



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Efeito do Teor de Cobalto na Cor de
Espinélios $Zn_{2-x}Co_xTiO_4$**

Carlos Christiano Lima dos Santos

**João Pessoa – PB - Brasil
Fevereiro/2008**



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Efeito do Teor de Cobalto na Cor de
Espinélios $Zn_{2-x}Co_xTiO_4$**

Carlos Christiano Lima dos Santos

Dissertação apresentada
como requisito para obtenção
do título de mestre em
Química pela Universidade
Federal da Paraíba.

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

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

***Bolsista CAPES**

**João Pessoa – PB - Brasil
Fevereiro/2008**

**“Nunca está sozinho o que
está acompanhado de
pensamentos nobres.” ...**

Albert Einstein

Dedicatória

**A dona terezinha, minha mãe;
A Rivaldo, meu pai;
A Reillen e a Neto, meus irmãos;
A Aurylene, um grande amor.**

Agradecimentos

Em primeiro lugar a Deus, sem ele nada somos;

À minha maravilhosa família, a Aurylene pelo apoio, amor, incentivo e companheirismo;

À Patrícia minha fiel escudeira que me deu uma linda sobrinha;

À minha orientadora, professora Dr^a Iêda Maria Garcia dos Santos, pela valiosa orientação e principalmente pela paciência, apoio, amizade e confiança, depositados em mim, sem os quais esse trabalho não seria realizado;

Ao professor Dr. Antonio Gouveia de Souza, pela oportunidade e apoio;

Ao meu orientador, professor Dr. Luiz Edmundo B. Soledade, pela orientação, apoio, amizade e confiança.

Ao professor Dr. Elson Longo, pelas valiosas contribuições e pelo apoio.

Aos amigos do LACOM, Hebert (croquete), Andréa, Danniely, Rafael, Anderson (Farmácia), Marcelo, Gabriel, Jailson Alexandre, Natan, Jefferson, Sara Soares, Lúcia de Fátima, Rebeca, Villi, Edson, Albanise, Adiano Tavares, Sara Regina, Kassandra, Hebert, Caroline, Márcia, Mary, Marileide, Carlos Roberto, Renata, Soraia, Marta Célia, enfim, a todos que fazem parte da família LACOM.

Em especial aos meus amigos:

Fagner (FT), Carlos Emmerson, Marta Maria, Emmersson (cabeção), José Germano, Emil, Alessandra T., Gesivaldo J. (Doda), Elisângela(Eli), Márcio Cordeiro, Glayston, Ideilton, Luciano (incuspinga), Sávio, Max, Wendell, Wagner (“Piajota”), Juliana, Michelle, Humberto, Viviane, Ilauro, Antônio Cícero, Fenelon, Glauco, André(nano), Camila, Roberlúcia, Geuza, Marcos, Tatitana, Anderson (Valentina), Lécia, Nataly, Evaneide (conterrânea), Maurinês, Silvana, Breno, Julio, Carina, Rodrigo, Ane, Marcia, Fernanda,

Arquimedes, Aldo, Tissiano, Marcelo, Ramom, Ulisses, Verinha, Waeldo (Isoblêta), Sayonara e Nilton.

E aqueles de todas as horas, que a vida me deu a oportunidade de conviver e de reconhecê-los como grandes exemplos e amigos: Jaílson Machado, minha orientadora professora Iêda, meu orientador professor Soledade, Raul (Falcon), Antônio Vasconcelos, Rosa Medeiros, Dawi Keyson, Manuel (Calisto) e Nestor.

Aos técnicos do LACOM, Rogério, Lúcia e Edvaldo e ao Sr. Itânio (CT), pelo inestimável apoio e compreensão, e por aqueles que executaram as demais análises utilizadas neste trabalho;

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Química, pelos ensinamentos;

Aos professores: Dr^a Conceição, Dr^a Socorrinho, Dr^a Aldeíza, Dr. Mário Vasconcelos, Dr. Vital, Dr. Antônio Bezerra, Dr. José Geraldo, Dr. Severino, Dr. Wolfango (*in memóriam*), Dr. José Soares, Dr. Mário Ugulino, Dr. Edvan, Dr. Marçal, Dr. Bosco, Dr^a Gardênia, Dr^a Luiza, Dr^a Regiane, Dr^a Suzete e a Dr^a Maria Rita , pelo carinho, força e incentivo;

Ao secretário da coordenação de pós-graduação em química , Marcos Pequeno, pela ajuda e amizade;

Aos professores, Dr. Severino Jackson e todos de sua equipe, pelas análises realizadas;

Ao órgão CAPES, pela bolsa de estudo concedida e ao CNPq, FINEP, pela ajuda e incentivo que vêm dando ao LACOM;

Enfim, a todos que contribuíram de forma direta e indireta, para a realização deste trabalho.

OBRIGADO POR TUDO!!!

Resumo

Efeito do Teor de Cobalto na Cor de Espinélios $Zn_{2-x}Co_xTiO_4$

Carlos Christiano Lima dos Santos; Orientadores: Prof^ª. Dr^ª. Ieda Maria Garcia dos Santos e Prof. Dr. Luiz Edmundo Bastos Soledade

Nos últimos anos, o estudo de materiais cerâmicos vem evoluindo muito rapidamente, principalmente os estudos relacionados com cerâmicas avançadas. As diversas aplicações envolvendo estes materiais, tais como pigmentos cerâmicos, justificam cada vez mais a necessidade de uma melhor compreensão da influência da adição de dopantes nas propriedades finais. No presente trabalho propõe-se analisar e estudar as propriedades estruturais e ópticas de pigmentos cerâmicos a base de Zn_2TiO_4 dopado com diferentes porcentagens de cobalto. O processo químico adotado para a obtenção dos pós foi o método dos precursores poliméricos, com controle da eliminação do carbono, a partir da moagem e calcinação em atmosfera oxidante. Foram obtidos pigmentos estáveis, observando-se as cores verdes para os sistemas dopados com cobalto. Sua estabilidade térmica foi estudada por termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA). Os pigmentos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho, espectroscopia de UV-vis e colorimetria. Os pigmentos mostraram-se cristalinos e as fases desejadas foram obtidas. As cores de todos os pigmentos foram analisadas e comparadas com as propriedades estruturais bem como com a ocupação dos sítios tetraédricos e octaédricos e com os diferentes estados de oxidação do cobalto.

Palavras-chave: Pigmentos, cobalto, espinélio, método dos precursores poliméricos.

Abstract

Effect of cobalt content on the color of the $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{TiO}_4$ spinels

Carlos Christiano Lima dos Santos; Advisers: Prof. Dr. Ieda Maria Garcia dos Santos and Prof. Dr. Luiz Edmundo Bastos Soledade

In the last years, the study of ceramic materials has been rapidly developed, mainly the studies on advanced ceramics. One of the applications of these materials is as ceramic pigments. One important research field in this area is the study of the influence of dopants on the final properties of the pigments. Therefore, the present work aims at investigating the optical and structural properties of analyzing $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{TiO}_4$ (x from 0 to 2) pigments. The polymeric precursor method was chosen. In the synthesis, the carbon elimination was controlled by means of milling and heat treatment in an oxygen-rich atmosphere. Stable pigments were obtained, displaying green colors the ones doped with cobalt. The thermal stability of the pigments was studied using thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA). The pigments were also characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy, UV-V spectroscopy and colorimetry. The pigments were shown crystalline and the target phases were obtained. The colors of all the pigments were analyzed and compared with the structural properties, including the occupation of octahedral and tetrahedral sites and the different oxidation of cobalt.

Sumário

DEDICATÓRIA	IX
AGRADECIMENTOS	X
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
SUMÁRIO	XIV
LISTA DE FIGURAS	XV
LISTA DE TABELAS	XVI
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS E A COR	2
1.2 PIGMENTOS	5
1.3 ESPINÉLIOS	8
1.4 TITANATOS	13
1.5 MÉTODOS DE SÍNTESE PARA A OBTENÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS	15
2 OBJETIVOS	19
2.1 OBJETIVO GERAL	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3 METODOLOGIA	22
3.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	24
3.1.1 <i>Análise Térmica</i>	24
3.1.2 <i>Difração de Raios X (DRX)</i>	24
3.1.2.1 Parâmetro de rede.....	25
3.1.2.2 Cristalinidade Relativa.....	25
3.1.3 <i>3. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV)</i>	25
3.1.4 <i>Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível</i>	26
3.1.5 <i>Medidas colorimétricas</i>	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1 ANÁLISE DE TERMOGRAVIMETRIA	29
4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORBÂNCIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	33
4.3 ESTUDO DA EVOLUÇÃO DAS FASES.....	37
4.3.1 <i>Parâmetro de rede</i>	39
4.3.2 <i>Desordem a longo alcance</i>	41
4.3.3 <i>Cristalinidade Relativa</i>	43
4.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL	44
4.5 COLORIMETRIA	55
5 CONCLUSÕES	60
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	62
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

Lista de Figuras

Figura 1 Níveis de energia de um orbital d^7 (ex.: Co^{2+}) em complexo octaédrico e tetraédrico.	4
Figura 2: Célula unitária de uma estrutura tipo-espinélio (AB_2O_4).	11
Figura 3 Diagrama de Fases para o Titanato de zinco	15
Figura 4: Processo do precursor polimérico desenvolvido por Pechini ³⁰	19
Figura 5: Distribuição das cadeias poliméricas na solução precursora obtida a partir do método dos precursores poliméricos ³⁰	20
Figura 6: Fluxograma da síntese pelo método dos precursores poliméricos.	23
Figura 7: Curvas TG dos precursores do $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{TiO}_4$ ($x = 0$ a 2).	29
Figura 8: Curvas DTG dos precursores do $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{TiO}_4$ ($x = 0$ a 2).	30
Figura 9: Curvas DTA dos precursores do $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{TiO}_4$ ($x = 0$ a 2)	31
Figura 10: Curvas TG / DTA do precursor Zn_2TiO_4	31
Figura 11: Curvas TG / DTG do precursor ZnCoTiO_4 , após calcinação em oxigênio, por 12 h.	33
Figura 12: Espectros de absorção na região do infravermelho do sistema $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{TiO}_4$ ($x = 0 - 2$) após a calcinação a (a) 600; (b) 800 e (c) 1000°C.	36
Figura 13: Difractogramas de raios-X do sistema $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{TiO}_4$ ($x = 0 - 2$) após a calcinação a (a) 600; (b) 800 e 1000 °C.	39
Figura 14: Parâmetro de rede para os espinélios com sistema $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{TiO}_4$ ($x = 0 - 2$)	40
Figura 15: FWHM para os espinélios com sistema $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{TiO}_4$ ($x = 0 - 2$) ...	42
Figura 16: Cristalinidade Relativa do sistema $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{TiO}_4$ ($x = 0 - 2$)	44
Figura 17: Espectros na região do UV-visível, do sistema $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{TiO}_4$ ($x = 0 - 2$) após a calcinação a: 1000 °C	46
Figura 18: Deconvolução do espectro UV-vis, das amostras após calcinação a 1000 °C. (a) Zn_2TiO_4 ; (b) ZnCoTiO_4	47
Figura 19: Cores dos pigmentos do sistema $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{TiO}_4$ ($0 < x < 2$): (a) 600, (b) 800 e (c) 1000 °C.	57

Lista de Tabelas

Tabela 1: Materiais utilizados na síntese dos pigmentos.....	22
Tabela 2: Temperaturas e perdas de massa baseado nas curvas TG e DTG.....	32
Tabela 3: Bandas de absorção do sistema Zn_2TiO_4 após a calcinação a 600, 800 e 1000 °C	49
Tabela 4: Regiões de absorção do sistema $Zn_{1.5}Co_{0.5}TiO_4$ após a calcinação a 600, 800 e 1000 °C	50
Tabela 5: Regiões de absorção do sistema $ZnCoTiO_4$ após a calcinação a 600, 800 e 1000 °C.....	51
Tabela 6: Regiões de absorção do sistema $Zn_{0.5}Co_{1.5}TiO_4$ após a calcinação a 600; 800 e 1000 °C	52
Tabela 7: Regiões de absorção do sistema Co_2TiO_4 após a calcinação a: (a) 600; (b) 800 e 1000 °C	53
Tabela 8: Tabelas dos valores colorimétricos para os sistemas $Zn_{2-x}Co_xTiO_4$ ($0 < x < 2$) tratados a (a) 600, (b) 800 e (c) 1000 °C	56



CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Com a globalização da economia, a competitividade tornou-se condição essencial à sobrevivência de qualquer indústria, inclusive as de cerâmicas tradicionais. Dois dos principais fatores que determinam a competitividade de um produto são a qualidade e a eficiência do processo produtivo. O único caminho para o domínio do processo produtivo é a garantia da qualidade e a busca por novas tecnologias¹.

Tais fatores geraram uma evolução da pesquisa de novos materiais cerâmicos ao longo destes anos. Neste contexto, uma das áreas que demonstra crescimento é a área de pigmentos cerâmicos. Pigmentos são definidos como um particulado sólido, inorgânico, branco, preto, colorido ou fluorescente, que seja insolúvel no substrato no qual venha a ser incorporado e que não reaja quimicamente ou fisicamente com este.

Estruturalmente, um pigmento cerâmico é formado por uma rede hospedeira em que se encontra o componente pigmentante, o cromóforo (normalmente um cátion de transição ou de transição interna) e os possíveis componentes modificadores, que estabilizam, conferem e reafirmam as propriedades pigmentantes. São consideradas várias características para a seleção de um pigmento. Entre as quais destacamos: cores uniformes, baixo custo, compatibilidade de seleção dos componentes, estabilidade requerida durante o processo e o tamanho de partículas.

O titanato de zinco, Zn_2TiO_4 (ZT), representa uma classe de material de grande importância na área de pigmentos e tem se destacado por possuir várias características como cores intensas e boa resistência química ao ataque pelo vidro durante a operação de queima. Pode ser facilmente preparado a partir de uma reação estequiométrica, sendo estável até aproximadamente 1560 °C^{2,3}. Considerando que o primeiro critério para escolher um pigmento é a estabilidade

em altas temperaturas, à primeira vista, titanato de zinco é um bom candidato para esta aplicação. Além disso, diferentes cromóforos podem ser adicionados a ele, em diferentes concentrações, levando a diferentes cores². Esses cromóforos normalmente são elementos de transição ou de transição interna.

Souza et al.³ sintetizaram o Zn_2TiO_4 , com adição de diferentes íons cromóforos, como Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{3+} , obtendo-se diferentes cores. No caso do cobalto, foram utilizadas substituições de até 20 % em mol de Co, sendo obtida uma cor amarela.

Silva⁴ sintetizou pigmentos à base de ortotitanato de magnésio (Mg_2TiO_4), pelo método dos precursores poliméricos, com adição de metais de transição (Co, Fe e Mn), obtendo pigmentos com cores intensas, com baixa concentração de dopante.

No presente trabalho, foram sintetizados, através do método dos precursores poliméricos, os pigmentos cerâmicos de Zn_2TiO_4 , fazendo as substituições do zinco por 25, 50, 75 e 100 % em mol do cromóforo Co.

1.1 TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS E A COR

No espectro eletrônico de um complexo de metal de transição, as bandas d-d se originam dos orbitais eletrônicos localizados essencialmente no íon metálico. Em um íon gasoso livre isolado, os cinco orbitais estão degenerados, sendo que cada um dos elétrons possui momento angular de spin e momento angular orbital próprio. Já em situações reais, onde o íon está rodeado por outras moléculas ou íons, o que se observa é a quebra da degenerescência por causa da simetria do campo ligante, que interage de forma diferente com os orbitais e_g e t_{2g} . Como consequência, a repulsão do grupo vizinho altera a energia dos orbitais e estes não são mais degenerados, e na situação mais simples, formarão dois grupos de orbitais com energias diferentes. Portanto, será possível promover elétrons de um nível d para o outro d de maior energia. Isso

corresponde a uma diferença de energia relativamente pequena e a absorção ocorre na região do visível. Contudo, as transições dependerão tanto do campo ligante em que se encontra o íon, quanto da repulsão entre os elétrons^{2,3,4,5}.

Observa-se, portanto, que as cores têm origem nas transições d-d, nas quais um elétron é excitado de um orbital d para outro. Nos complexos octaédricos, a excitação é de um orbital t_{2g} para um orbital e_g . Em um complexo tetraédrico, a excitação é de um orbital e para um orbital t_2 . Isso ocorre porque o desdobramento depende da simetria, de modo que os sítios octaédricos e tetraédricos produzem diferentes ordenações.

A cor, de um modo geral, é definida através da posição em que o cátion se encontra nos campos octaédricos e tetraédricos. Onde para as propriedades do espinélio como cor, difusividade e susceptibilidade magnética podem ser influenciadas de acordo com a ocupação dos cátions em sítios tetraédricos (favorecendo a reflectância da cor azul) e octaédricos (favorecendo a reflectância das cores amarela e vermelho).

Os complexos de transição exibem uma notável e ampla variedade de cores tanto em solução como em sólidos cristalinos. Nos complexos octaédricos, os orbitais e_g (d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$) têm maior energia que os orbitais t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} e d_{xz}), logo, sua excitação é de um orbital t_{2g} para um orbital e_g . Devido aos seus diferentes arranjos no espaço, os elétrons nos orbitais t_{2g} são menos repelidos pelas cargas pontuais negativas dos ligantes que os elétrons dos orbitais e_g . Como o t_{2g} tem menor energia, os elétrons tendem a ocupá-lo preferencialmente. No complexo tetraédrico, ocorre o inverso, e o desdobramento do campo ligante é menor. A separação de energia entre os dois conjuntos de orbitais é chamada de desdobramento do campo ligante (Dq). Conforme mostrado na figura 1.

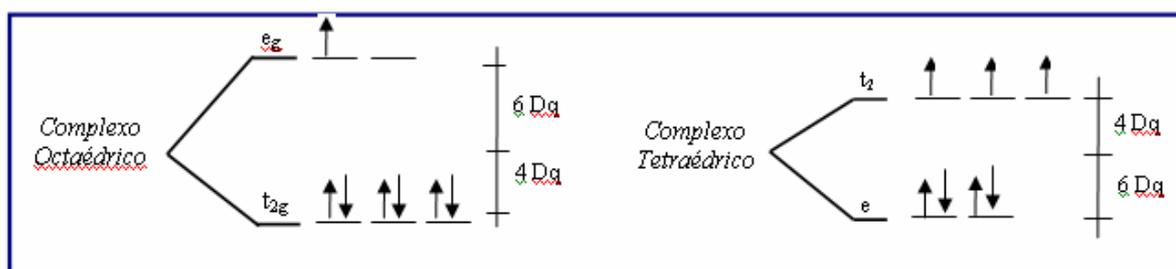


Figura 1 Níveis de energia de um orbital d^7 (ex.: Co^{2+}) em complexo octaédrico e tetraédrico.

Além da característica do próprio cromóforo, deve-se considerar, ainda, que a cor não é uma característica absoluta de um objeto, mas sim uma percepção humana. Os estímulos da cor, registrados pela retina, são provocados pela distribuição de energia e as propriedades espectrais da luz visível que passa através, ou é refletida, por um objeto. A sensação de cor somente se concretiza após uma complexa operação na qual o cérebro processa os estímulos recebidos. Portanto a cada cor corresponde um espectro característico^{5,6,7,8}.

Alguns aspectos influenciam na visualização da cor, pois a sua percepção envolve a participação de três elementos fundamentais: a fonte de luz, o objeto e o observador. No caso dos revestimentos cerâmicos, pode-se dizer que a fonte de luz emite uma radiação eletromagnética que incide sobre o objeto, interage com a superfície e o novo espectro, resultante dessa interação, é refletido e detectado pelo olho do observador. A partir de então, impulsos nervosos são enviados ao cérebro que produz a sensação denominada cor. Deste modo, para compreender a formação da cor é preciso estudar detalhadamente cada um dos elementos envolvidos, assim como as inter-relações entre os mesmos^{2,3,4,5,9}.

Em pigmentos inorgânicos, a determinação da cor é influenciada pela composição química, pela estrutura cristalina, por defeitos estruturais (químicos e reticulares), sub e micro-estruturas, e pelo estado de sua superfície¹⁰.

Devido às características das matérias-primas naturais, e outros fatores do processo de fabricação da cerâmica para revestimentos, como a atmosfera de

queima, podem ocorrer ligeiras variações no padrão de cor, de um lote de produção para outro ou até mesmo dentro do mesmo lote.

Algumas empresas do setor no Brasil estão investindo no processo produtivo, visando a uma redução de variações de tonalidades aos menores índices possíveis e a uma variação máxima nos padrões entre 10 a 15 tons para seus produtos. Para que tal objetivo seja atingido, é solicitado junto aos fornecedores e à própria área técnica das empresas um rigoroso controle nos produtos fornecidos, tais como matérias-primas para esmaltes, telas, etc^{2,3,4,5}.

1.2 PIGMENTOS

Os pigmentos podem ser descritos como substâncias inorgânicas, constituídas por uma matriz cerâmica de natureza cristalina e um elemento cromóforo responsável pela coloração, que seja estável termicamente, insolúvel nos vidrados, resistente a ataques químicos e físicos e que não produza emissão de gases^{11,12,13}.

Diferentes propriedades ópticas de produtos cerâmicos, como cor, translucidez e brilho da superfície^{7,13}, devem ser levadas em conta para diferentes aplicações. Entre essas aplicações, temos a fabricação de produtos cerâmicos como azulejos, porcelana, porcelana sanitária e esmaltes, além de cosméticos e plásticos.

Pigmentos com estrutura espinélio pertencem ao grupo misto de pigmentos metálicos. A qualidade dos pigmentos cerâmicos depende de propriedades ópticas e físicas. Estas propriedades estão diretamente relacionadas com a estrutura cristalina do pigmento, com a sua composição química, pureza, a estabilidade e algumas características físicas, como tamanho das partículas distribuição de partículas, forma, superfície, etc^{3,10,14}.

Vários fatores e características devem ser considerados na seleção de pigmentos cerâmicos para as mais diversas aplicações¹⁴. Entre estes fatores, são

importantes à estabilidade térmica e química, a intensidade e a uniformidade das cores obtidas, o tamanho de partículas dos pós e o custo final ^{9,15,16,17}.

Os pigmentos mais usados na indústria cerâmica são constituídos por elementos de transição, os quais se caracterizam por apresentar os orbitais **d** incompletos (os mais comuns são os da primeira série: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu). Alguns elementos terras raras são usados, porém em menor escala. Os elementos terra rara caracterizados por uma definição incompleta dos orbitais **f** (os mais usados são Ce, Pr e Nd) ^{7,18}.

Entre estes elementos de transição, um de grande importância é o cobalto, conhecido como cromóforo que geralmente conduz a pigmentos azuis e verdes, sendo amplamente utilizados na indústria cerâmica. Por outro lado, a coloração e o desempenho de pigmentos de cobalto depende muito da coordenação de íons **Co(II)** ^{19,20}.

LACZKA e CHOLEWA pesquisaram sobre a aplicação do método sol-gel para se obter camadas coloridas em vidro plano. Em seus estudos foram produzidos vidros coloridos (géis e filmes) do sistema $R_nO_m - SiO_2$, onde R é Cr, Co, Ni ou Cu, com o objetivo de se determinar a valência e o estado de coordenação dos metais de transição nos géis e filmes, em função das condições de tratamento térmico e do mecanismo de coloração. O grau de oxidação e o estado de coordenação dos metais de transição nas camadas e nos vidros, depois do tratamento térmico, são na prática os mesmos. Foram obtidos filmes e vidros coloridos de $Cr_2O_3 - SiO_2$ (amarelo e laranja, respectivamente), $CoO - SiO_2$ (azul para ambos), $NiO - SiO_2$ (marrom e amarelo - marrom, respectivamente) e $CuO - SiO_2$ (verde azulado para ambos) ²¹.

GOUVEIA et al. ¹⁸ sintetizaram os pigmentos cerâmicos do sistema $Co_xZn_{7-x}Sb_2O_{12}$ ($x = 0-7$), utilizando o método de precursores poliméricos, minuciosamente descritos e discutidos ^{22,23,24}. As cores dos pigmentos obtidos foram analisadas, tendo variado entre bege e preto.

CHO et al. sintetizaram, através do método de Pechini, o aluminato de cobalto (CoAl_2O_4), óxido de estrutura espinélio normal, que tem recebido grande atenção como um pigmento cerâmico azul²⁵.

CAVA et al. estudaram os pós de ZrSiO_4 dopado com cobalto que foram sintetizados por meio do método dos precursores poliméricos para obtenção de pigmentos cerâmicos, sendo realizado um estudo de estabilidade térmica e intensidade da alteração de cor do azul ao vermelho dos pigmentos, em função da presença de cobalto e temperatura de calcinação, sendo estes parâmetros comparados com a transição de fase. Os resultados obtidos permitem identificar a transição de fase t- ZrO_2 para ZrSiO_4 ²⁶.

Do mesmo modo, Chandrappa et al. obtiveram o pigmento azul de wilemita (α - Zn_2SiO_4) pela substituição isomorfa dos íons Zn^{2+} por Ni^{2+} e Co^{2+} pelo método de combustão. O pigmento azul foi obtido em menos de cinco minutos e com coloração homogênea²⁷.

LLUSAR et al. também analisaram a eficiência dos pigmentos a base de Zn_2SiO_4 dopados com cobalto(II), que apresentaram uma intensa coloração azul²⁰.

SULCOVA E TROJAN estudaram pigmentos de óxido de zinco com adição de cobalto, como um novo pigmento verde para colorir plásticos e tintas e chegaram à conclusão de que este tipo de pigmento, de cor verde intensa, pode potencialmente substituir os pigmentos verdes baseados em cromo com estado de oxidação 6+, como o óxido de cromo e óxido de cromo hidratado (Cancerígenos). Tais pigmentos verdes a base de cobalto apresentam baixo custo e são menos agressivos que os pigmentos a base de cromo²⁸.

GONÇALVES JR. et al. sintetizaram pigmentos pretos, com estrutura espinélio, à base de Fe, Co e Cr, pelo método dos precursores poliméricos. Foi analisado o efeito do tratamento térmico no desenvolvimento da cor e na estabilidade dos pigmentos²⁹.

ELIZIÁRIO et al., 2007³⁰, estudou a mistura de cobalto com outros cromóforos, como o ferro e o cromo, em uma estrutura espinélio, na busca de pigmentos de tonalidade escura, com uma maior atenção à cor preta.

Em relação às matrizes, merecem destaque o dióxido de titânio, principal pigmento branco usado industrialmente, e os espinélios, que constituem uma ampla família de pigmentos estáveis com as mais diversas tonalidades.

1.3 ESPINÉLIOS

O espinélio é uma estrutura do tipo $A_mB_nX_p$, que é encontrada no aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$). Com essas estruturas, os íons Mg^{+2} preenchem sítios tetraédricos, e os íons Al^{+3} se alojam em posições octaédricas. A substituição de Mg^{+2} por Co^{+2} gera uma estrutura denominada como aluminato de cobalto ($CoAl_2O_4$) com intensa cor azul³¹.

Atualmente, o espinélio é conhecido pela sua funcionalidade pois há uma lista de compostos reconhecidos por possuírem a estrutura espinélio semelhante ao mineral natural $MgAl_2O_4$, tais como, $Fe_{1-x}Cu_xCr_2O_4$ que possui propriedades magnoresistivas colossais, $NiFe_2O_4$, semicondutor ferrimagnético, $ZnAl_2O_4$, espinélio diamagnético transparente, entre outros. Muitos estudos mostram que determinados compostos com esta estrutura apresentam possíveis aplicações de grande interesse tecnológico, tais como pigmentos ($CoAl_2O_4$), refratários ($MgAl_2O_4$), catalisadores ($ZnCo_2O_4$), eletrodos ($LiMn_2O_4$), supercondutores ($LiTi_2O_4$), varistores ($Zn_7Sb_2S_{12}$), dispositivos magnéticos (ferritas), entre outros³².

Uma interessante característica comum aos espinélios é absorver em sua estrutura grande quantidade de cátions, o que confere a cada uma das fases resultantes propriedades físicas e químicas diferentes da fase original³³. Além disso, não apenas pós cerâmicos podem ser sintetizados, mas também filmes finos, ampliando o campo de aplicações tecnológicas. Os espinélios constituem

um importante grupo de materiais de uso comum na indústria cerâmica como pigmentos para colorir bases vítreas.

Usualmente, os espinélios são sintetizados por reação no estado sólido. Entretanto, esses métodos convencionais impossibilitam a produção de estruturas do tipo espinélio com controle estequiométrico e homoneidade morfológica e estrutural. Com o objetivo de melhorar as características dos pós, o método dos precursores poliméricos (desenvolvido inicialmente por Pechini) tem sido muito investigado nestes últimos anos, uma vez que o mesmo permite a síntese de pós cerâmicos com controle preciso da estequiometria de sistemas complexos, em temperaturas relativamente baixas, com bom controle do tamanho das partículas.

A estrutura cristalina é bastante complexa. Na maior parte das vezes, os espinélios são formados pela associação de um óxido trivalente (de caráter ácido), com um óxido bivalente (de caráter básico). Estes são denominados espinélios 2-3 por causa das disposições dos íons bivalentes nos sítios tetraedrais e os trivalentes nos sítios octaedrais³⁴.

A célula unitária destes espinélios corresponde a uma simetria cúbica de face centrada, que contém 8 unidades de fórmula, pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$, O_h^7 (cúbico)¹⁸. Os íons de oxigênio encontram-se densamente empacotados em planos paralelos às faces dos octaedros. Os cátions bivalentes (Co^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , etc) estão rodeados por quatro íons oxigênio em disposição tetraédrica, enquanto os cátions trivalentes (Al^{+3} , Fe^{+3} , Cr^{+3} , etc) estão cercados por seis íons de oxigênio nos vértices do octaedro. Cada íon de oxigênio está ligado a um cátion bivalente e a três cátions trivalentes³¹. Este arranjo leva a diferentes cores, de acordo com o cromóforo, os sítios ocupados pelo cromóforo, o tamanho da unidade de células e o método de síntese.

A distribuição dos cátions tem sido explicada em termos de preferências pelos sítios tetraédricos e octaédricos. Essa estrutura possui 96 interstícios entre os ânions, sendo 64 tetraédricos e 32 octaédricos. Apenas 24 desses interstícios

são ocupados por cátions na estrutura do espinélio, sendo que 8 cátions ocupam os tetraédricos e 16 ocupam os octaédricos^{16,33}. Uma célula unitária é formada por 8 subcélulas, ou seja, cada célula unitária contém 32 íons oxigênio, 16 cátions octaédricos e 8 cátions tetraédricos. Para cada subcélula desta estrutura, existem três cátions, um divalente e dois trivalentes, em um sítio tetraédrico e dois octaédricos.

A Figura 2 representa o modelo estrutural de uma sub-célula unitária da estrutura espinélio, mais especificamente do composto $MgAl_2O_4$. Esta estrutura foi construída utilizando-se o programa Retrieve da ICSD Collection, a partir dos dados obtidos por Yamanaka³⁵. De acordo com a figura, verifica-se uma célula unitária para um espinélio completamente normal, tendo os átomos dos cátions bivalentes (Mg) posicionados para a coordenação tetraédrica e os cátions trivalentes (Al) posicionados para a coordenação octaédrica, onde os átomos “A” representam as posições de coordenação tetraedral e os átomos de “B” representam as posições de coordenação octaedral.

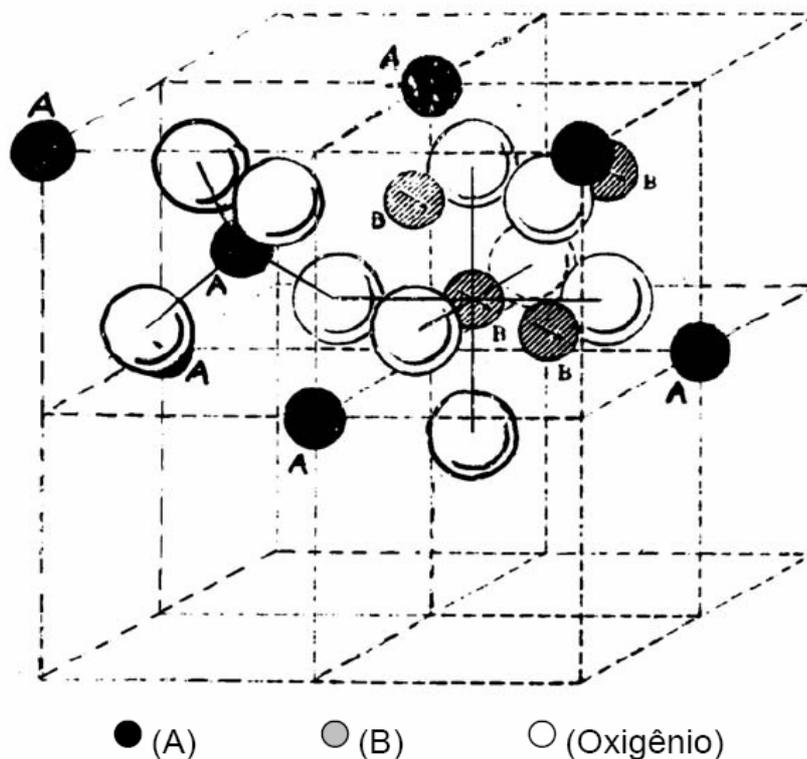


Figura 2: Célula unitária de uma estrutura tipo-espínélio (AB_2O_4).

Dois tipos de espínélio podem ocorrer, o normal e o inverso. No espínélio normal $(A)[B_2]O_4$, os cátions divalentes ocupam sítios tetraédricos e os trivalentes os sítios octaédricos³⁶. No espínélio inverso $(B)[AB]O_4$, os cátions divalentes e metade dos cátions trivalentes estão nos sítios octaédricos e a outra metade dos cátions trivalentes nos sítios tetraédricos^{36,37,38, 39,40,41,42}.

Como exemplo de espínélios normais, pode-se citar $MgAl_2O_4$ e o $CoCr_2O_4$. Como exemplo de espínélios inversos, pode-se apresentar o $NiFe_2O_4$, $Zn_7Sb_2O_{12}$, Mg_2TiO_4 e Zn_2TiO_4 .

O sistema $Co_xZn_{7-x}Sb_2O_{12}$ ($x = 0-7$) sintetizado pelo método dos precursores poliméricos foi estudado por GOVEIA et al.¹⁸. Na fase $Zn_7Sb_2O_{12}$, os íons Zn^{2+} ocupam posições tetraédricas e octaédricas, enquanto que cátions Sb^{5+} ocupam apenas os sítios octaédricos. Conseqüentemente, a seguinte coordenação dos poliedros está presente na estrutura: SbO_6 , ZnO_6 e ZnO_4 .

Quando Co^{2+} é acrescentado a esta estrutura, substituindo Zn^{2+} , pode ocupar sítios tetraédricos ou octaédricos, levando a diferentes cores¹⁸.

POLETI et al.³⁶, utilizando reação de estado sólido, observaram através de UV-vis, bandas que mostraram uma maior preferência dos íons Ni^{2+} e Co^{2+} por sítios octaédricos e Zn^{2+} por sítios tetraédricos em antimoniatos com estrutura espinélio.

HIE et al.⁴³ investigaram os sistemas espinélio do tipo $\text{Co}_x\text{Zn}_{7-x}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ por meio de medições magnéticas e concluiu que pequenas quantidades de íons Co^{2+} ocupam sítios tetraedrais para $x = 2,8$. Na região em que $2,8 < x < 4$, uma interação ocorre entre os sítios tetraédricos e octaédricos. Para alcançar maior precisão nos resultados, autores utilizaram uma técnica de difração de nêutron e mais uma vez, eles encontraram uma pequena, mas significativa quantidade de íons Zn^{2+} em sítios octaédricos.

CALBO et al. sintetizaram ferritas e cromitas de Ni e Co pelo método de reação no estado sólido, sendo usadas como pigmentos cerâmicos que apresentam cor negra. Devido à presença de Co e Ni na sua composição, são classificados como substâncias nocivas, sendo parcialmente substituídos por inofensivos íons de Mg^{2+} e Al^{3+} . Para esses últimos, a síntese foi realizada por co-precipitação e Pechini. As amostras obtidas pelo método Pechini apresenta os melhores resultados em termos de reatividade e coloração negra⁴⁴.

STANGAR E OREI tinham como propósito produzir filmes finos opticamente seletivos de CoAl_2O_4 com uma estrutura espinélio, para aplicação em lâmpadas automotivas, pelo processo sol - gel. As camadas de CoAl_2O_4 , de cor azul e opticamente seletivas, foram obtidas a 700 °C. As excelentes propriedades mecânicas, estabilidade térmica e coordenadas de cor satisfatórias deste material tornam-o apropriado para o uso como filtro de luz em lâmpadas halógenas automotivas⁴⁵.

Titanatos com estrutura espinélio foram sintetizadas com sucesso usando o método de precursores poliméricos. SILVA et al.⁴⁶, sintetizaram Mg_2TiO_4 e

Mg_2SnO_4 , onde o Co^{2+} foi adicionado como um íon cromóforo. A síntese foi feita pelo método dos precursores poliméricos, obtendo-se materiais com bom controle estequiométrico e cor azul intensa, mesmo com baixa concentração do cromóforo.

SOUZA et al.⁴⁷ sintetizaram o Zn_2TiO_4 , com adição de diferentes íons cromóforos, como Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{3+} , obtendo-se diferentes cores. No caso do cobalto, foi utilizada uma substituição de até 20 % em mol de Co, sendo obtida uma cor amarela indicando que o mesmo se localiza em sítios octaédricos. No presente trabalho, foram utilizadas substituições de 25 a 100 %, de modo a avaliar a influência do sítio ocupado na cor final.

1.4 TITANATOS

Compostos do sistema $\text{TiO}_2 - \text{ZnO}$ têm sido investigados, encontrando as mais diversas aplicações nas indústrias óptica e eletrônica, graças às suas interessantes propriedades semi-condutoras e dielétricas^{3,18}.

LI et al. realizaram estudos fundamentais relativos ao diagrama de fases e à caracterização cristalográfica do sistema ZnO-TiO_2 e os primeiros resultados desses estudos, foram publicados na década de 1960⁴⁸. LUO et al. estudaram as três fases existentes no sistema ZnO-TiO_2 , Zn_2TiO_4 , $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ e ZnTiO_3 ⁴⁹

Uma base de dados para este sistema foi criada por Dulin e Rase, que relataram dois compostos: o espinélio (Zn_2TiO_4) e a ilmenita (ZnTiO_3). O Zn_2TiO_4 é estável a temperatura ambiente até sua temperatura de fusão (1418 °C), enquanto ZnTiO_3 é estável até 947 °C, e acima dessa temperatura, se decompõe em Zn_2TiO_4 e TiO_2 ^{50,51}.

Por sua vez, o titanato de zinco (Zn_2TiO_4) é um espinélio do tipo inverso com zinco localizado nos sítios tetraédricos e octaédricos, enquanto o titânio ocupa apenas os sítios octaédricos. A distribuição dos íons metálicos na

estrutura ocorre de tal forma que cada átomo de oxigênio é rodeado por quatro átomos do metal, na forma de um tetraedro ligeiramente distorcido.

O titanato de zinco, Zn_2TiO_4 (ZT), é um importante material cerâmico devido às suas propriedades magnéticas, semicondutores ferromagnéticos, propriedades diamagnéticas, entre outras. Como material dielétrico, o Zn_2TiO_4 foi usado como componente de soluções sólidas⁵². Na área de pigmentos, os titanatos têm se destacado por possuírem várias características como a boa resistência química ao ataque pelo vidro durante a operação de queima.

O Zn_2TiO_4 pode ser facilmente preparado a partir de uma reação estequiométrica, além de ser estável até aproximadamente 1560 °C. Considerando que o primeiro critério para escolher um pigmento é a estabilidade em altas temperaturas, à primeira vista, titanato de zinco é um bom candidato para esta aplicação. Além disso, diferentes cromóforos podem ser adicionados a ele, em diferentes concentrações, levando a diferentes cores^{47,53}.

MESIKOVA et al. estudaram a preparação e a aplicação dos pigmentos espinélio com sistema $Co_{0.46}Zn_{0.55}(Ti_{0.064}Cr_{0.91})_2O_4$, obtidos por uma reação de estado sólido. Neste caso, foram utilizados óxidos, hidróxidos e carbonatos como precursores. A reação foi realizada a temperaturas superiores a 1300 °C, com o uso de um agente de mineralização (promotor de fase líquida). O método de preparação viabilizou a obtenção de pigmentos verdes claros e brilhantes. A principal atenção foi centrada sobre a influência dos dois tipos de precursores de titânio sobre a temperatura de formação do espinélio, bem como sobre a cor dos pigmentos. Estabilidade térmica deste pigmento é limitada pela temperatura 1300 °C. Esta temperatura está relacionada com a oxidação parcial de Cr(III) para Cr(VI)⁵⁴.

Através da figura 3 foi possível observar que para titanatos ocorre a formação de uma solução sólida extensiva, onde o zinco é completamente substituído pelo cobalto, indicando que não ocorre saturação no material.

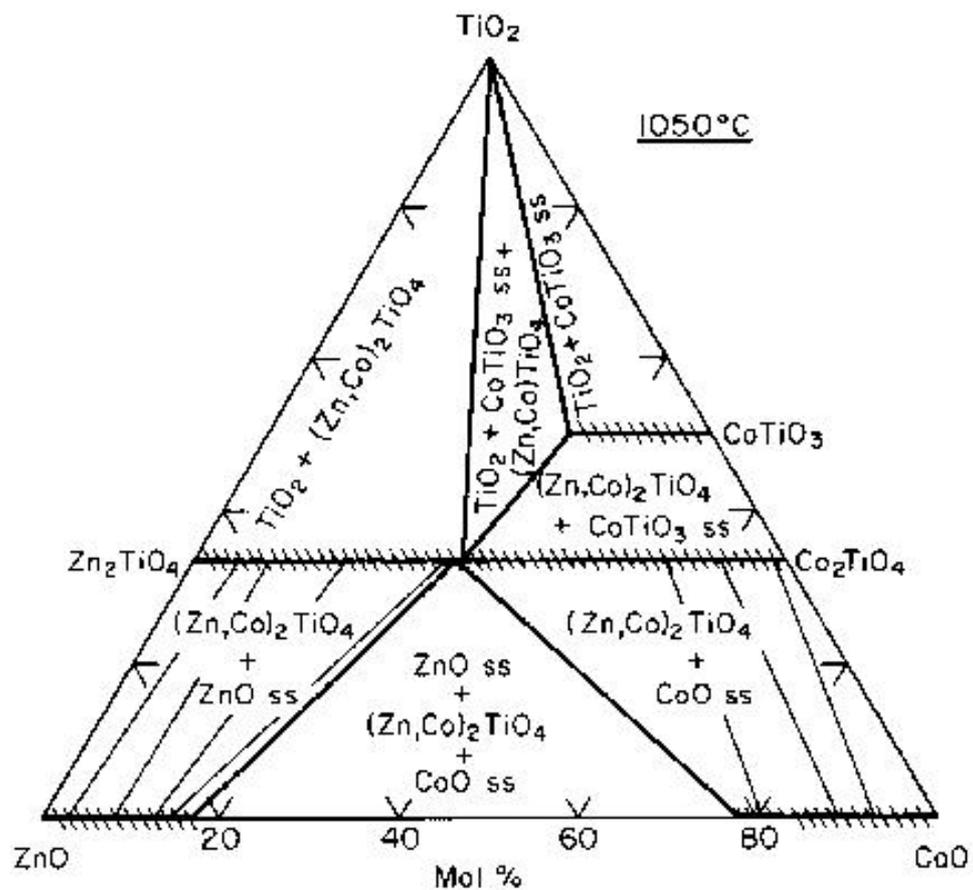


Figura 3 Diagrama de Fases para o Titanato de zinco

1.5 MÉTODOS DE SÍNTESE PARA A OBTENÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS

Os pigmentos cerâmicos podem ser obtidos por diferentes métodos de síntese, podendo ser classificados de acordo com o estado físico dos materiais envolvidos na reação e são conhecidos como: preparação por reações no estado

sólido (método cerâmico ou mistura de óxidos) e preparação por método químico (sol-gel, co-precipitação, método dos precursores poliméricos, etc).

O método mais comum para preparar pigmentos envolve a reação no estado sólido, misturando mecanicamente óxidos metálicos. Para concluir a reação, uma temperatura de aproximadamente 1300 °C ou superior tem que ser mantida por longos períodos^{12,55}.

A mistura de óxidos não permite a obtenção de materiais com características químicas e físicas de elevada homogeneidade, isto porque a difusão no estado sólido é dificultada. Com isso, o produto cerâmico final apresenta dispersão considerável das propriedades e produtos finais com fases indesejáveis, diminuído assim, a confiabilidade e a reprodutibilidade do material^{8,56}.

De acordo com KWON et al., métodos de via úmida são mais apreciados que o método de reação no estado sólido por apresentarem melhores características como: uma mistura mais homogênea entre os reagentes, alta pureza dos produtos e baixa temperatura de processamento⁵⁷.

No intuito de melhorar as características dos pós cerâmicos, métodos químicos como o sol-gel^{10,30}, co-precipitação⁵⁸, precursores poliméricos⁵⁹ têm sido exaustivamente investigados nos últimos anos, por permitirem sínteses com controle mais preciso de estequiometria e controle do tamanho das partículas e da sua morfologia.

CALBO et al. sintetizaram espinélios com sistemas de multicomponentes, $\text{Co}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x})\text{O}_4$ ou $\text{Ni}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{2-x})\text{O}_4$, pelo clássico método de reação no estado sólido ou mistura de óxidos⁶⁰.

GODOI, R. H. M. et al. sintetizaram nanopartículas de ferrita de ítrio (YIG) por co-precipitação. As partículas obtidas apresentaram forma e tamanho controlados, possibilitando diversas aplicações industriais, incluindo o uso como pigmentos magnéticos⁶¹.

CHEN et al. sintetizaram, pelo método hidrotérmico, partículas nanométricas do pigmento azul de CoAl_2O_4 (azul Thenard), que devido a sua impressionante propriedade ópticas é amplamente utilizado como pigmento para cerâmica, vidro, tintas industriais, etc⁶².

HOU et al.⁴¹, sintetizaram ZnTiO_3 através do processo sol-gel com os materiais $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$. Os Resultados revelaram que a fase pura hexagonal de ZnTiO_3 poderia ser obtida a temperaturas abaixo de 800°C , pois temperaturas acima de 900°C levariam à decomposição do ZnTiO_3 hexagonal em Zn_2TiO_4 e TiO_2 .

Entre os diferentes métodos químicos, o processo Sol-gel tem sido utilizado com sucesso nas últimas duas décadas para preparação de cerâmicas, vidros, fibras, e filmes finos e demonstrou consideráveis vantagens sobre as reações convencionais de estado sólido reação^{8,56}. KAKIHANA et al., escreve sobre a existência de três tipos de processamento sol-gel⁶³:

- A) Sol-gel coloidal ;
- B) Gel polimérico inorgânico de compostos organometálicos;
- C) Rotas de gel envolvendo a formação de polímeros orgânicos “in situ”.

Este terceiro método é uma rota de gel a qual envolve a formação de uma rede polimérica orgânica, que se baseia na preparação de uma solução viscosa que contem os íons metálicos, polímeros e um solvente apropriado, os quais serão convertidos em um gel termoplástico com o aumento da concentração dessa solução. A idéia básica deste método é reduzir a individualidade dos diferentes íons metálicos, o qual pode ser alcançado envolvendo o complexo dos metais quelados durante o crescimento da rede polimérica. Este método é conhecido como Pechini⁵⁹, e dentre os métodos de síntese por via úmida, apresenta destaque por ser simples, versátil, ter um baixo custo efetivo e utilizar uma rota de queima com baixas temperaturas⁶⁴. O método Pechini é baseado na formação de um poliéster obtido a partir de citratos metálicos, pela esterificação

com um di-álcool. Foi proposto, inicialmente, para a preparação de titanatos e niobatos de chumbo e metais alcalino terrosos na forma de cerâmicas densas e de filmes finos .

ANDERSON et al. cita que a idéia geral deste processo se baseia na distribuição uniforme dos cátions pela estrutura polimérica, assumindo que ocorre pouca segregação dos cátions presentes devido ao aumento da viscosidade. Este aumento proporciona uma diminuição da mobilidade dos cátions e aprisionamento destes na cadeia polimérica⁶⁵ .

A forma e o tamanho das partículas dos pós cerâmicos produzidos pelo método Pechini são determinados principalmente pela morfologia do precursor. Portanto, precursores com alta porosidade e fragilidade são preferidos para produção de óxidos mistos finos e sem grandes aglomerados. Conclui-se que as altas quantidades de material orgânico e água afetam diretamente na formação deste precursor .

Atualmente este método tem sido amplamente empregado na obtenção de materiais cerâmicos para os mais diversos fins, como: pigmentos, fotoluminescência, filmes finos piezoelétricos⁶⁶, materiais para eletrodos em baterias e eletrocatalise^{67,68,69,70,71,72} . Na área de pigmentos a base de titanatos, o método dos precursores poliméricos tem apresentado excelentes resultados.

VIEIRA, por exemplo, sintetizou pelo método dos precursores poliméricos, pigmentos cerâmicos inorgânicos a base de TiO_2 e dopado com Cr, utilizando contra-íons (antimônio ou molibdênio)⁷³ .

SOUZA et al. sintetizaram pós cerâmicos cristalinos de titanato de zinco (Zn_2TiO_4) puro e substituído com 01, 05, 10 e 20 % em mol CoO, MnO e NiO pelo método dos precursores poliméricos³ .

SILVA sintetizou pigmentos à base de ortotitanato de magnésio (Mg_2TiO_4), pelo método dos precursores poliméricos, com adição de metais de transição (Co, Fe e Mn)⁴ .

Dentre as diversas vantagens da técnica destaca-se:

1-Homogeneidade química dos diversos componentes em escala molecular;
 2-Controle direto e preciso da estequiometria de sistema complexos em temperaturas relativamente baixas;

3-Pós cerâmicos com partículas muito finas;

4-Simplicidade de processamento.

A Figura 4 e 5 exemplificam, de um modo ilustrativo, o método criado por Pechini .

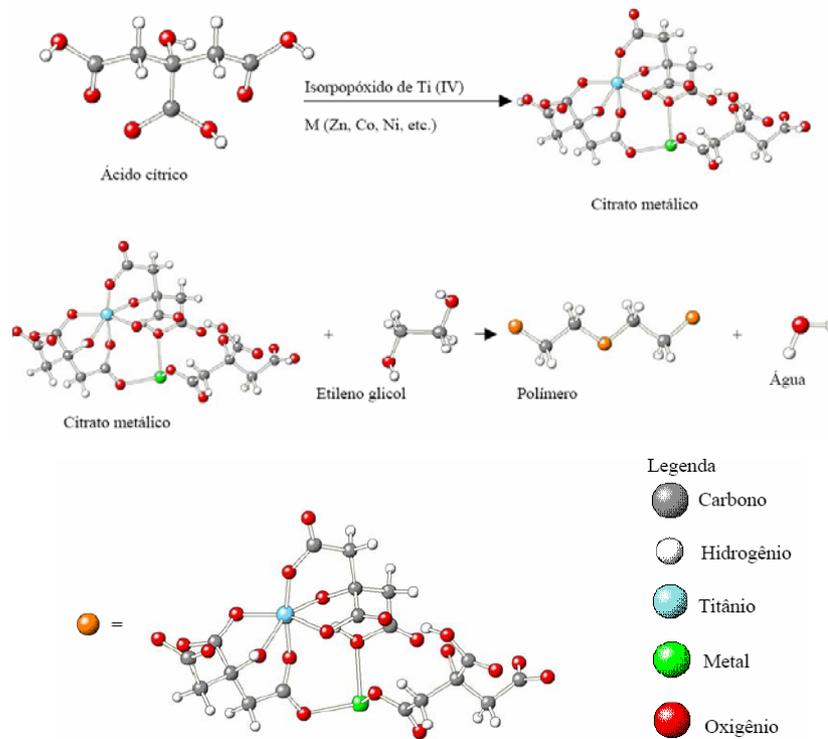


Figura 4: Processo do precursor polimérico desenvolvido por Pechini ³⁰.

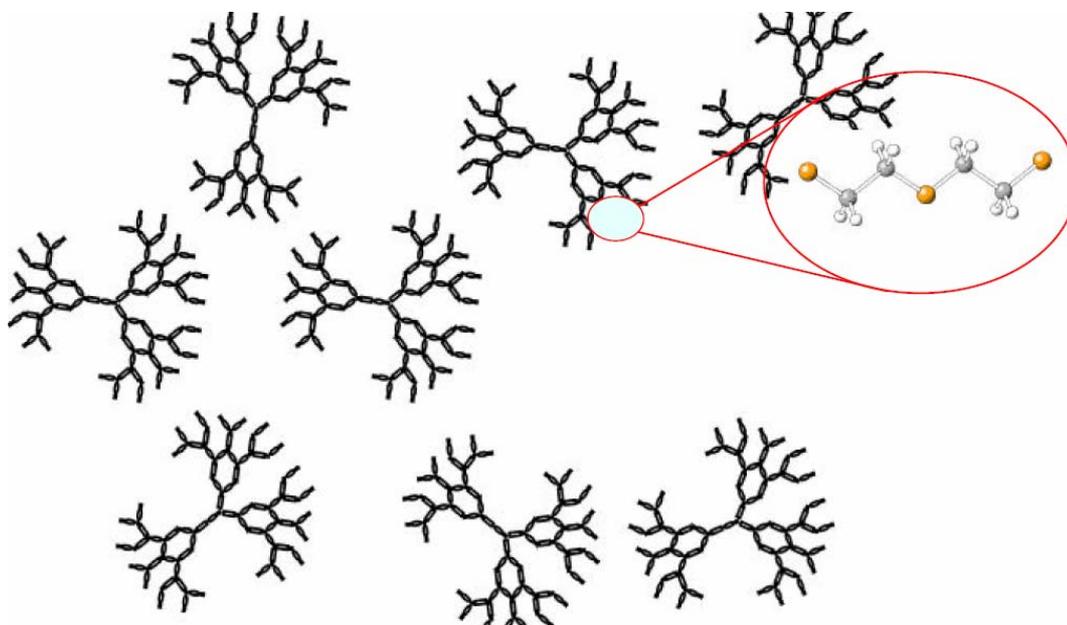


Figura 5: Distribuição das cadeias poliméricas na solução precursora obtida a partir do método dos precursores poliméricos³⁰.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS



2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar e investigar o comportamento dos pigmentos cerâmicos com sistema $Zn_{2-x}Co_xTiO_4$ ($0 \leq x \leq 2$).

2.2 Objetivos Específicos

Sintetizar, pelo método dos precursores poliméricos, os pigmentos cerâmicos de Zn_2TiO_4 fazendo substituições do zinco por 25, 50, 75 e 100 % em mol de Co.

Caracterizar o sistema $Zn_{2-x}Co_xTiO_4$, estruturalmente por difração de Raios-X (DRX); em função da substituição cromóforo e da temperatura de tratamento térmico;

Determinar o efeito da temperatura de tratamento térmico e da concentração do cromóforo na estrutura do espinélio, a partir da determinação do parâmetro de rede, cristalinidade relativa e organização do material a curto e longo alcance.

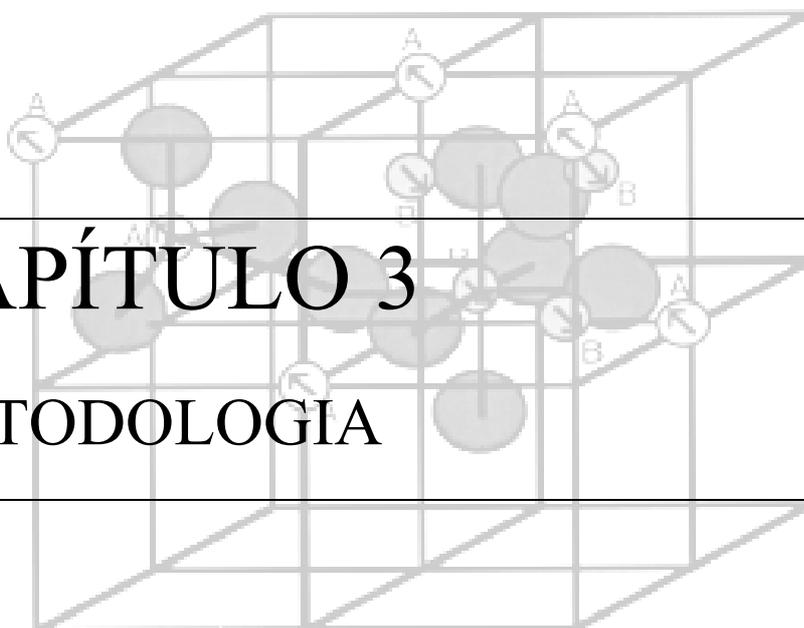
Caracterizá-los por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e UV-Visível, a fim de verificar as vibrações dos poliedros de coordenação e as possíveis transições eletrônicas referentes ao composto;

Analisar o efeito do tratamento térmico (de 600 a 1000 °C) e da adição do cobalto nas propriedades dos pigmentos sintetizados, além de confirmar as fases formadas e verificar a influência do cobalto na transição de fase;

Estudar a cor dos pigmentos, por meio dos dados colorimétricos, e espectroscopia na região do UV- visível, avaliando o efeito do Co^{2+} e Co^{3+} nas propriedades ópticas dos pigmentos e a sua influência na cor obtida.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA



3 METODOLOGIA

As resinas foram preparadas pelo método dos precursores poliméricos, derivado do método Pechini ⁵⁹.

Como fontes dos metais, foram utilizados o isopropóxido de titânio (Noah) e o nitrato de zinco (Vetec) e acetato de cobalto II (Vetec). O ácido cítrico utilizado foi fornecido pela Cargill (grau alimentício) e o etileno glicol pela Vetec. Os reagentes utilizados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Materiais utilizados na síntese dos pigmentos.

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza (%)
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	Cargill	99,5
Isopropóxido de Titânio	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	Noah	97,0 – 98,0
Nitrato de Zinco	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Synth	99
Acetato de Cobalto	$C_4H_6CoO_4 \cdot 4H_2O$	Vetec	99
Etileno Glicol	$HOCH_2CH_2OH$	Vetec	99,5

Inicialmente foi preparado o citrato de titânio, usando uma relação de 3,0 moles de ácido cítrico por mol de metal. Em um béquer sob agitação e aquecimento a 80 °C, o ácido cítrico foi dissolvido em água destilada. Logo a seguir, o isopropóxido de titânio foi vagarosamente adicionado, até a sua completa dissolução. A concentração de titânio em solução foi determinada por gravimetria.

Os pigmentos $Zn_{2-x}Co_xTiO_4$ ($x = 0$ a 2) foram sintetizados de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 6.

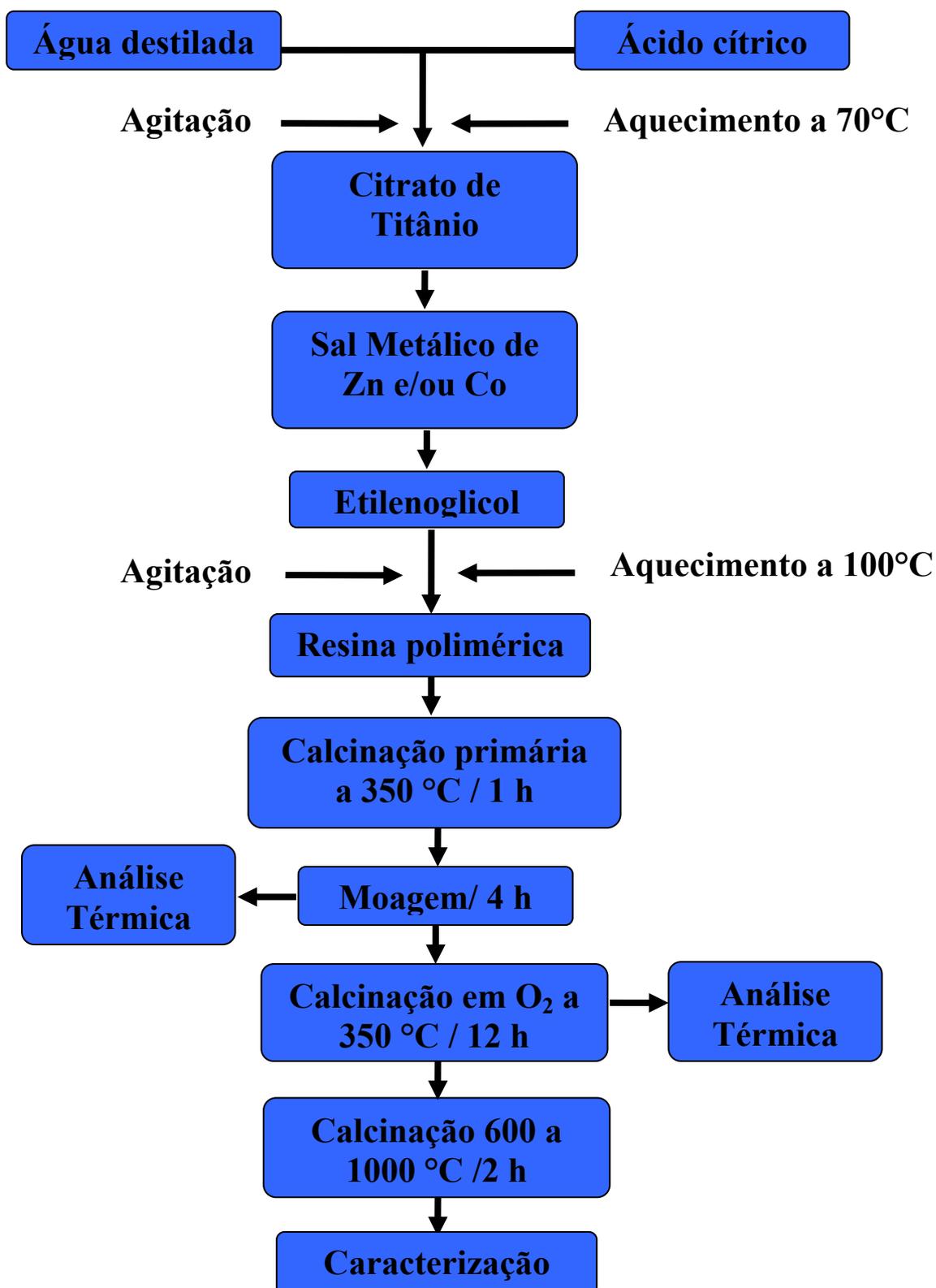


Figura 6: Fluxograma da síntese pelo método dos precursores poliméricos.

Para a síntese da resina, em um béquer mantido sob agitação constante, o citrato de titânio, o ácido cítrico, o nitrato de zinco e/ou o acetato de cobalto são adicionados nessa ordem e após completa dissolução, foi adicionado o etileno glicol (em uma proporção de massa de 60% de ácido cítrico para 40% de etileno glicol). Após a solubilização de todos os reagentes, a solução foi aquecida até a temperatura de cerca de 100 °C com o objetivo de se formar um gel. A proporção molar de 3 mols de ácido cítrico a 1 mol de metal foi utilizada.

3.1 Técnicas de Caracterização

Os pós precursores, antes e após eliminação do carbono, foram caracterizados por análise térmica (TG e DTA). Após cristalização, foram realizadas as caracterizações por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho (IR), espectroscopia UV-visível e colorimetria.

3.1.1 Análise Térmica

Foram obtidas as curvas termogravimétricas e de análise térmica diferencial (TG e DTA) em um aparelho SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA, da TA Instruments. Foi utilizada uma atmosfera de ar sintético, uma vazão de 100 mL.min⁻¹ e uma taxa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹. Foi utilizado um cadinho de alumina e a massa foi de cerca de 10 mg.

3.1.2 Difração de Raios X (DRX)

As caracterizações por DRX foram feitas utilizando um Difratorômetro de marca Siemens, Modelo D – 5000, com radiação de K α Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$),

passo de varredura $0,03^\circ/\text{s}$, em uma faixa de 2θ de 15 a 75° . Os resultados da análise foram comparados e analisados com as fichas cristalográficas JCPDS.

3.1.2.1 Parâmetro de rede

Os parâmetros de rede da célula unitária cúbica foram determinados a partir das reflexões dos planos (3 1 1), (5 1 1) e (4 4 0). As posições 2θ e os índices (h k l) foram os dados de entrada para o programa Rede 93, desenvolvido na Unesp - Araraquara, baseado no método dos mínimos quadrados.

3.1.2.2 Cristalinidade Relativa

A cristalinidade relativa é a relação entre a o material amorfo e o material cristalino para um mesmo sistema e foi calculada a partir da relação entre as intensidades dos picos de difração. A evolução da cristalinidade relativa dos titanatos foi obtida considerando 100 % cristalina, a amostra com maior intensidade do pico (3 1 1) - I_{100} , e 0 % cristalina, a amostra com menor intensidade de pico (I_0):

$$CR(\%) = \frac{I - I_0}{I_{100} - I_0} * 100 \quad (1)$$

3.1.3 3. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de marca BOMEM, modelo, MB-102, na região de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras foram prensadas com KBr, sob a forma de pastilhas.

3.1.4 Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível

As análises de espectroscopia UV-vis foram realizadas em um espectrofotômetro UV-visível de marca SHIMADZU, com acessório para reflectância, modelo UV-2550, com comprimento de onda na região entre 190-900 nm.

3.1.5 Medidas colorimétricas

Para determinação das medidas colorimétricas no sistema CIEL*a*b*, foi utilizado um colorímetro Gretag Macbeth Color-eye 2180. A coordenada a* varia do eixo vermelho (a* positivo) ao verde (a* negativo), a coordenada b* varia do eixo amarelo (b* positivo) ao azul (b* negativo) e L* varia de 0 (luminosidade mínima) a 100 (luminosidade máxima) em uma escala de cinza.



CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise de Termogravimetria

As curvas sobrepostas TG e DTG dos pós-precursores de espinélios Zn_2TiO_4 puro e substituído a 25, 50, 75 e 100 % em mol de Co^{2+} , são mostradas, respectivamente, nas Figuras 7 e 8, enquanto as curvas sobrepostas DTA são mostradas na Figura 9. As curvas TG/DTA sobrepostas do espinélio de Zn_2TiO_4 são mostradas na Figura 10. E as curvas TG/DTG do precursor ZnCoTiO_4 tratado termicamente, em atmosfera de oxigênio por 12 h, na Figura 11.

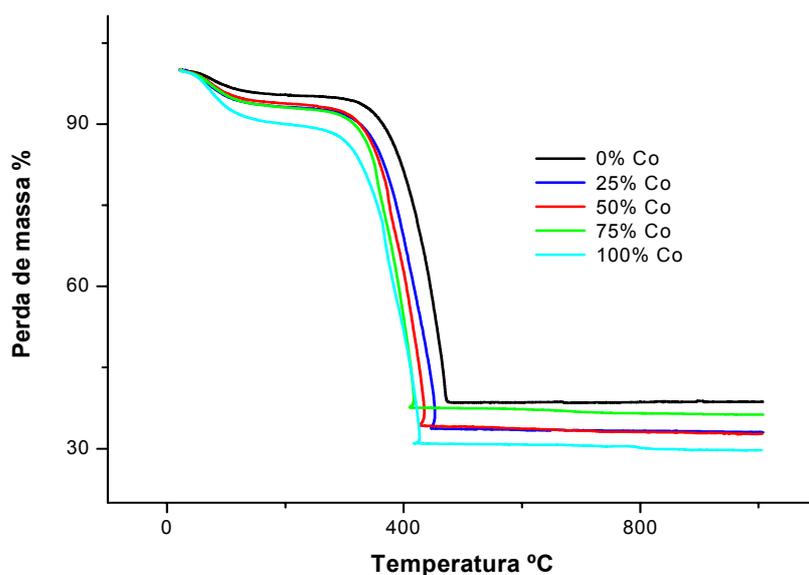


Figura 7: Curvas TG dos precursoros do $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{TiO}_4$ ($x = 0$ a 2).

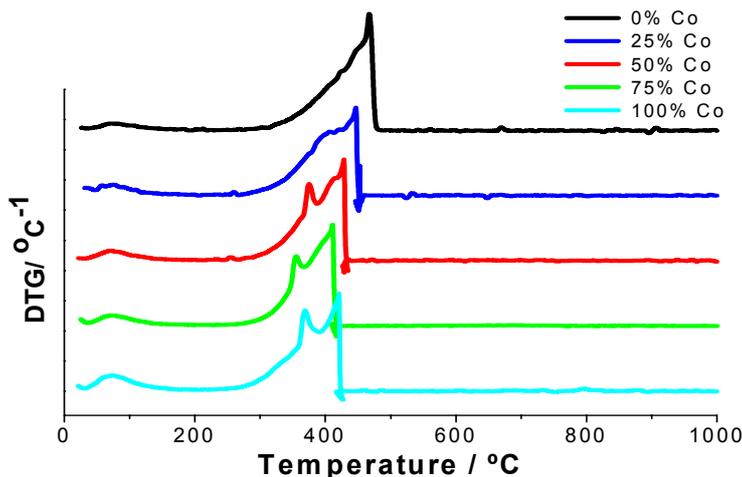


Figura 8: Curvas DTG dos precursores do $Zn_{2-x}Co_xTiO_4$ ($x = 0$ a 2).

As curvas TG (Figura 7) apresentam duas etapas de perda de massa, a primeira atribuída à saída de água e de alguns gases adsorvidos na superfície do material e a outra foi atribuída à eliminação da matéria orgânica. As curvas DTG (Figura 8) confirmaram os resultados já descritos, apresentando a primeira etapa de perda de massa entre 130 e 260 °C e a segunda etapa para gases adsorvidos (que pode ter picos sucessivos) variando entre 230 e 500 °C.

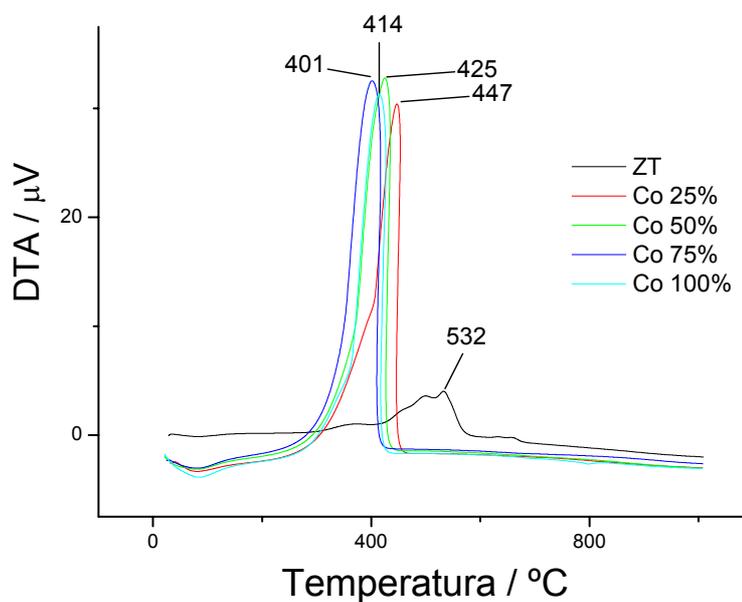


Figura 9: Curvas DTA dos precursores do $Zn_{2-x}Co_xTiO_4$ ($x = 0$ a 2)

As curvas DTA (Figura 9) apresentaram picos endotérmicos devido à eliminação de água e picos exotérmicos intensos, sobrepostos à região de maior perda de massa (Figura 10) referentes à combustão do material orgânico.

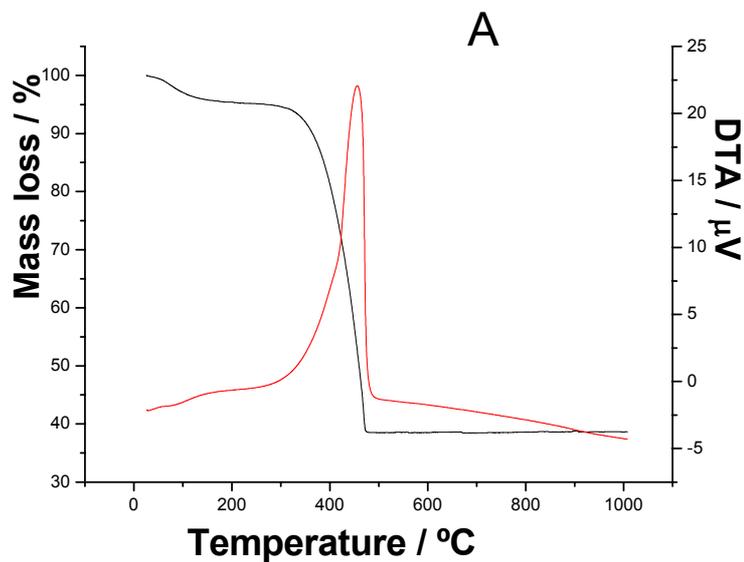


Figura 10: Curvas TG / DTA do precursor Zn_2TiO_4 .

Ambas as curvas de TG/DTG e DTA indicaram que ao aumentar a concentração de cobalto na rede, é eliminada maior quantidade de matéria orgânica em temperaturas mais baixas (Tabela 2). Acredita-se que esse fato esteja atribuído a diferentes energias de repulsões eletrônicas dos orbitais *d* dos modificadores envolvidos, com os oxigênios vizinhos. Isso devido a um preenchimento diferenciado desses orbitais tanto para o zinco e quanto para o cobalto, onde o zinco possui seus orbitais *d* totalmente preenchidos e emparelhados enquanto o cobalto possui em seus orbitais *d*, seis ou sete elétrons, dependendo do estado de oxidação envolvido, proporcionando essa diferença nas energias de repulsão, gerando maiores distorções na rede e favorecendo a saída de orgânicos em menores temperaturas.

Tabela 2: Temperaturas e perdas de massa baseado nas curvas TG e DTG.

Sistema	Evento	Intervalo de Temperatura/°C	DTG – Temperaturas de Pico /°C	Perda de Massa/%	de Processo
Zn ₂ TiO ₄	1	35 – 231	78	7.1	Endo
	2	231 – 497	470	55.0	Exo
Zn _{1.5} Co _{0.5} TiO ₄	1	31 – 264	74	6.6	Endo
	2	264 – 479	446	52.0	Exo
ZnCoTiO ₄	1	28 – 249	74	6.7	Endo
	2	249 – 500	376 e 427	55.2	Exo
Zn _{0.5} Co _{1.5} TiO ₄	1	30 – 205	74	7.0	Endo
	2	205 – 430	360 e 411	55.5	Exo
Co ₂ TiO ₄	1	27 – 203	74	10.0	Endo
	2	203 – 430	372 e 421	58.8	Exo

Para as curvas DTG, isso é ratificado pela presença de um segundo pico³. Esse resultado indica que o zinco leva a uma maior dificuldade na eliminação dos compostos orgânicos, o que já foi observado em outros compostos, como o espinélio antimoniato de zinco e cobalto, também sintetizado pelo método dos precursores poliméricos¹⁸.

As curvas de TG/DTG apresentadas na Figura 11 mostraram uma pequena perda de massa constante entre 200 e 600 °C, devido à presença de compostos orgânicos refratários, que não foram eliminados durante a calcinação em oxigênio. Entre 635 e 770 °C, observa-se uma perda de massa mais acentuada, podendo ser atribuída à presença de carbonato, eliminação de hidroxila ou redução dos cátions. Em seguida, há um ganho de massa, que pode ser atribuído à formação de óxido de zinco, como fase secundária e a uma nova oxidação do Co II a Co III.

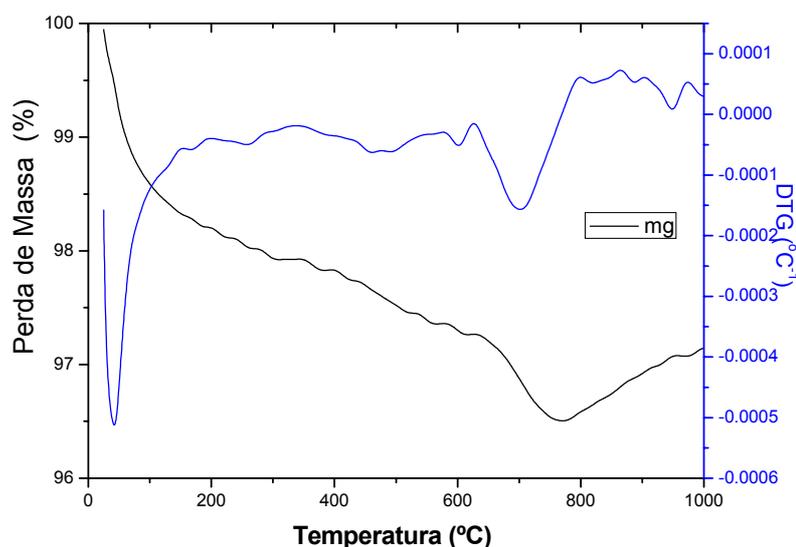


Figura 11: Curvas TG / DTG do precursor ZnCoTiO_4 , após calcinação em oxigênio, por 12 h.

4.2 Espectroscopia de absorvância na região do infravermelho

TARTE et al.⁷¹, na sua interpretação, afirmaram que os espectros vibracionais de um sólido devem ser considerados pelas propriedades de simetria das bandas vibracionais ou deve-se tentar relacionar as frequências das

vibrações a átomos determinados ou a grupos de átomos. Para isso, faz-se uma substituição isomórfica, ou seja, substituição de cátions de mesma valência no composto. A primeira aproximação, através de análises teóricas de grupos, fornecerá o número de vibrações ativas no infravermelho e sua distribuição entre as diferentes classes de simetria.

Como estamos tratando de propriedades de simetria e não com forças de ligação, deve-se enfatizar que estas análises não fornecem as designações das bandas de vibrações de dados átomos^{72,33}.

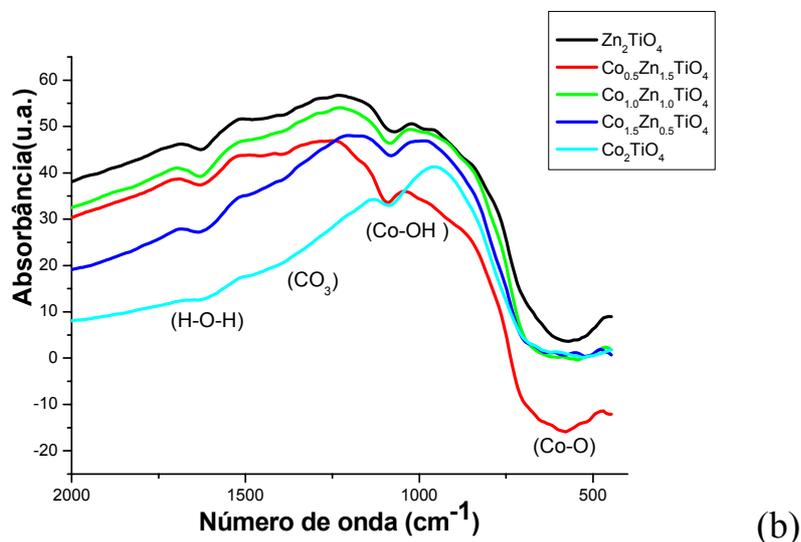
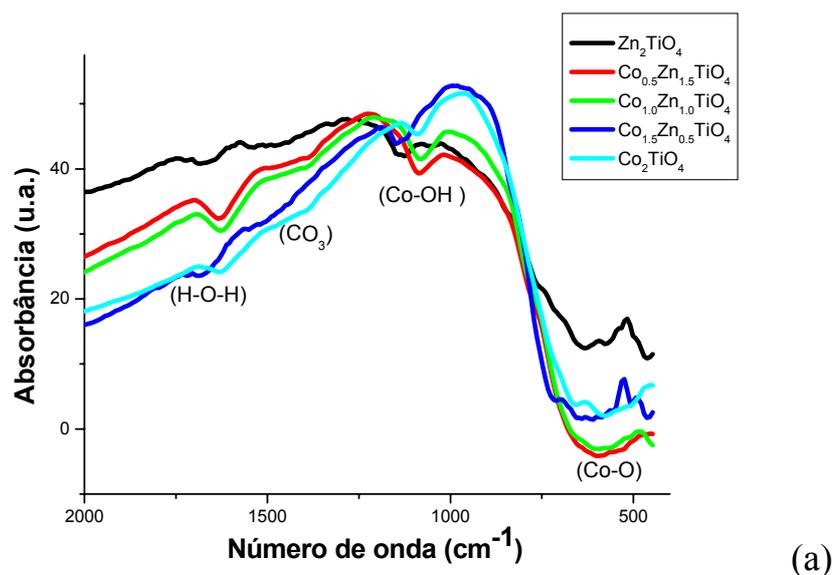
Por outro lado, uma segunda aproximação pode ser utilizada para se tentar uma interpretação satisfatória, através da mudança progressiva de um cátion metálico por outro de mesma valência. Quando um cátion é substituído por outro, quatro parâmetros mudam simultaneamente: a massa do cátion, a distância e a força de ligação metal-oxigênio e as dimensões da célula unitária. Todos estes fatores afetam o espectro de infravermelho, sobrepondo mais esse problema à sua interpretação⁷³.

De acordo com a literatura⁷³ “...qualquer designação a uma vibração localizada de um grupo coordenado definido é necessariamente uma aproximação”.

Diferentes autores desenvolveram valiosos estudos de óxidos de metal de transição do tipo espinélio, normal ou inverso, apresentando quatro bandas ativas na região do infravermelho, sendo distinguidas as relações de vibrações para grupos octaédricos e tetraédricos^{72,74,75,76}.

Espectros na região do infravermelho do $Zn_{2-x}Co_xTiO_4$ tratados termicamente a 600, 800 e 1000 °C são apresentados na Figura 12. Foi observado que o aumento da temperatura proporciona maior definição das bandas de vibração metal-oxigênio na rede, mostrando que a evolução do tratamento térmico e a substituição do Co são determinantes para a organização do sistema a curto alcance.

As amostras calcinadas apresentaram bandas em 1629 (600 e 800 °C) e 1100 cm^{-1} (todas as amostras), atribuída à vibração de deformação H-O-H e à presença de grupos hidroxilas. De acordo com NAKAMOTO ⁷⁴, é possível distinguir entre a água e a hidroxila devido a bandas de vibração de deformação na região de 1600 cm^{-1} , para a água, enquanto o complexo hidroxila-metal M-OH exibe um modo vibracional em torno de 1100 cm^{-1} . Confirmando essa informação, o modo vibracional hidroxila-cobalto (Co-OH) foi observado por PREDOANA et al. (2007), na região em torno de 1050 cm^{-1} . Isto é uma evidência de uma grande quantidade de moléculas de água adsorvidas nas superfícies dos pós ⁷⁵.



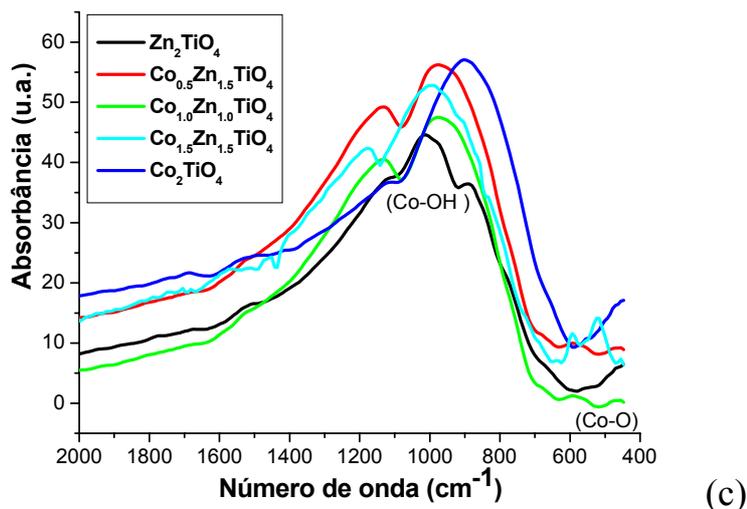


Figura 12: Espectros de absorção na região do infravermelho do sistema $Zn_{2-x}Co_xTiO_4$ ($x = 0 - 2$) após a calcinação a (a) 600; (b) 800 e (c) 1000°C.

Estudos de NYQUIST et al.⁷⁶, mostram que bandas entre 1320 – 1530 cm^{-1} (intensidade forte), entre 1040 – 1100 cm^{-1} (fraca), entre 800 – 890 cm^{-1} (entre fraca e média), e ainda entre 670 – 745 cm^{-1} (fraca ou podendo não aparecer), indicam a presença de carbonatos.

De acordo com a Figura 12 (a), as bandas de baixa intensidade, em 1395 cm^{-1} são atribuídas a modos vibracionais de carbonatos, que diminuem ainda mais com o aumento da concentração de cobalto, e desaparecem com o aumento da temperatura. Esse resultado indica que a perda de massa acima de 600 °C, observada na Figura 9 pode, realmente, estar relacionada à eliminação do carbonato.

Em relação à vibração Me – O, observou-se a presença de uma banda de vibração entre 700 e 500 cm^{-1} , as quais apresentam uma maior definição com o aumento da concentração de cobalto e com o aumento da temperatura, chegando uma máxima definição entre as curvas com o sistema Co_2TiO_4 tratadas a 1000 °C. Essa banda de vibração foi atribuída aos modos vibracionais do espinélio. O ponto de mínimo desta banda de vibração fica em torno de 580 cm^{-1} . Allen et. al.⁷² realizaram estudos sobre espectroscopia de infravermelho de vários compostos

com estrutura espinélio, sendo que todos se encontra em uma região de 1000 a 200 cm^{-1} .

4.3 Estudo da evolução das fases

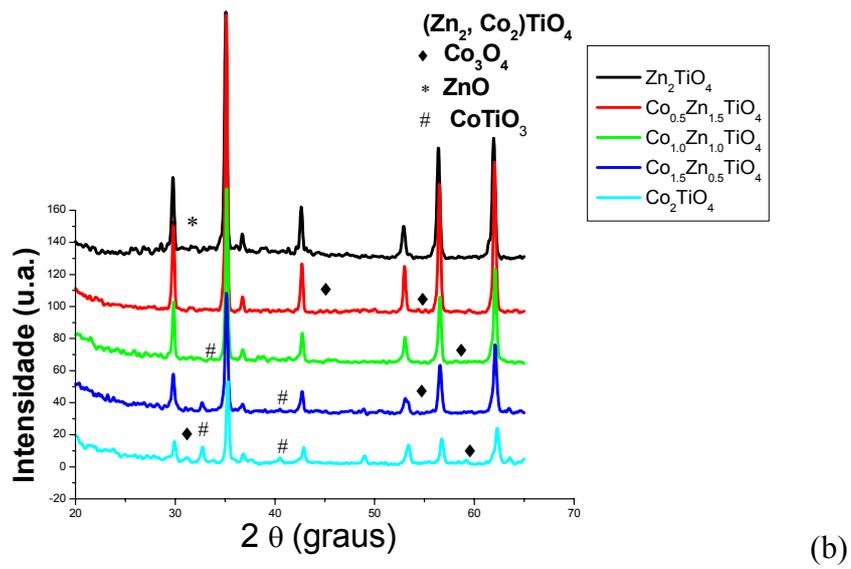
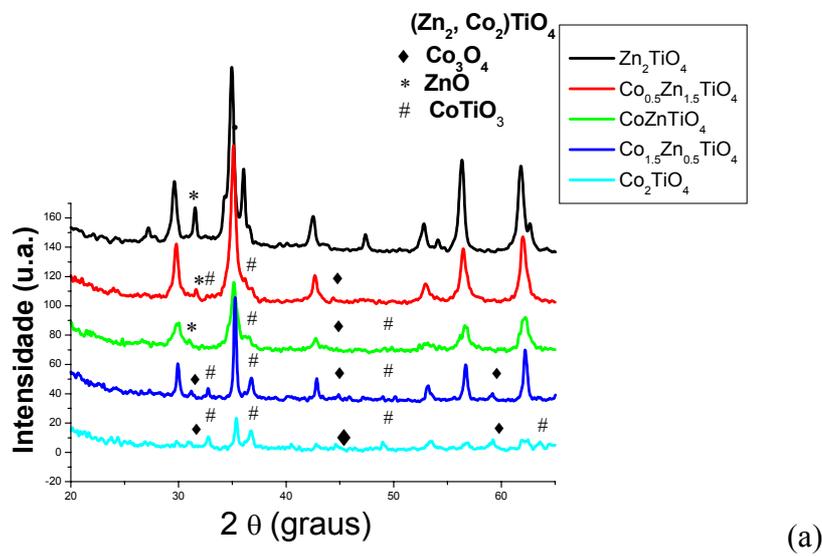
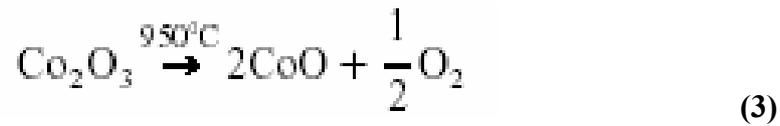
Os difratogramas de raios-X dos pigmentos $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{TiO}_4$ tratados a 600, 800 e 1000 °C são apresentados nas Figuras 13(a), (b) e (c). Pode-se observar picos referentes à estrutura espinélio em todas as amostras, a qual foi obtido com sucesso pelo método proposto. As fases encontradas foram indexadas após análise e correlações com fichas JCPDS 25- 1164 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) para o espinélio Zn_2TiO_4 .

Ao fornecer energia para o sistema, o material amorfo vai se organizando e tornando-se cristalino, havendo, portanto um aumento na cristalinidade com o aumento da temperatura em todos os difratogramas. Isso é evidenciado pelo aumento da intensidade dos picos de difração nas Figuras 13(a), (b) e (c).

Da Fig. 13(c) tem-se que as amostras com concentração de cobalto de 25 e 50 e são monofásicas, dentro dos limites de detecção do equipamento. Fases secundárias foram observadas para o Zn_2TiO_4 e para as substituições de 75 e 100% em mol de Co, sugerindo que o limite de solubilidade foi atingido, conforme indexado nos picos de difração. O difratograma do Zn_2TiO_4 apresentou como fase secundária ZnO em 2θ em torno de 33° . Foram encontrados, para Co_2TiO_4 , picos referentes a CoTiO_3 .

O sistema contendo somente cobalto tratado a 600 °C apresentou as fases Co_2TiO_4 , CoTiO_3 e Co_3O_4 , indicando que a cristalização do titanato de cobalto passa por uma fase intermediária. A presença do Co_3O_4 indica que o cobalto se oxida de Co^{2+} a Co^{3+} , tal como mostram as Equações 4 e 5⁷⁷, evitando a formação do titanato de cobalto, Co_2TiO_4 . Em função da menor quantidade de Co^{2+} disponível para reação, aumenta a concentração relativa do Ti^{4+} livre na rede que reage com Co^{2+} presente precipitando a fase CoTiO_3 . Com o aumento

da temperatura, o Co^{3+} é reduzido a Co^{2+} , a concentração do espinélio Co_3O_4 diminui, e o cobalto reage com o CoTiO_3 , formando a fase desejada.



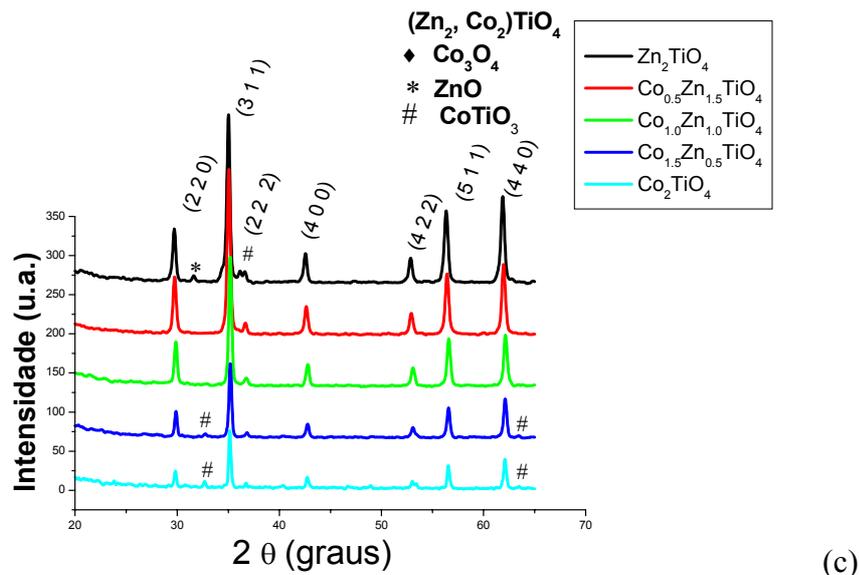


Figura 13: Difratomogramas de raios-X do sistema $Zn_{2-x}Co_xTiO_4$ ($x = 0 - 2$) após a calcinação a (a) 600; (b) 800 e 1000 $^{\circ}C$.

4.3.1 Parâmetro de rede

A partir dos dados obtidos dos difratogramas, foi possível avaliar os parâmetros de rede do espinélio, em função da quantidade do modificador da rede e da temperatura (Figura 14),

Os dados teóricos para cada cálculo foram obtidos através da ficha JCPDS, informados anteriormente, onde o parâmetro teórico foram calculado através da média ponderada entre os valores das fichas referentes a 100% de Zn e 100% de Co.

Foi obtido um valor experimental de 8,48 Å para o titanato de zinco a partir de 600 $^{\circ}C$, que corresponde a um volume de 609,8 Å³ para a célula unitária. Com o acréscimo de Co, observou-se que o espinélio de titanato de zinco sofre um decréscimo no valor do parâmetro de rede.

Kingery et al. citam que os raios iônicos para o Zn^{2+} e Co^{2+} em coordenações iguais a quatro são 0,6 Å e 0,58 Å e em coordenações iguais a seis são 0,74 Å e 0,75 Å respectivamente ⁸.

Apesar da proximidade dos raios iônicos, o decréscimo do parâmetro de rede pode estar associado ao preenchimento dos orbitais d do cobalto e do zinco e não ao fato da diferença desses raios.

Visto que o zinco possui seus orbitais d totalmente preenchidos e emparelhados e o cobalto possui em seus orbitais d com cinco elétrons. Com este preenchimento diferenciado, o zinco pode estar proporcionando em suas coordenações uma determinada repulsão com os elétrons dos oxigênios vizinhos. E como o cobalto não possui alta densidade eletrônica em seus orbitais d , a repulsão com os elétrons dos oxigênios vizinhos não será da mesma ordem de grandeza que a observada para o zinco, fazendo com que as dimensões naquelas determinadas coordenações se reduzam, sendo comparadas com as do zinco.

Analisando a evolução do parâmetro de rede em função da temperatura é observado que o seu aumento, para amostras mais ricas em cobalto, favorece o aumento no parâmetro de rede. Amostras puras de titanatos apresentaram valores semelhantes de parâmetros de rede independente do tratamento térmico utilizado.

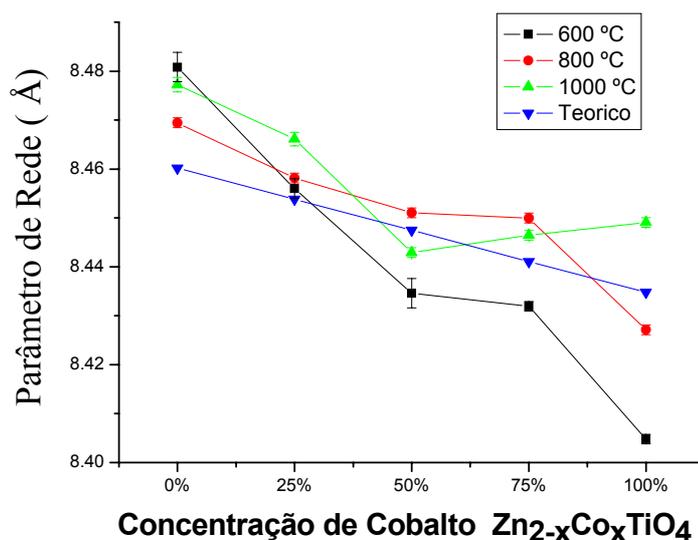


Figura 14: Parâmetro de rede para os espinélios com sistema $Zn_{2-x}Co_xTiO_4$ ($x = 0 - 2$)

Comparando com os valores teóricos de parâmetro de rede, tem-se diferentes efeitos, em função da temperatura:

- ✓ A 600 °C, o valor experimental não se aproxima do teórico devido à presença de uma fase bastante desordenada, que provoca tensão na rede, alterando o parâmetro de rede. Essa fuga, também pode estar associada com uma maior presença de fases secundárias, favorecendo a perda da estequiometria.
- ✓ A 800 °C, observa-se uma maior coerência com os valores teóricos, pois, o aumento da temperatura promove maior organização do sistema, gerando menores distorções no material .
- ✓ A 1000 °C, observa-se a redução nos parâmetro de rede até uma concentração de 50% de Co, na qual os valores teóricos e experimentais mais se aproximam. A partir daí ocorre um aumento de parâmetro de rede atribuído à saída do zinco na forma de óxido e ao limite de solubilidade atingido pelo cobalto na rede. O ganho de massa observado na TG confirma essa observação.

4.3.2 Desordem a longo alcance

Todos os espinélios apresentam comportamento semelhante quanto à organização a longo alcance (pico 100%). Os resultados são apresentados na Figura 15.

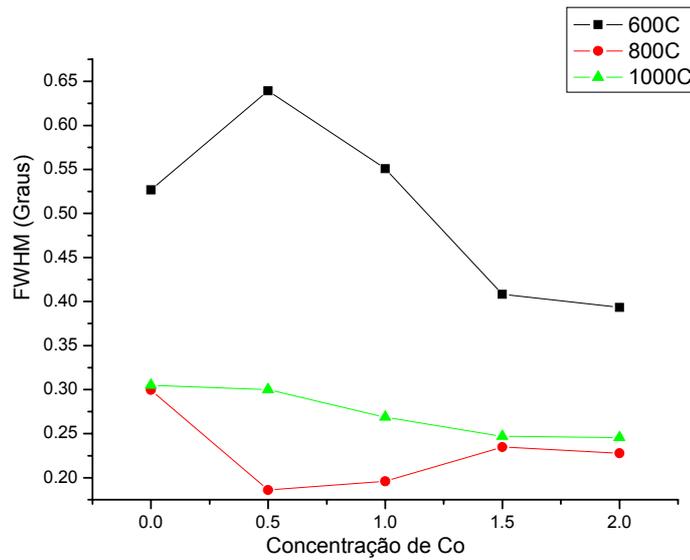


Figura 15: FWHM para os espínélios com sistema $Zn_{2-x}Co_xTiO_4$ ($x = 0 - 2$)

Observa-se que entre 600 e 800 °C, a FWHM diminui consideravelmente, indicando uma maior organização do material, devido ao aumento da temperatura, proporcionando uma maior eliminação de defeitos. Além disso, menos fases secundárias são observadas a 800 °C, o que leva a um maior controle estequiométrico. Entre 800 e 1000 °C, houve um aumento na desordem a longo alcance. Tal comportamento foi relacionado com a saída de zinco na forma de óxido, que leva à formação de Co^{3+} residual, como já indicado nos resultados de TG e de parâmetro de rede (Equação 4.3). Uma vez que não ocorreu saturação da rede promovida pelas maiores adições de cobalto (75 e 100% de Co) como mostrado através da figura 3. Além disso, é observado que nas amostras com maiores concentrações de cobalto, os valores de FWHM são próximos, uma vez que a formação de óxido de zinco, como fase secundária, deixa de ser importante.



A organização a longo alcance foi bastante alterada com a adição de cobalto. É interessante observar que, a 600 °C, os materiais com menor FWHM são aqueles com maiores quantidades de Co e quando há um aumento na temperatura, os valores de FWHM são bem próximos. A 1000°C, tem-se que o sistema apresentou comportamento semelhante e que o aumento na quantidade de cobalto favoreceu maior organização do material a longo alcance. Assim como no caso do parâmetro de rede, essa organização com a adição do cobalto pode estar relacionada à repulsão gerada pelos elétrons presentes nos orbitais d do zinco.

A 800 °C, as amostras com 25 e 50 % de cobalto apresentaram maior ordem a longo alcance. De acordo com os espectros de infravermelho (Figuras 10 (a), (b), e (c)), essas amostras apresentam uma maior desorganização a curto alcance, o que facilita uma organização a longo alcance.

4.3.3 Cristalinidade Relativa

Com o aumento de temperatura, o Zn_2TiO_4 tem um aumento na cristalinidade relativa, tornando assim um sistema mais estável e organizado, possuindo uma entropia menor na estrutura, vista na Figura 16.

À medida que a temperatura aumenta, tende a ocorrer um acréscimo na cristalinidade, pela própria redução na concentração de material amorfo. E com o aumento da quantidade de cobalto, a cristalinidade diminui devido à oxidação de Co^{2+} e às fases intermediárias, que dificultam o processo de cristalização. Cabe ressaltar que a eliminação da matéria orgânica é mais rápida nas amostras contendo cobalto, o que indica que esse fator não é preponderante durante a cristalização.

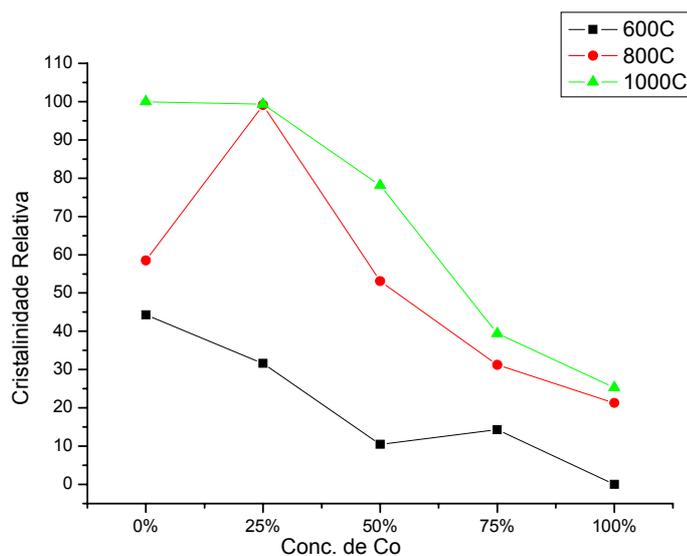
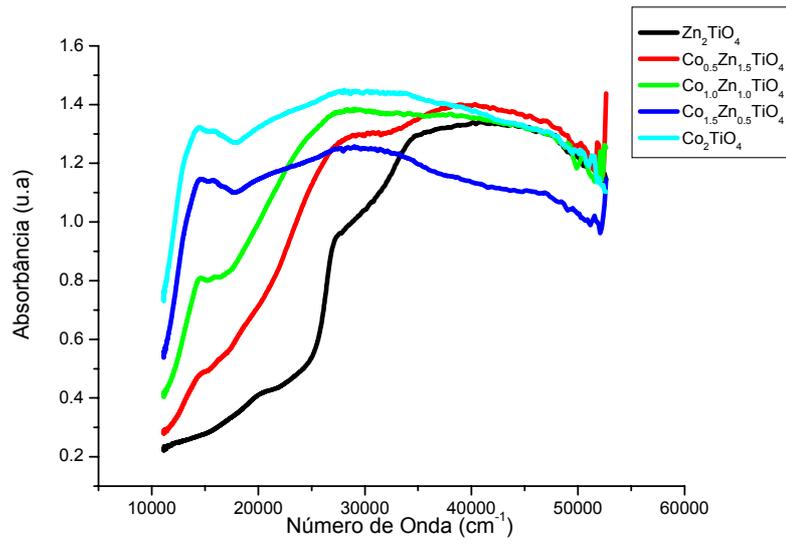


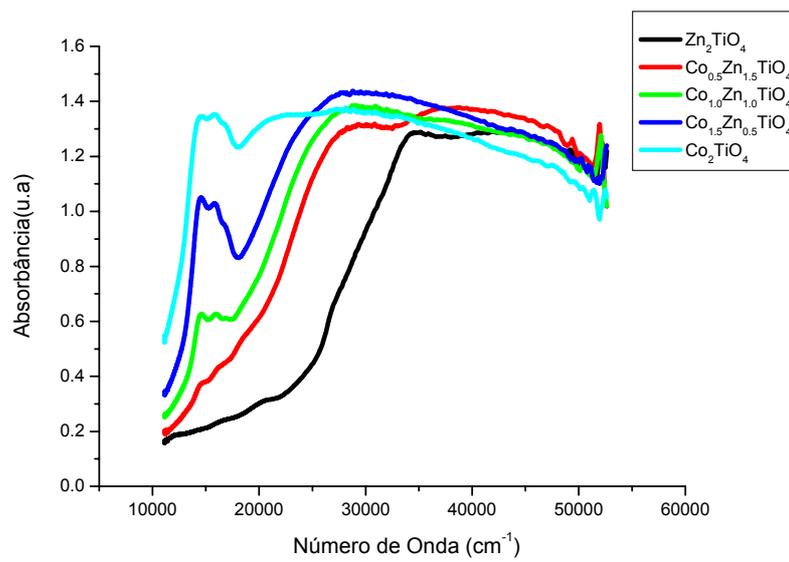
Figura 16: Cristalinidade Relativa do sistema $Zn_{2-x}Co_xTiO_4$ ($x = 0 - 2$)

4.4 Espectroscopia na região do UV-visível

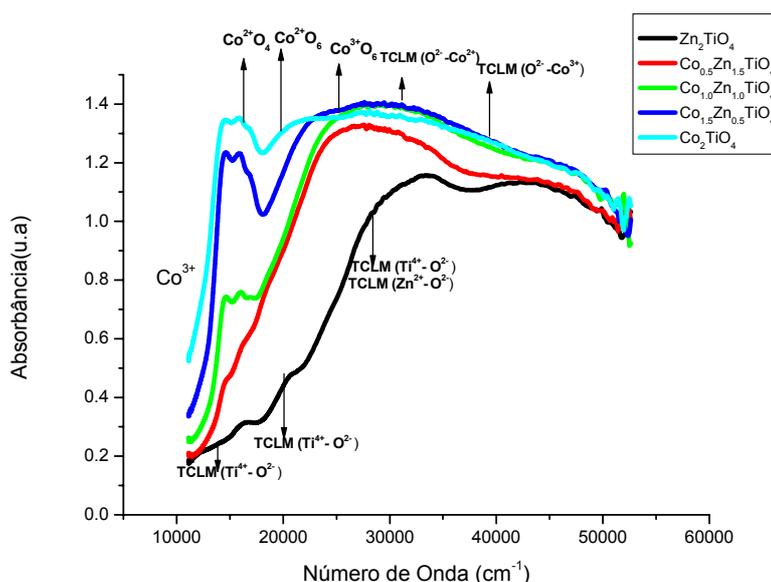
O estado de oxidação e a localização dos íons cobalto nos sítios da rede foram avaliados pelos espectros de absorção na região do visível, conforme Figuras 17 (a), (b) e (c).



(a)



(b)



(c)

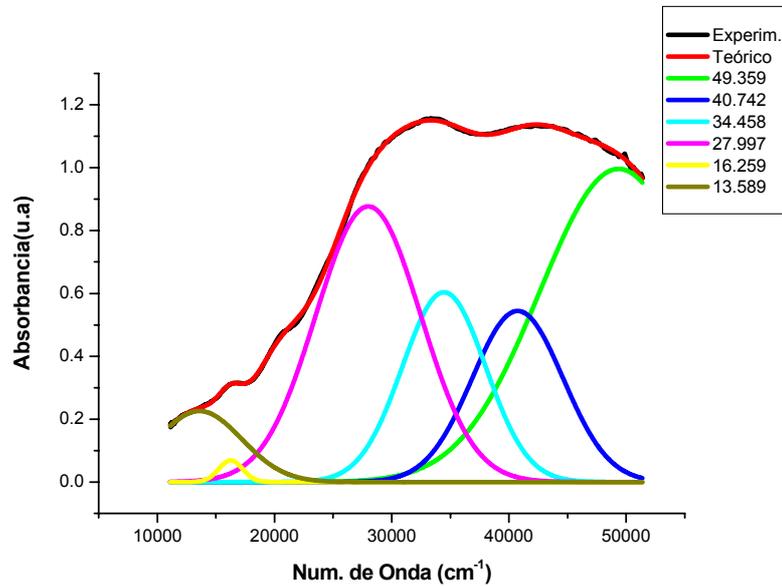
Figura 17: Espectros na região do UV-visível, do sistema $Zn_{2-x}Co_xTiO_4$ ($x = 0 - 2$) após a calcinação a: $1000\ ^\circ C$.

A partir dos espectros de UV-vis, observamos que a organização do sistema $Zn_{2-x}Co_xTiO_4$ ($x = 0 - 2$), relaciona-se diretamente com o aumento da temperatura e com a substituição do cromóforo.

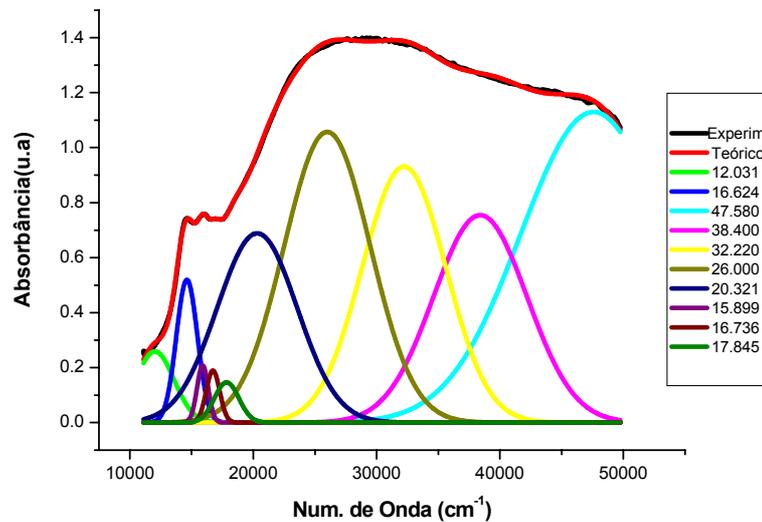
A partir da deconvolução dos espectros de absorção, mostradas nas Figuras 18 (a) e (b) e nas Tabelas 3, 4, 5, 6, e 7, foi possível observar, com maior precisão, as regiões onde ocorrem as transições para cada íon em seu respectivo sítio, responsáveis pela cor.

Uma banda larga foi observada entre 50.000 e $28.500\ cm^{-1}$ (200 e $350\ nm$), o que provavelmente não influenciará na cor, pois ocorre fora da região do visível.

Quando concentrações maiores de cobalto substituem o zinco, há absorção em quase toda a região do visível. Isto possivelmente está acontecendo devido à presença do cobalto em estados de oxidação e sítios diferentes (tetraédricos e octaédricos), já que isto faz com que o material absorva em diferentes regiões do visível.



(a)



(b)

Figura 18: Deconvolução do espectro UV-vis, das amostras após calcinação a 1000 °C. (a) Zn_2TiO_4 ; (b) ZnCoTiO_4 .

De acordo com LLUSAR, et al. (2001)²¹ o íon Co^{2+} em ambiente octaédrico apresenta três transições d-d permitidas por spin, ν_1 [${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$], ν_2 [${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}(\text{F})$], ν_3 [${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$], sendo que a primeira ocorre na região do infravermelho ($\sim 7.4000 \text{ cm}^{-1}$) e as outras duas absorvem na

região do visível (17.500 e 20.500 cm^{-1} (571 e 487 nm), respectivamente). VELU et al.⁷⁸ (2007) também observaram as bandas ν_1 e ν_3 para o íon cobalto (II) em sítios octaédricos, em torno de 9.000 e 20.000 cm^{-1} (1111 e 500nm), respectivamente. No presente trabalho, a região analisada é na faixa de 10.000 a 50.000 cm^{-1} (1000 a 200 nm).

Em ambiente tetraédrico, o íon Co^{2+} apresenta três transições d-d permitidas por spin $\nu_1 [^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_2(\text{F})]$, $\nu_2 [^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{F})]$, $\nu_3 [^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{P})]$, sendo ν_1 e ν_2 , observadas na região do infravermelho (7.140 e 6.250 cm^{-1} , respectivamente) e ν_3 observada na região do visível, em um triplete com absorção nas seguintes regiões 15.600 , 17000 e 18.500 cm^{-1} (641 , 588 e 540 nm). Em geral, isso é atribuído ao efeito Jahn – Teller da estrutura tetraédrica.

LLUSAR et al.²⁰e VELU et al.⁷⁸ observaram duas bandas em relação Co(III) em sítios octaédricos, em torno de 14.700 e 26.000 (680 e 384 nm), referentes à transição $\nu_4 [^1\text{A}_{1g}(\text{I}) \rightarrow ^1\text{T}_{1g}(\text{I})]$ e $\nu_5 [^1\text{A}_{1g}(\text{I}) \rightarrow ^1\text{T}_{2g}(\text{I})]$, respectivamente.

Segundo KIM et al. (2006)⁷⁹, e MESEGUER et al.⁸⁰(2007) fortes bandas de transições de transferência de carga L-M são observadas em sistemas contendo cobalto em sítio octaédrico. Uma banda de absorção ocorre na região próxima a 20.000 cm^{-1} (500 nm) referente à transferência de carga entre o orbital $p(\text{O}^{2-})$ e o $t_{2g}(\text{Co}^{2+})$ e outra na região em torno de 22.500 cm^{-1} (444 nm) referente à transição $p(\text{O}^{2-})$ e o $e_g(\text{Co}^{3+})$. Do mesmo modo, VELU et al.^{78,81,82} informaram que a banda mais alargada acima de 33.000 cm^{-1} (303 nm) é atribuída à transferência de carga ligante-metal ($\text{O}^{2-} - \text{Co}^{2+}$). Segundo KIM⁷⁹, bandas de absorção referentes a transições de transferência de carga d-d entre diferentes íons do cobalto em sítios octaédricos, $t_{2g}(\text{Co}^{3+}) \rightarrow t_{2g}(\text{Co}^{2+})$, podem ser observadas próximas à região de 13.315 cm^{-1} (751 nm).

Com bases nestas informações, foram propostas as atribuições das bandas às suas respectivas transições, como é mostrado nas Tabelas 3 a 7 .

Tabela 3: Bandas de absorção do sistema Zn_2TiO_4 após a calcinação a 600, 800 e 1000 °C

Zn_2TiO_4	Bandas de absorção			
	Centro (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	Amplitude (u.a.)	Atribuição
600°C	13347	14801	0.24	TCML ($Ti^{4+}-O^{2-}$) TCML($Ti^{4+}-O^{2-}$) TCML($Ti^{4+}-O^{2-}$) TCML($Ti^{4+}-O^{2-}$) e ($Zn^{2+}-O^{2-}$)
	22481	8934	0.33	
	27164	1693	0.15	
	29103	6247	0.75	
	34179	6409	0.77	
	39295	8495	0.73	
	48068	14662	1.24	
800°C	11337	4341	0.11	TCML($Ti^{4+}-O^{2-}$) TCML($Ti^{4+}-O^{2-}$) e ($Zn^{2+}-O^{2-}$)
	16248	7156	0.20	
	21049	5196	0.15	
	29598	10047	0.74	
	34996	7142	0.68	
	40722	8368	0.67	
	49205	14676	1.17	
1000°C	13588	8492	0.22	TCML($Ti^{4+}-O^{2-}$) TCML($Ti^{4+}-O^{2-}$) TCML($Zn^{2+}-O^{2-}$)
	16258	2391	0.06	
	20195	5199	0.21	
	27997	10521	0.87	
	34458	8390	0.60	
	40741	9125	0.54	
	49358	15893	0.99	

Tabela 4: Regiões de absorção do sistema $Zn_{1.5}Co_{0.5}TiO_4$ após a calcinação a 600, 800 e 1000 °C

(a) $Zn_{2-x}Co_xTiO_4$ (x = 0.5)	Bandas de absorção			
	Centro (cm ⁻¹)	FWHM	Amplitude (u.a.)	Atribuição
600°C	11111	3787	0.24	$Co^{3+}O_6$ $Co^{2+}O_4$ $Co^{2+}O_4$ $Co^{2+}O_4$ $Co^{2+}O_6$ $Co^{3+}O_6$ TCLM ($O^{2-}-Co^{2+}$) TCLM ($O^{2-}-Co^{3+}$)
	13821	3155	0.27	
	15451	3274	0.12	
	16349	3257	0.12	
	18453	4303	0.25	
	21811	7617	0.45	
	27094	8773	0.83	
	33702	10632	0.77	
	40340	12031	0.67	
	50345	17328	1.14	
800°C	11111	4352	0.16	$Co^{3+}O_6$ $Co^{2+}O_4$ $Co^{2+}O_4$ $Co^{2+}O_4$ $Co^{2+}O_6$ $Co^{3+}O_6$ TCLM ($O^{2-}-Co^{2+}$) TCLM ($O^{2-}-Co^{3+}$)
	13757	3157	0.18	
	14543	1169	0.05	
	15915	1911	0.09	
	17801	4969	0.30	
	22388	7577	0.37	
	27266	8994	0.87	
	34156	10746	0.76	
	40274	12076	0.67	
	48899	14855	1.07	
1000°C	12084	6153	0.20	$Co^{3+}O_6$ $Co^{2+}O_4$ $Co^{2+}O_4$ $Co^{2+}O_4$ $Co^{2+}O_6$ $Co^{3+}O_6$ TCLM ($O^{2-}-Co^{2+}$) TCLM ($O^{2-}-Co^{3+}$)
	14748	2380	0.20	
	16296	3510	0.03	
	16297	1350	0.07	
	17867	3815	0.28	
	21207	6979	0.53	
	25819	8803	0.92	
	32189	9266	0.80	
	39432	11313	0.68	
	49599	16085	0.97	

Tabela 5: Regiões de absorção do sistema ZnCoTiO_4 após a calcinação a 600, 800 e 1000 °C.

$\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{TiO}_4$ (x = 1)	Bandas de absorção			
	Centro (cm^{-1})	FWHM	Amplitude (u.a.)	Atribuição
600°C	14378	2633	0.71	Co^{3+}O_6
	15843	1326	0.21	Co^{2+}O_4
	16819	1520	0.24	Co^{2+}O_4
	17854	2999	0.20	Co^{2+}O_4
	20253	6038	0.51	Co^{2+}O_6
	25926	8607	0.65	Co^{3+}O_6
	32762	8522	0.54	TCLM ($\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}$)
	39363	9281	0.47	
	48266	12453	0.54	
800°C	13100	6079	0.32	$(\text{Co}^{3+}) \rightarrow (\text{Co}^{2+})$
	14640	1732	0.27	Co^{3+}O_6
	15829	951	0.10	Co^{2+}O_4
	16573	1499	0.13	Co^{2+}O_4
	17961	3415	0.18	Co^{2+}O_4
	20797	7160	0.40	Co^{2+}O_6
	25887	8946	0.96	Co^{3+}O_6
	32294	9325	0.88	TCLM ($\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}$)
	38817	9579	0.65	TCLM ($\text{O}^{2-}-\text{Co}^{3+}$)
	48091	15512	1.17	
1000°C	12031	3636	0.25	
	14624	2012	0.51	Co^{3+}O_6
	15899	1078	0.20	Co^{2+}O_4
	16736	1288	0.18	Co^{2+}O_4
	17844	2332	0.14	Co^{2+}O_4
	20320	7641	0.68	Co^{2+}O_6
	25999	8231	1.05	Co^{3+}O_6
	32220	7981	0.75	TCLM ($\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}$)
	38400	8934	0.93	TCLM ($\text{O}^{2-}-\text{Co}^{3+}$)
	47580	13908	1.12	

Tabela 6: Regiões de absorção do sistema $Zn_{0.5}Co_{1.5}TiO_4$ após a calcinação a 600; 800 e 1000 °C

$Zn_{2-x}Co_xTiO_4$ (x = 1.5)	Bandas de absorção			
	Centro (cm ⁻¹)	FWHM	Amplitude (u.a.)	Atribuição
600°C	11522	4276	0.46	Co ³⁺ O ₆ Co ²⁺ O ₄ Co ²⁺ O ₄ Co ²⁺ O ₄ Co ²⁺ O ₆ Co ³⁺ O ₆ TCLM (O ²⁻ -Co ²⁺) TCLM (O ²⁻ -Co ³⁺)
	14067	3245	0.78	
	15585	2156	0.28	
	16807	2198	0.29	
	18196	3257	0.29	
	20242	6712	0.76	
	26197	8870	0.98	
	32728	8612	0.75	
	39087	10013	0.64	
	48905	15436	1.01	
800°C	12498	4383	0.41	Co ³⁺ O ₆ Co ²⁺ O ₄ Co ²⁺ O ₄ Co ²⁺ O ₄ Co ²⁺ O ₆ Co ³⁺ O ₆ TCLM (O ²⁻ -Co ²⁺) TCLM (O ²⁻ -Co ³⁺)
	14592	1986	0.72	
	15896	1166	0.35	
	16850	1340	0.29	
	17664	3241	0.27	
	20710	6789	0.68	
	26079	8229	1.03	
	32346	8729	0.95	
	38767	9458	0.78	
	48010	14003	1.18	
1000°C	12360	3849	0.40	Co ³⁺ O ₆ Co ²⁺ O ₄ Co ²⁺ O ₄ Co ²⁺ O ₄ Co ²⁺ O ₆ Co ³⁺ O ₆ TCLM (O ²⁻ -Co ²⁺) TCLM (O ²⁻ -Co ³⁺)
	14234	1643	0.60	
	15164	1745	0.37	
	15936	1454	0.24	
	16804	2170	0.41	
	19501	6994	0.80	
	24885	8247	0.95	
	31434	9466	0.98	
	38557	10365	0.71	
	48648	16091	1.09	

Tabela 7: Regiões de absorção do sistema Co_2TiO_4 após a calcinação a: (a) 600; (b) 800 e 1000 $^\circ\text{C}$.

Co_2TiO_4	Bandas de absorção			
	Centro (cm^{-1})	FWHM	Amplitude (u.a.)	Atribuição
600$^\circ\text{C}$	13386	6189	0.98	$(\text{Co}^{3+}) \rightarrow (\text{Co}^{2+})$
	14890	4438	0.32	Co^{2+}O_4
	16776	2780	0.25	Co^{2+}O_4
	18704	3268	0.29	Co^{2+}O_4
	20374	5560	0.60	Co^{2+}O_6
	24326	8456	0.92	Co^{3+}O_6
	30161	9531	0.78	TCLM($\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}$)
	36997	12124	0.90	TCLM($\text{O}^{2-}-\text{Co}^{3+}$)
	48550	16645	1.19	
800$^\circ\text{C}$	14160	2642	0.56	Co^{3+}O_6
	16017	1346	0.21	Co^{2+}O_4
	17372	1236	0.15	Co^{2+}O_4
	17984	2271	0.08	Co^{2+}O_4
	20079	7117	0.50	Co^{2+}O_6
	26331	8351	0.66	Co^{3+}O_6
	32711	8149	0.52	TCLM ($\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}$)
	38848	9293	0.43	TCLM($\text{O}^{2-}-\text{Co}^{3+}$)
	47885	14335	0.59	
1000$^\circ\text{C}$	14378	2633	0.71	Co^{3+}O_6
	15843	1326	0.21	Co^{2+}O_4
	16819	1520	0.24	Co^{2+}O_4
	17854	2999	0.20	Co^{2+}O_4
	20253	6038	0.51	Co^{2+}O_6
	25926	8607	0.65	Co^{3+}O_6
	32762	8522	0.54	TCLM ($\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}$)
	39363	9281	0.47	TCLM ($\text{O}^{2-}-\text{Co}^{3+}$)
	48266	12453	0.54	

As bandas de absorção atribuídas à transferência de carga ligante-metal, são observadas nas regiões próximas a 350, 450 e 730 nm referentes a $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$, e na região de 350 nm referente a $O^{2-} \rightarrow Zn^{2+}$.

As atribuições das bandas de UV-vis, para o Co_2TiO_4 indicam que os espectros das Titanatos, apresentam bandas referentes à presença de Co^{2+} e Co^{3+} .

Em todas as análises apresentadas anteriormente, foi observado que a temperatura e a quantidade de cromóforo são determinantes para a organização do sistema a longo alcance. A $600^\circ C$, os pós ainda se encontram muito desordenados e essa desordem vai diminuindo com o aumento da substituição do cromóforo e com o aumento da temperatura (Figura 14). Nos espectros de UV-visível, isso se reflete na definição das bandas de absorção. A $600^\circ C$, as bandas são pouco definidas devido à desordem dos poliedros de coordenação. Com o aumento da temperatura, as bandas se tornam melhor definidas.

Em relação à substituição do cromóforo, inicialmente a banda na região de 22.500 cm^{-1} (444 nm), atribuída à presença de $Co^{2+}O_6$, vai se definindo. Observa-se também a formação de duas bandas na região em torno de 14.300 cm^{-1} (699 nm) e 26.000 cm^{-1} (384 nm), referentes a presença de $Co^{3+}-O_4$ e a $Co^{3+}-O_6$, respectivamente. Com o aumento da concentração de cobalto, outras bandas vão se definindo como as observadas em um triplete na região do visível com absorção em 15.600 , 17000 e 18.500 cm^{-1} (641, 588 e 540 nm), referentes a $Co^{2+}O_4$. Esse triplete tem um forte aumento na sua intensidade com o aumento na concentração de cobalto no sistema. Com isso, os resultados de UV-visível permitem afirmar que o cobalto, nos estados de oxidação (II) e (III) ocupam, inicialmente, os sítios octaédricos, de modo que o zinco permanece nos sítios tetraédricos. Com o aumento da concentração de cobalto, esse passa a ocupar, também, os sítios tetraédricos, com estado de oxidação (II).

Bandas em torno de 29.000 cm^{-1} (344 nm), presentes em todos os espectros, são, portanto, atribuídas à transferências de cargas $Ti^{4+} \rightarrow O^{2-}$ e $Zn^{2+} \rightarrow O^{2-}$. Um deslocamento desta banda é observado, como apresentado na

Tabelas 3 a 7, devido aos defeitos gerados pela presença dos dopantes, que também provocam o aumento na transferência de cargas e, conseqüentemente, na intensidade dessa bandas.

Regiões em torno de 33.000 e 38.000 (303 e 263 nm) são atribuídos a presença de transferências de cargas $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ e $\text{Co}^{3++} \rightarrow \text{O}^{2-}$ respectivamente^{78,79,80,81,82}.

4.5 Colorimetria

Os parâmetros colorimétricos foram obtidos de acordo com o sistema CIEL*a*b*. A variação das cores dos titanatos, calcinados a 600, 800 e 1000 °C, pode ser observada na Figura 19.

De acordo com os resultados da colorimetria, Tabelas 8 e Figura 19, para o titanato de zinco sem substituição, verifica-se uma elevada intensidade dos valores de luminosidade (L^*) que diminuem com o aumento da concentração do cobalto, indicando assim, tonalidades mais escuras.

No titanato de zinco (Zn_2TiO_4) com pequenas concentrações de cobalto, o cromóforo tem preferência por sítios octaédricos, produzindo então a cor amarela (SOUZA, 2006). No presente trabalho, observa-se que com a adição de até 25 % de cobalto, ocorre um aumento do parâmetro b^* , associado a baixos valores de a^* . De acordo com os resultados de UV-visível, isso ocorre devido à presença do Co(II) em sítio octaédrico, que absorve na região do azul, refletindo, principalmente as cores amarelo e vermelho, uma vez que a banda é larga; e do Co(III) em sítios tetraédricos e octaédricos, absorvendo na região do visível referente às cores vermelha e violeta. Há predomínio, portanto, da cor amarela.

Quando se aumenta a concentração de Co^{2+} , há uma diminuição gradativa dos valores de a^* e b^* . Tal fato foi observado em todos os tratamentos térmicos. Com 50 % de cobalto, há uma maior presença de Co(II) em sítios tetraédricos

(absorção na região verde, amarela e vermelha), porém, ainda predomina o Co(II) e Co(III) em sítios octaédricos. Deste modo, favorecendo a formação da cor amarelo-esverdeada. Com 75 e 100 % de cobalto, predomina o Co(II) em sítio tetraédrico, e um a^* negativo é observado (cor verde).

Em síntese, esse aumento da concentração de cobalto promove a obtenção de um pó que se direciona para a cor amarela (25 e 50%) chegando na cor verde (50, 75 e 100%).

Resultado semelhante foi observado por Gouveia et al.¹⁸ em espinélios $Zn_{7-x}Co_xSb_2O_{12}$. Esse trabalho indica que os íons Co^{2+} , em baixas concentrações e na presença do Zn^{2+} , ocupam sítos octaédricos que fornece a cor amarela. Quando o Co^{2+} é acrescentado no sistema em maiores concentrações, os sítos tetraédricos serão ocupados, que por sua vez terá coloração azul. A mistura entre a cor amarela e azul fornece a coloração verde.

Tabela 8: Tabelas dos valores colorimétricos para os sistemas $Zn_{2-x}Co_xTiO_4$ ($0 < x < 2$) tratados a (a) 600, (b) 800 e (c) 1000 °C

	Sistema	L*	a*	b*
600 °C	Zn_2TiO_4	62.01	2.89	8.19
	$Zn_{1.5}Co_{0.5}TiO_4$	51.90	2.53	14.52
	$Zn_1Co_1TiO_4$	43.48	0.67	10.66
	$Zn_{0.5}Co_{1.5}TiO_4$	38.97	-0.24	1.94
	Co_2TiO_4	35.01	-0.14	1.24
800 °C	Zn_2TiO_4	68.13	1.11	10.89
	$Zn_{1.5}Co_{0.5}TiO_4$	54.50	2.83	17.80
	$Zn_1Co_1TiO_4$	47.36	0.21	15.44
	$Zn_{0.5}Co_{1.5}TiO_4$	40.57	-3.89	8.03
	Co_2TiO_4	37.45	-2.11	4.45
1000 °C	Zn_2TiO_4	62.23	1	16.25
	$Zn_{1.5}Co_{0.5}TiO_4$	48.29	5.95	16.62
	$Zn_1Co_1TiO_4$	46.19	-0.37	14.99
	$Zn_{0.5}Co_{1.5}TiO_4$	38.53	-3.40	5.89
	Co_2TiO_4	34.08	-1.79	3.58

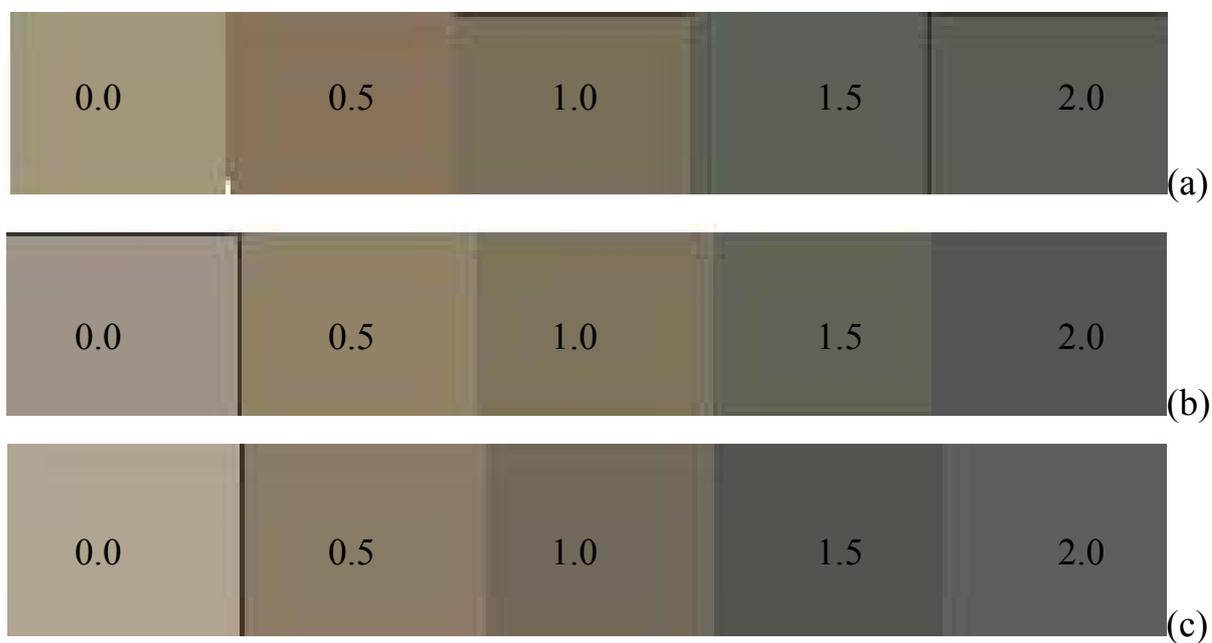
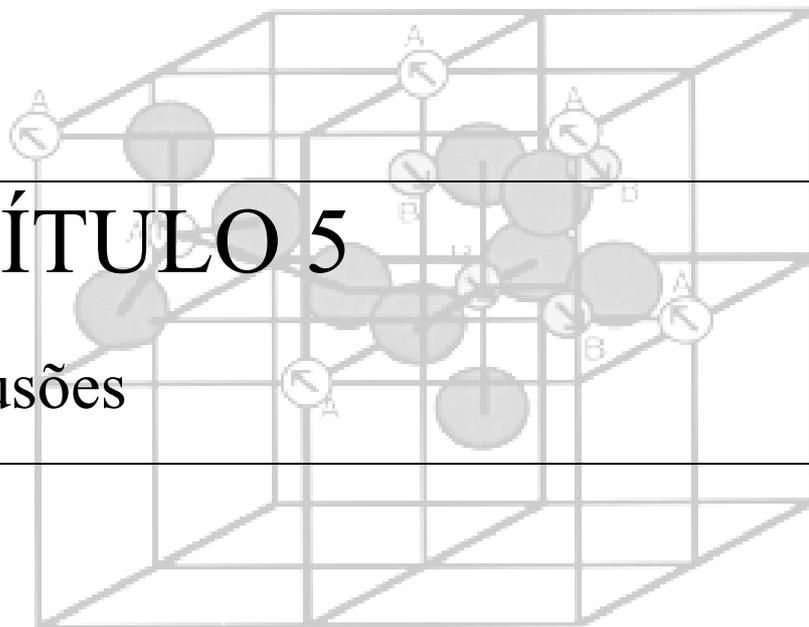


Figura 19: Cores dos pigmentos do sistema $Zn_{2-x}Co_xTiO_4$ ($0 < x < 2$): (a) 600, (b) 800 e (c) 1000 °C.

CAPÍTULO 5

Conclusões



5 CONCLUSÕES

Os materiais sintetizados com estrutura espinélio apresentaram a fase característica, logo, o método dos precursores polímeros mostrou-se satisfatório para a obtenção do sistema $Zn_{2-x}Co_xTiO_4$, com uma significativa redução na temperatura.

As distorções na rede do óxido espinélio são atribuídas evolução do tratamento térmico e a concentração de Co adicionada a rede . Que promovem uma maior desordem a curto alcance e, conseqüentemente, uma organização a longo alcance.

Acreditamos que a melhor temperatura de síntese seja a 1000 °C, já que os pigmentos encontram-se organizados a longo alcance e com cores bem definidas.

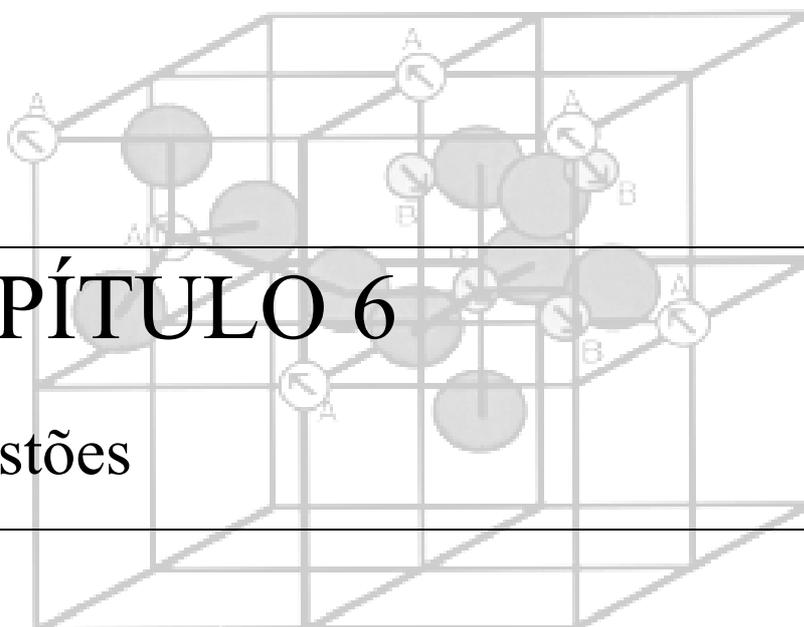
Todos os resultados de UV-visível mostraram uma forte absorção em toda a região do espectro visível, indicando que a cor refletida é de tonalidade escura, próxima da cor verde, como observado pelos baixos valores dos parâmetros L^* , a^* e b^* . Essa cor escura é devido aos dois estados de oxidação do cobalto, como também às vacâncias de oxigênio, que alteram a coordenação dos cátions. Para titanatos de zinco dopados com Co, a determinação da cor depende diretamente, da valência dos cromóforos (Co^{2+} e Co^{3+}), e de sua localização nos sítios tetraédricos e/ou octaédricos.

A adição de até 25 % de cobalto, ocorre um aumento do parâmetro b^* , associado a baixos valores de a^* . De acordo com os resultados de UV-visível, isso ocorre devido à presença do Co(II) em sítio octaédrico, que absorve na região do azul, refletindo, principalmente as cores amarelo e vermelho.

Com 50 % de cobalto, há uma maior presença de Co(II) em sítios tetraédricos (absorção na região verde, amarela e vermelha), porém, ainda predomina o Co(II) e Co(III) em sítios octaédricos. Deste modo, favorecendo a formação da cor amarelo-esverdeada. E com 75 e 100 % de cobalto, predomina o Co(II) em sítio tetraédrico, produzindo a cor verde.

CAPÍTULO 6

Sugestões



6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Determinar a estrutura formada e a influência da temperatura e do modificador na simetria a longo alcance, utilizando o refinamento Rietveld, dos dados de difração de raios-X;

- ✓ Avaliar das propriedades Térmicas no sistema $Zn_{2-x}Co_xTiO_4$, correlacionando com os estados de oxidação do modificador ;

- ✓ Avaliar das propriedades catalíticas do sistema $Zn_{2-x}Co_xTiO_4$;

- ✓ Investigar os processos oxidativos do cobalto por EPR;



CAPÍTULO 7
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ OLIVEIRA, M. C.; MAGANHA, M. F. B. *Guia Técnico Ambiental da Indústria de Cerâmicas Branca e de Revestimentos*. São Paulo: CETESB, 2006.
- ² CANDEIA, R. A. et al. Monoferrite BaFe₂O₄ Applied as Ceramic Pigment. *Ceramics International*, **33: 4**, 2007.
- ³ SOUZA, S. C., Pigmentos de Diferentes Cores a partir do Espinélio Zn₂TiO₄, João Pessoa-PB, Programa de Pós-graduação em Química, 2005,UFPB, Dissertação de Mestrado em Química
- ⁴ SILVA, M. R. S.- Pigmentos a Base de Ortotitanato de Magnésio Dopado com Cobalto, Ferro ou Manganês,, João Pessoa-PB, Programa de Pós-graduação em Química, 2006,UFPB, Dissertação de Mestrado em Química
- ⁵ CALLISTER JR., W. D - *Materials Science and Engineering*, , John Wiley & Sons,**4: 692, 1997**.
- ⁶ RYAN, W.; RADFORD, C. — Production, testing and quality control, *Whitewares* **1: 271, 1987**.
- ⁷ MARTÍ, V.; NOTARI, P. et all. – Método racional de preparação e ajuste de tintas serigráficas – *CerâmicaIndustrial*, **3: 06, 1998**.
- ⁸ KINGERY, W.D., et al. Introduction to Ceramics. . *John Willey & Sons mc.*, NewYork, USA, **2: 655, 1976**.
- ⁹ MELCHIADES, F. G. et al. , Cores e Tonalidades em Revestimentos Cerâmicos, *Cerâmica Industrial*, **4: 1, 1999** .
- ¹⁰ SICKAFUS, K. E.; WILLS, J. M. Structure of Spinel. Spinel Coumpounds: Structure and Property Relations, *Journal Americam Ceramic Society*, **82: 12. 1999**.

-
- ¹¹ Pigment Handbook, Ed. by P. A. Lewis, *J. Wiley and Sons Inc.*, New York, **10 : 7, 1998.**
- ¹² TROJAN, M., Z. et al. Pigments, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chem. Technol., *J. Wiley and Sons Inc.*, **19: 45, 1996.**
- ¹³ NASSAU, K., *The Physics and Chemistry of Color—The Fifteen Causes of Color*, John Wiley & Sons, New York, 1983.
- ¹⁴ BUXBAUM, G., *Industrial Inorganic Pigments*, Weinheim 1993.
- ¹⁵ CORRADI, B. A.; et al. Synthesis and Methodologies in Inorganic Chemistry, *New Compounds and Materials*, **6: 145, 1996.**
- ¹⁶ EPPLER, R.A., Seleting Ceramic Pigments, *J. Am. Ceramic Society* **8: 11, 1987.**
- ¹⁷ LAVILLA, LAMBIES, V., RINCON LOPEZ, J.M. Mechanism of formation of a zircon-cadmium sulfoselenide pigment, *J. Brit. Ceram. Soc.* **80: 105, 1981.**
- ¹⁸ GOUVEIA, D.S. et al., Color and structural analysis of $\text{Co}_x\text{Zn}_{7-x}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ pigments, *Materials Research Bulletin*, **41: 2049, 2006.**
- ¹⁹ MIMANI, T. AND GHOSH, S., Combustion synthesis of cobalt pigments: Blue and pink, *CURRENT SCIENCE*, **78: 7, 2000.**
- ²⁰ LLUSAR, M. et al., Colour analysis of cobalt-based blue pigments, *Journal of the European Ceramic Soc.* **21: 1121, 2001.**

-
- ²¹ LACZKA, M.; CHOLEWA, K. “Chromium, cobalt, nickel and copper as pigments of sol-gel glasses.” *J. Alloy Compd.*, **218:77, 1995.**
- ²² KAKIHANA, M., Sol-Gel Preparations of high Temperature Superconducting Oxides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **6: 7, 1996.**
- ²³ LESSING , P.A.et al.Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors, *Ceram. Bull.* **68: 1002,1989.**
- ²⁴ LEITE, E.R., et al., Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO₃: Part I. Characteristics of the polymeric precursors and their thermal decomposition,J.A., *Ceram. Int.* **21: 143, 1995.**
- ²⁵ CHO, WOO-SEOK , KAKIHANA, M., Crystallization of ceramic pigment CoAl₂ O₄ nanocrystals from Co-Al metal organic precursor, *Journal of Alloys and Compounds* **287: 87, 1999 .**
- ²⁶ CAVA, SERGIO DA SILVA, *Síntese de pigmentos nométricos de Al₂O₃ dopado com cobalto e cromo.* São Carlos-SP, Programa de Pós graduação em Química UFSCar, 2003. Tese de Doutorado em Química.
- ²⁷ CHANDRAPPA, G.T.; et al.Synthesis and properties of willemite, Zn₂SiO₄, and M₂:Zn₂SiO₄ (M = Co and Ni), *J. Mat. Synth. Proces.*, **7:273, 1999.**
- ²⁸ SULCOVA, P.; TROJAN, M. New green pigments; ZnO - CoO, *Dyes Pigment*, **4: 83, 1998.**
- ²⁹ GONÇALVES, P. R. G. et al., Synthesis of Fe-, Co- and Cr-based black pigments by the polymeric precursor route, *Cerâmica* **52: 293, 2006.**

-
- ³⁰ ELIZIÁRIO, S. A., *Pigmentos de estrutura espinélio à base de cromo trivalente*. João Pessoa-PB, Programa de Pós-graduação em Química, UFPB 2007, Dissertação de Mestrado em Química.
- ³¹ ZASSO, C. F., A Influência da Granulometria de Corantes e Esmaltes no Desenvolvimento das Cores, *Cerâmica Industrial*, **2: 3, 1997**.
- ³² CÂMARA, MARIA S. C., *Síntese e Caracterização a Nível Nanométrico da Fase $Li_2(M)Ti_3O_8$, $m = Zn, Co$ e Ni pelo método pechini*, São Carlos-SP, Programa de Pós graduação em Química, Departamento de Química, UFSCar, 2002, Tese de Doutorado em química.
- ³³ GAMA, L. ,et al. , *Correlation between structural data and infrared vibrational bands of the $Zn_{7-x}Ni_xSb_2O_{12}$ spinel phase*, *CERÂMICA*, **46: 220, 2000**.
- ³⁴ MARIN, S. JA, et al., Structures and Crystal Chemistry of Ordered Spinel: $LiFe_5O_8$, $LiZnNbO_4$, and Zn_2TiO_4 , *Journal of Solid State Chemistry*, **113: 413, 1994**.
- ³⁵ YAMANAKA, T., et al. Anharmonic Thermal Vibration in $MgAl_2O_4$ Spinel at Temperature up to 1933K. *Acta Crystal* **40: 96, 1984**.
- ³⁶ POLETI, D., D. Vasovic, et al. Synthesis and Characterization of Ternary Zinc-Antimony-Transition Metal Spinel. *Journal of Solid State Chemistry*, **112: 39, 1994**.
- ³⁷ EL-SAYED, A. M. Electrical conductivity of nickel-zinc and Cr substituted nickel-zinc ferrites, *Materials Chemistry and Physics*, **82: 583, 2003**.

-
- ³⁸ GONZÁLEZ, O., et al.. Relationship between crystal structure and electric properties for lithium-containing spinels, *Materials Research Bulletin*, **29: 903, 1994.**
- ³⁹ HARRISSON, R. J., et al., The temperature dependence of the cation distribution in synthetic hercynite (FeAl_2O_4) from in-situ neutron structure refinements. *Amer. Mineral*, **83:1092, 1998.**
- ⁴⁰ SHOU-YONG, J., et al.. Investigation on lattice constants of Mg-Al spinels. *J. Materials Science Letters*, **19: 225, 2000.**
- ⁴¹ HOU, LEI, et al., Formation and transformation of ZnTiO_3 prepared by sol-gel process, *Materials Letters*, **59: 197, 2005.**
- ⁴² MARIN, S. J., et al. Structures and Crystal Chemistry of Ordered Spinels: LiFe_5O_8 , LiZnNbO_4 , and Zn_2TiO_4 , *Journal of Solid State Chemistry*, **113: 413, 1994.**
- ⁴³ HIE, A., et al., Cation distribution and magnetic properties of ternary $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$ spinels, *J. Phys. C Matter* **8: 2317, 1996.**
- ⁴⁴ CALBO, J., MESTRE, A., Multicomponent Black Coloured Spinels from Alkoxides, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **26: 191, 2003.**
- ⁴⁵ STANGAR, U.L.; et al. "Preparation and spectroscopic characterization of blue CoAl_2O_4 coatings." *J. Sol- Gel Sci. Techn.*, **26:771, 2003.**
- ⁴⁶ SILVA, M.R.C.S. et al., Influence of The Network Former on The Properties of Magnesium Spinels, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **79: 421, 2005.**

-
- ⁴⁷ SOUZA, S. C., et al., The Effects of Co, Ni and Mn on the Thermal Processing of Zn₂TiO₄, Pigments Publicado no *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **79** : **455**, **2005**.
- ⁴⁸ LI, CHUNFEI , BANDO, YOSHIO ,et al., Precipitate within the spinel-type Zn₂TiO₄ matrix studied by high-resolution analytical transmission electron microscopy. *Materials Research Bulletin*, **35**: **351**, **2000**.
- ⁴⁹ LUOA, JUN, et al., Synthesis and characterization of (Zn,Co)TiO₃ by modified low temperature preparing route. *Journal of Alloys and Compounds* **402**: **263**, **2005**
- ⁵⁰ DULIN, F.H., RASE, D.E., Phase Equilibria in the System ZnO—TiO₂ *J Am Ceram Soc* **43**: **125**, **1960**.
- ⁵¹ CHAI ,Y. L., et al., Synthesis, formation and characterization of ZnTiO₃, *Ceramics International* **30** : **2183**, **2004**
- ⁵² KIM, H. T et al., Microstructure and Microwave Dielectric Properties of Modified Zinc Titanate (II), *Materials Research Bulletin*, **33**: **975**, **1998**.
- ⁵³ CHAVES A. C. , *et al.* Influência do vanádio nas propriedades morfológicas estruturais e fotoluminescentes do titanato de zinco (Zn₂TiO₄) *Cerâmica* **51**:**296**, **2005**.
- ⁵⁴ MESÍKOVÁ, ZANETA , SULCOVÁ, PETRA and TROJAN, M. PREPARATION AND PRACTICAL APPLICATION OF SPINEL PIGMENT Co_{0.46}Zn_{0.55}(Ti_{0.064}Cr_{0.91})₂O₄ , *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **84** : **733** , **2006**.

-
- ⁵⁵ OZEL, E. and TURAN S., Production and characterisation of iron-chromium pigments and their interactions with transparent glazes, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23: 2097,2003.**
- ⁵⁶ EVANS, A.G., “Estructur l Reliability: A processing-dependent Phenomenon”. *J. Am.Ceram. Soc.* **65: 127, 2000.**
- ⁵⁷ KWON, T. H.; et al. Zinc oxide thin film doped with Al₂O₃, TiO₂ and V₂O₅ as sensitive sensor for trimethylamine gas. *Sensor Actuat. B-Chem.*, **46:75, 1998.**
- ⁵⁸ BĚLINA, P. and ŠULCOVÁ, P. , Utilization of dta for two-step synthesis of Cu–Mn–Cr spinel, **88: 107, 2007.**
- ⁵⁹ PECHINI, M. P., Method of Preparing Lead and Alkaline-Earth Titanates and Niobates and Coatings Method Using the Same to form a Capacitor, US Pat. **3.330.697 ,1967.**
- ⁶⁰ CALBO, J., MESTRE, A. et al., Multicomponent Black Coloured spinels from alkoxides, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **26: 191,2003.**
- ⁶¹ GODOI, R. H. M. et al. Partículas nanométricas de ferritas de ítrio, *Química Nova*, **22: 6, 1999.**
- ⁶² CHEN , ZHIZHAN et al. , Hydrothermal synthesis and optical property of nano-sized CoAl₂O₄ pigment, *Materials Letters* , **55: 281, 2002.**
- ⁶³ KAKIHANA, M., Invented Review- Sol-Gel Preparation of High Temperature Suoer Conducting Oxides. *J. Sol-Gel Sci. And Technol.*, **6: 7, 1967.**

-
- ⁶⁴ KAKIHANA, M. "Sol-gel preparation of high temperature super conducting oxides." *J. Sol-gel Sci. Tech*, **6:55, 1996**.
- ⁶⁵ ANDERSON, et al., Polymeric synthesis of lead 'Magnesium Niobate powders. *Advances in Ceramics*. **21:91, 1987**.
- ⁶⁶ ZANETTL, S. M.; et al. "An alternative chemical route for synthesis of SrBi₂TaO₉ thin films". *J.Mater.Res.*, **15:2091, 2000**.
- ⁶⁷ HUANG, K. L et al. Preparation structure and electrochemical properties of spinel LiMnO₄ cathode material for lithium ion batteries". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **62: 177, 2000**.
- ⁶⁸ HAN, Y. S. and KIM. H.-G. Synthesis of LiMn₂O₄ by modified Pechini method and characterization as a cathode for rechargeable Li/LiMn₂O₄ cells. *J. Power Sources*, **88: 161, 2000**.
- ⁶⁹ TEREZOS, A. J. e PEREIRA. E. C. "Fractional factorial design applied to investigate properties of Ti_{1-x}Nb_{2x}O₅ electrodes". *Electrochim. Acta*, **45: 4351, 2000**.
- ⁷⁰ FARIA, R. C. e BULHÔES, L.O. S. "A novel synthetic route to Nb₂O₅ thin films for electrochromic devices". *J Electrochem. Soc.* **141: 129, 1994**.
- ⁷¹ TARTE, P., et al., Vibrational spectroscopy and solid state chemistry, *Solid State Ionics* **42: 177, 1990**.
- ⁷² ALLEN, G. C., PAUL, M., Chemical characterization of transition metal spinel- type oxides by infrared spectroscopy, *Appl. Spect*, **49 : 451, 1995**.

-
- ⁷³ VIEIRA, T. G. V. Influência dos contra-íons (antimônio ou molibdênio) em pigmentos à base de $\text{TiO}_2\text{:Cr}$. João Pessoa, Programa de Pós-graduação em Química, 2007, Dissertação de Mestrado em Química.
- ⁷⁴ NAKAMOTO, K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound, Part B, 5th ed., Wiley, NY, 1997.
- ⁷⁵ PREDOANA, L., et al., Characterization of LaCoO_3 powders obtained by water-based sol-gel method with citric acid. *Journal of the European Ceramic Society*, **10:1016, 2007**.
- ⁷⁶ NYQUIST, R. A.; et al.. **Infrared Spectra Inorganic Compounds**, Academic Press, Inc. 1971.
- ⁷⁷ DIBB, A., et al. Influence of simultaneous addition of MnO and CoO on 2 properties of SnO -based ceramics, *Materials Letters*, **46 : 39, 2000**.
- ⁷⁸ VELU, S., et al., The effect of cobalt on the structural properties and reducibility of CuCoZnAl layered double hydroxides and their thermally derived mixed oxides. *Journal Materials Chemistry*, **11: 2049-2060, 2001**.
- ⁷⁹ KIM, K. J., et al., Mössbauer and optical investigation of $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ thin films grown by sol-gel process. *Hyperfine Interact*, **169: 1363, 2006**.
- ⁸⁰ MESEGUER, S., et al., Structure and colour of cobalt ceramic pigments from phosphates. *Ceramics International*, **33: 843-849, 2007**.
- ⁸¹ DONDI, M. et al, The role of counterions (Mo, Nb, Sb e W) in Cr-, Mn-, Ni- and Vn-doped rutile ceramics pigments part 2. Colour and technological properties. *Ceramics International*, **32: 393, 2006**.

⁸² CUN WANG AND BO-QING Synthesis and optical absorption property of the $Zn_2Ti_xSn_{1-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) solid solutions Journal of Solid State Chemistry **177 :3448, 2004.**