifusão dos cátions constituintes; altas temperaturas e longo tempo de retenção para calcinação, elevando assim o custo energético (LLUSAR et al., 1997)

3.4.2 Método Moagem de Alta Energia (MAE)

O Método Moagem de Alta Energia também é um método físico de obtenção de pós cerâmicos (óxidos metálicos, carbetos, nitretos, boretos, entre outros), baseado na reação no estado sólido dos reagentes (óxidos, sais, carbonatos). Constitui-se de vários estágios de mistura por moinhos de alta energia; seguida de tratamento térmico para se obter a microestrutura e propriedades desejadas. Está submetido a desvantagens como: contaminação com as esferas de moagem; necessidade de altas temperaturas, entre outras. Contudo, possui vantagens como: baixo custo dos reagentes; uso de reagentes pouco reativos; intensa fragmentação de materiais; obtenção de materiais homogêneos, partindo da mistura de pós elementares; produção em grandes quantidades e bom controle de estequiometria (SURYANARAYANA, 2001).

3.4.3 Método de Coprecipitação

Denomina-se método de coprecipitação, o sistema multicomponente para obtenção de óxidos mistos, em solução aquosa. Baseia-se na precipitação dos óxidos, seguida da incorporação dos sais inorgânicos aos precipitados por hidrólise alcalina. A precipitação é obtida, geralmente à temperatura ambiente, ou mesmo na temperatura aproximada de 55 °C (JUNLIANG et al, 2009; MOGHADDAM, 2006). Após essa etapa, os precipitados devem ser filtrados, lavados, secos e calcinados. Durante o processo é necessário controlar o pH da solução, temperatura e concentração dos reagentes. O método possui execução consideravelmente fácil, porém apresenta desvantagens, tais como: temperaturas de calcinação altas e formação de pós com tamanhos de partículas relativamente grandes.

3.4.4 Método Sol-Gel

Muito empregado na obtenção de pigmentos cerâmicos. No processo químico sol-gel, os materiais são obtidos através da transformação da solução dos agentes químicos (sais ou alcóxidos) em gel. A solução sofre uma polimerização, adquirindo a consistência de uma gelatina. Fase que precede aos tratamentos térmicos e formação dos pós. O processo demanda baixas temperaturas de calcinação, menor tempo de retenção, além de gerar pós com microestruturas de alta homogeneidade e baixo tamanho de partículas.

3.4.5 Método dos Precursores Poliméricos (Pechini)

Método escolhido para o desenvolvimento deste trabalho, devido a mostrar-se em destaque entre as rotas químicas (ou síntese via úmida), principalmente na obtenção de pigmentos cerâmicos.

O método dos precursores poliméricos, patenteado por M. Pechini em 1967, foi desenvolvido para síntese de pós de óxidos multicomponentes. Consiste na formação de uma rede polimérica a partir de um ácido hidroxil carboxílico, como exemplo, ácido cítrico, formando quelatos com cátions metálicos distribuídos de forma homogênea por toda a rede, onde é adicionado um álcool polihidroxil para polimerização, como exemplo, etileno glicol, que sob agitação constante e aquecimento moderado, sofrem condensação. O aquecimento é aumentado, reduzindo o excesso de solvente por evaporação e, assim formando uma resina polimérica com alta viscosidade, formação que se deve também à presença dos grupos carboxila no ácido cítrico, formando polímeros ramificados randomicamente e impedindo a segregação dos cátions (KAKIHANA e YOSHIMURA, 1999).

A figura 3.6 apresenta uma representação esquemática do processo, para melhor compreensão.

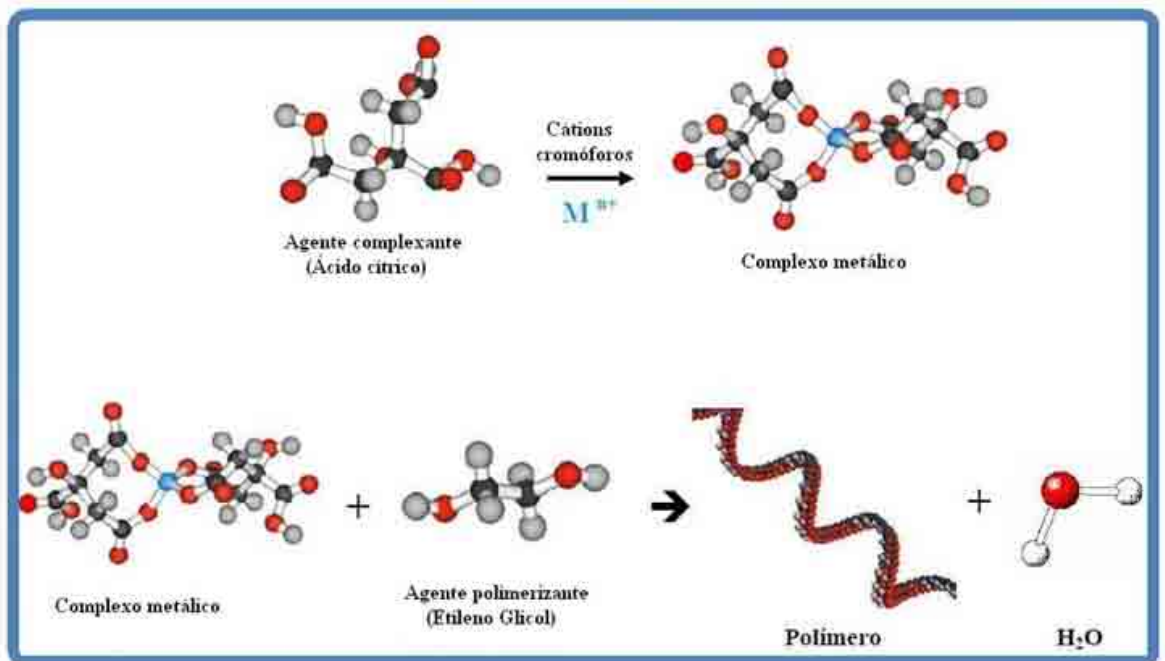


Figura 3.6: Representação esquemática do método dos precursores poliméricos.
(Modificada de: XAVIER, 2006)

Após a formação da resina polimérica viscosa, esta é pré calcinada a temperaturas relativamente baixas (na faixa de 300 - 400 °C), a fim de eliminar os constituintes orgânicos e obter a fase desejada. Esse aquecimento produz uma reação de pirólise, provocando a quebra do polímero e expandindo o material pelo aprisionamento dos gases, água, dióxido e monóxido de carbono. Resultando em um material semicarbonizado, frágil e semelhante a uma espuma, denominada precursor (CAMBUIM et al. 2000; LOPES, 2004; CÂMARA, 2004; XAVIER, 2006; LAZAREVIC et al, 2009). O pó precursor é desaglomerado em um almofariz; peneirado e levado a tratamento térmico em diferentes temperaturas de calcinação.

A tabela 3.1 (CUSHING, 2004; LAZAREVIC et al., 2009) lista óxidos obtidos a partir desse método, confirmando a variedade de utilização oferecida pelo mesmo.

Tabela 3.1: Tabela com os óxidos obtidos pelo método dos precursores poliméricos, retirada de LAZAREVIC et al., 2009.

| Fórmula química | Matérias primas | Agente quelante | Agente polimerizante | Temperatura calcinação ($^{\circ}\text{C}$) | Tamanho (nm) |
|--|---|-----------------|----------------------|---|---------------|
| ZnTiO ₃ | Zn(OAc) ₂ Ti(OBu) ₄ | AC | EG | 500–1000 | 18–31 |
| SrTiO ₄ | Ti(OBu) ₄ | AC–PAA | EG | 550–700 | < 500 |
| YNi _{0,33} Mn _{0,67} O ₃ | Y(NO ₃) ₃ Ni(NO ₃) ₂ Mn(NO ₃) ₂ | AC | EG | 750–800 | 17 |
| YBa ₂ Cu ₃ O ₇ | Y(NO ₃) ₂ BaCO ₃ CuCO ₃ | AC | EG | 920 | Não declarado |
| Y _x Zr _{1-x} O _{2-x/2} | Y(NO ₃) ₃ ZrCl ₄ | AC | EG | 600–1000 | ~ 20 |
| Zr ₄ CeO _{1-x}) ₂ (x = 0, 35) | ZrOCl ₂ (NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ | Glicina | – | 600 | 13 |
| BaTiO ₃ | BaCO ₃ Ti(OPr) ₄ | AC | EG | 700–1000 | 50–340 |
| BaCeO ₃ | BaCO ₃ Ce(NO ₃) ₂ | AC | EG | 800–1000 | ~ 100 |
| LaCoO ₃ | La(NO ₃) ₃ Co(NO ₃) ₂ | Glicina | – | 800 | 35 |
| RE _x Li _{1-x} NbO ₃ (RE=La.Pr.Sm.Er) | Li ₂ CiO ₂ Nb(complexo de amônio) La ₂ O ₃ Pr ₂ (CO ₃) ₃ Sm ₂ (CO ₃) ₃ Er ₂ (CO ₃) ₃ | AC | EG | 500–900 | 40–60 |
| La _{1,85} Sr _{0,15} CuO ₄ | La(NO ₃) ₃ SrCO ₃ Cu(NO ₃) ₂ | AC | EG | 900 | 1 μm |
| Pb ₃ MgMb ₂ O ₉ | PbCO ₃ MgCO ₃ Nb(OEt) ₅ | AC | EG | 400–800 | ~ 50 |
| Bi ₂ Sr ₂ Ca _{n-1} Cu _n O _{4-2n-1} (n = 1.2.3) | Ba(NO ₃) ₃ | EATD | – | 700 | Não declarado |

O método dos precursores poliméricos possui desvantagens por apresentar problemas de agregação, que se refere à sinterização entre as partículas, algumas vezes devida ao aquecimento adicional gerado na combustão do material. Quando há aglomeração das partículas, dificulta-se o propósito de produzir pós com alta área superficial (KAKIHANA & YOSHIMURA, 1999). Além da alta perda de massa durante o tratamento térmico. Uma outra desvantagem que deve ser citada, é a liberação de gases tóxicos durante o processo, havendo necessidade do uso de equipamentos de proteção adequados.

Contudo, o método Pechini, que foi escolhido para o desenvolvimento dessa pesquisa, é apreciado, assim como outras rotas químicas, por ser um processo de síntese facilitado e apresentar vantagens como (KWON et al. 1998; VIEIRA, 2000):

- Possuir flexibilidade de utilização (obtenção de diversos óxidos, com diferentes estruturas);
- Maior controle de pureza das fases, logo, melhor controle da cor;
- Possibilitar rigoroso controle direto e preciso estequiométrico;
- Oferecer sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas;
- Homogeneidade química dos multicomponentes em escala molecular;
- Baixo custo, reagentes usados em maior quantidade relativamente baratos e não necessita de aparelhagem sofisticada;
- Garantir composição química reprodutível.

Em virtude do apresentado sobre o método de Pechini, este método foi escolhido para que se estudasse sua viabilidade tecnológica na produção de pigmentos cerâmicos à base de cromo e ferro. Este estudo está descrito nos capítulos seguintes desta dissertação.

Capítulo 4

Metodologia e Procedimento Experimental

Neste capítulo apresenta-se uma descrição geral das matérias primas utilizadas para as sínteses, as formulações estudadas para obtenção dos pigmentos e o método escolhido com enumeração e descrição de suas etapas. Ainda neste capítulo, serão verificadas, por meio das caracterizações empregadas na avaliação morfológica e estrutural dos pós sintetizados, as propriedades dos pigmentos cerâmicos obtidos nesta pesquisa.

4.1 Fluxograma Geral das Atividades

Para acompanhamento da sequência das etapas executadas no trabalho experimental realizado, será apresentado na Figura 4.1 o fluxograma geral das atividades, descrevendo a metodologia de obtenção, bem como suas caracterizações.

Na fase inicial foram selecionadas matérias-primas que correspondessem ao desenvolvimento dos sistemas propostos à pesquisa cromo-titânio e ferro-titânio.

A pesagem de todos os materiais e sua devida preparação foram feitas para manter uma maior organização e controle da síntese.

A formulação dos pigmentos, como já mencionado, deu-se pelo método dos precursores poliméricos. Depois de formulados estes pigmentos, seguiu-se com a fase de calcinação, sintetizando os pigmentos.

Todas as fases apresentadas no fluxograma serão descritas no decorrer deste capítulo e dos que seguem, dando explicação ao desenvolvimento prático da pesquisa.

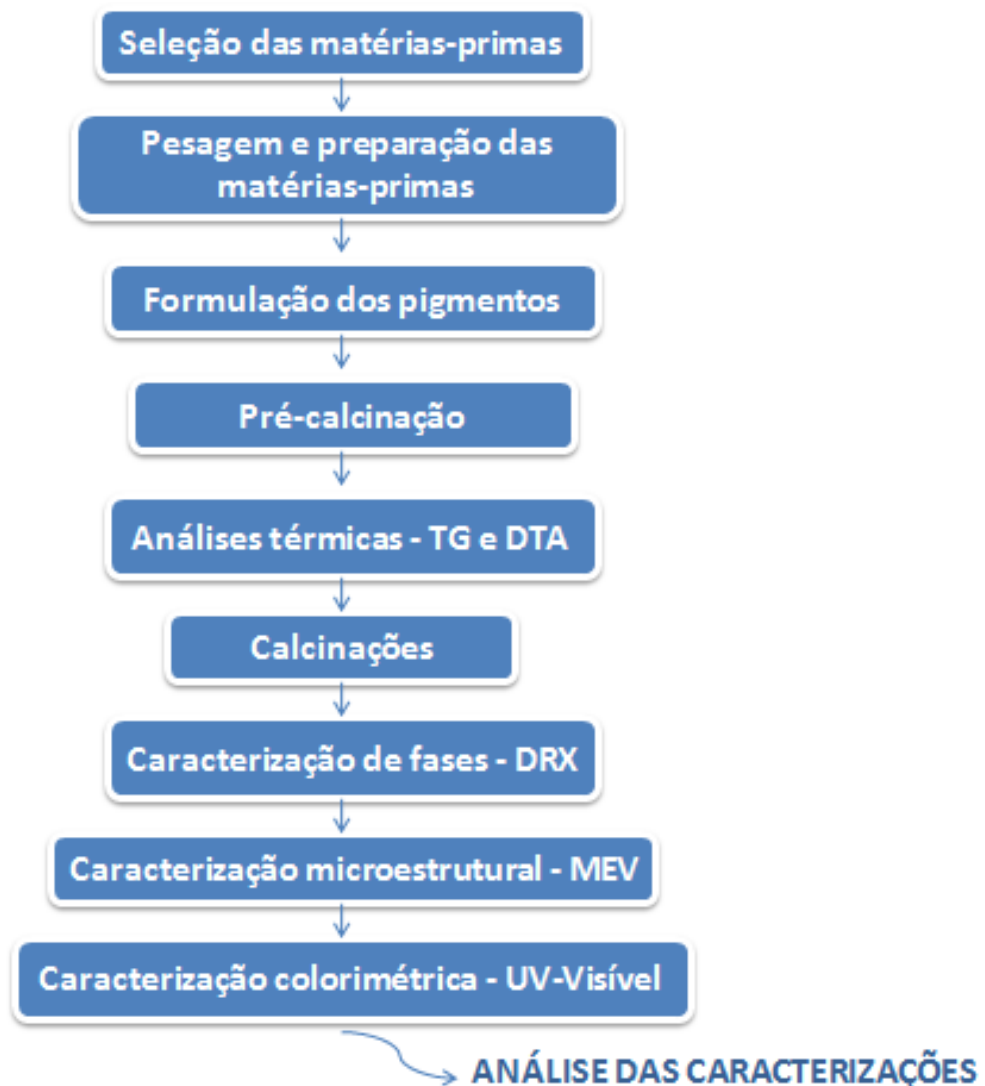


Figura 4.1: Fluxograma geral das atividades de pesquisa.

4.2 Seleção dos Reagentes

Os reagentes precursores utilizados no desenvolvimento prático desta pesquisa foram: ácido cítrico, como reagente formador da rede polimérica; nitrato de cromo III, nitrato de ferro e óxido de titânio, como óxidos precursores; e etileno glicol, que viria a agir como polimerizante. Suas procedências e graus de pureza encontram-se descritos na Tabela 4.1. Todos foram adquiridos na forma desejada para utilização, não sendo então submetidos

a tratamento prévio.

Tabela 4.1: Relação dos precursores utilizados na síntese.

| Reagentes Precursores | Fórmula Química | Marca | Pureza (%) |
|-----------------------|--------------------------|-------|------------|
| Ácido Cítrico | $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ | Vetec | 99,5 |
| Nitrato de Cromo III | $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ | Vetec | 97,0 |
| Nitrato de Ferro | $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ | Vetec | 98,0 |
| Óxido de Titânio | TiO_2 | — | — |
| Etileno Glicol | $C_2H_6O_2$ | Vetec | 99,5 |

4.3 Cálculo Estequiométrico

Para determinação da massa utilizada no preparo do composto foram feitos cálculos estequiométricos de balanceamento dos reagentes, foram efetuados com os valores baseados em suas massas atômicas, de forma que, quando sintetizados, apresentem uma relação entre 3,5 mols de ácido cítrico para um mol de metal, ocorrendo assim participação do metal na formação do citrato. O cálculo foi efetuado respeitando a relação:

$$\% = \frac{\% \text{molar de composto}}{\sum \% \text{molares de todos os produtos}} \quad (4.1)$$

Os valores de massa dos reagentes, então definidos para as sínteses dos óxidos de cromo e de ferro, respectivamente, estão descritos nas tabelas 4.2 e 4.3. E, para início do processo, todos foram pesados em balança analítica (SARTIRIUS, 2105).

Tabela 4.2: Massa dos reagentes para síntese de óxido de cromo.

| Precursores | Fórmula Química | Massa(g) |
|----------------------|--------------------------|----------|
| Ácido Cítrico | $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ | 8,857 |
| Nitrato de Cromo III | $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ | 5,265 |
| Óxido de Titânio | TiO_2 | 5,0 |
| Etileno Glicol | $C_2H_6O_2$ | 5,905 |

Tabela 4.3: Massa dos reagentes para síntese de óxido de Ferro.

| Precursores | Fórmula Química | Massa (g) |
|------------------|--------------------------|-----------|
| Ácido Cítrico | $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ | 8,415 |
| Nitrato de Ferro | $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ | 5,060 |
| Óxido de Titânio | TiO_2 | 5,0 |
| Etileno Glicol | $C_2H_6O_2$ | 5,610 |

4.4 Sínteses dos pigmentos

Os dois sistemas escolhidos neste estudo para obtenção dos pigmentos cerâmicos foram: o sistema Cromo-Titânio, proporcionando o pigmento de óxido de cromo depositado sobre TiO_2 e o sistema Ferro-Titânio, proporcionando o pigmento de óxido de ferro depositado sobre TiO_2 , ambos contendo cátions com características cromóforas.

O procedimento para a obtenção dos pigmentos pode ser observado no fluxograma apresentado na figura 4.2.

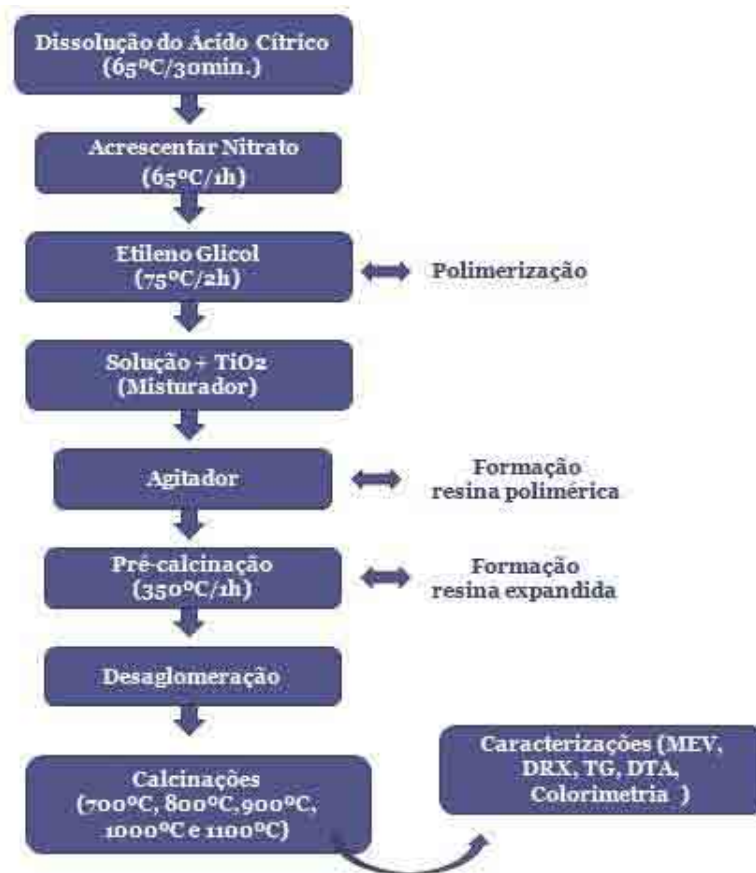


Figura 4.2: Fluxograma do processo de síntese pelo Método dos Precursores Poliméricos.

E, para melhor compreensão, segue a descrição do processo utilizado para as duas sínteses, que foram feitas separadamente: à princípio dissolveu-se o ácido cítrico em aproximadamente 200 ml de água destilada. A solução foi mantida, a fim de garantir melhor homogeneização, sob condições de agitação e aquecimento constantes, à temperatura de aproximadamente 65 °C, por 30 minutos. Após a dissolução do ácido, acrescentou-se lentamente o nitrato de cromo, sendo utilizada a razão 2:1 ácido cítrico/metal, a solução continuou submetida à agitação constante, em mesma média de temperatura, por 1 hora. Para polimerização da solução pela reação de esterificação, foi adicionado em seguida, o etileno glicol, em razão de 1:1 polimerizante/metal, sob 2 horas de agitação e temperatura de aproximadamente 75 °C, acrescido, posteriormente, o tempo de 30 minutos, a fim de obter uma solução mais viscosa com a evaporação do excesso de água. Após esta etapa, formou-se um gel polimérico, ao qual foi adicionado TiO₂ e levado ao misturador magnético, por 15 minutos. Gerando dessas misturas, dois geis poliméricos, onde se pode

perceber duas fases em cada e com as cores roxo (para a síntese de cromo) e amarelo (para a síntese de ferro). As figuras 4.3 e 4.4 apresentam, respectivamente, as fotos destas amostras.



Figura 4.3: Gel polimérico, gerado pela mistura da resina de cromo com TiO_2 .

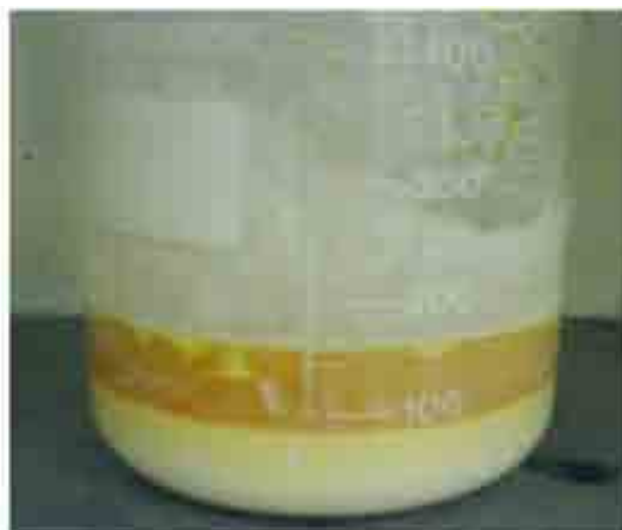


Figura 4.4: Gel polimérico, gerado pela mistura da resina de ferro com TiO_2 .

Para prosseguir com a decomposição parcial do polímero, os geis resultantes das misturas finais foram submetidos à pré-calcinação em um forno mufla Marconi MA-385, sob patamar de calcinação de $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora, formando, cada um, uma resina expandida, conhecida como pó precursor polimérico, que visualmente se assemelha a um material

esponjoso, de cores, preta para cromo e marrom para ferro. As fotos destes materiais estão apresentadas nas figuras 4.5 e 4.6.



Figura 4.5: Resina expandida, produto da pré-calcinação da síntese de cromo.



Figura 4.6: Resina expandida, produto da pré-calcinação da síntese de Ferro.

Estas resinas expandidas foram desaglomeradas em almofariz e pistilo e peneiradas em peneira de malha 100, sequencialmente. Os pós precursores desaglomerados foram levados a diferentes temperaturas de calcinação (700, 800, 900, 1000 e 1100 °C), todas no patamar de calcinação de 2 horas, em forno de mufla Marconi MA-385, em atmosfera de oxigênio. O óxido de titânio, utilizado na síntese para dopagem dos pigmentos, foi submetido às mesmas temperaturas de calcinação e às mesmas análises. A seguir, nas figuras 4.7 e 4.8, serão verificadas imagens de todas as amostras, em cada temperatura.



Figura 4.7: Fotos dos pós pigmentantes do óxido de cromo depositado sobre TiO_2 .
Calcinados respectivamente às temperaturas: 700, 800, 900, 1000 e 1100 °C.



Figura 4.8: Fotos dos pós pigmentantes do óxido de Ferro depositado sobre TiO_2 .
Calcinaos respectivamente às temperaturas: 700, 800, 900, 1000 e 1100 °C.

4.5 Caracterizações

Todas as amostras dos pós foram caracterizadas pelas técnicas de Análises Térmicas (TG/ATD), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia na região do UV-Visível, métodos que estão descritos nesta seção.

4.5.1 Análises Térmicas - TG e ATD

As análises térmicas de Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (ATD) são métodos de análise das propriedades químicas e físicas dos materiais, realizadas submetendo-os a variações programadas de temperatura, a fim de verificar o comportamento dos materiais em cada temperatura.

Pela Termogravimetria verificam-se as alterações na massa do material estudado, em função da temperatura, enquanto esta é submetida a uma programação controlada (WEST, 1984).

Já a Análise Térmica Diferencial analisa o material estudado em paralelo a um material de referência, apresentando suas variações de temperatura, quando ambos são submetidos à mesma programação de aquecimento (WEST, 1984).

As amostras foram analisadas em um Analisador Termogravimétrico TGA-51H Shimadzu e um Analisador Termodiferencial ATD-50H Shimadzu. Foram separados aproximadamente 15 mg de cada um dos dois óxidos sintetizados para este trabalho e analisados sob as seguintes condições: taxa de aquecimento de 10 °C/mim; atmosfera de ar; vazão de 50 ml/min e temperatura máxima de 1450 °C.

4.5.2 Análise por Difração de Raios-X - DRX

A Análise por Difração de Raios-X ou DRX é uma técnica de análise muito utilizada na caracterização qualitativa de fases do material a ser analisado. A radiação X possui a capacidade de penetrar através da superfície do material, sendo difratada pelos átomos do mesmo e caracterizando suas fases existentes, quantidade destas, grãos, arranjos, distribuição.

Neste trabalho, amostras dos pós pigmentantes foram analisadas em um difratômetro Shimadzu /XRD-6000, radiação CuK, com 40 kV e 40 mA.

4.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Análise comumente utilizada para verificar aspectos das superfícies de peças metálicas, de pós ou de compósitos. Tem como objetivo verificar a morfologia e tamanho dos grãos. Baseia-se na radiação de um feixe de elétrons, gerando uma série de radiações emitidas pela superfície da amostra, entre outras, elétrons secundários e elétrons retroespalhados.

As amostras de diferentes temperaturas de calcinação foram submetidas à análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), dispostas em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Mod. SSX-550 Superscan - Shimadzu. A fim de verificar a forma e tamanho dos seus grãos, presença de poros, comportamento dos aglomerados e se havia presença de impurezas.

4.5.4 Espectroscopia na região do UV-Visível

Através dessa análise é possível determinar os espectros de reflectância dos pós pigmentantes e interpretar as cores apresentadas pelos sólidos, sendo obtidos espectros de ambos, dentro da região do visível (400 a 700 nm).

Para que os pós fossem analisados nestes termos, utilizou-se um espectrofotômetro UV-Visível, de marca SHIMADZU, modelo UV - 2550.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentadas e discutidas as análises que foram propostas e às quais foram submetidas todas as amostras sintetizadas para este trabalho: os pigmentos de óxido de cromo depositado sobre óxido de titânio; os pigmentos de óxido de ferro depositado sobre óxido de titânio. E, ainda, as mesmas análises para amostras de óxido de titânio puro (TiO_2). Serão apresentados os resultados para as análises térmicas (TG e ATD), as análises por Difração de Raios-X (DRX), as Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) e Espectroscopia na região do UV-Visível.

5.1 Análises Térmicas

Nesta seção, verifica-se o comportamento térmico dos pós, submetidos à variação programada de temperatura. Inicialmente serão apresentados os gráficos de Análise Térmica Diferencial (ATD), de ambos os pigmentos (Figuras 5.1 e 5.3), seguidas pelos gráficos de Termogravimetria, apresentados nas Figuras 5.2 e 5.4.

Pelo gráfico da Análise Térmica Diferencial (ATD) do pigmento de cromo, apresentado na figura 5.1, pode-se verificar um pico de reação exotérmica, que pode ser interpretado como combustão, a $368,65\text{ }^\circ\text{C}$, onde o pó possivelmente apresenta temperatura superior à do forno e posteriormente, resfria retornando à temperatura da curva de referência.

Ao mesmo tempo pode-se observar o comportamento termogravimétrico do pigmento de cromo, na figura 5.2. O gráfico apresenta graduada perda de água (atividade higroscópica) de zero a aproximadamente $350\text{ }^\circ\text{C}$, logo após pode-se verificar um pico endotérmico a $355,58\text{ }^\circ\text{C}$, onde sugere-se uma elevada redução da massa do pó, devido a

decomposição de provável matéria orgânica, pela liberação de CO_2 e H_2O .

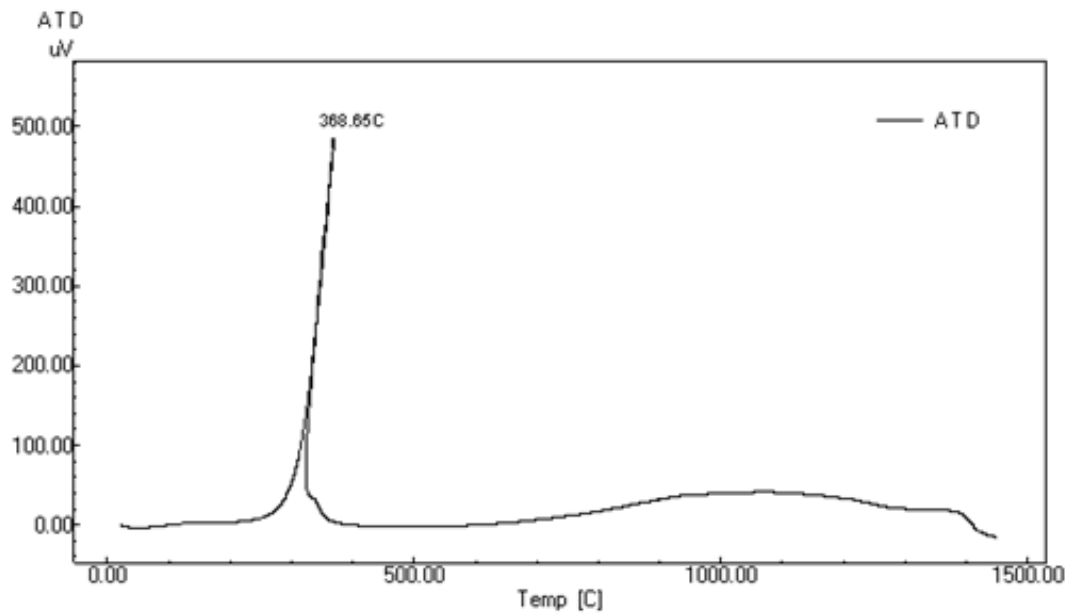


Figura 5.1: ATD do Pigmento de óxido de cromo depositado sobre TiO_2 .

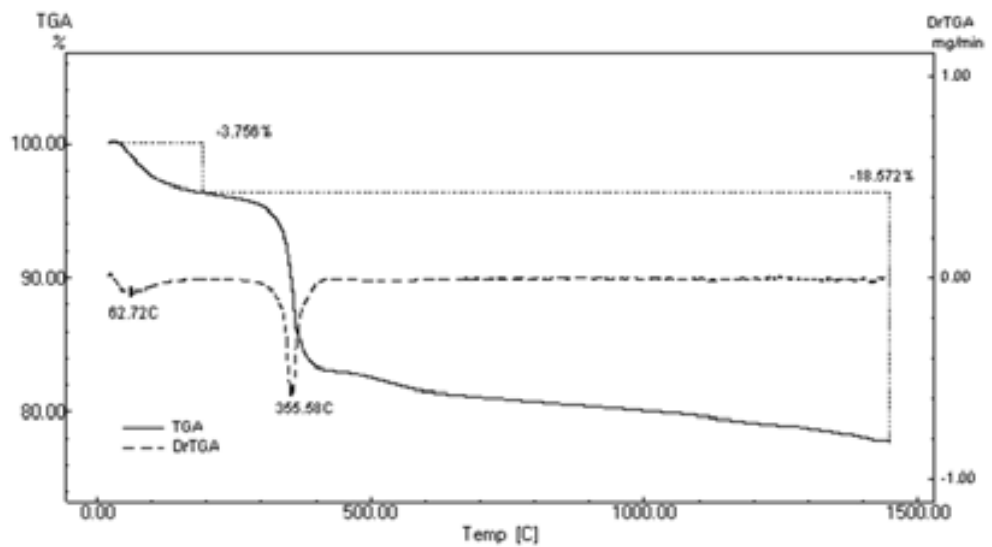


Figura 5.2: TG do pigmento de óxido de cromo depositado sobre TiO_2 .

No gráfico da Análise Térmica Diferencial (ATD) do pigmento de ferro, na Figura 5.3, verifica-se atividade térmica em aumento gradativo com o aumento da temperatura, apresentando pico de atividade exotérmica, começando a aproximadamente 900 °C com, máxima a 1120,32 °C, onde pode ser sugerido que houve formação da fase pentóxido de titânio (Ti_3O_5). Sua atividade térmica é reduzida mais rapidamente após o pico.

A figura 5.4 apresenta termodecomposição constante com o aumento da temperatura de análise, para o pigmento de óxido de ferro depositado sobre TiO_2 . Assim, pode-se visualizar atividade endotérmica durante todo o tratamento, mas não com variações consideráveis de temperatura, sugerindo a perda graduada de massa devido a decomposição de possível matéria orgânica, por liberação de gases.

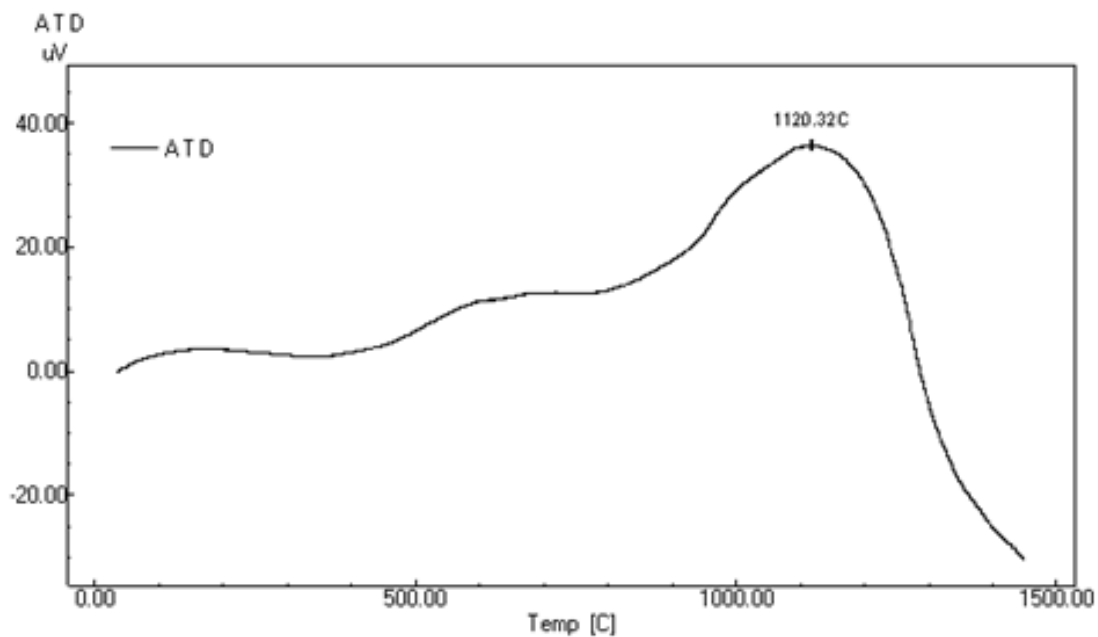


Figura 5.3: ATD do Pigmento de óxido de ferro depositado sobre TiO_2 .

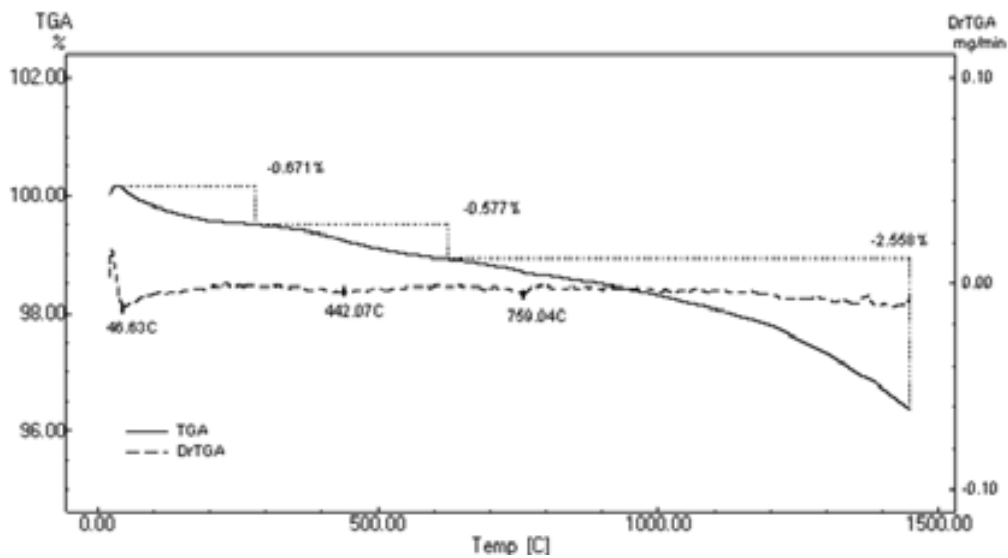


Figura 5.4: TG do pigmento de óxido de Ferro depositado sobre TiO_2 .

5.2 Análise por Difração de Raios-X

Nesta seção, serão apresentados os difratogramas dos pós, obtidos nas diferentes temperaturas de calcinação. Onde podem-se verificar as fases encontradas, bem como o comportamento das mesmas.

No difratograma obtido para o pigmento à base de cromo, apresentado na figura 5.5, distinguiram-se o óxido de cromo (Cr_2O_3) e o Óxido de titânio (TiO_2), que apresentou-se na fase Rutilo, ambos com picos bem definidos desde 700 °C. E, pode-se verificar, que à temperatura de 1100 °C, houve surgimento do composto Titanato de Cromo ($\text{CrO} \cdot 12\text{TiO} \cdot 7801.74$), fase de formação esperada, apresentando, assim, viabilidade de calcinação a esta temperatura para síntese do pigmento.

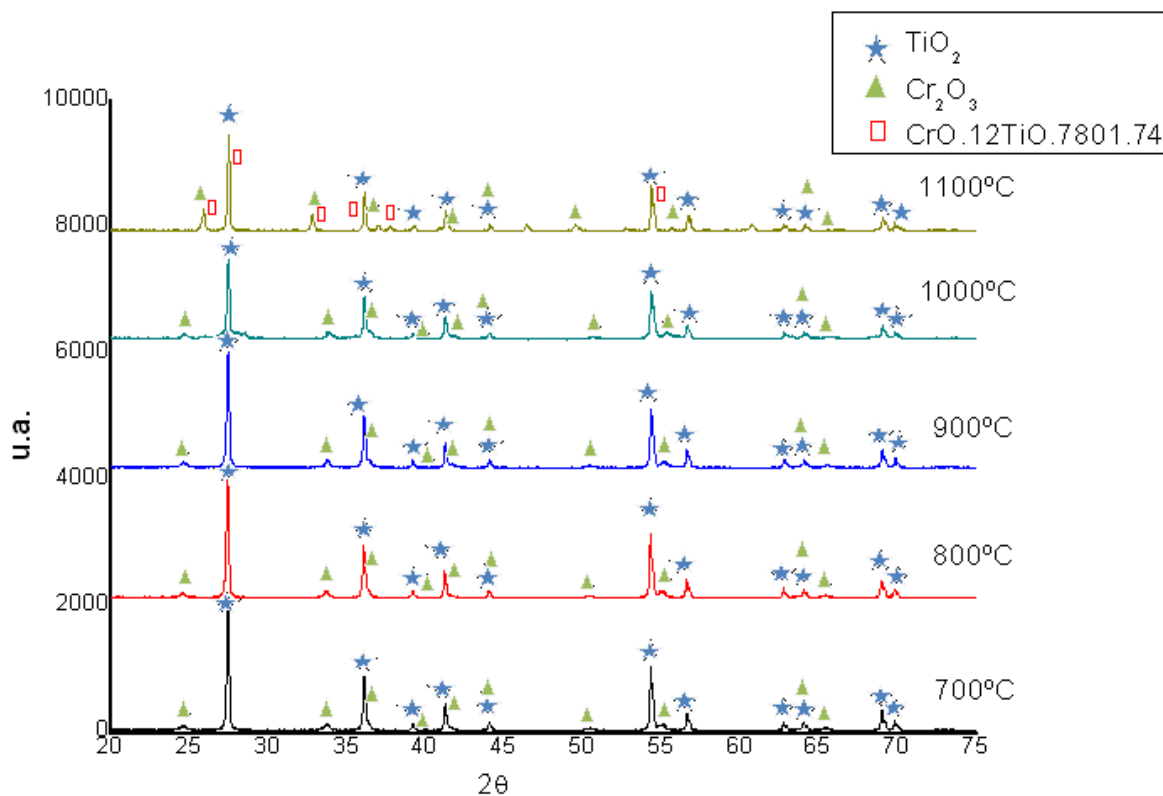


Figura 5.5: Difratograma do pigmento de óxido de cromo depositado sobre TiO_2 .

Os gráficos dos DRX do pigmento de ferro, apresentam formação do Óxido de titânio, novamente na forma de Rutilo (TiO_2) e também na forma de pentóxido de titânio (Ti_3O_5), fase que se deve à reação de redução, comum para o TiO_2 a elevadas temperaturas, por

isso, é possível notar uma variação dos picos equivalentes a esta fase do óxido à partir de 900 °C. E vê-se em todas as temperaturas a formação do Titanato de Ferro ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$).

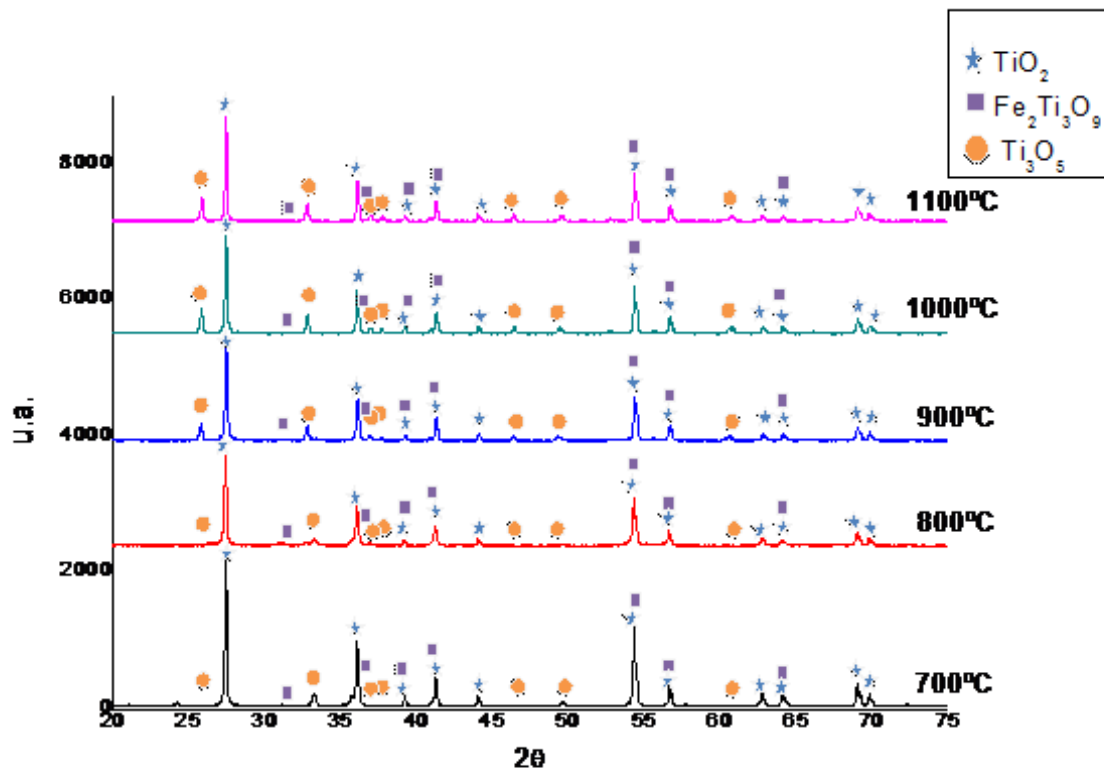


Figura 5.6: Difratoograma do pigmento de Ferro depositado sobre TiO_2 .

Quando disposto, apenas o óxido de titânio, às diferentes calcinações, houve formação apenas de sua fase Rutilo (TiO_2), como pode-se verificar no seu difratograma, apresentado na figura 5.7.

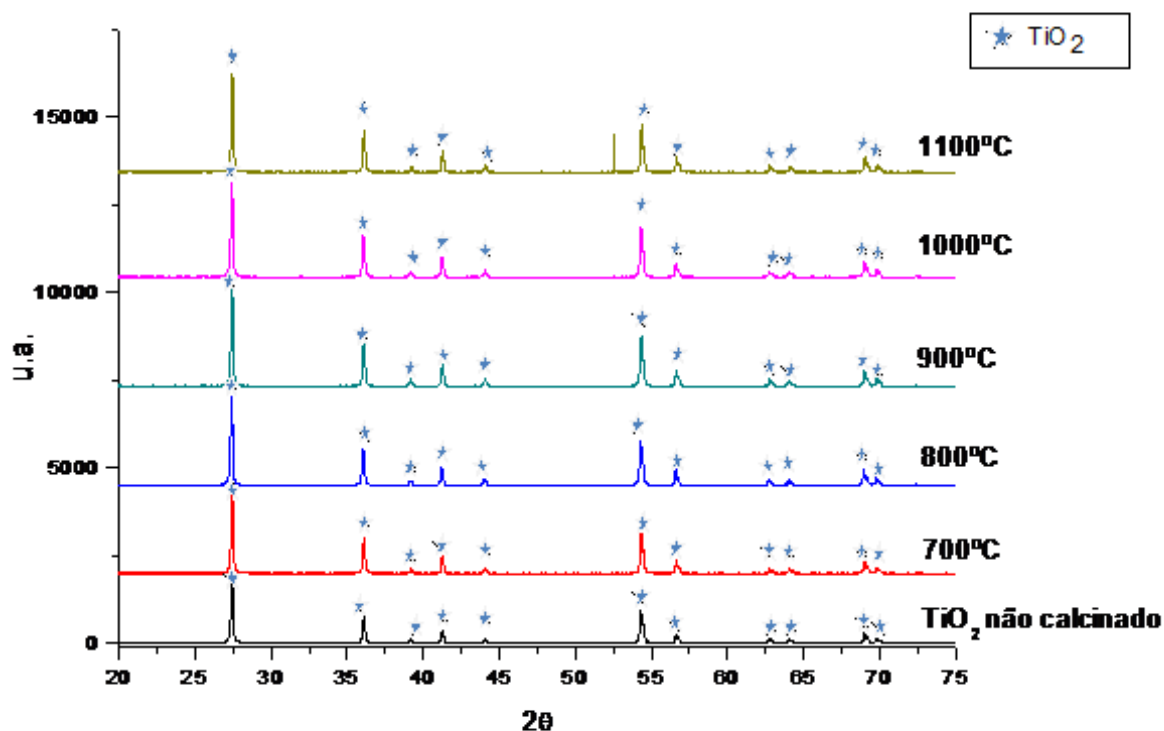


Figura 5.7: Difratoograma do óxido de titânio puro.

A tabela 5.1, apresenta os valores de largura a meia altura dos picos de difração do óxido de titânio na fase Rutilo (TiO_2), em função da temperatura. A largura dos picos apresenta comportamento praticamente constante. No entanto, observa-se que o aumento da temperatura acarreta um leve afinamento nos picos, devido possivelmente ao aumento da cristalinidade do pó a maiores temperaturas. Já que esta largura a meia altura do pico de difração está relacionada com o tamanho médio dos cristalitos.

Tabela 5.1: Valores de largura a meia altura dos picos de difração (FWHM) do óxido de titânio puro.

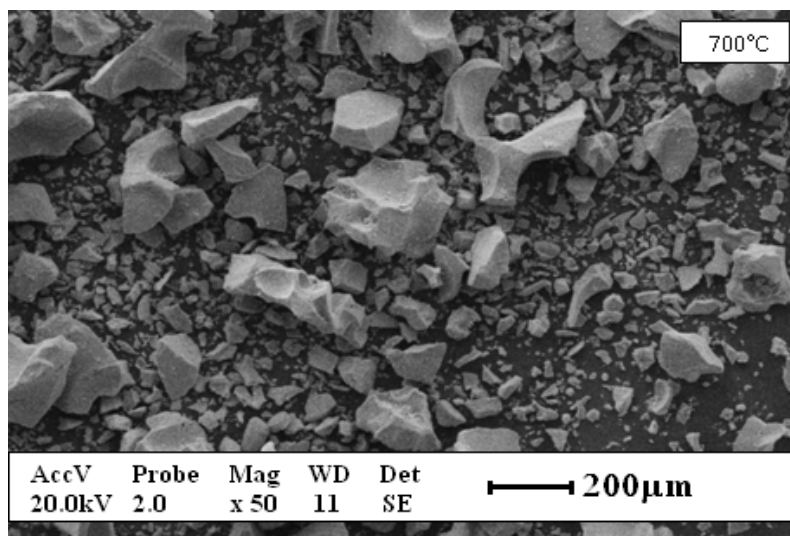
| Temperatura (°C) | 2θ | FWHM |
|------------------|-----------|--------|
| Não calcinado | 27,4751 | 0,1658 |
| 700 | 27,4781 | 0,1543 |
| 800 | 27,4389 | 0,1541 |
| 900 | 27,4708 | 0,1543 |
| 1000 | 27,4573 | 0,1544 |
| 1100 | 27,4930 | 0,1487 |

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

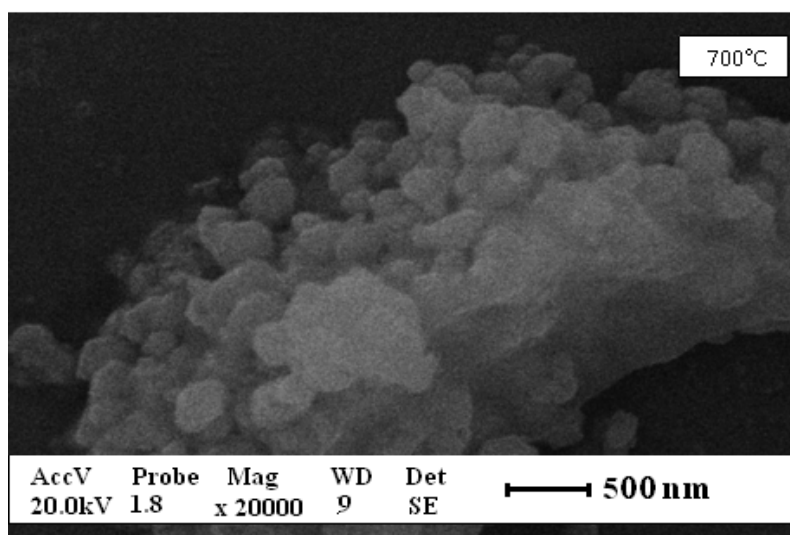
Esta seção disporá das Micrografias de todas as amostras, dos dois pigmentos e do Óxido de titânio puro, para que sejam verificadas a distribuição dos grãos, suas formas, bem como a pureza das amostras. Por essa análise, pode-se confirmar a importância dos processos de moagem e peneiramento dos pós, que possibilitaram a obtenção de partículas de tamanhos reduzidos e melhor distribuição dos aglomerados. A apresentação das imagens iniciará pelas micrografias do pigmento de cromo, seguidas pelas do pigmento de ferro e as do titânio puro. Pelas micrografias dos pós obtidos é possível identificar um leve aumento do diâmetro médio dos grãos, os óxido de cromo e de ferro, respectivamente, podem ser identificados pelas formas arredondadas características dos policristais, que se aglomeram repetidas vezes.

As figuras de 5.8 a 5.12 referem-se às micrografias do pigmento de óxido de cromo depositado sobre óxido de titânio. Nelas, têm-se análises micrográficas das amostras das cinco diferentes temperaturas de calcinação, sob aumentos de 50 vezes e 20.000 vezes, respectivamente.

A figura 5.8 apresenta a micrografia do pó sob temperatura de calcinação de 700 °C, onde pode-se verificar a presença de aglomerados particulares de tamanhos variados (a) e, com aumento maior (b), pode-se verificar tamanhos regulares das partículas e que encontram-se abaixo da faixa de 500 nm, o que pode indicar a eficiência do processo de moagem em almofariz, para este tipo de pó. Pode-se notar, ainda, morfologia ligeiramente hexagonal dos grãos e grande presença de poros entre eles.



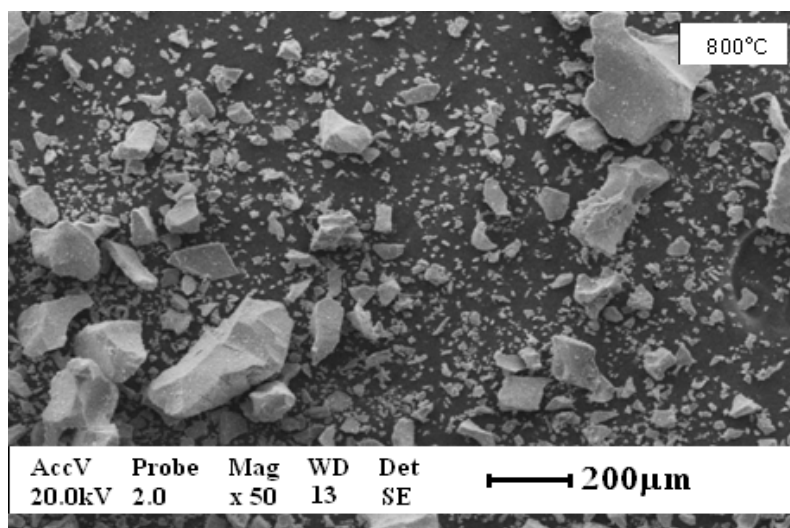
(a)



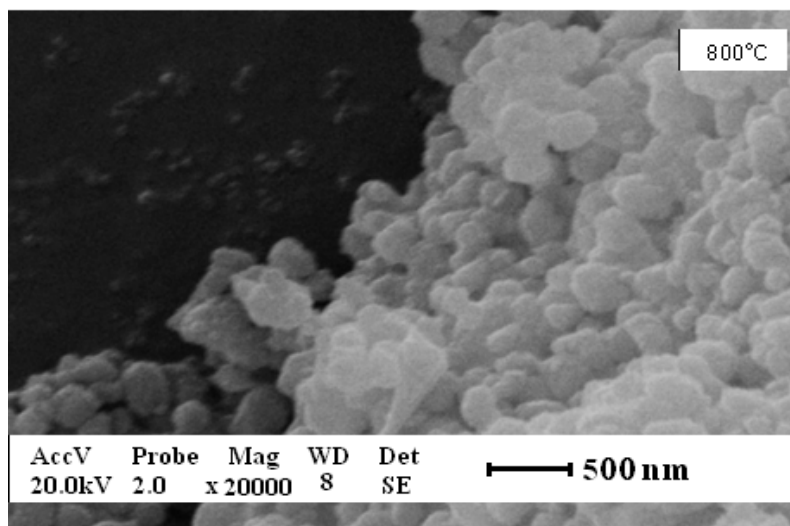
(b)

Figura 5.8: Micrografias do pigmento de óxido de cromo depositado sobre TiO_2 , submetido à calcinação a 700 °C.

A figura 5.9 apresenta a micrografia do pó sob temperatura de calcinação de 800 °C, onde permanece a presença de aglomerados variados (a) e boa regularidade no tamanho dos grãos (b), que apresentam-se com formato ligeiramente hexagonal, característica relativa ao óxido de cromo. As partículas estão dentro da faixa relativa ao tamanho nanométrico (abaixo de 500 nm). E percebe-se grande presença de poros entre elas.



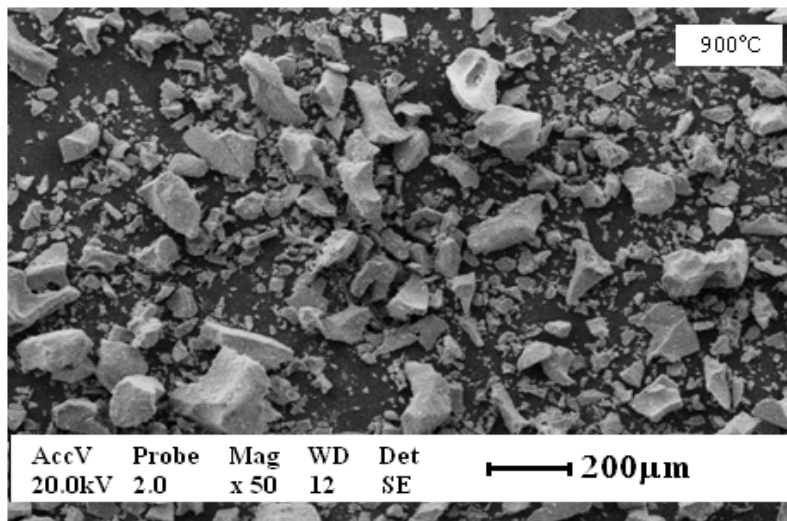
(a)



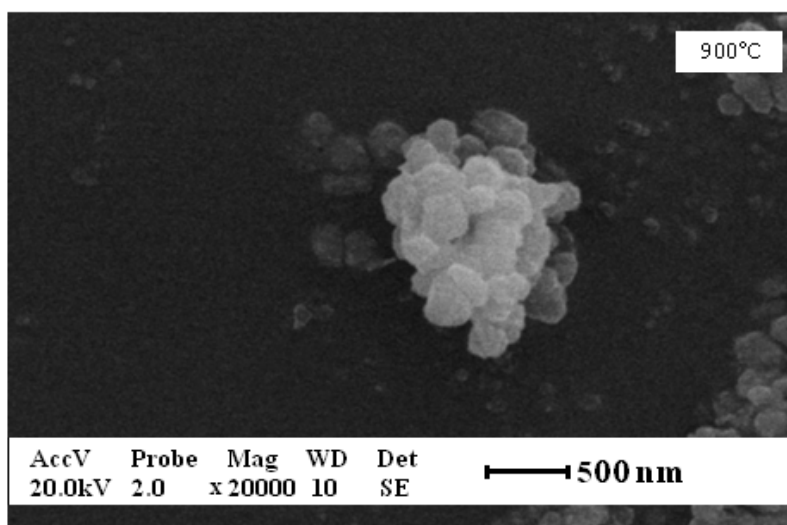
(b)

Figura 5.9: Micrografias do pigmento de óxido de cromo depositado sobre TiO_2 , submetido à calcinação a 800 °C.

A figura 5.10 apresenta a micrografia do pó sob temperatura de calcinação de 900 °C. Da mesma forma que nas anteriores, vê-se presença de aglomerados (a), um pouco mais uniforme; boa regularidade no tamanho dos grãos (b), com formato ligeiramente hexagonal e presença de poros entre os mesmos.



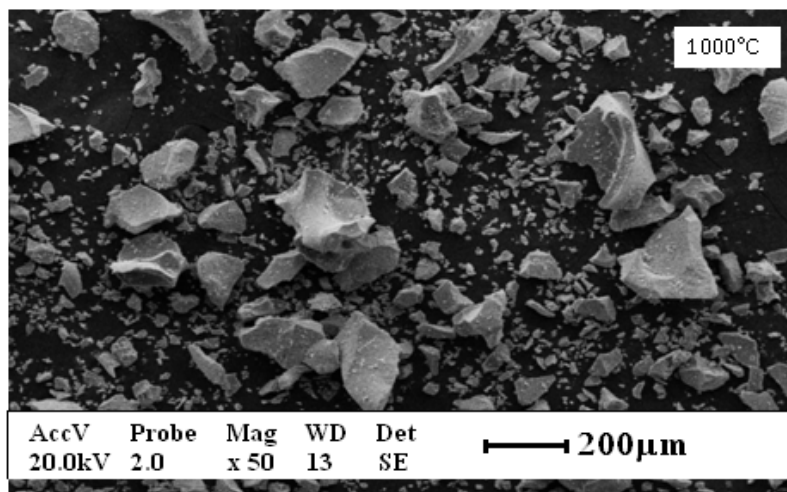
(a)



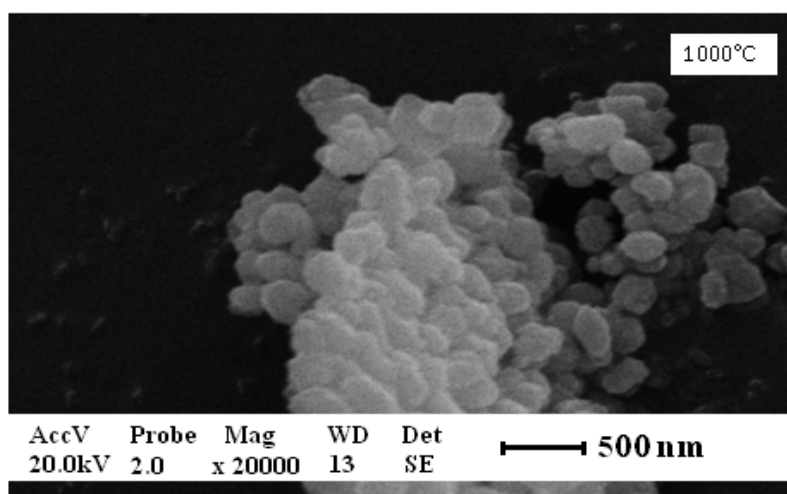
(b)

Figura 5.10: Micrografias do pigmento de óxido de cromo depositado sobre TiO_2 , submetido à calcinação a 900 °C.

Sob temperatura de calcinação de 1000 °C, como apresenta a 5.11, os pós de cromo permanecem com morfologia hexagonal dos grãos, apresentando tamanhos regulares e nanométricos.



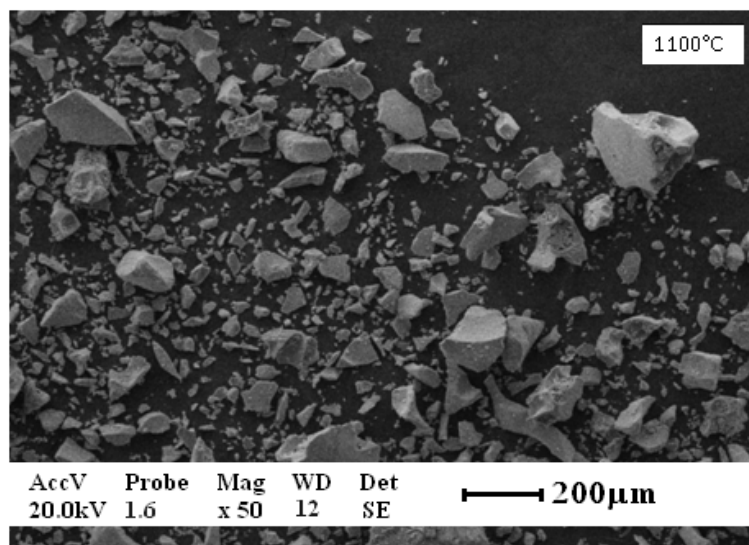
(a)



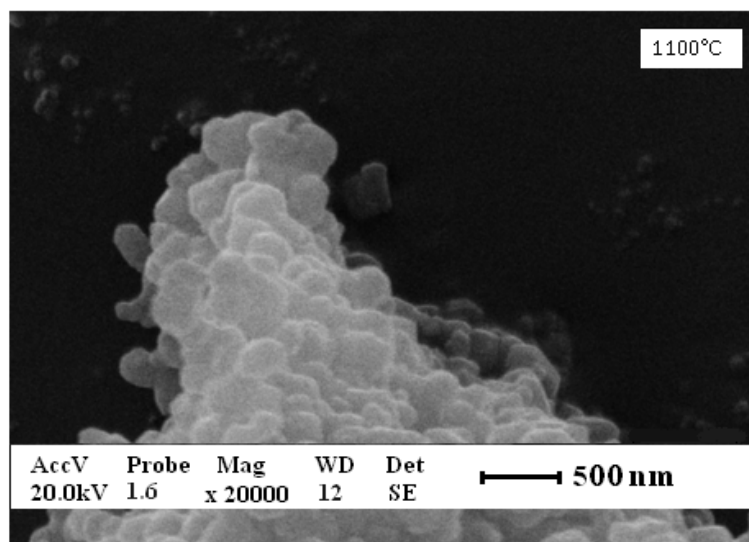
(b)

Figura 5.11: Micrografias do pigmento de óxido de cromo depositado sobre TiO_2 , submetido à calcinação a 1000 °C.

A última temperatura a que foram submetidos os pós pigmentantes, foi de 1100 °C. As micrografias estão apresentadas na 5.12, onde os pós encontram-se em aglomerados irregulares (a), mas com maior aumento (b), pode-se notar a redução da quantidade de poros em relação às demais temperaturas, possivelmente devendo-se à variação na formação de fases, como o titanato de cromo. Os grãos apresentam-se com tamanhos regulares e nanométricos.



(a)



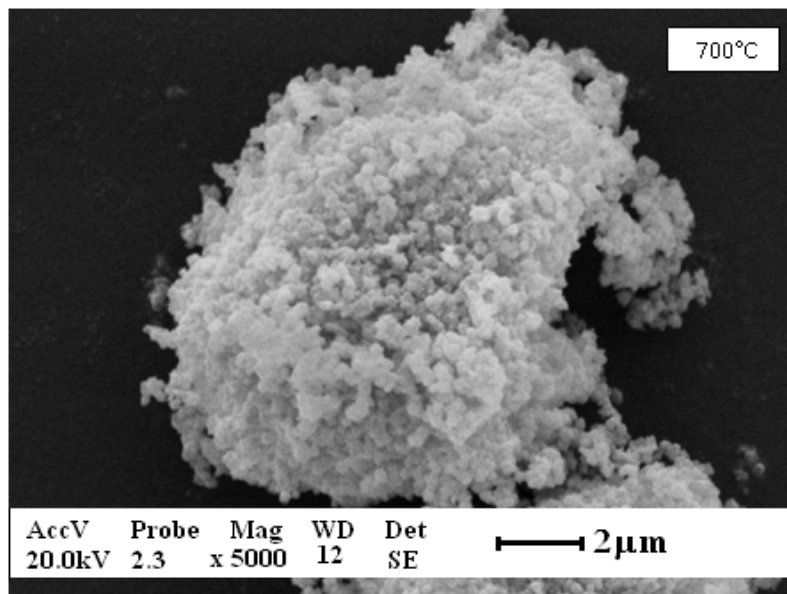
(b)

Figura 5.12: Micrografias do pigmento de óxido de cromo depositado sobre TiO_2 , submetido à calcinação a 1100 °C.

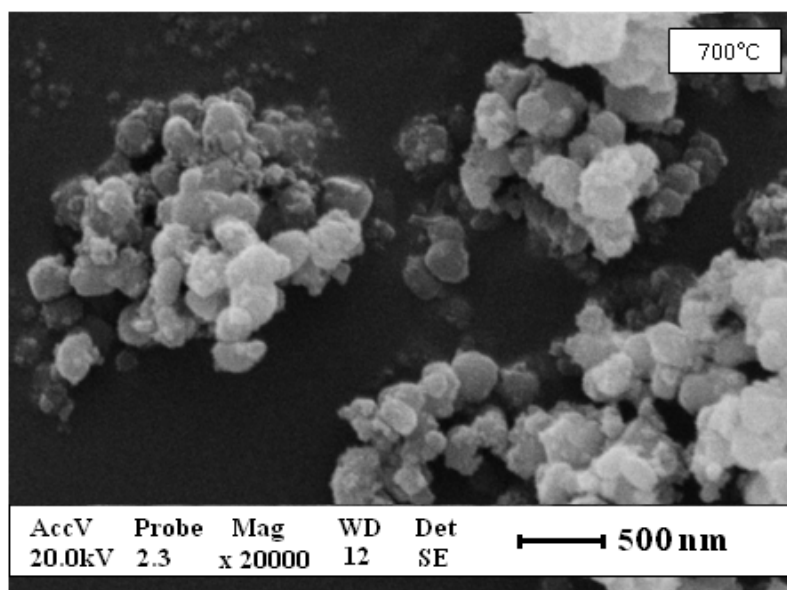
As figuras de 5.13 a 5.17 referem-se às micrografias do pigmento de óxido de ferro depositado sobre óxido de titânio.

Nestas figuras, têm-se análises micrográficas das amostras das cinco diferentes temperaturas de calcinação, sob aumentos de 5.000 vezes e 20.000 vezes, respectivamente.

Como apresentado na figura 5.13 (a) e (b), Os pós de óxido de ferro depositado sobre TiO_2 , sob temperatura de 700 °C. Apresentam-se em grandes e uniformes aglomerados, com notável presença de poros entre as partículas. Suas partículas nanométricas, abaixo de 500 nm, apresentam-se com tamanhos regulares e com formato ligeiramente hexagonal.



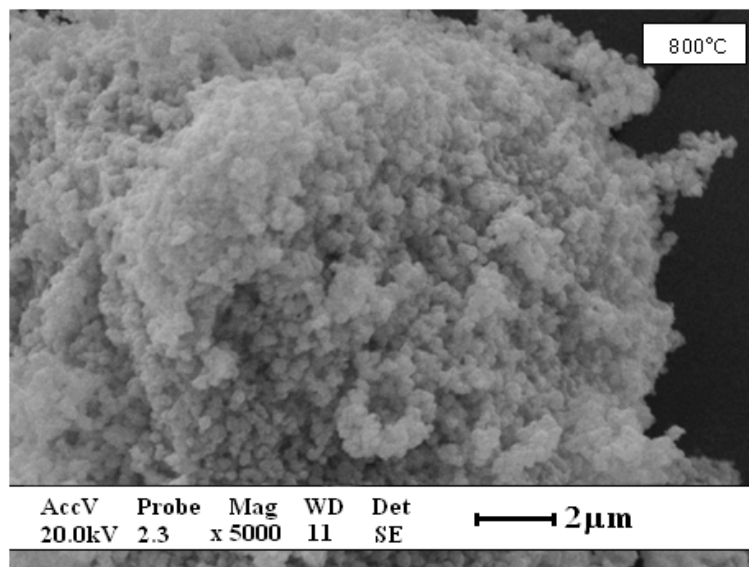
(a)



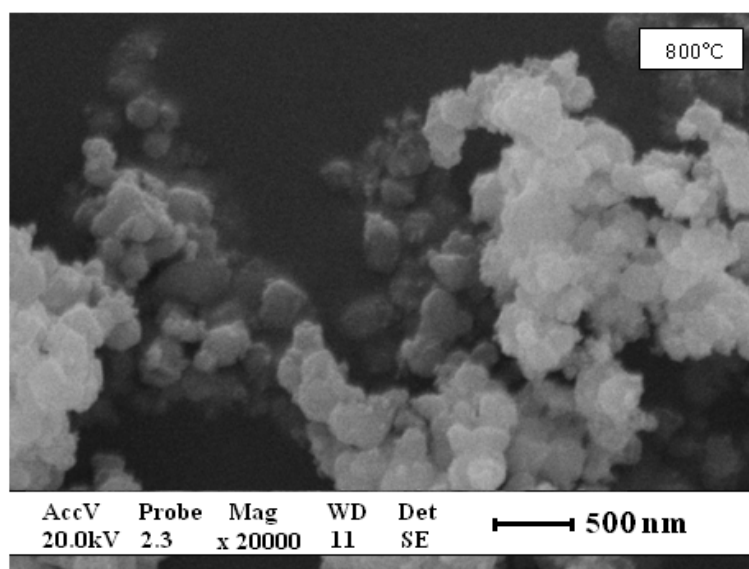
(b)

Figura 5.13: Micrografias do pigmento de óxido de ferro depositado sobre TiO_2 , submetido à calcinação a 700 °C.

Na figura 5.14 (a) e (b), são apresentadas as micrografias dos pós de óxido de ferro depositado sobre TiO_2 , sob temperatura de calcinação de $800\text{ }^\circ\text{C}$. A forma de aglomeração não se altera a esta temperatura, assim, percebem-se partículas de tamanhos nanométricos e regulares, em grandes aglomerados, com intensa presença de poros entre as partículas. Estas apresentam formato ligeiramente hexagonal, que deve-se à presença do óxido de ferro.



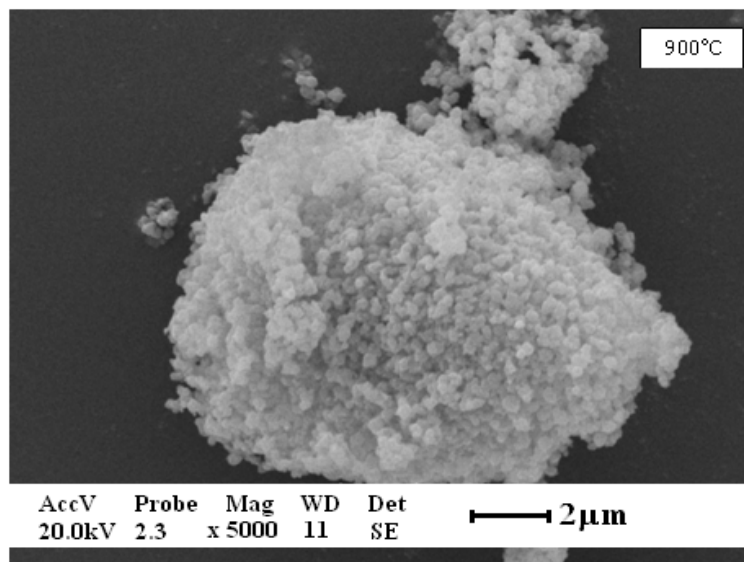
(a)



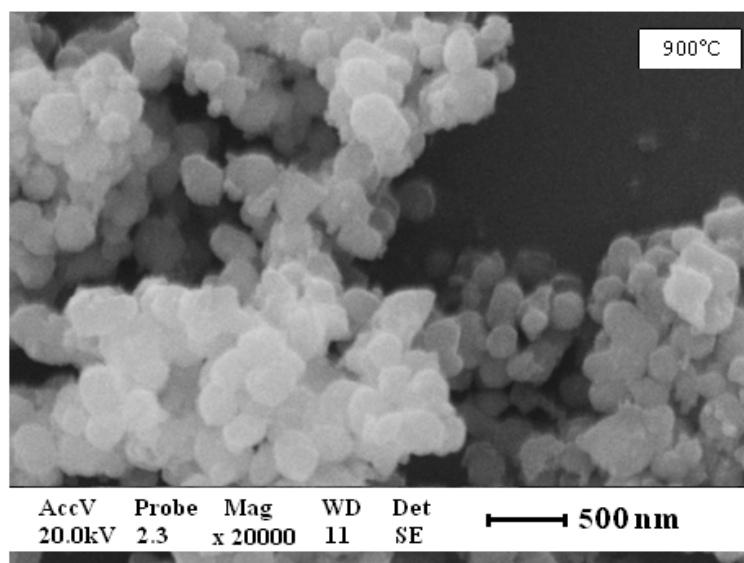
(b)

Figura 5.14: Micrografias do pigmento de óxido de ferro depositado sobre TiO_2 , submetido à calcinação a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Na figura 5.15 (a) e (b), são apresentadas as micrografias dos pós de óxido de ferro depositado sobre TiO_2 , sob temperatura de calcinação de $900\text{ }^\circ\text{C}$. Os pós apresentam formato hexagonal dos grãos, e tamanhos bem abaixo de 500 nm . Os aglomerados possuem presença de poros entre as partículas.



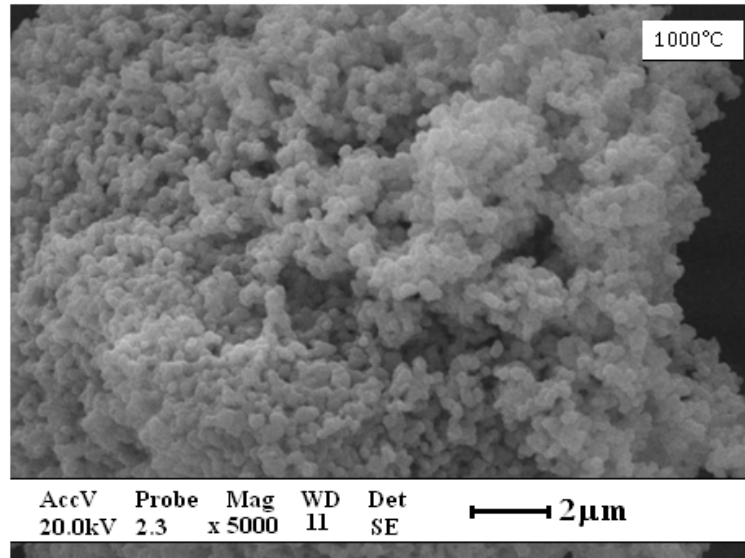
(a)



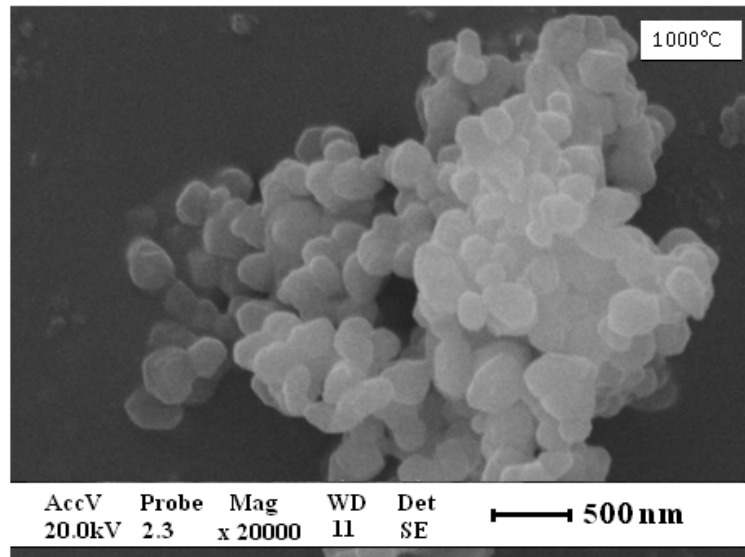
(b)

Figura 5.15: Micrografias do pigmento de óxido de ferro depositado sobre TiO_2 , submetido à calcinação a $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Na figura 5.16 são apresentadas as micrografias dos pós de óxido de ferro depositado sobre TiO_2 , sob temperatura de calcinação de $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Pela imagem (a), é possível notar um aumento na quantidade de poros, em relação às demais temperaturas de calcinação, que pode ser interpretado como início da reação de redução de óxido de titânio para pentóxido de titânio. Pela imagem (b), nota-se um pequeno aumento do tamanho médio dos grãos em relação às temperaturas menores.



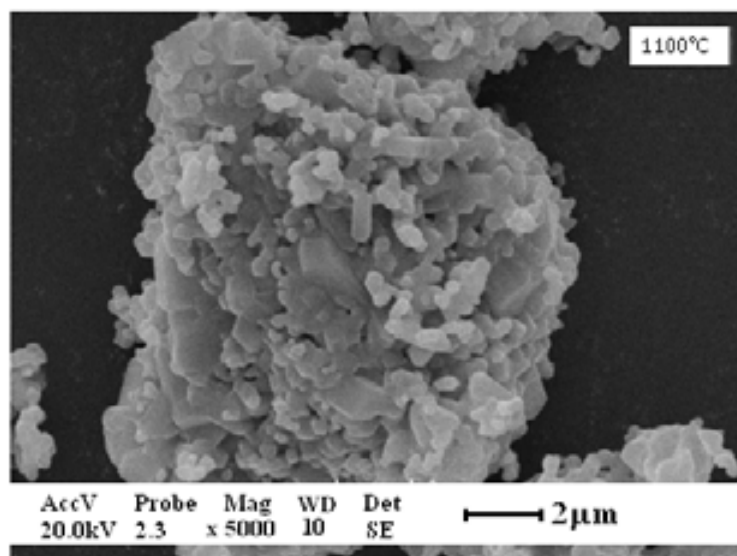
(a)



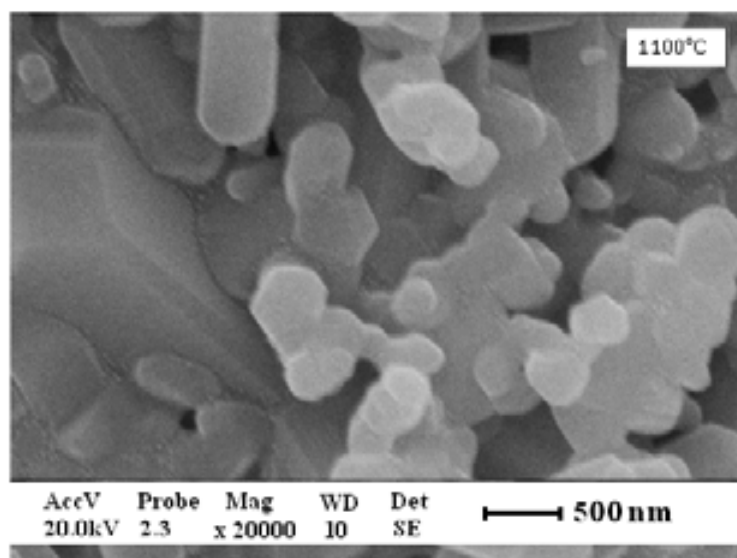
(b)

Figura 5.16: Micrografias do pigmento de óxido de ferro depositado sobre TiO_2 , submetido à calcinação a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Para os pós do óxido de ferro depositado sobre TiO_2 calcinados à $1100\text{ }^\circ\text{C}$, pode-se perceber pela figura 5.17 (a) e (b), que os grãos possuem formato hexagonal. Entretanto, a esta temperatura, nota-se a presença de etapa de coalescência, isto é, fusão dos núcleos das partículas (formação de agregados). Devido, possivelmente, à formação do pentóxido de titânio (Ti_3O_5), havendo assim aumento do seu tamanho médio, mas percebe-se que permanecem na faixa nanométrica.



(a)

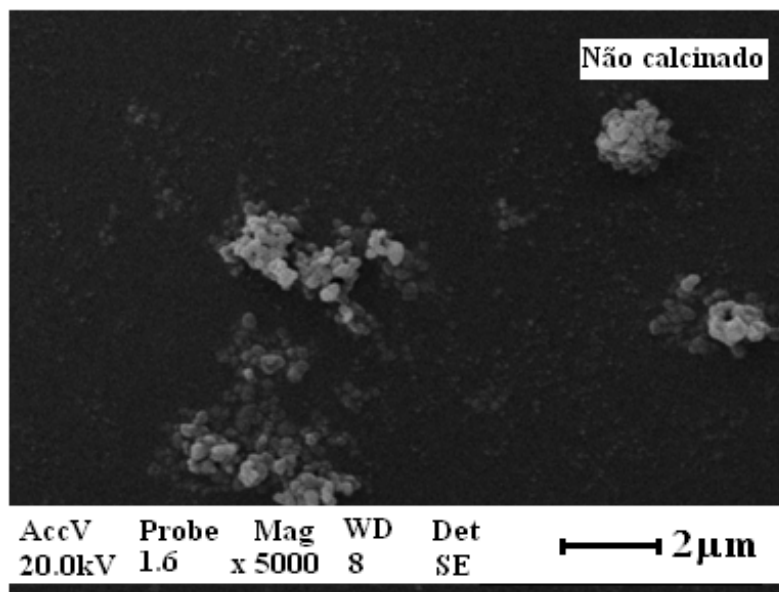


(b)

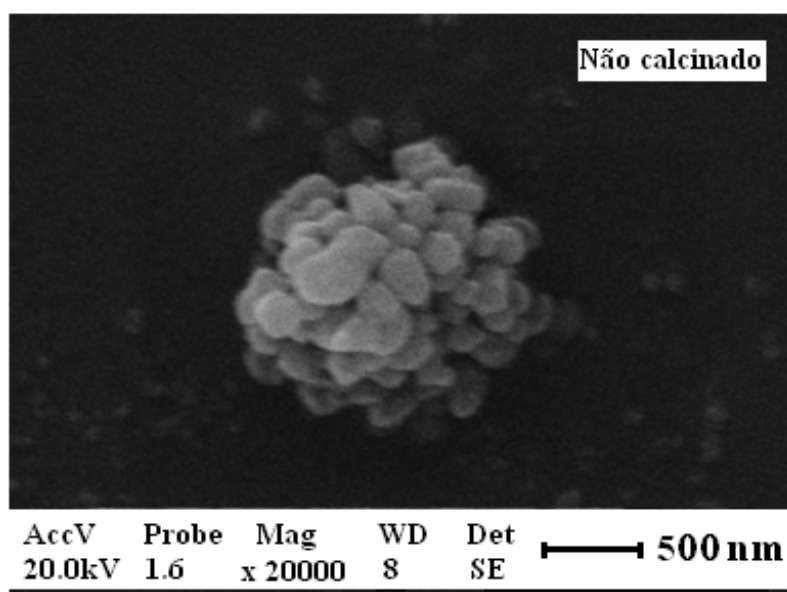
Figura 5.17: Micrografias do pigmento de óxido de ferro depositado sobre TiO_2 , submetido à calcinação a $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

Finalizando os MEV, serão apresentadas as micrografias do óxido de titânio (TiO_2) puro, não calcinado e submetido às mesmas temperaturas de calcinação dos pigmentos, sob aumentos de 5.000 e 20.000 vezes para todas as temperaturas de calcinação. Evidencia-se a estabilidade deste óxido sob diferentes temperaturas de calcinação. A presença de aglomerados uniformes não se desfaz com o aumento da temperatura e o tamanho médio de seus grãos (bem abaixo de 500 nm) também não apresenta muita variação.

Pelas micrografias óxido de titânio (TiO_2) puro não calcinado, apresentado na figura 5.18 (a) e (b), pode-se verificar pequenos e dispersos aglomerados dos pós. Suas partículas apresentam-se ligeiramente arredondadas e com tamanhos nanométricos.



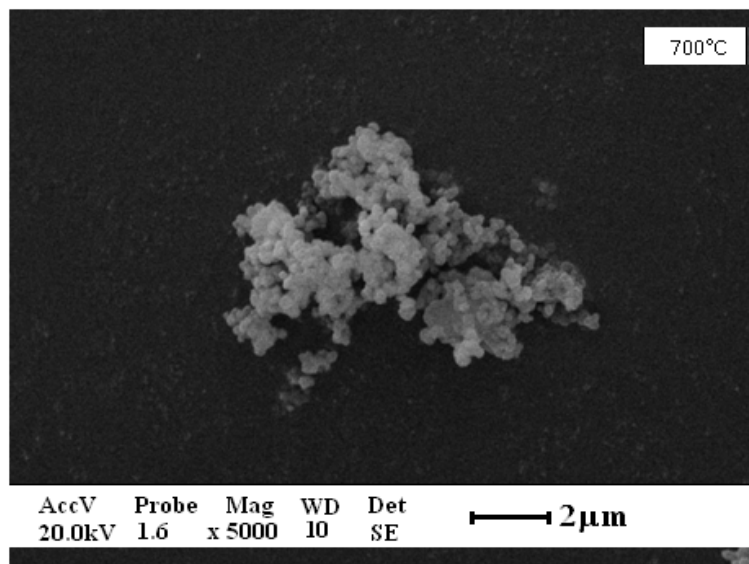
(a)



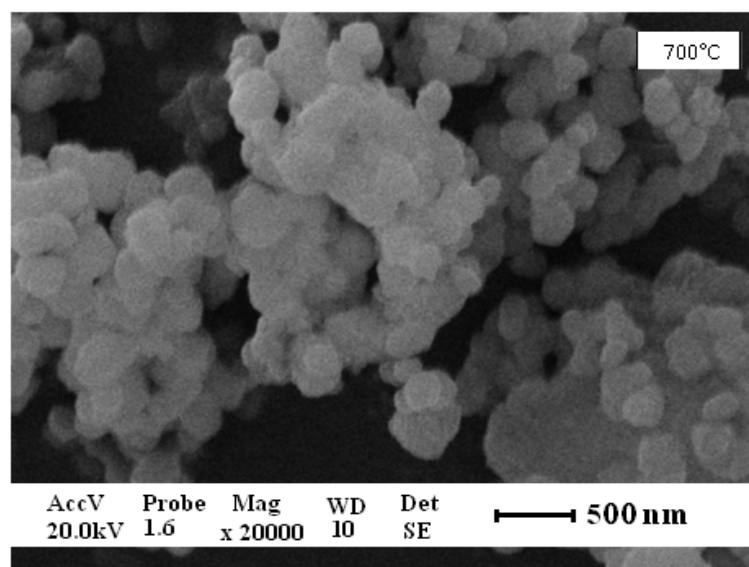
(b)

Figura 5.18: Micrografias do pigmento TiO_2 puro, não calcinado.

A figura 5.19 (a) e (b), apresenta as micrografias do óxido de titânio (TiO_2) puro, calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}$, sob aumentos de 5.000 e 20.000 vezes, respectivamente. O pó apresenta-se estável, não se podendo notar alteração no formato ou tamanho dos grãos. Permanecendo, assim, grande presença de poros entre esses.



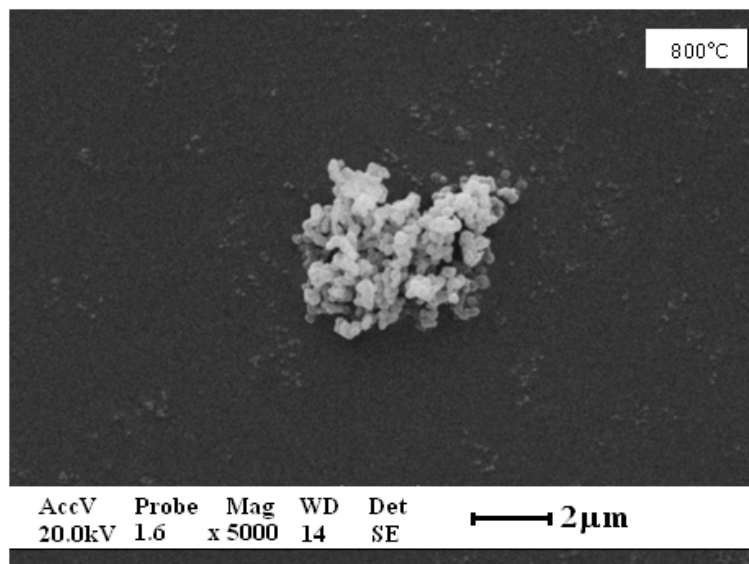
(a)



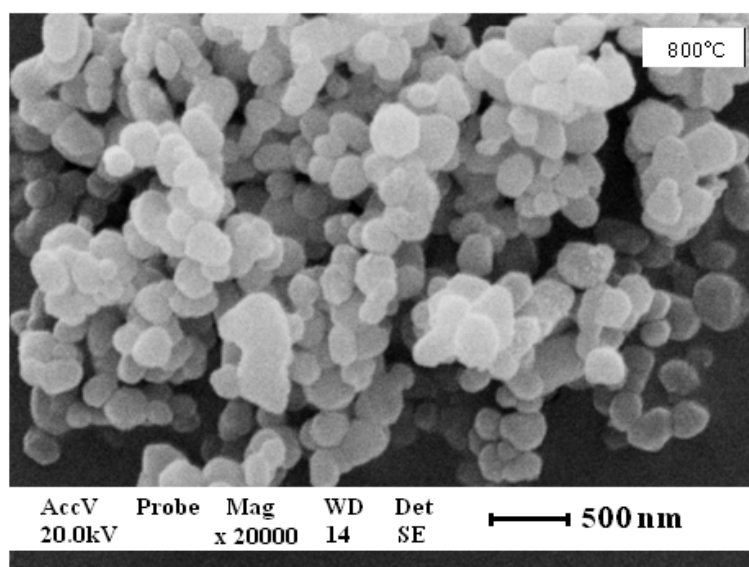
(b)

Figura 5.19: Micrografias do Óxido do titânio puro, calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}$.

A figura 5.20 (a) e (b), apresenta as micrografias do óxido de titânio (TiO_2) puro, calcinado a 800 °C. Há grande presença de poros entre os grãos, que possuem tamanho nanométrico e formato ligeiramente tetragonal. Seu formato pode ser devido ao titânio se apresentar na fase rutilo.



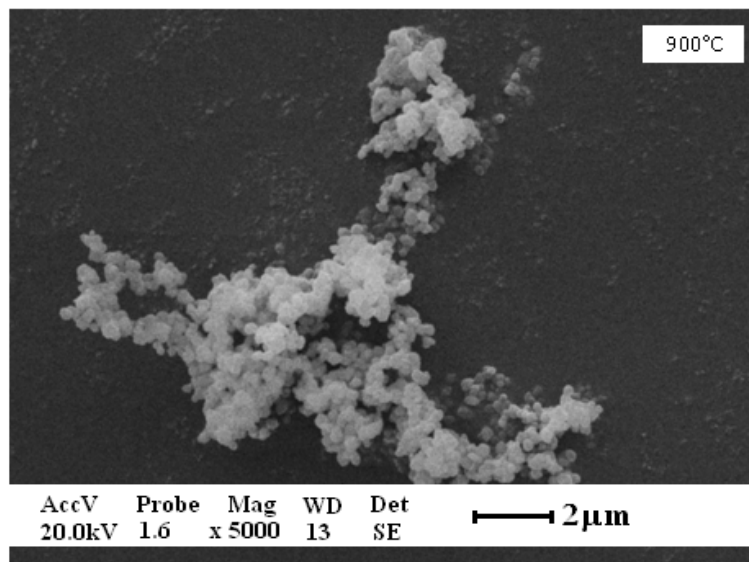
(a)



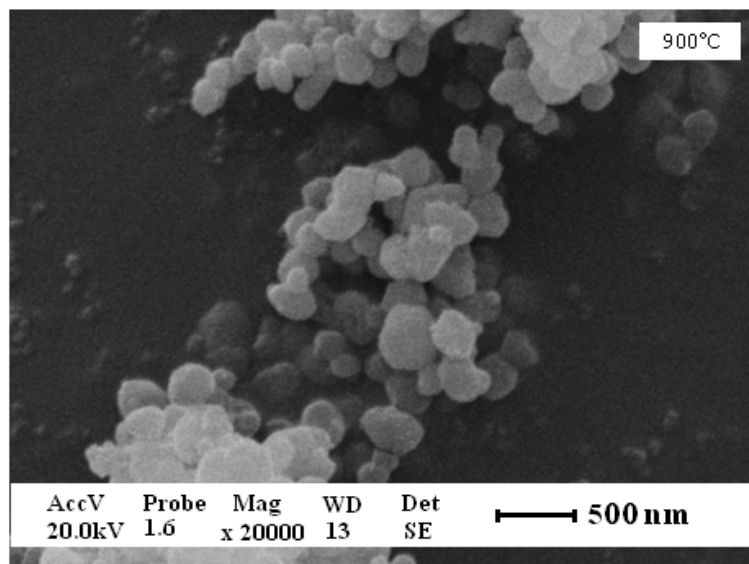
(b)

Figura 5.20: Micrografias do Óxido do titânio puro, calcinado a 800 °C.

A figura 5.21 (a) e (b), apresenta as micrografias do óxido de titânio (TiO_2) puro, calcinado a 900 °C. E da mesma forma que nas temperaturas anteriores, os aglomerados de grãos são regulares, com grande presença de poros, que possuem tamanho nanométrico e formato ligeiramente tetragonal.



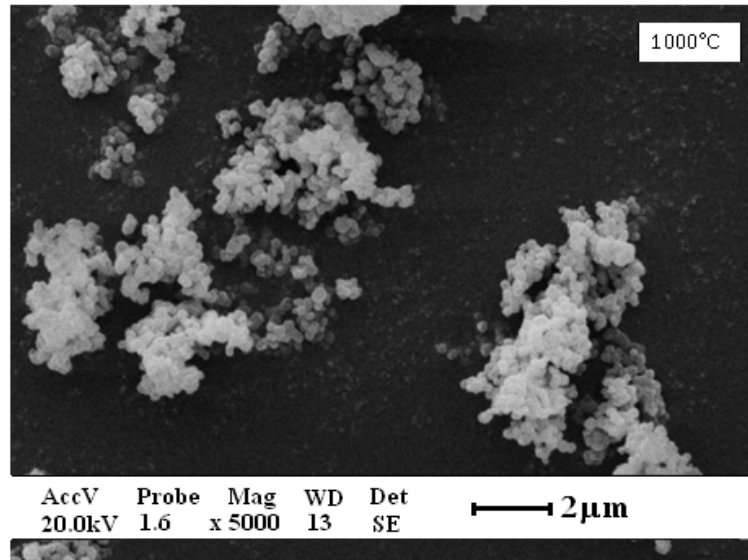
(a)



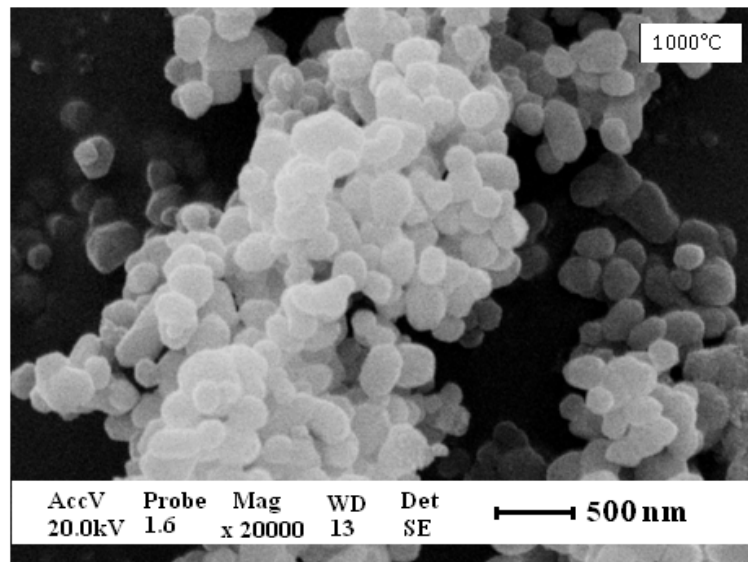
(b)

Figura 5.21: Micrografias do óxido do titânio puro, calcinado a 900 °C.

A figura 5.22 apresenta as micrografias do óxido de titânio (TiO_2) puro, calcinado a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Em (a), pode-se notar aglomerados um pouco dispersos. Em (b), vê-se a presença de poros nesses aglomerados de grãos de tamanhos regulares e com formato ligeiramente tetragonal.



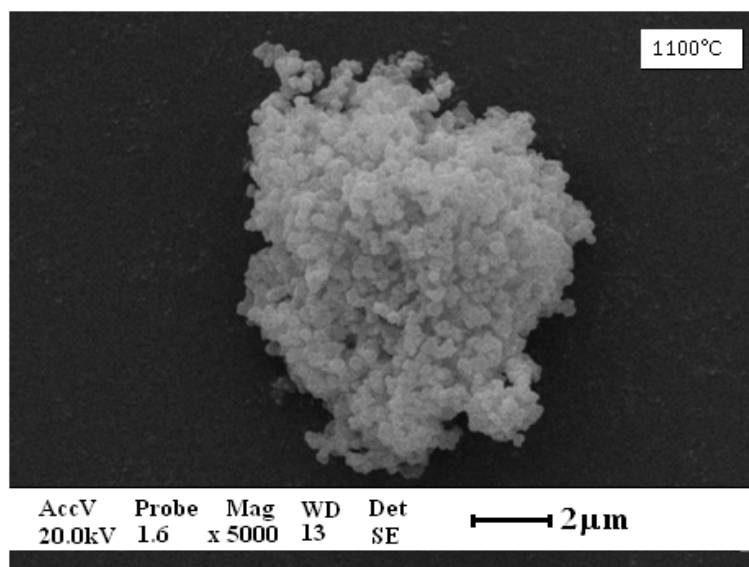
(a)



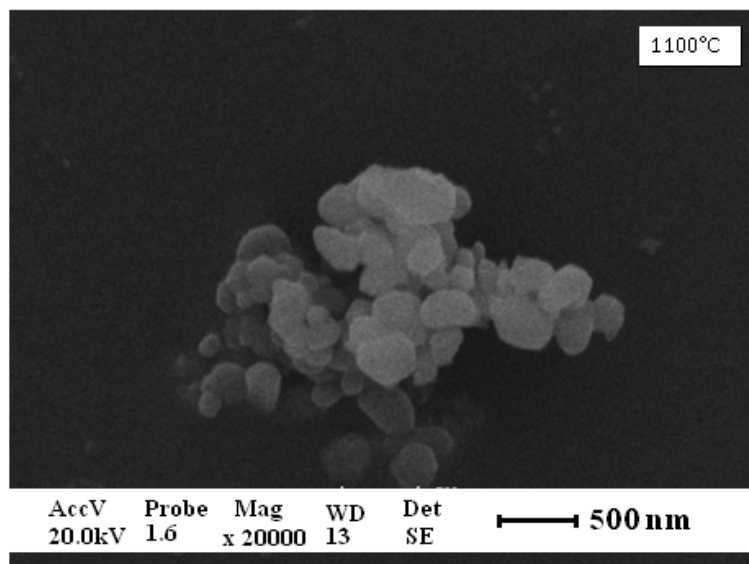
(b)

Figura 5.22: Micrografias do óxido do titânio puro, calcinado a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

A figura 5.23 apresenta as micrografias do óxido de titânio (TiO_2) puro, calcinado a $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Pela micrografia (a), pode-se perceber redução dos poros entre os grãos a esta temperatura de calcinação. E, em (b), pode-se verificar um relativo aumento do tamanho dos grãos, que permanecem na faixa nanométrica e com formato tetragonal, devido à fase rutilo do óxido de titânio.



(a)



(b)

Figura 5.23: Micrografias do óxido do titânio puro, calcinado a $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

5.4 Espectroscopia na região do UV-Visível

Nesta seção podem-se verificar os espectros de reflectância para as amostras dos pós pigmentantes de cromo, na Figura 5.24 e de ferro na Figura 5.25, depositados sobre TiO_2 . E ainda, na Figura 5.26, os espectros das amostras do titânio puro, para verificação e comparação.

Para todas as amostras dos pigmentos de cromo depositado sobre TiO_2 , verificou-se diminuição da saturação das cores com o aumento da temperatura, percebendo-se cores mais opacas. E forte percentual de reflectância na faixa dos 500 a 600 nm, podendo-se verificar a cor verde.

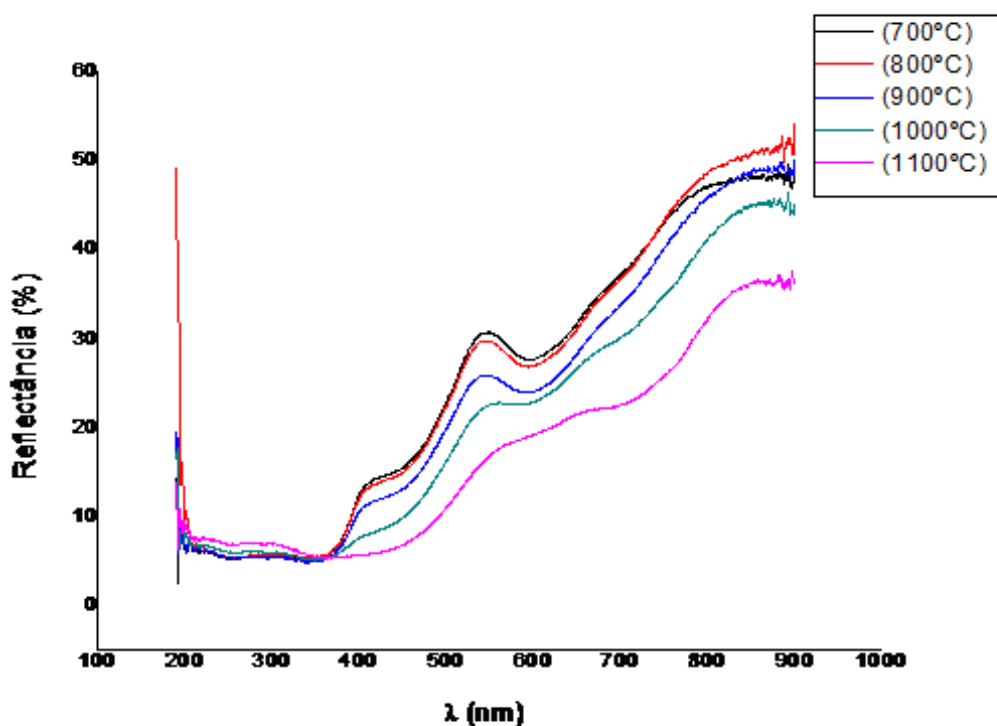


Figura 5.24: Espectros de reflectância na região do UV-Visível, das amostras do pigmento de cromo depositado sobre TiO_2 .

Já para as amostras dos pigmentos à base de ferro, depositado sobre TiO_2 , verifica-se na figura 5.25, aumento também da opacidade das cores apresentadas, com o aumento das temperaturas de calcinação. Atentando para a temperatura de 1100 °C, onde houve um grande aumento da opacidade da cor, apresentando assim, baixa reflectância nesta temperatura, e visto que o pó apresentou-se com cor bem mais opaca que as demais. No entanto, todas apresentam bandas de reflectância acima dos 600 nm, abrangendo as cores do alaranjado ao vermelho.

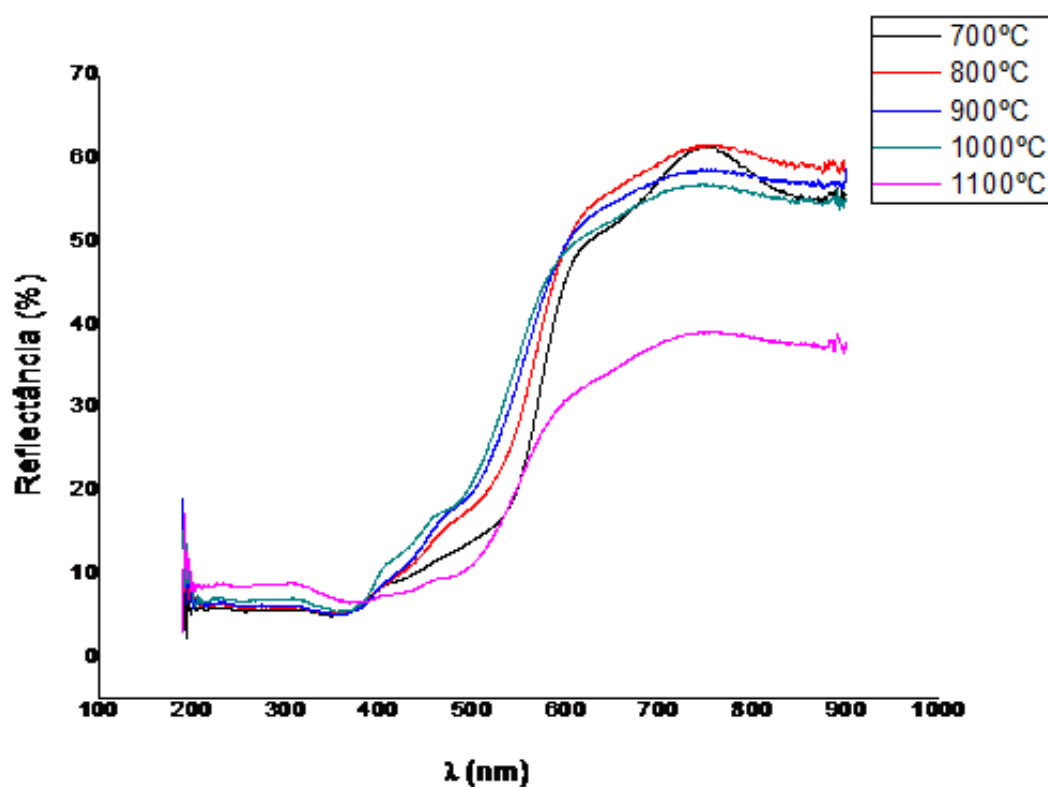


Figura 5.25: Espectros de reflectância na região do UV-Visível, das amostras do pigmento de Ferro depositado sobre TiO_2 .

Para as amostras de TiO_2 puro, viu-se que houve percentual constante de reflectância a partir de 400 nm, abrangendo todos os comprimentos de onda da luz visível. Permanecendo o óxido de titânio com o alto percentual de reflectância característico seu, por ser um óxido branco.

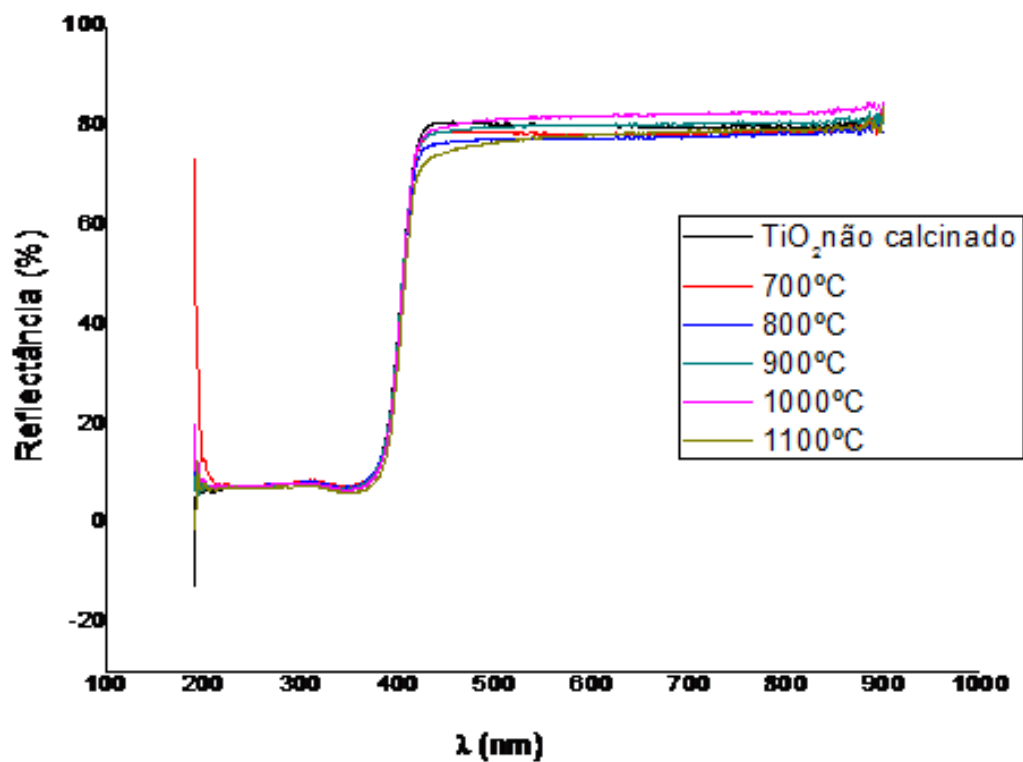


Figura 5.26: Espectros de reflectância na região do UV-Visível, das amostras de TiO_2 puro.

Capítulo 6

Conclusões

Pelo presente trabalho de pesquisa e de acordo com os resultados apresentados, pode-se definir parâmetros de síntese para obtenção de pigmentos cerâmicos de óxido de ferro depositado sobre TiO_2 (FeTiO_3) e de óxido de cromo depositado sobre TiO_2 (CrTiO_3). Pode-se concluir que o Método dos Precursores Poliméricos mostrou-se eficiente para os sistemas escolhidos.

Método que possibilitou a obtenção de pós cristalinos, puros, homogêneos e estáveis desde baixas temperaturas de calcinação, a máxima utilizada foi de 1100 °C.

As análises provaram que este método é capaz de sintetizar partículas nanométricas, controle facilitado por algumas fases, como desaglomeração em almofariz e peneiramento. Estas e as demais fases mostraram-se eficazes, fazendo parte de um processo simples e de baixo custo.

Foram determinados seus comportamentos ópticos, colorimétricos e morfológicos. E, pelas caracterizações, obtiveram-se: pureza no processo, comprovada pela Microscopia Eletrônica de Varredura, onde pode-se verificar também os formatos e tamanhos dentro da faixa prevista para as partículas; pela Difração de Raios-X, verificou-se o surgimento de fases previstas como o Titanato de Cromo e o Titanato de Ferro; pela UV-Visível verificou-se o comportamento óptico, variando com as temperaturas de calcinação; pelas análises térmicas, pode-se verificar o comportamento da massa, também variando com a temperatura, havendo termodecomposição para as duas sínteses.

Contudo, pelo controle das temperaturas de calcinação, pode-se prever o comportamento de massa dos pigmentos, seu comportamento colorimétrico e pureza e com baixo custo. A facilidade de controle deve ser considerada como ponto importante para previsão de sínteses em escala industrial.

Capítulo 7

Sugestões para Trabalhos Futuros

Espera-se, em seguimento a este trabalho, pesquisar e desenvolver um outro método, baseado em síntese hidrotermal, para que possam ser feitas análises comparativas.

Espera-se, também, que além das análises que foram efetuadas para este trabalho, sejam feitas caracterizações por meio do método B.E.T., para análise superficial específica, por não ter sido possível no tempo deste e outras, como Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), para melhor descrição morfológica dos pós.

Referências

BALTAR, C. A. M., SAMPAIO, J. A., ANDRADE, M. C., “Minerais de Titânio”. Rochas e Minerais Industriais, pag. 655-676, CETEM. 2005.

BILLMEYER JR., F. W., “Othmer encyclopedia of chemical technology”. Color. 3th ed. New York: John Wiley & Sons, v. 6. 1978.

BONDIOLI, F., MANFREDINI, T. e OLIVEIRA, A. P. N., “Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial”, Cerâmica Industrial, vol. 3, pág 4-6. 1998.

BONDIOLI, F., MANFREDINI, T. and SILIGARDI, C., “New Glass-Ceramic Inclusion Pigment”, Journal of American Ceramic Society, v. 88, n. 4, pp. 1070-1071, Apr. 2005.

CANDEIA, R. A., BERNARDI, M. I. B., E. L., SANTOS, I. M. G., SOUZA, A. G., “Synthesis and Characterization of Spinel Pigment CaFe_2O_4 Obtained by the Polymeric Precursor Method”. Materials Letters 58, pag. 569- 572. 2004.

CARDA, J., MONRÓS, G., TENA, M. A., ESCRIBANO, P., CANTAVELLA, V., ALARCÓN, J., “Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos: su fabricación y utilización”. Castellón: Faenza Editrice Ibérica. 1992.

CASALI, G. P., “Pigmentos Cerâmicos Nanométricos à base de CeO_2 Dopado com Pr_6O_{11} , NiO e CoO ”. UFSCAR. 2005.

CASALI, G. P., et al. “Utilização de Pigmentos de Dióxido de Titânio Dopados com Cromo e Manganês”. Anais: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, pag. 701-711. 2001.

CAVALCANTE, P.M.T., DONDI, M., GUARINI, G., RAIMONDO, M. Raimondo, BALDI, G., “Colour Performance of Ceramic Nano-pigments”. Dyes and Pigments, pag. 226-232. 2009.

- COSTA, A. L., MATTEUCCI, M. D., ZAMA, I., ALBONETTI, S., BALDI, G., "Heterocoagulation-spray Drying Process for the Inclusion of Ceramic Pigments". Journal of the European Ceramic Society 28, pag. 169-176. 2008.
- CUNHA, J.D., MELO, D.M.A., MARTINELLI, A.E., MELO, M. A. F., MAIA, I., CUNHA, S. D., "Ceramic Pigment Obtained by Polymeric Precursors". Dyes and Pigments 65, pag. 11e14. 2005.
- DELAMARE, F., GUINEAU, B., "Colour - Making using dyes and pigments".
- DELLA, V. P., "Síntese e Caracterização do Pigmento Cerâmico de Hematita, obtida a partir de Carepaça de Aço, Encapsulada em Sílica Amorfa obtida a partir de Casca de Arroz". PGMAT/UFSC. 2005.
- EPPLER, R. A., "Selecting Ceramic Pigments". Ceramic Bulletin, v. 66, n.11. Pag. 1600-1604. 1987.
- GALVÃO, S. B., "Obtenção de Nanopartículas de Hexaferrita de Bário pelo Método Pechini". Dissertação de Mestrado. UFRN. 2010.
- SANTOS, S. F., "Síntese de Pigmentos Cerâmicos de Desenvolvimento de cores em Porcelanas Feldspáticas". Tese de Doutorado. UFRJ. 2006.
- GOMES, V., "Desenvolvimento e Caracterização de Pigmentos Cerâmicos Baseados em Alumina e Mulita, Obtidos a partir de Lama de Anodização de Alumínio". PGMAT/UFSC. 2005.
- GONÇALVES, P. R. G, RANGEL, J.H.G., OLIVEIRA, M. M., AZEVEDO, E., SANTOS, L. P. S., LONGO, E., "Síntese de Pigmentos Pretos à base de Fe, Co e Cr, pela Rota dos Precursores Poliméricos", Cerâmica 52, pag. 293-297. 2006.
- HEINE, H., HANS, G. V., "Industrial Inorganic Pigments". Introduction. 2nd ed.
- KAKIHANA, M., "Sol-gel preparation of high temperature superconducting oxides". J. Sol-Gel Sci. Tech.; 6(7): 55, 1996.
- LOPES, K. P., "Desenvolvimento de Pigmentos Nanométricos Encapsulados". Dissertação de Mestrado. UFSCAR. 2004.

MARTINS, J. G., SILVA, A., “Materiais de Construção - Tintas, Vernizes e Ceras”. 2 nd ed. 2005.

MELCHIADES, F. G., BOSCHI, A. O., “Cores e Tonalidades em Revestimentos Cerâmicos”. Cerâmica Industrial. 1999.

MONRÓS, G., BADENES, J. A., GARCIA, A., TENA, M. A., “El Color de La Cerámica: nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de La industria cerámica”. Castellón. 2003.

MONRÓS, G., et al. “Mecanismos de Síntesis de Pigmentos Heteromórficos”. Anais: Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico, 7. Castellón, 2002.

MONTEDO, O. R. K. et al, “Obtenção de Pigmentos de Óxido de Ferro a partir de Resíduos Siderúrgicos”, In: Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, pag 1-7, Paraná. 2004.

MUÑOZ, R., MARTOS, M., ROTARU, C. M., BELTRAN, H., CORDONCILLO, E., ESCRIBANO, P., “Influence of the Precursors on the Formation and Properties of the $\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_3$ Solid Solution”. Journal of the European Ceramic Society 26, pag. 1363-1370. 2006.

NASSAU, K. “Color for Science, art and Technology”. Fundamentals of color science. V. 1. Amsterdam. 1983.

NASSAU, K. “The physics and chemistry of color: the fifteen causes of color”. 2ª edição. Wiley-VCH. 2001.

NÚÑEZ, I, PORÉ, J. V., ESCRIBANO, P., CORDONCILLO, E., CARDA, J. B., “Uma experiência docente em el estudio de La síntesis y aplicación del pigmento cerámico ZrSiO_4 ”. Cerámica información, n. 21. 1996.

PECHINI, M. P., U.S. Patent nº 3.330.697, 1967.

RAPOSO, A. E., “Pigmentos Cerâmicos à Base de $\text{SrSn}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_3$: Me = Co^{2+} , Ni^{2+} ”. Tese de Doutorado. UFPB. 2009.

SPINELLI, A. “Síntese de Pigmento Cerâmico Contendo Óxido de Ferro e Sílica Amorfa”. Dissertação de Mestrado. UFSC. 2002.

SANTOS, J. G.; TSUMEHURU, O., “Pigmentos Cerâmicos Contendo TiO₂. Revisão Bibliográfica. Anais: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45. Pag. 901-911. São Paulo: 2001.

SELVARAJ, M., PALRAJ, S., MARUTHAN, K., VENKATACHAR, G., “Physico-chemical Properties of Ceramic Pigments for High-temperature Application”. Progress in Organic Coatings 62, pag. 326-330. 2008.

STEFANI, R., “Pigmentos Cerâmicos de Cromo-Estanho”. Tese de Doutorado. UFSCAR. 1997.

SUN, Ying et al, “Coloration of Mica Glass-Ceramic for Use in Dental CAD/CAM System”, Materials Letters, v. 57, n.2, pp. 425-428. 2002.

TLACZALA, T.; BARTECKI, A., “Electronic Spectroscopy and Trichromaticity Colorimetry of some Inorganic Pigments and their Mixtures”. Dyes and Pigments, V.24, n.4, pag. 47-56. 1995.

WENDHAUSEN, P. A. P., RODRIGUES, G. V., MARCHETTO, O., “Análises Térmicas”. UFSC.

XAVIER, C. S., “Pigmentos Nanométricos, Constituídos por Ferritas, Obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos”. UFPB. 2006.

ZASSO, C. F., “A Influência da Granulometria de Corantes e Esmaltes no Desenvolvimento das Cores”, Cerâmica Industrial, vol. 2, n. 3/4, pág 41-49, Maio/Ago. 1997.

ZHAO, J. P., LIU, X. R., QIANG, J. P., “Characteristics of the Precursors and Their Thermal Decomposition During the Preparation of LiNbO₃ Thin Films by the Pechini Method”. Thin Solid Films 515, pag. 1455-1460. 2006.