

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**HEMATITA: UM NOVO MÉTODO DE SÍNTESE PARA A**  
**INDÚSTRIA**

**Célia Domingues da Costa**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para  
obtenção do título de MESTRE PROFISSIONAL EM  
QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA  
TECNOLÓGICA

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo

São Carlos - SP

2011

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

C837hn Costa, Célia Domingues da.  
Hematita : um novo método de síntese para a indústria /  
Célia Domingues da Costa. -- São Carlos : UFSCar, 2012.  
73 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2011.

1. Físico-química. 2. Hematita. 3. Moagem de alta  
energia. 4. Microondas. I. Título.

CDD: 541.3 (20<sup>a</sup>)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Mestrado Profissional**

---

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado profissional da candidata Célia Domingues da Costa, realizada em 04 de agosto de 2011:*



---

Prof. Dr. Elson Longo da Silva



---

Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos



---

Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo

***Dedico este trabalho***

*Aos meus familiares,*

*Pelas oportunidades únicas e pelo apoio constante.*

*Ao José Eduardo, pelo companheirismo,*

*Amizade, carinho e constante incentivo.*

*A Maria Eduarda, minha filha amada, pelo carinho e ensinamentos.*

*Agradeço por você fazer parte da minha vida.*

*"A oportunidade é como ferro: devemos batê-lo enquanto estiver quente."*

***José Saramago***

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Elson Longo pela oportunidade de participar de seu grupo de pesquisa e por ter acreditado na minha capacidade.

Ao gerente de Pesquisa e Desenvolvimento Vladimir A.B. Barroso da empresa A.W. Faber Castell S.A .pela oportunidade da realização do mestrado.

Aos membros da banca, por participar da minha avaliação.

A UFSCar, em especial ao Departamento de Química, pela oportunidade de poder realizar meus estudos de pós-graduação.

Ao pessoal do laboratório de pesquisa e desenvolvimento da A. W.Faber-Castell S.A: Marcel, Rafaela, Helder, Eder, Rodrigo, Paula, César, Luiz, Marcelo, Guto, Lúcia, Fernanda, Cleide, Márcia e Cláudia que me ajudaram em todos os momentos que precisei.

À Dani, Graziela, Rori, Ricas, Graziela, Madalena e Adriana pela amizade, auxílio e por todos os serviços prestados.

A Francine, Julio, Diogo, Mario, Ana, Márcia, Içamira, Paula, Mateus e Lidiane pela paciência, ensinamentos e ajuda nas análises.

Ao Wilson Silva Junior da empresa I cra pelo fornecimento de informações para execução do projeto.

À todos os amigos do LIEC, pela companhia, amizade e colaboração no trabalho desenvolvido.

À Fernanda Gurgel, pela ajuda, incentivo e amizade nessa fase importante da minha vida.

Ao CNPq/FAPESP pela disposição da infraestrutura e recursos para a realização do projeto.

## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1. 1 - Hidróxidos e Oxidróxidos de Ferro 1 .....	2
TABELA 1. 2 - Hidróxidos e Oxidróxidos de Ferro 2 .....	3
TABELA 1. 3 - Novos Limites de Metais Pesados para brinquedos[7] .....	9
TABELA 1. 4 - Comparativo entre os óxidos naturais e sintéticos .....	11
TABELA 3. 1 - Parâmetros Experimentais.....	29
TABELA 3. 2 - Parâmetros utilizados no processamento em MH .....	32
TABELA 4. 1 - Coeficientes de confiabilidade do refinamento para o pó de $Fe_2O_3$ sintetizado a $140^{\circ}C$ por 160 minutos.....	39
TABELA 4. 2 - Parâmetros de rede, ângulos e volume da célula unitária para o pó de $Fe_2O_3$ sintetizado a $140^{\circ}C$ por 160 minutos .....	39
TABELA 4. 3– Resultados de BET para pós moídos em moinho atritor .....	41
TABELA 4. 4 – Resultados de BET para pós moídos em moinho atritor com água destilada.....	41
TABELA 4. 5– Resultados obtidos de diâmetro médio dos poros e área de superfície BET após co-precipitação da amostra seguido de processo hidrotérmico no micro-ondas.....	43
TABELA 4. 6 - Valores da energia do “band gap” óptico para os pós de $Fe_2O_3$ em diferentes tempos de processamento hidrotérmico .....	52
TABELA 4. 7 – Distribuição Estatística da Largura das partículas.....	57
TABELA 4. 8 – Distribuição Estatística do comprimento das partículas .....	58

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. 1 - Representação dos clusters de ferro (a) e sua cristalização pelo ápice (b), aresta (c) e face (d) (Adaptado de[3]).	3
FIGURA 1. 2 - Ordens:(a) ferromagnética; (b) antiferromagnética; (c) ferrimagnética (Adaptado de[3]).	5
FIGURA 1. 3 - Gráfico CIELab representando as coordenadas $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ .	13
FIGURA 1. 4 - Variação do tamanho de partícula em função do tempo de moagem para uma liga de tântalo – níquel( Adaptado de[27]).	23
FIGURA 1. 5 - (a) Sistema hidrotérmico convencional; (b) Meio reacional aquecido por condução(Adaptado de[40]).	26
FIGURA 1. 6 - a) Sistema hidrotérmico de micro-ondas; (b) Meio reacional aquecido por micro-ondas; (c) Acoplamento da água com as micro-ondas adaptado de[40]).	26
FIGURA 3. 1- Moinho atritor(Adaptado de [47]).	28
FIGURA 3. 2- - Esquema da síntese dos pós de $Fe_2O_3$ .	30
FIGURA 3. 3 - Sistema Hidrotérmico de micro-ondas.	31
FIGURA 3. 4 - Síntese química de co-precipitação: Adição de $Fe_2O_3$ .	32
FIGURA 4. 1 - Difratoograma de raios-X amostra nº 2 com diferentes tempos de síntese no micro-ondas hidrotermal (0, 10, 20, 40, 80 e 160 min em MH). padrão( fornecedor 2).	37
FIGURA 4. 2 - Difratoograma observado e calculado por refinamento Rietveld para a amostra de $Fe_2O_3$ .	38
FIGURA 4. 3 - Representação da célula unitária do $Fe_2O_3$ , ressaltando o cluster de $FeO_6$ .	40
FIGURA 4. 4 - Gráfico de BET para fornecedor 2 do diâmetro em relação a ..	42
FIGURA 4. 5 - – Comparativo entre diâmetro médio dos poros e área de superfície BET.	42
FIGURA 4. 6 - Espectro Raman padrão para o pó de $Fe_2O_3$ [66].	43

FIGURA 4. 7 - Espectro Raman para os pós de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> processados em MH a 140 °C em diferentes tempos.....	44
FIGURA 4. 8 - Espectro de infravermelho para os pós de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> processados em MH a 140 °C em diferentes tempos. ....	45
FIGURA 4. 9 - “Band gap” para materiais com diferentes defeitos estruturais: (a) níveis rasos; (b) níveis profundo. ....	48
FIGURA 4. 10 - Espectro de absorbância no UV – vis para os pós de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> padrão. ....	49
FIGURA 4. 11 - Espectro de absorbância no UV – vis para os pós de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com 0 MH.....	49
FIGURA 4. 12 - Espectro de absorbância no UV – vis para os pós de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com 10 MH.....	50
FIGURA 4. 13 - Espectro de absorbância no UV – vis para os pós de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com 20 MH.....	50
FIGURA 4. 14 - Espectro de absorbância no UV – vis para os pós de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com 40 MH.....	51
FIGURA 4. 15 - Espectro de absorbância no UV – vis para os pós de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com 80 MH.....	51
FIGURA 4. 16 - Espectro de absorbância no UV – vis para os pós de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com 160 MH.....	52
FIGURA 4. 17 – Amostras padrões com moagem em moinho do tipo atritor... 54	
FIGURA 4. 18 -Micrografias de MEV de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com moagem e co-precipitação. ....	54
FIGURA 4. 19 -.Micrografias de MEV de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com moagem e co-precipitação em diferentes tempos de sistema hidrotérmico .....	55
FIGURA 4. 20 - Micrografias de MEV de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com moagem e co-precipitação em diferentes tempos de sistema hidrotérmico .....	55
FIGURA 4. 21 - Distribuição das partículas para medidas de largura.....	57
FIGURA 4. 22 - Distribuição das partículas para medidas de largura.....	58

FIGURA 4. 23 - Distribuição das partículas para medidas de comprimento. ....	59
FIGURA 4. 24 - Distribuição das partículas para medidas de comprimento. ....	59
FIGURA 4. 25 - Espectro de EDS da amostra de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ – Padrão.....	61
FIGURA 4. 26 - Espectro de EDS da amostra de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ – 0 MH. ....	61
FIGURA 4. 27 - Espectro de EDS da amostra de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ com 160 MH.....	62

## **RESUMO**

### **HEMATITA: UM NOVO MÉTODO DE SÍNTESE DE PIGMENTO PARA INDÚSTRIA**

A motivação em estudar as propriedades dos óxidos de ferro foi devido a dificuldade em obter lápis de cor em tons de marrom, com boa cobertura. Para a realização desse trabalho utilizou-se pigmentos de uso industrial fornecido pela empresa Ibra que está buscando novas tecnologias para modernização do seu parque industrial e a empresa Faber-Castell novos fornecedores de pigmentos.

Para o estudo do fornecedor de pigmento comercial mais adequado ao projeto utilizou-se moagem em moinho atritor, para avaliação do comportamento do pigmento em moagem de alta energia e após a análise dos pigmentos selecionou-se o mais indicado para continuação do projeto. Desenvolveu-se metodologia para melhoria das características físico-químicas do pigmento em diferentes tempos de processamento em micro-ondas hidrotérmico.

Essas técnicas possibilitaram avaliar a evolução das fases, morfologia e a desordem estrutural das amostras na moagem com atritor e a recristalização do pigmento com o uso do micro-ondas hidrotérmico. As técnicas de caracterização utilizadas no projeto foram: BET, Difractometria de raios X (DRX), Espectroscopia de Raman, Espectroscopia de infravermelho, Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis), Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG).

## ABSTRACT

### HEMATITE: A NEW METHOD FOR SYNTHESIS OF PIGMENT INDUSTRY

The motivation in studying the properties of iron oxides was due to difficulty in obtaining colored pencils in shades of brown, with good coverage. To carry out this work we used pigments for industrial use Iera provided by the company that is seeking new technologies to modernize its industrial park and the company Faber-Castell new suppliers of pigments.

To study the pigment supplier of business best suited to the project was used atritor grinding mill, to assess the behavior of the pigment in high-energy milling and after analysis of the pigments was selected the most suitable for continuation of the project.

Developed methodology to improve the physical and chemical characteristics of the pigment in different processing times by microwave hydrothermal.

These techniques allowed to evaluate the evolution of the phases, morphology and structural disorder in samples of atritor milling and recrystallization of the pigment using the microwave hydrothermal. The characterization techniques used in the project were: BET, X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, infrared spectroscopy, absorption spectroscopy in the ultraviolet-visible (UV-vis), scanning electron microscopy with field emission (FEG-SEM).

## SUMÁRIO

1.1 - Óxido de Ferro .....	1
1.1.1 - Histórico .....	1
1.1.2 – Hematita .....	5
1.1.3 – Óxidos de ferro e aplicações industriais .....	5
1.1.4 - Normas e Diretivas para fabricação de brinquedos .....	7
1.1.5 – Pigmentos .....	10
1.1.6 - Definição de Pigmentos .....	12
1.1.7 - Pigmentos Nanométricos .....	15
1.2 – Aspectos da Cor .....	17
1.2.1 – Cor .....	17
1.2.2 - Reprodução da Cor .....	18
1.2.3 - Química da Cor .....	18
1.3 – Métodos de Obtenção .....	20
1.3.1 - Método Cerâmico - Mistura de Óxidos .....	21
1.3.2 – Moagem de Alta Energia .....	21
1.3.3 - Método de Co-precipitação .....	23
1.3.4 - Método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas .....	24
<b>2 - OBJETIVOS .....</b>	<b>27</b>
2.1 – Geral .....	27
2.2 - Específico .....	27
<b>3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>28</b>
3.1 – Moinho Atritor .....	28
3.2 – Síntese pós de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	29
3.2.1 - Preparação dos pós de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	31
3.3.1 - Difração de raios X (DRX) .....	33
3.3.2 - Refinamento da estrutura cristalina pelo método de Rietveld .....	33

3.3.3 - <i>Espectroscopia Raman</i> .....	34
3.3.4 – <i>Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho</i> .....	35
3.3.5 - <i>Espectroscopia Óptica na região do Ultravioleta e Visível</i> .....	35
3.3.6 – <i>Método de Brunauer, Emmett e Teller - BET</i> .....	35
3.3.7 - <i>Microscopia Eletrônica</i> .....	36
<b>4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>37</b>
4.1 - <i>Difração de Raios X</i> .....	37
4.4.2 - <i>Representação da célula unitária do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	40
<b>4.3 – BET</b> .....	<b>41</b>
4.4- <i>Espectroscopia Raman</i> .....	43
4.5 - <i>Espectroscopia no Infravermelho</i> .....	45
4.6- <i>Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível- UV-vis</i> :.....	46
4.7 - <i>Microscopia eletrônica de varredura</i> .....	53
4.8 - <i>Energia Dispersiva de Raio X</i> .....	60
<b>5- CONCLUSÃO</b> .....	<b>63</b>
<b>6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>64</b>

# 1 - INTRODUÇÃO

## *1.1 - Óxido de Ferro*

### **1.1.1 - Histórico**

O minério de ferro respondeu por aproximadamente 38% do total de cargas transacionadas pelas instalações portuárias brasileiras em 2010. É o principal produto em termos de tonelagem. A movimentação total registrada foi de 311 milhões de toneladas, 16,1% maior do que em 2009.

O Brasil exportou mais de 85% do minério de ferro produzido em 2010. É o segundo maior produtor de minério de ferro do mundo, atrás apenas da Austrália, e o quarto em reservas, cerca de 29 bilhões de toneladas, de acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM.

Em 2010, os principais consumidores do minério de ferro brasileiro foram: China, Japão, Alemanha, Coreia do Sul e Argentina. Juntos, esses países consumiram mais de 70% de todo o minério exportado pelo Brasil, segundo dados do Ministério de Desenvolvimento Indústria e Comércio – MDIC[1]. As reservas brasileiras são distribuídas entre Minas Gerais (63,1%), Pará (18%) e Mato Grosso do Sul (17,2%). Os altos teores de ferro no minério brasileiro levam o país a ocupar um lugar de destaque no cenário mundial[2].

Os óxidos de ferro compreendem um grupo de minerais que nos últimos cinquenta anos tem recebido uma atenção especial da comunidade científica nacional e internacional. Existem estudos sobre os óxidos de ferro nas mais diversas áreas do conhecimento como: Geologia, Engenharia, Química, Geoquímica e Ciências Médicas.

Os óxidos de ferro são encontrados em grande quantidade na natureza e são os mais abundantes óxidos metálicos nos solos. Nestes, eles ocorrem em partículas muito pequenas e, por causa da sua natureza química e alta área superficial específica, atuam com eficiência na adsorção de agregados e a cimentação de outros componentes do solo.

O elemento ferro é o quarto mais abundante da crosta terrestre, depois do silício, oxigênio e alumínio. Dentre os quinze óxidos de ferro (incluindo também os hidróxidos e os oxi-hidróxidos) identificados, doze deles ocorrem naturalmente, TABELAS 1.1 e 1.2.

Os óxidos de ferro considerados como minerais primários (cristalizados durante a formação da rocha) são a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e a ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ). A hematita e a goethita são as principais formas de ocorrência de óxidos de ferro nos solos tropicais. A estrutura básica de um óxido de ferro é um octaedro, no qual cada íon de ferro ( $2^+$  ou  $3^+$ ) é complexado por seis  $\text{O}^{2-}$  ou por seis  $\text{OH}^-$ , formando um cluster de  $\text{FeO}_6$  ou  $\text{Fe}(\text{OH})_6$ . As polimerizações destes octaedros podem ocorrer em arranjos compactos, em que essas unidades interagem por meio de seus ápices, arestas ou faces, e forma a estrutura cristalina de todos os minerais deste grupo[3].

TABELA 1. 1 - Hidróxidos e Oxidróxidos de Ferro 1.

<b>Óxidos</b>	<b>Ocorrência Natural em Solos</b>
Hematita( $\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$ )	Sim
Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	Sim
Maghemita( $\gamma \text{Fe}_2\text{O}$ )	Sim
$\beta \text{Fe}_2\text{O}_3$	Não
$\varepsilon \text{Fe}_2\text{O}_3$	Não
Wustita ( $\text{FeO}$ )	Não

TABELA 1. 2 - Hidróxidos e Oxidróxidos de Ferro 2.

Hidróxidos e Oxidróxidos	Ocorrência Natural em Solos
Goethita ( $\alpha$ FeOOH)	Sim
Lepidocrocita ( $\gamma$ FeOOH)	Sim
Akaganeita ( $\beta$ FeOOH)	Não
Schwertmannita[Fe <sub>16</sub> O <sub>16</sub> (OH) <sub>12</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	Sim
Feroxita ( $\delta'$ FeOOH)	Não
Ferrihidrita (5 Fe <sup>+</sup> <sub>23</sub> O <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O)	Sim
Bernalita [Fe(OH) <sub>2</sub> ]	Não
Fe (OH) <sub>2</sub>	Não
<i>Green Rusts</i> (Fe <sup>2+</sup> Mg) <sub>6</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>2</sub> (OH) <sub>18</sub> .4H <sub>2</sub> O	Sim

Adaptado da tese de Ana Rosa Passos Pereira(2010)[3].

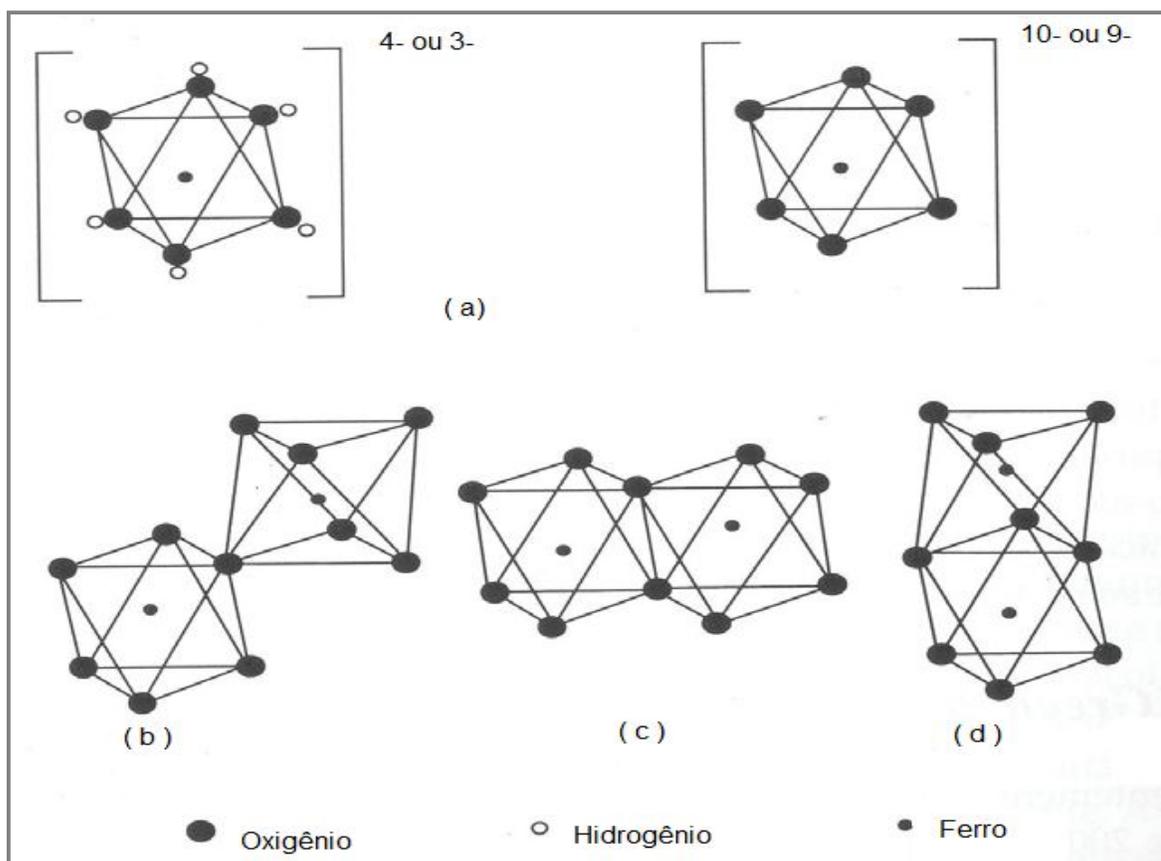


FIGURA 1. 1 - Representação dos clusters de ferro (a) e sua cristalização pelo ápice (b), aresta (c) e face (d) (Adaptado de[3]).

Todos os óxidos de ferro apresentam como característica uma distância interatômica Fe-Fe comuns entre dois octaedros compartilhados que varia de 0,288 a 0,289 nm para ligações com faces, de 0,295 a 0,328 nm para ligações com arestas e de 0,339 a 0,371 nm, para ligações com ápices comuns (Figura 1).

O ferro é o único elemento entre os nove principais da crosta terrestre que tem um momento magnético, que surge pela adição do impulso angular de elétrons não pareados e o impulso angular orbital.

O magnetismo é uma propriedade importante dos materiais e o ferro possui essa característica. Possui orbitais 3d incompletos e a transição dos elétrons entre os orbitais do elemento Fe determina a presença de características magnéticas nos minerais que o contém. Nos principais óxidos de ferro, podem ocorrer três desses comportamentos: ferromagnetismo, ferrimagnetismo e antiferromagnetismo. Esses três tipos serão descritos a seguir:

- Ferromagnetismo: ocorre em substâncias puras (Fe, Co, Ni). A exposição a um campo magnético alinha todos os momentos de forma que a magnetização é o somatório da adição de momentos magnéticos associados a cada elétron em cada átomo do metal [Figura 1.2 - (a)].

- Antimagnetismo: apresenta momento magnético atômico adjacente, alinhado em direções opostas, de forma que a magnetização do material é positiva ou zero, como observado na hematita e na goethita [Figura 1.2 - (b)].

- Ferrimagnetismo: substâncias ferrimagnéticas, apresenta magnetismo permanente, no qual os momentos magnéticos de íons vizinhos tendem a alinhar-se como dois vetores antiparalelos. [Figura 1.2 - (c)].

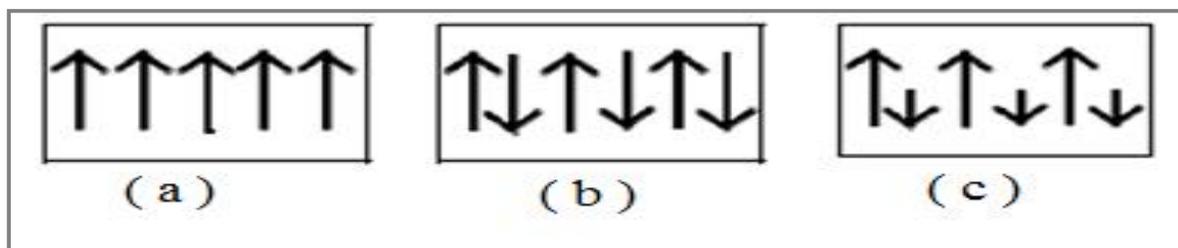


FIGURA 1. 2 - Ordens:(a) ferromagnética; (b) antiferromagnética; (c) ferrimagnética (Adaptado de[3]).

### 1.1.2 – Hematita

A hematita é o segundo óxido de ferro mais encontrado na natureza, sendo comum em solos e rochas sedimentares, metamórficas e magmáticas. Sua designação é proveniente do grego *Haimatites*, cor de sangue, devido à coloração vermelha intensa do pó desse mineral. Sua cor, no entanto, varia de acordo com o tamanho de partículas do vermelho vívido até o violeta e cinza.

Hematitas formam minerais macrocristalinos, utilizados inclusive na confecção de jóias e ornamentos. Sua estrutura é do tipo empacotamento hexagonal compacto - EHC, o grupo espacial é o  $R\bar{3}c$ . Cada octaedro  $FeO_6$  compartilha suas arestas com outros três clusters, no mesmo plano, e uma face é comum com um octaedro no plano adjacente.

A hematita é antiferromagnética, com fraco ferromagnetismo induzido pelas direções dos spins dos elétrons desemparelhados dos átomos de Fe[3].

### 1.1.3 – Óxidos de ferro e aplicações industriais

O óxido de ferro tem aplicação em vários segmentos como : tintas, pinturas rupestres, revestimentos, cosméticos e lápis de cor.

O projeto foi desenvolvido com o objetivo de avaliar como o pigmento interfere na aplicação do produto (lápis de cor), pois como o óxido de ferro tem baixa cobertura, utiliza-se uma grande quantidade desse pigmento e isto resulta

em um produto frágil e com grande índice de reprovação no processo produtivo. Como a Faber-Castell trabalha com diferentes pigmentos e cores de lápis, quando ocorre a falta de uma das cores pertencentes ao conjunto de cores, a produção irá parar causando um grande impacto no processo produtivo e resultando em um grande prejuízo econômico a empresa.

Para homologar um novo fornecedor de matérias-primas a empresa Faber-Castell segue as seguintes normas/diretivas:

- Política Integrada: Qualidade e Sócio-Ambiental (possui certificação ISO 9001 e 14000);
- Atendimento a diversas normas nacionais e internacionais (segurança de brinquedos, artigos escolares, etc.);
- Matérias-primas isentas de compostos a base de ftalatos, PVC, cromo, chumbo, bário e níquel;
- REACH;
- Associação Brasileira de Normas Técnicas - (ABNT)[5];
- NBR 11786/1998 – Segurança de Brinquedos - Normas Técnicas (ABNT);
- Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro)[6];

Quando o fornecedor atende essas normas, o produto é testado em laboratório, depois segue para teste de produção para confirmação da sua performance e se aprovado a matéria-prima está homologada.

Como a empresa Ibra teve interesse nesse projeto, foi necessário descrever toda a fase de homologação de fornecedor da Faber-Castell para compreensão do projeto.

### **1.1.4 - Normas e Diretivas para fabricação de brinquedos**

Essas normas e diretivas estão sendo citadas e descritas nesse projeto, devido a necessidade da empresa Faber-Castell em atender o público infantil.

A União Europeia colocou em prática um sistema integrado único de registro, avaliação, autorização e restrição de substâncias químicas - REACH, e criou uma Agência Europeia das Substâncias Químicas. O sistema REACH obriga as empresas que fabricam e importam substâncias químicas a avaliar os riscos decorrentes da utilização das mesmas e a tomar as medidas necessárias para gerir todos os riscos que identificarem. O regulamento visa garantir um nível elevado de proteção da saúde humana, meio ambiente e reforçar a competitividade do setor das substâncias químicas, bem como a inovação. O regulamento exclui do seu âmbito de aplicação:

- Substâncias sob controle aduaneiro que se encontrem em armazenagem temporária, numa zona franca ou num entreposto franco com vista à sua reexportação, ou ainda em trânsito;
- Substâncias intermédias não isoladas;
- Transporte de substâncias perigosas;
- Resíduos;

Por outro lado, as regras relativas ao registro não se aplicam às substâncias incorporadas em medicamentos para utilização humana ou veterinária nem em gêneros alimentícios ou alimentos para animais (incluindo os aditivos), desde que estes sejam abrangidos pela legislação comunitária aplicável aos medicamentos ou alimentos.

O registro constitui o elemento fundamental do sistema REACH. As substâncias químicas fabricadas ou importadas em quantidades iguais ou superiores a uma tonelada por ano devem obrigatoriamente ser registradas numa base de dados central, gerida pela Agência Europeia das Substâncias Químicas. Não havendo registro, a substância não pode ser fabricada nem colocada no

mercado europeu. A obrigação de registro iniciou em Junho de 2008, mas as substâncias que devam ser objeto de um pré-registro se beneficiam de um regime transitório, que, em alguns casos, pode prolongar até Junho de 2018.

Para efeitos de registro, cabe à indústria (fabricantes e importadores) fornecer informações sobre as propriedades, utilizações e precauções de emprego das substâncias químicas (dossiê técnico). Os dados exigidos são proporcionais aos volumes de produção e aos riscos associados à substância (por exemplo, ensaios aprofundados de toxicidade no caso das substâncias fabricadas ou importadas em quantidades superiores a 1000 toneladas). Por outro lado, os pedidos de registro relativos a substâncias importadas ou fabricadas em quantidades iguais ou superiores a 10 toneladas por ano devem especificar os riscos associados à substância, bem como os diversos cenários de exposição possíveis e as medidas de gestão desses riscos (relatório de segurança química).

As substâncias extremamente preocupantes podem estar sujeitas à autorização da Comissão para utilizações específicas. Pretende-se, com isto, garantir que os riscos associados a essas substâncias sejam contidos de forma válida e que, quando economicamente possível e tecnicamente viável, as substâncias em causa sejam progressivamente substituídas por outras substâncias ou tecnologias adequadas. Compete à Agência publicar e atualizar periodicamente uma lista de substâncias identificadas como tendo características extremamente preocupantes, a qual pode compreender substâncias do tipo:

- CMR (cancerígenas, mutagênicas, tóxicas para a reprodução);
- PBT (persistentes, bioacumuláveis, tóxicas);
- mPmB (muito persistentes, muito bioacumuláveis);

O sistema REACH substitui mais de 40 diretivas e regulamentos e cria um sistema único, aplicável a todas as substâncias químicas. O sistema REACH é completado pelo Regulamento (CE) n.º 1272/2008 relativo à classificação, rotulagem e embalagem de substâncias químicas e misturas[4].

A TABELA 1.3 exemplifica uma das diretivas para brinquedos 2009/48/CE que a Faber-Castell segue para fabricação de seus produtos.

TABELA 1. 3 - Novos Limites de Metais Pesados para brinquedos[7].

<b>Elementos</b>	<b>BMF*</b> <b>[mg/kg]</b>	<b>BML**</b> <b>[mg/kg]</b>	<b>SB ***</b> <b>[mg/kg]</b>
Al	5625	1406	70000
Sb	45	11,3	560
As	3,8	0,9	47
Ba	4500	1125	56000
B	1200	300	15000
Cd	1,9	0,5	23
Cr (III)	37,5	9,4	460
Cr (VI)	0,02	0,005	0,2
Co	10,5	2,6	130
Cu	622,5	156	7700
Pb	13,5	3,4	160
Mn	1200	300	15000
Hg	7,5	1,9	94
Ni	75	18,8	930
Se	37,5	9,4	460
Sr	4500	1125	56000
Sn	15000	3750	180000
Organic Sn	0,9	0,2	12
Zn	3750	938	46000

**BMF\*** = Brinquedos com materiais flexíveis

**BML\*\*** = Brinquedos com materiais líquido ou coláveis

**SB\*\*\*** = Superfícies de brinquedos

### 1.1.5 – Pigmentos

O homem utiliza as cores há mais de 20 mil anos. O primeiro corante a ser conhecido pela humanidade foi o Negro-de-Fumo (*Carbon Black*). Por volta de 3.000 a.c., foram produzidos alguns corantes inorgânicos sintéticos, como o Azul Egípcio.

O primeiro corante orgânico sintetizado com técnica mais apurada foi o Mauve, obtido em 1856, por William H. Perkin. No fim do século XIX, fabricantes de corantes sintéticos estabeleceram-se na Alemanha, Inglaterra, França e Suíça, suprimindo as necessidades das indústrias que, na época, fabricavam tecidos, couro e papel. Nos anos de 1994 e 1995, as grandes corporações implantaram unidades fabris próprias ou em parcerias com fabricantes locais em diversos países asiáticos, como China, Índia e Indonésia[8].

Ao longo da história, a indústria tem utilizado, para a coloração, uma série de substâncias naturais. Atualmente, ainda existem alguns produtos naturais que são amplamente utilizados por oferecerem vantagens econômicas que compensam algumas incertezas sobre a constância dos produtos.

Os pigmentos naturais, em geral óxidos de ferro, são produtos diferentes dos pigmentos sintéticos pois mantêm as mesmas propriedades químicas, mas mesmo existindo produtos com excelente qualidade, possuem teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em proporção menor e ainda contém contaminantes. Na TABELA 1.4 é possível observar as diferenças entre esses pigmentos.

TABELA 1. 4 - Comparativo entre os óxidos naturais e sintéticos.

<b>Natural</b>	<b>Sintético</b>
Minério processado	Processo químico
Baixo teor de $\text{Fe}_2\text{O}_3$	Alto teor de $\text{Fe}_2\text{O}_3$
Alto consumo de produto	Baixo consumo de produto
Alto teor de impurezas	Baixo teor de impurezas
Custo mais baixo	Custo mais alto
Opacidade mais baixa	Opacidade mais alta
Poder de coloração menor	Poder de coloração maior
Saturação de cor menor	Saturação de cor maior
Limitações Colorimétricas	Altos parâmetros colorimétricos

As principais aplicações dos óxidos de ferro são em materiais de construção, plásticos, pinturas, revestimentos, cosmética, indústria farmacêutica, filtros de cigarros entre outros.

A fabricação de pigmentos com mesma tonalidade, mas com diferentes distribuições de tamanhos de partículas e tipos de moagem, fornecem uma ampla gama de produtos para facilitar seu uso na maioria dos campos de aplicação. Portanto, a cor do pigmento é a responsável pelas importantes aplicações nas indústrias de cerâmicas, resinas, cosméticos, tintas (automotivas, acrílicas e impressão), plásticos, materiais odontológicos, etc. As cores e tonalidades dos pigmentos podem variar de acordo com a matriz, do tipo, da quantidade de dopante e do método utilizado para síntese dos pigmentos[9].

### 1.1.6 - Definição de Pigmentos

Pigmentos são compostos químicos orgânicos ou inorgânicos, insolúveis em solventes aquosos ou no meio onde são empregados e são capazes de conferir cor a um substrato. As diferenças entre pigmentos e corantes está relacionado a solubilidade. Os pigmentos são essencialmente insolúveis em solventes aquosos e são utilizados em tintas para impressão, vernizes, plásticos e fibras.

A cor não é uma característica absoluta de um objeto, mas sim uma percepção humana. Cada indivíduo tem uma percepção própria da cor de um determinado objeto que depende de aspectos fisiológicos e psicológicos. Os estímulos da cor, registrados pela retina, são provocados pela distribuição de energia e as propriedades espectrais da luz visível que passa através, ou é refletida, por um objeto. A sensação de cor somente se concretiza após uma complexa operação na qual o cérebro processa os estímulos recebidos. Portanto, a cada cor corresponde um espectro característico.

A origem da cor nos sólidos inorgânicos depende da iluminação na qual esta cor é observada. As transições eletrônicas dentro dos níveis eletrônicos d-d e as transferências de carga são fenômenos responsáveis pela manifestação da cor. Nos sólidos inorgânicos, as transições eletrônicas entre as bandas de energia também implicam no aparecimento da cor e em um pigmento pode variar em função do número de coordenação do metal, das transições de elétrons associadas com os defeitos no cristal, estrutura cristalina, geometria e tamanho das partículas. Há fundamentalmente dois tipos de equipamentos disponíveis para caracterizar a cor de um pigmento, os colorímetros e os espectrofotômetros. Nos colorímetros a radiação refletida pelo objeto é filtrada, separando-se as frações correspondentes aos comprimentos de onda do vermelho, verde e azul. Com base na intensidade relativa de cada um desses comprimentos de onda e do modelo escolhido, CIELab ou HUNTERLab, os parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  são

calculados e utilizados para se identificar a cor do material. Os espectrofotômetros não se limitam a ler as reflexões correspondentes aos comprimentos de onda do vermelho, verde e azul. Neles a luz refletida pelo objeto é subdividida em um grande número de intervalos de comprimentos de onda e é feita a leitura da intensidade relativa correspondente a cada um desses intervalos.

O sistema CIELab foi desenvolvido na França, em 1976, pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE - *Commission Internationale de l'Eclairage*) (CIE, 1976). Neste método, o espaço de cor é um sistema coordenado cartesiano definido por três coordenadas colorimétricas  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , onde  $L^*$  é o eixo central da luminosidade, que numa escala de 0 a 100, representa o percurso do espaço cor desde o preto ao branco;  $a^*$  é o eixo que representa a variação entre o verde, valores negativos, e o vermelho, valores positivos; e por fim o eixo  $b^*$ , que representa a variação de azul, valores negativos e amarelo, valores positivos. A Figura 1.3 representa a distribuição espacial para as coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ .

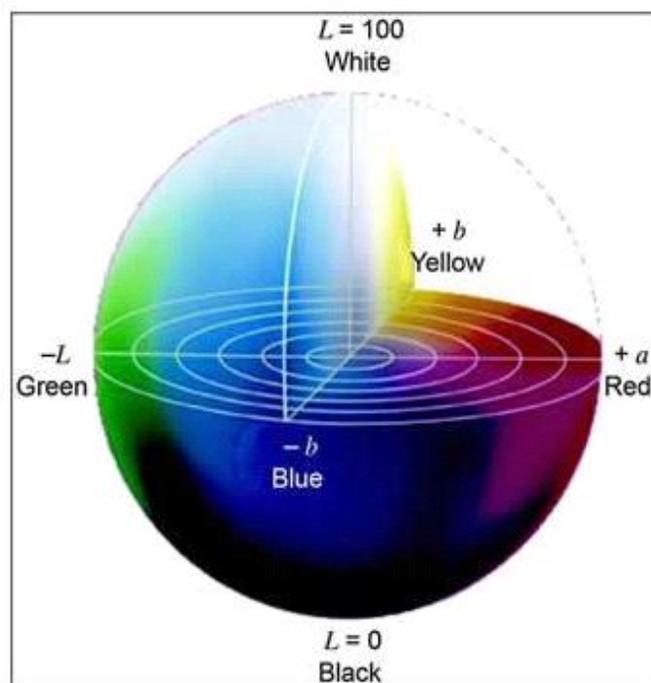


FIGURA 1. 3 - Gráfico CIELab representando as coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ .

A tonalidade de dois pigmentos pode ser a mesma, no entanto, a localização das coordenadas cromáticas  $a^*$  e  $b^*$  e o fator luminosidade  $L^*$  pode indicar que as cores são diferentes. Portanto, a variável tonalidade não pode ser confundida com a cor. A cor de um objeto é caracterizada pela sua tonalidade, luminosidade e saturação.

A tonalidade corresponde ao comprimento de onda predominante, a luminosidade está relacionada à intensidade da energia eletromagnética e a saturação depende das proporções ocupadas por cada comprimento de onda na radiação eletromagnética. O olho humano é capaz de detectar tanto variações de tonalidade, como de luminosidade e saturação. A manutenção da tonalidade em uma linha de produção não garante que sejam produzidas peças de mesma cor, visto que a luminosidade e a saturação podem ter variado.

Nos sistemas CIELab e HUNTERLab a diferença total de cor entre duas cores ( $\Delta E$ ) pode ser calculada matematicamente. A base para esses cálculos são os parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  das duas cores e segue a equação 1.1.1 abaixo:

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad \text{equação 1.1.1}$$

em que:

$\Delta L^*$  é a variação do parâmetro L de uma amostra em relação a uma outra ou a um padrão pré-estabelecido;

$\Delta a^*$  é a variação do parâmetro a de uma amostra em relação a uma outra ou a um padrão pré-estabelecido;

$\Delta b^*$  é a variação do parâmetro b de uma amostra em relação a uma outra ou a um padrão pré-estabelecido.

### **1.1.7 - Pigmentos Nanométricos**

Os materiais nanoestruturados e nanoparticulados têm atraído consideravelmente a comunidade científica e as indústrias, devido às propriedades excepcionais destes materiais tais como: magnéticas, ópticas, reatividade superficial. As propriedades físicas e químicas destes materiais são de grande interesse e importância para futuras aplicações tecnológicas[10-12].

Um exemplo destas diferenças em escala nanométricas são os nanofios de ouro que não obedecem à clássica lei de Ohm, um dos pilares da microeletrônica, segundo a qual a intensidade da corrente elétrica varia linearmente de acordo com o diâmetro do fio[13].

A correlação entre propriedade e tamanho de partícula é bem conhecida desde o século XIX, em que Faraday demonstrou que a cor das partículas de ouro coloidal podem ser modificadas, mudando o seu tamanho. Desta forma, grande parte destes estudos ainda estão concentrados em aplicações ópticas e eletrônicas destes materiais[14,15].

Os materiais usados para aplicação como pigmento são preparados a altas temperaturas ( $> 500^{\circ}\text{C}$ ) e geralmente apresentam partículas maiores que 500 nm. Entretanto, para aplicações especiais como colorir e estabilização em UV, plásticos, filmes finos transparentes, vidros, tintas, recobrimento em materiais luminescentes são requeridos pigmentos com tamanho de partículas menores que 500 nm. A preparação de pigmentos nanométricos é considerada difícil porque para melhorar a razão superfície-volume das partículas é necessário a utilização de temperaturas menores durante as sínteses para minimizar o crescimento das partículas[16].

Há várias maneiras de sintetizar um composto com tamanhos de partículas de ordem nanométrica ou micrométrica, seja para aplicação como pigmento ou

-  
outras. As formas mais utilizadas são processo hidrotérmico[17-18], pirólise[19], mistura de óxidos, sol-gel[11] e processo dos precursores poliméricos que é uma variação do método sol-gel[20]. Independente do método de obtenção utilizado na síntese dos pigmentos, estes quando expostos à luz solar emitem uma grande parcela de energia na região do visível e também emitem uma quantidade significativa de energia nas regiões do ultravioleta e infravermelho. Aproximadamente 5% da energia total do sol incide na região ultravioleta, 51% na região do infravermelho e 44% da energia que alcança a superfície da terra na região do visível. Atualmente está ocorrendo um grande aumento na procura de pigmentos que tenham as seguintes características: alto poder de coloração, cobertura espacial, propriedades de reflectância e que sejam altamente duráveis para atender as exigências das indústrias. Desta forma a geração de novos produtos resistentes a radiação infra-vermelha mostra que pigmentos podem ser mais que agentes colorantes, eles também podem ter funções protetoras[21].

No contexto nacional, segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Química –ABIQUIM[9], o mercado de corantes, pigmentos e branqueadores ópticos no Brasil, apresentam como principais características:

- acentuada competitividade;
- produção de vários corantes e pigmentos em unidades fabris que possuem grande flexibilidade de produção;
- grande dependência de matérias-primas e tecnologias importadas.

A dependência da tecnologia estrangeira pode ser evidenciada ainda pelo fato de que as principais empresas que constituem os produtores nacionais no setor de pigmentos e corantes (BASF, Clariant, Dupont, Dystar, Lanxess e Millennium/ Cristal) são todas multinacionais.

Embora muitos avanços tenham sido alcançados no setor de pigmentos, o campo de produção de pigmentos continua sendo um tema promissor, tanto como assunto de pesquisa, quanto como potencialidade comercial, destacando-se a necessidade de inovações no aproveitamento de pigmentos naturais, a superação dos custos dos métodos de síntese química, e, particularmente no mercado brasileiro, a necessidade de superação da dependência estrangeira.

## ***1.2 – Aspectos da Cor***

As cores têm na verdade, vários significados, desde simples efeito decorativo até simbolismo próprio. A cor do ambiente é então, responsável pelo bem-estar em uma residência, aumento ou redução de produtividade em uma indústria, além de contribuir para a saúde dos internos em clínicas.

A cor pode interferir em um ambiente de uma forma indireta, reduzindo ou aumentando a ação psicofisiológica das características geométricas de um espaço, visto que é mais um componente deste mesmo espaço, e de uma forma direta pela capacidade emotiva da própria cor [22].

### **1.2.1 – Cor**

Numa faixa de 400 a 700 nm estão situados os comprimentos de ondas de luz visível. Acima e abaixo dessas medidas, estão as outras radiações eletromagnéticas, incluindo raios infravermelhos, ondas de rádio, raios X, etc. Quando a luz atinge um material, este absorve algumas ondas luminosas em determinado comprimento de onda e reflete outras. Estas ondas refletidas causam o chamado “efeito” cor. O termo “efeito” é aqui empregado, porque não existe uma “substância cor”, mas apenas ondas luminosas de determinado comprimento de onda, que o olho humano transforma em impulsos nervosos, levando-os até o cérebro, onde são registrados como, amarelo, azul, vermelho,

-  
etc. Se decompuermos a luz solar, fazendo-a passar através de um prisma observa-se as sete cores do arco-íris, sendo três primárias: amarelo, azul e vermelho; e quatro secundárias: laranja, violeta, índigo e verde.

### **1.2.2 - Reprodução da Cor**

Um dos desafios mais comuns na indústria é a reprodução de uma determinada cor, conforme padrão determinado. A reprodução ou acerto de cor, apesar da complexidade, é uma habilidade na qual valem as tentativas. Quanto mais apto o colorista, menor o número de tentativas necessárias. Para reproduzir uma cor, podemos usar vários instrumentos de medição. Embora o olho humano seja o mais rápido e barato de todos os instrumentos de medição da cor, é quase tão preciso como um aparelho eletrônico e apresenta desvantagens que é atenuada com experiência do colorista, mas nunca eliminada. Uma delas, é que o olho humano não é tão sensível quanto os aparelhos na percepção de pequenas diferenças de cores. Nem sempre, o melhor colorista é o que conhece técnicas de coloração ou tonalidade dos pigmentos, mas o que recebeu da natureza um sistema visual mais agudo e sensível do que a maioria das pessoas, que aliam a essa qualidade estudo e prática.

### **1.2.3 - Química da Cor**

As matérias-primas que colorem podem ser classificadas como corantes ou pigmentos. Em muitos casos, as estruturas de pigmentos e corantes são as mesmas. A insolubilidade de pigmentos é obtida, impedindo a solubilização de determinados grupos na molécula ou por formação de estruturas orgânicas insolúveis. Ácidos carboxílicos ou sulfônicos agem como grupos funcionais que formam sais metálicos insolúveis, que são conhecidas como lacas. Entre os componentes orgânicos da química colorida há grupos denominados

-  
cromóforos; encontrados como parte de moléculas aromáticas, que tem a cor intensificada ou modificada por outro grupo conhecido como auxócromos.

Os componentes não coloridos absorvem somente em regiões fora do espectro visível e a cor em componentes inorgânicos está diretamente ligada ao comportamento dos elétrons. Os elementos dos Grupos IIIA e IB da tabela periódica, conhecidos como elementos de transição contém elétrons que sob influência de ligantes, podem absorver energia nas regiões visíveis do espectro. Este tipo de carga transferida é responsável pela intensidade de cor de alguns componentes inorgânicos como em óxidos, sulfetos, iodetos e brometos.

A aparência da cor em uma molécula está associada as excitações elétricas causadas por absorção de radiações eletromagnéticas nas regiões do ultravioleta e visível do espectro. Os elétrons são elevados de seu estado fundamental a níveis maiores de energia, por absorverem certas frequências de luz incidente no visível. Cada excitação eletrônica é acompanhada por transições vibracionais rotacionais. Uma mudança batocrômica, mostra no espectro, o deslocamento da banda de absorção para um comprimento de onda maior e uma mudança hipsocrômica o deslocamento da banda de absorção para um comprimento de onda menor.

A tonalidade é primariamente definida pelo padrão de cromóforos, um sistema de ligações conjugadas de duplas ligações, que é responsável pela absorção da luz visível. Componentes como  $\text{NO}_2$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{COOR}$ ,  $\text{SO}_2$  agem como receptores de elétrons. Ambos, doadores e receptores são partes de um componente diazo. Doadores de elétrons são mais batocromicamente ativos quando comparado com elétrons receptores.

Este efeito, entretanto, também depende da distribuição eletrônica entre receptores, doadores, função azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ), onde uma leve tendência hipsocrômica pode ser observada. O comportamento batocrômico ou hipsocrômico é determinado pela distribuição eletrônica. Se uma ligação de pares eletrônicos é promovido para um estado excitado, uma  $p-p^*$  determina a

-  
frequência da absorção dominante com o mais longo comprimento de onda. As diferentes tonalidades são caracterizadas por propriedades físicas, como geometria do cristal, formato e tamanho de partícula, distribuição de tamanho de partícula e modificação polifórmica do cristal.

### **1.3 – Métodos de Obtenção**

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. Um método muito utilizado na indústria é a reação no estado sólido.

Devido à necessidade de se obter compostos inorgânicos monofásicos, ao longo das últimas décadas foram desenvolvidas novas rotas e as mais empregadas atualmente são: sol-gel, precursores poliméricos (Pechini), polimerização de complexos, co-precipitação, síntese hidrotérmica entre outras. Essas rotas possuem desvantagens como o alto custo inicial, homogeneidade, pós nanoestruturados, formação de aglomerados e, em alguns casos, a toxicidade ao meio ambiente.

Com o intuito de minimizar as desvantagens dessas rotas, novos métodos e rotas químicas têm sido desenvolvidos, tais como: síntese química de co-precipitação, métodos solvotérmicos e hidrotérmicos. Esses métodos requerem sínteses com temperatura na faixa de 80 °C à 180 °C com tempos de síntese que variam de 10 h à 48 h[20,23].

O método hidrotérmico convencional (HC) tem atraído considerada atenção, por oferecer vantagens como:

- Uso de solvente ambientalmente correto e baixo custo;
- Baixas temperaturas de processamento;
- Obtenção de pós cristalinos;

-

As principais desvantagens desta técnica é a lenta velocidade de reação, em qualquer temperatura de processamento utilizada, e a existência de gradiente de temperatura[23]. Devido a essas desvantagens vários trabalhos vêm substituindo as sínteses realizadas por métodos convencionais, pela técnica irradiada por micro-ondas[15,23].

### **1.3.1 - Método Cerâmico - Mistura de Óxidos**

No método cerâmico, óxidos metálicos ou carbonatos (ou outros sais apropriados) são misturados e moídos para intensificar a homogeneidade e reduzir o tamanho de partículas, e então calcinados em altas temperaturas para permitir a interdifusão dos cátions.

A reação é rápida porque os caminhos de difusão são curtos. À medida que os produtos vão se formando, os caminhos de difusão dos íons se tornam mais longos e a velocidade da reação diminui.

Industrialmente, o processamento convencional de mistura de óxidos é o mais empregado devido ao baixo custo. Entretanto, o método apresenta várias desvantagens, tais como, altas temperaturas de calcinação, tamanho e forma de partículas não uniforme, falta de reprodutibilidade, caráter multifásico e, em alguns casos, perda de estequiometria devido à volatilização de reagente a altas temperaturas[24].

### **1.3.2 – Moagem de Alta Energia**

A Moagem de Alta Energia (MAE)[25-26] é uma técnica de processamento de pós que permite a produção de materiais homogêneos partindo da mistura de pós e foi desenvolvida a partir da década de 1960, utilizada para:

- Obtenção de materiais nanoestruturados;
- Reações no estado sólido;
- Materiais amorfos;
- Ligas metaestáveis;
- Soluções sólidas supersaturadas;

O moinho do tipo SPEX é o de maior poder energético, porém de menor produção, em volume de material. Seu princípio de funcionamento consiste em um recipiente, contendo bolas de moagem e o material a ser moído, vibrando simultaneamente em torno dos três eixos, gerando uma elevadíssima frequência de choques entre as bolas e as paredes do recipiente[27].

No início do processo de moagem, as partículas frágeis são fragmentadas e as partículas dúcteis tornam-se achatadas por um processo de micro forjamento. As partículas achatadas sofrem soldagem, enquanto as partículas frágeis são distribuídas na superfície do material mais mole[28]. Com isso, há um aumento do tamanho de partícula, como se observa em (a) e (b) na FIGURA 1.4

As partículas também sofrem fraturas, as quais tendem a refiná-las. Em um segundo estágio do processo, a fratura torna-se mais comum que a soldagem das partículas. Com o decorrer da moagem, ambos os fenômenos, soldagem e fratura, entram em equilíbrio e o tamanho de partícula segue praticamente constante, como em (c) e (d) na FIGURA 1.4. O material frágil depositado na superfície do material dúctil é incorporado em sua matriz. Em estágios extremos, ocorre a amorfização do material[27].

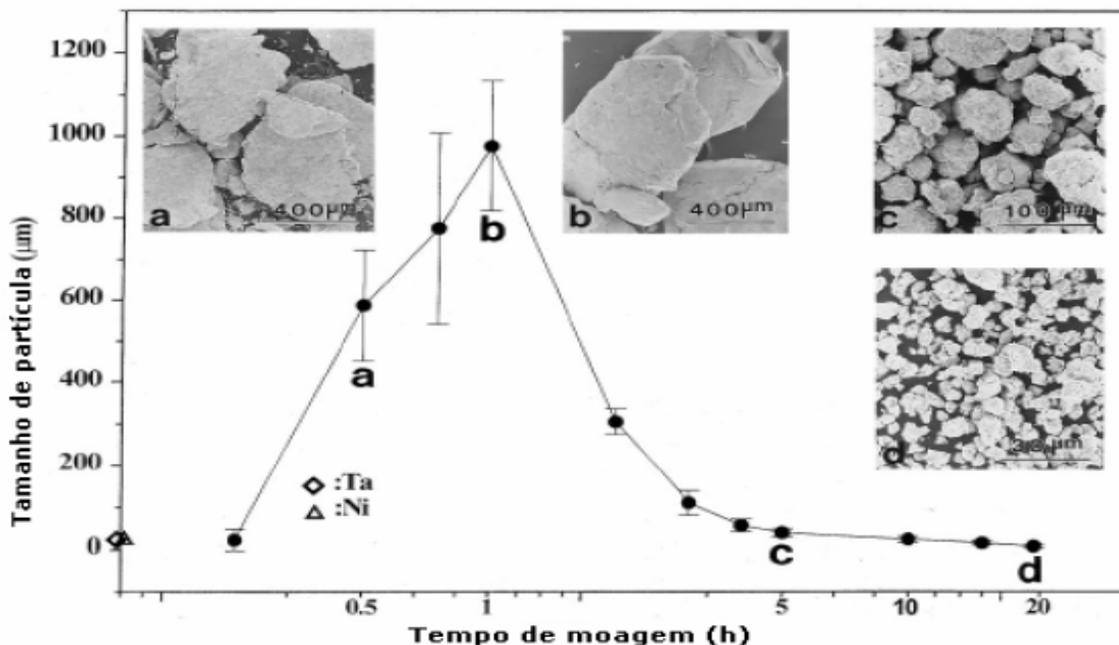


FIGURA 1. 4 - Variação do tamanho de partícula em função do tempo de moagem para uma liga de tântalo – níquel( Adaptado de[27]).

### 1.3.3 - Método de Co-precipitação

O método de co-precipitação é convencional na preparação de óxidos simples, misturas e sais. Consiste na preparação de soluções homogêneas, contendo os cátions desejados, e na precipitação estequiométrica simultânea desse sistema multicomponente na forma de hidróxidos, oxalatos, etc. Após a etapa de precipitação, os precipitados são filtrados, lavados e calcinados. Parâmetros como pH da solução, temperatura e concentração dos reagentes devem ser controlados para que sejam obtidos pós de alta qualidade com características adequadas ao processamento cerâmico.

Para diminuir a formação de aglomerados, os precipitados são submetidos a tratamentos de lavagem com líquidos orgânicos, tratamento hidrotérmico ou processos de congelamento-secagem.

O método de co-precipitação possibilita a lavagem das impurezas solúveis antes da etapa de calcinação, uma menor perda de massa durante a etapa de calcinação quando comparada com o processo sol-gel[29], obtenção de pós estequiométricos, reativos e homogêneos. Uma desvantagem do método é que as diferenças de solubilidade entre as várias fases precipitantes afetam fortemente a cinética de precipitação de cada íon metálico, promovendo dessa forma modificações na estequiometria do precipitado com o avanço do tempo de reação. Em caso de necessidade de rigor estequiométrico ou na presença de dopantes em baixas concentrações, dificilmente se obtém o composto desejado é formado. Além disso, a solução precursora (também chamada de resina polimérica) pode ser utilizada para a fabricação de filmes, quando esta solução é depositada sobre um substrato e tratada termicamente[10].

#### **1.3.4 - Método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas**

A maioria dos trabalhos científicos existentes que tratam da obtenção de nanoestruturas, relata sobre as sínteses na fase de vapor ou estado sólido conforme mencionado anteriormente. As sínteses na fase de vapor, normalmente requerem condições reacionais severas, e, por sua vez, as sínteses em fase sólida comumente não asseguram a totalidade de reação do sistema, o que pode resultar em impurezas nos produtos ou baixa cristalinidade, além de considerável dispêndio de energia e tempo[31].

Komarneni e colaboradores[32-34], foram os pioneiros no estudo do efeito de diversos parâmetros como a concentração das espécies químicas, tempo e temperatura de cristalização em reações hidrotérmicas na presença de micro-ondas convencional e obteve óxidos e sais, tais como,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ [35] em que promoveu o desenvolvimento de uma nova técnica capaz de oferecer vantagens tais como:

- O rápido aquecimento com tratamento do controle de temperatura;

- A cinética da reação é reforçada por uma a duas ordens de magnitude com obtenção de materiais com morfologias diferentes[23].

- A poluição é minimizada devido as condições de fechamento hermético da reação, podendo os reagentes ser reciclados[36-38].

Volante e colaboradores[38] utilizaram a energia de micro-ondas na síntese e processamento de uma série de materiais cerâmicos. Esses autores obtiveram óxidos de cobre, zinco e níquel, com diferentes morfologias, tais como; nanoflores, nanoplacas, nanoouríços. Na síntese desses materiais, foram utilizados tempos e temperaturas de processamento menores quando comparados com as técnicas hidrotérmicas convencionais[35-39].

Uma vantagem importante da síntese por micro-ondas é a pequena variação de temperatura no meio reacional, em que o aquecimento da solução e processamento dos materiais é direto e homogêneo. Diferente da síntese por aquecimento convencional (FIGURA 1.5.1 (a) e (b)), onde o solvente é aquecido indiretamente por transmissão de energia existindo um gradiente de temperatura nesse sistema[40,41].

A literatura apresenta ainda outros trabalhos nos quais nanoestruturas de materiais diversos são obtidos por meio de reações envolvendo micro-ondas[41-45].

No sistema micro-ondas hidrotérmico – MH, a radiação eletromagnética interage com os dipolos induzidos e/ou permanentes das moléculas água e das partículas dispersas. Os dipolos das moléculas do meio reacional interagem com a radiação eletromagnética, onde as moléculas orientam-se na mesma direção do campo elétrico dessas ondas, Figura 1.5.2 (c), resultando na rotação das partículas e em um rápido aquecimento do meio[40].

As FIGURAS 1.5.1(a) e (b), e 1.5.2(a) e (b) exibem os sistemas por aquecimento convencional e por micro-ondas, assim como o meio reacional das mesmas:

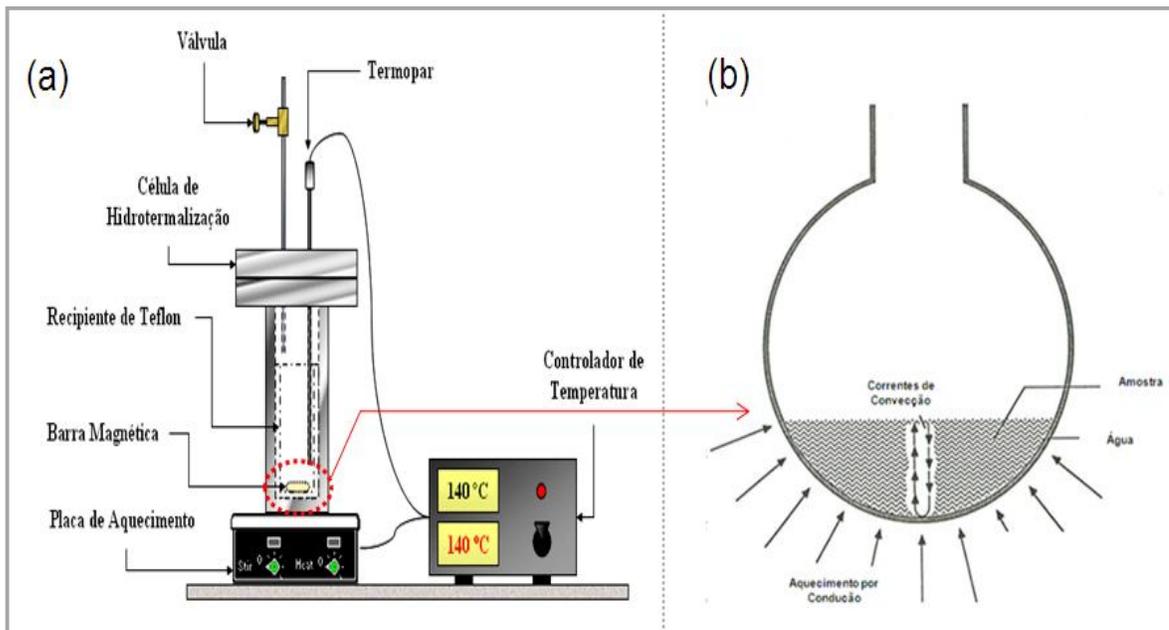


FIGURA 1. 5 - (a) Sistema hidrotérmico convencional; (b) Meio reacional aquecido por condução(Adaptado de[40]).

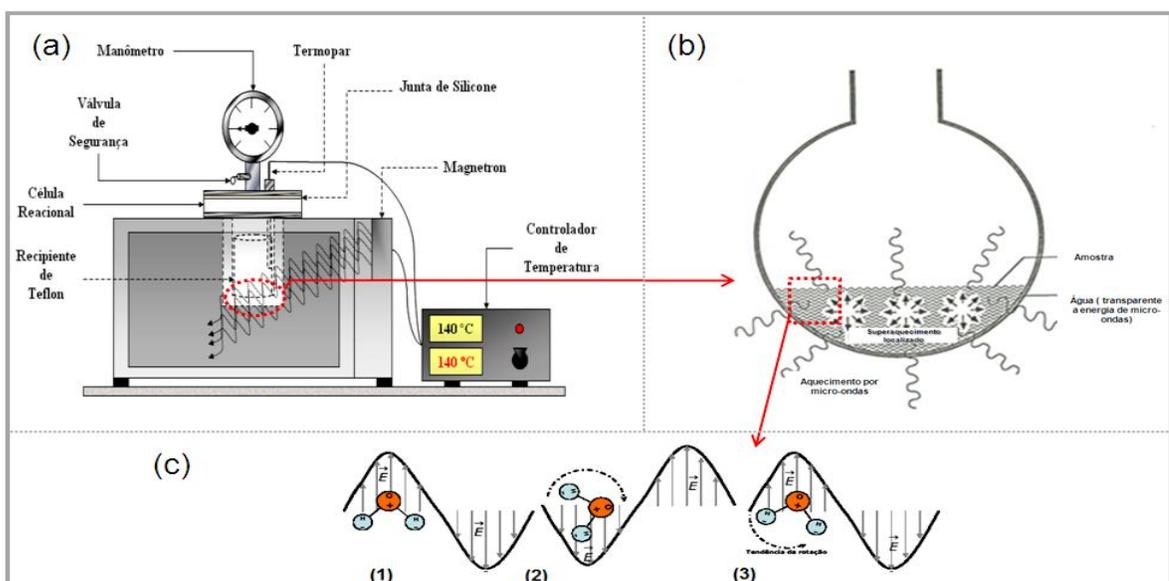


FIGURA 1. 6 - a) Sistema hidrotérmico de micro-ondas; (b) Meio reacional aquecido por micro-ondas; (c) Acoplamento da água com as micro-ondas adaptado de[40]).

Devido ao tipo de aquecimento e as interações que esse sistema proporciona, o processamento por micro-ondas tem sido estudado por muitas comunidade científica, devido às vantagens que a técnica apresenta.

-

## **2 - OBJETIVOS**

### ***2.1 – Geral***

Desenvolver um novo processamento para os pós de hematitas utilizando moinho atritor, com método de síntese de co-precipitação e processado no sistema hidrotérmico irradiado por micro-ondas, para melhoria de desempenho do pigmento em aplicações industriais.

### ***2.2 - Específico***

Caracterizar hematita comercial da empresa Iera para definir as propriedades morfológicas, estruturais e desenvolver novo processamento desse pigmento para atender novas aplicações industriais.

### 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 – Moinho Atritor

O presente estudo tem como objetivo a utilização de um moinho atritor[27,46] para obtenção de um pigmento com partículas mais homogêneas diferente do pigmento fornecido pela empresa I cra.

0



FIGURA 3. 1- Moinho atritor(Adaptado de [47]).

Para a moagem dos diferentes óxidos de ferro, foram adicionados no recipiente cerâmico com volume fixo de 500 mL, 100 g do óxido de ferro, 200 mL de água destilada e 1500 g de esferas polidas à base de zircônia ( $ZrO_2$ ) conforme ilustrado na FIGURA 3.1, aplicando uma velocidade de rotação de 450 rpm, com esferas de zircônia com diâmetro de 2 mm. A moagem foi realizada em atmosfera ambiente e o recipiente cerâmico resfriado com água, com algumas variações de processamento fornecidas pela empresa I cra, conforme TABELA 3.1.

TABELA 3. 1 - Parâmetros Experimentais..

<b>Fornecedor</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>Meio</b>
1	6	Água e Poliacrilato de Amônio
2	3	HCl 10%
2	1	Água Destilada
2	3	Água Destilada

Após o processamento no moinho atritor, as amostras foram secas em estufa a 110 °C por 24 horas.

### 3.2 – Síntese pós de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Com a definição do procedimento de moagem no Liec, fez-se um teste piloto na empresa Ibra em moinho atritor com a amostra do fornecedor 1 (a pedido da empresa Ibra não identificou-se a matéria-prima), 150 g, em meio a 200 mL de água destilada, 0,50 gramas de tripolifosfato de sódio (TPF) e 0,1 g de poliacrilato de amônia com 1500 g de esferas polidas à base de zircônia (ZrO<sub>2</sub>), aplicando uma velocidade de rotação de 700 rpm.

Os pós de óxido de ferro foram co-precipitados e posteriormente processados no sistema hidrotérmico assistido por irradiação de micro-ondas em diferentes tempos, conforme fluxograma da FIGURA 3.2.

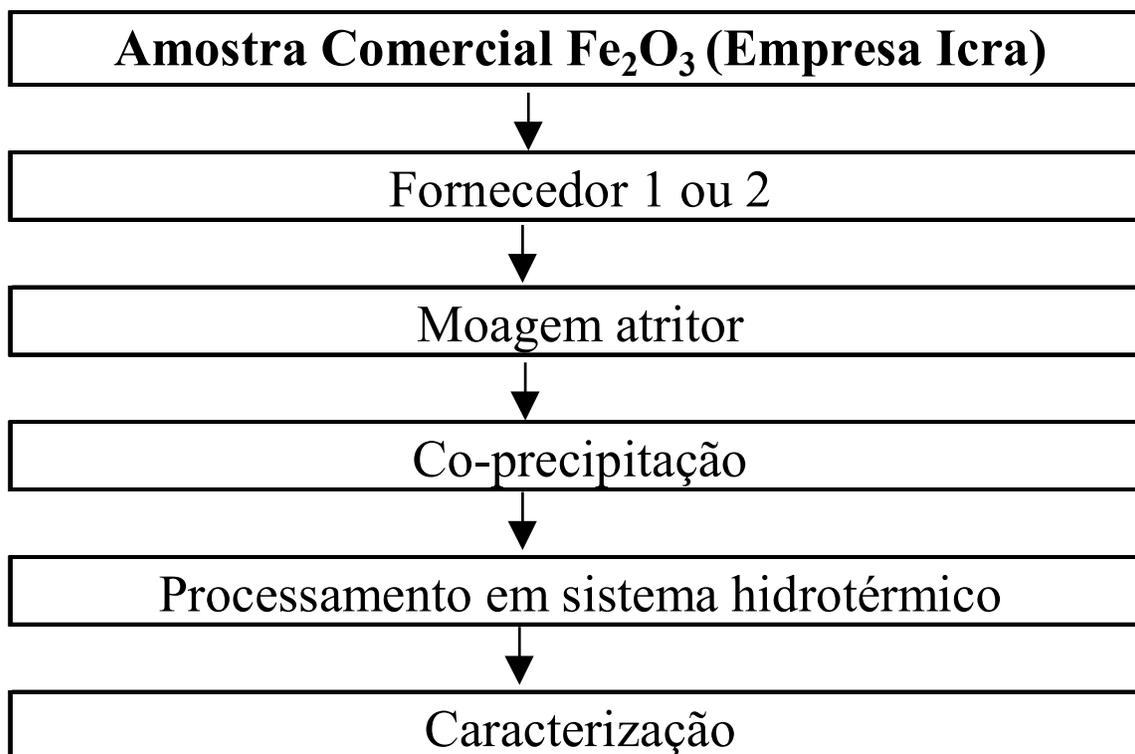


FIGURA 3. 2- - Esquema da síntese dos pós de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

O sistema hidrotérmico de micro-ondas utilizado no processamento dos pós de óxido de ferro foi obtido a partir de modificações realizadas em um forno de micro-ondas doméstico (Panasonic- modelo NN-ST357WRPH – 2,45 GHz, 800 W)[50]. A esse sistema foi acoplado um controlador externo de temperatura, e uma célula de hidrotermalização constituída por uma válvula de segurança; monômetro, para monitoramento da pressão; célula reacional; e termopar, para verificação da temperatura do meio reacional.

A parte inferior da célula hidrotermal, assim como o copo reacional foram feitas de teflon[51-53], pois o material é transparente às radiações de micro-ondas, baixa susceptibilidade a contaminação.e é resistente a temperaturas em torno de 300 °C.

O sistema hidrotérmico de micro-ondas, a célula de hidrotermalização e o copo reacional podem ser visualizados na FIGURA 3.5:



FIGURA 3. 3 - Sistema Hidrotérmico de micro-ondas.

### 3.2.1 - Preparação dos pós de $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Foram utilizadas 0,3 gramas de pigmento comercial fornecido pela empresa Icara, após moagem em moinho atritor por 3 horas. A primeira etapa da síntese iniciou-se pela preparação da mistura do pigmento em 75 mL de água deionizada ( $\approx 50\text{ }^\circ\text{C}$ ), na qual estava sob constante agitação. O pH da solução foi ajustado para 13 com a adição de 25 mL de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), para aumentar a taxa de hidrólise do sistema contribuindo para uma melhor dissolução dos reagentes. Depois da reação de co-precipitação, a solução foi transferida para um copo de teflon e posteriormente para a célula de hidrotermalização, e esta por fim, foi acoplada ao forno de micro-ondas (2,45 GHz com potência máxima de 800 W). Os parâmetros utilizados no processamento hidrotérmico em micro-ondas estão listados na TABELA 3.2.:

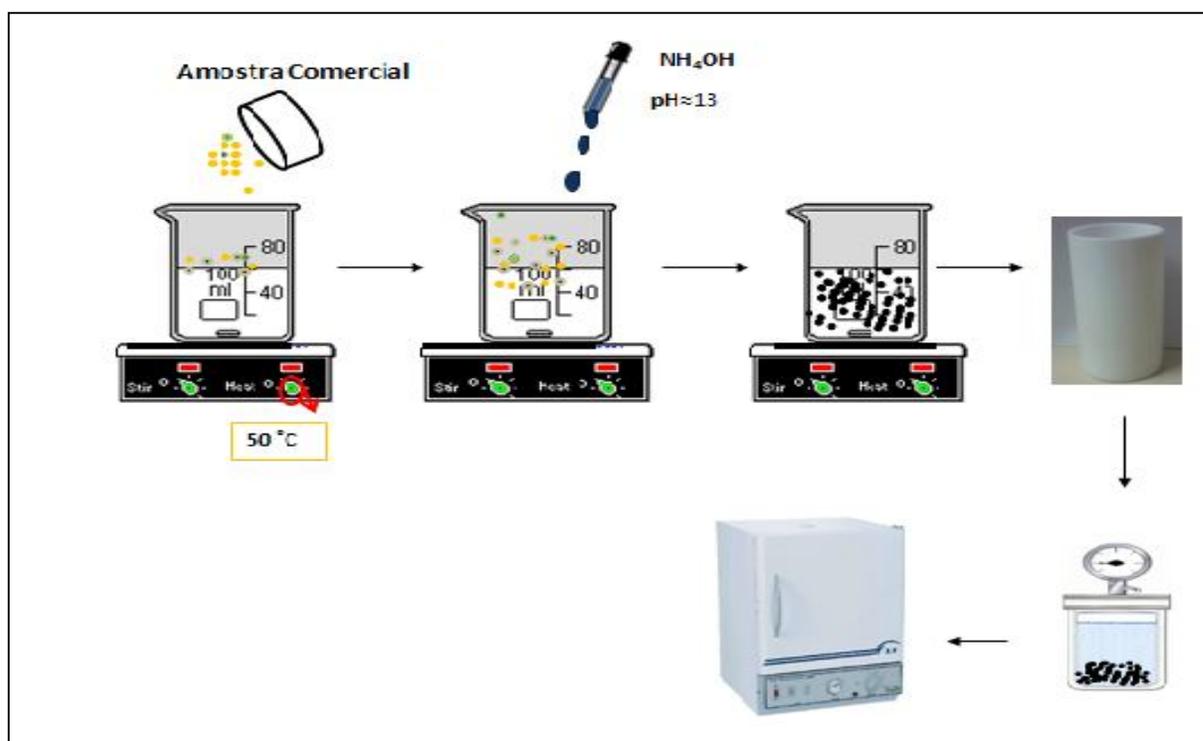
TABELA 3. 2 - Parâmetros utilizados no processamento em MH..

<b>Processamento no MH*</b>	
Tempo	10/20/40/80/160 min.
Taxa de Aquecimento	70 °C/min.
Temperatura	140 °C

MH\* = micro-ondas hidrotermal

A pressão interna na célula de hidrotermalização chegou em 3,45 atm, em 140 °C. Os pós foram lavados com água deionizada, várias vezes, para remover a base (NH<sub>4</sub>OH). Posteriormente os pós foram secos em estufa convencional por 24 horas. Os pós obtidos foram caracterizados utilizando as técnicas de difração de raios X, espectroscopia Raman, , espectroscopiade absorção na região do ultravioleta visível, espectroscopia absorção na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e EDSX.

O esquema proposto para a obtenção dos pós de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está na FIGURA 3.4:

FIGURA 3. 4 - Síntese química de co-precipitação: Adição de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **3.3.1 - Difração de raios X (DRX)**

A técnica de difração de Raios X utilizada para análise de pós possibilita o estudo da estrutura e composição de uma amostra pulverizada, através dos raios X que são difratados com intensidades que dependem da estrutura atômica e cristalina, organização e granulometria da amostra.

Essa técnica corresponde a um dos poucos métodos analíticos capazes de fornecer informações qualitativas das fases cristalinas ou compostos presentes em uma determinada amostra, onde cada fase cristalina apresenta um modelo característico o qual pode ser usado como uma verdadeira impressão digital para a identificação do composto.

A evolução estrutural e as fases cristalinas presentes na composição dos pós foram determinadas difração de raios X (DRX) usando um difratômetro da marca Rigaku modelo DMax 2500PC. O equipamento foi operado a 40 kV e 150 mA. A radiação utilizada para as medidas foi a  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) e a taxa de varredura empregada foi de  $0,02^\circ/\text{min}$  para um intervalo em  $2\theta$  de  $15$  à  $75^\circ$ . Os difratogramas das amostras foram comparados e analisados com as fichas do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) de cartão n<sup>o</sup> 36-664[54].

### **3.3.2 - Refinamento da estrutura cristalina pelo método de Rietveld**

O método de Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas a partir de dados de difração de raios X ou nêutrons. Este método permite obter valores refinados para os parâmetros da estrutura cristalina de um dado material utilizando dados coletados de difração, denominados a partir deste

-  
momento de difratograma observado[55,56]. Para realizar este refinamento uma coleta especial de dados é necessária. Assim, o difratograma de cada amostra é obtido utilizando-se de uma rotina mais longa, num processo de varredura passo a passo com incremento de  $\Delta 2\theta$ , no qual o tamanho do passo é tipicamente da ordem de  $0,01^\circ$ .

A partir do difratograma obtido estas estruturas são refinadas de modo que o difratograma calculado se aproxime do difratograma observado. Isto pode ser verificado por meio dos índices de concordância  $R_{\text{Bragg}}$ ,  $R_{\text{WP}}$  e  $R_{\text{exp}}$ .

- $R_{\text{Bragg}}$  – é descrito como uma função das intensidades integradas e é o único parâmetro que avalia a qualidade do modelo estrutural refinado, já que a intensidade integrada está relacionada com a estrutura.

- $R_{\text{WP}}$  – é descrito como função da média ponderada das intensidades calculadas e experimentais, e indica o quão bom ficou o refinamento.

- $R_{\text{exp}}$  – é uma análise estatística dos dados, que pode prever o valor final do refinamento, ou seja, o valor esperado para o parâmetro  $R_{\text{wp}}$ . Em geral, para um bom refinamento os valores de  $R_{\text{Bragg}}$ , variam de 2 a 3 (%).

As condições utilizadas para a obtenção dos difratogramas para o refinamento foram varredura em  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $110^\circ$ , tempo por exposição de 8 segundos e passo angular de  $0,02^\circ$ . Estes refinamentos foram realizados com o programa GSAS, (General Structure Analysis System).

### **3.3.3 - Espectroscopia Raman**

Os espectros Raman para os pós de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foram obtidos por espectroscopia Raman com transformada de Fourier (FT-Raman). As análises foram realizadas no espectrômetro Bruker RFS100, utilizando um laser de Nd:YAG com linha de 1064 nm e potência nominal de 100 mW

como fonte de excitação. O equipamento operou em temperatura ambiente, na região de 80-1200  $\text{cm}^{-1}$ , com 32 varreduras e resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.3.4 – Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho**

As medidas de infravermelho foram obtidas a partir do espectrômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) Bruker modelo EQUINOX-55 com um acessório de ATR (monocristal de ZnSe). O equipamento operou na região de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , com 32 varreduras e resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ . O acessório de refletância difusa (DRIFT) foi utilizado na análise das amostras[57].

### **3.3.5 - Espectroscopia Óptica na região do Ultravioleta e Visível**

As análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) dos pós foram realizadas no espectrômetro da Varian Cary modelo 5G, programado para o modo de refletância difusa e utilizando um comprimento de onda na faixa de 200 a 800 nm, com velocidade de varredura 600 nm/min. O óxido de magnésio (MgO) foi adotado como o material de referência[58].

### **3.3.6 – Método de Brunauer, Emmett e Teller - BET**

Medidas de área superficial dos sólidos foram efetuadas em um equipamento modelo ASAP 2000, Micromeritics, seguindo o modelo proposto por BET[59]. Esse método considera o volume de gás  $\text{N}_2$  adsorvido na superfície dos sólidos por interações físicas, à baixa temperatura e pressão. Conhecendo-se o valor da área superficial

específica das partículas, pode-se determinar o diâmetro esférico equivalente, de acordo com a equação 3.1.1:

$$D_{\text{BET}} = \sqrt[3]{\frac{6}{D_t} \times S_{\text{BET}}} \quad \text{equação 3.1.1}$$

em que,

$D_{\text{BET}}$  = diâmetro esférico equivalente(nm);

$D_t$  = densidade teórica (g/cm<sup>3</sup>);

$S_{\text{BET}}$  = área superficial(m<sup>2</sup>/g)

### **3.3.7 - Microscopia Eletrônica**

A morfologia das partículas foi analisada por meio de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-MEV; ZEISS, modelo Supra 35).

A composição química das amostras foi analisada através do equipamento FEG-SEM modelo XL-30(FEI/Philips) acoplado a um sistema de microanálise por energia dispersiva de raios X(EDSX) modelo Link ISIS 300.

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados inicialmente os resultados de análises das caracterizações dos pigmentos por Difração de Raios X , Refinamento de Rietveld, Espectroscopia Raman, Espectroscopia na Região do Infravermelho, Espectroscopia Óptica nas Regiões do Ultravioleta e Visível, Método de Brunauer, Emmett e Teller – BET, Microscopia eletrônica e Energia Dispersiva de Raios X

### 4.1 - Difração de Raios X

110100A FIGURA 4.1.exibe os difratogramas de DRX para os pós de  $Fe_2O_3$  processados no sistema hidrotérmico irradiado por micro-ondas - MH à 140 °C contínuo, em diferentes tempos.

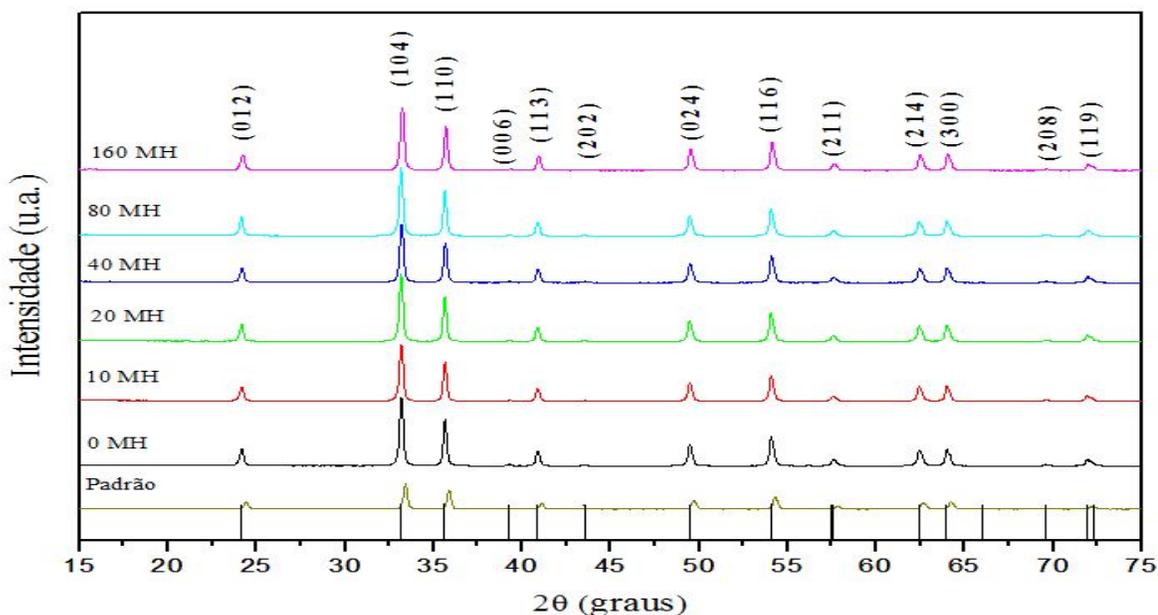


FIGURA 4. 1 - Difratograma de raios-X amostra nº 2 com diferentes tempos de síntese no micro-ondas hidrotérmico (0, 10, 20, 40, 80 e 160 min em MH). padrão( fornecedor 2).

Padrão =  $Fe_2O_3$  comercial da empresa Iera (fornecedor 2)

A partir dos difratogramas observa-se que todos os materiais apresentam os picos referentes aos planos cristalográficos da estrutura EHC (empacotamento hexagonal compacto), com grupo espacial  $R\bar{3}c$ , de acordo com o JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) de cartão n° 33-664[60,61].

A FIGURA 4.2 exibe o refinamento Rietveld para a amostra de  $Fe_2O_3$  processado no sistema hidrotérmico irradiado por micro-ondas MH por 160 min a  $140\text{ }^\circ\text{C}$ , onde o perfil de difração está representado pela linha preta e o perfil obtido experimentalmente (sobreposto em vermelho), a curva residual, que é a diferença entre o perfil calculado e o observado está representada pela linha de cor verde. São exibidas também as posições dos picos de Bragg, representados pelas barras verticais pretas.

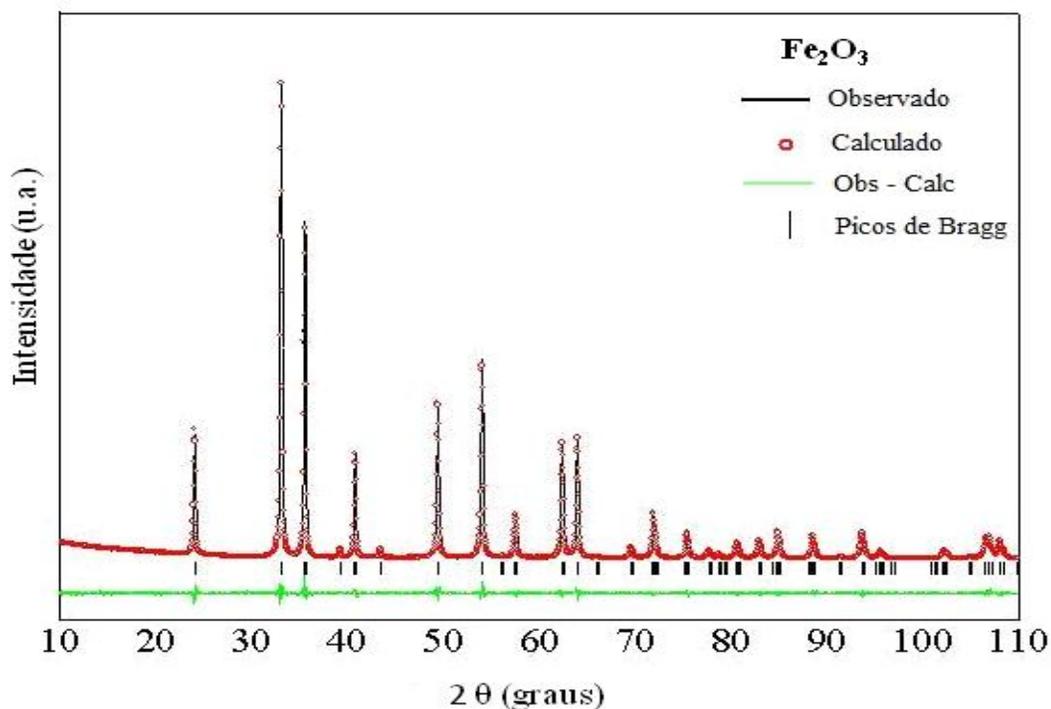


FIGURA 4. 2 - Difratograma observado e calculado por refinamento Rietveld para a amostra de  $Fe_2O_3$ .

A TABELA 4.1 exibe os valores obtidos por meio do refinamento Rietveld.

TABELA 4. 1 - Coeficientes de confiabilidade do refinamento para o pó de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sintetizado a  $140^\circ\text{C}$  por 160 minutos.

Amostra	Rwp (%)	$R_{\text{Bragg}}$ (%)	$\chi^2$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	9,06	1,83	1,372

Os resultados obtidos indicam que a amostra de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $140^\circ\text{C}$  por 160 minutos, apresentou a fase cristalina, não apresentando a formação de fase adicional, confirmando assim os resultados obtidos com os ensaios de difração de raios-X em rotina convencional.

A TABELA 4.2 exibe os valores dos parâmetros de rede, os ângulos e o volume da célula unitária para o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , obtidos por meio do refinamento Rietveld.

TABELA 4. 2 - Parâmetros de rede, ângulos e volume da célula unitária para o pó de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sintetizado a  $140^\circ\text{C}$  por 160 minutos.

	PR*		ACL**		VCL***
	a = b	c	$\alpha = \beta$	$\gamma$	$V^3$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5.0380	13.7582	90	120	302.43
JCPDS	5.0356	13.7489	90	120	301.93

PR\* = Parâmetros de rede

ACL\*\* = Ângulos da célula unitária (graus)

VCL\*\*\* = Volume da célula unitária ( $\text{\AA}^3$ )

Como podemos verificar na TABELA 4.1.2 os parâmetros de rede dos pós de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , assim como o volume da célula unitária estão em acordo com os dados publicados no cartão JCPDS [61-63]. São observados alguns pequenos desvios nesses valores, com os apresentados pela ficha. Essas pequenas

variações são resultantes das diferentes condições de síntese utilizada para a obtenção dos mesmos.

A radiação de micro-ondas interage com o dipolo permanente e/ou induzido da fase líquida (água) e das partículas dispersas no sistema reacional, iniciando um rápido aquecimento, resultado na rotação molecular dessas partículas carregadas. Portanto, os parâmetros de rede, volume de célula e os valores dos ângulos dependem do método de processamento, assim como das condições de síntese.

#### 4.4.2 - Representação da célula unitária do $\text{Fe}_2\text{O}_3$

A FIGURA 4.2.1 ilustra uma representação esquemática da célula unitária do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

1010100

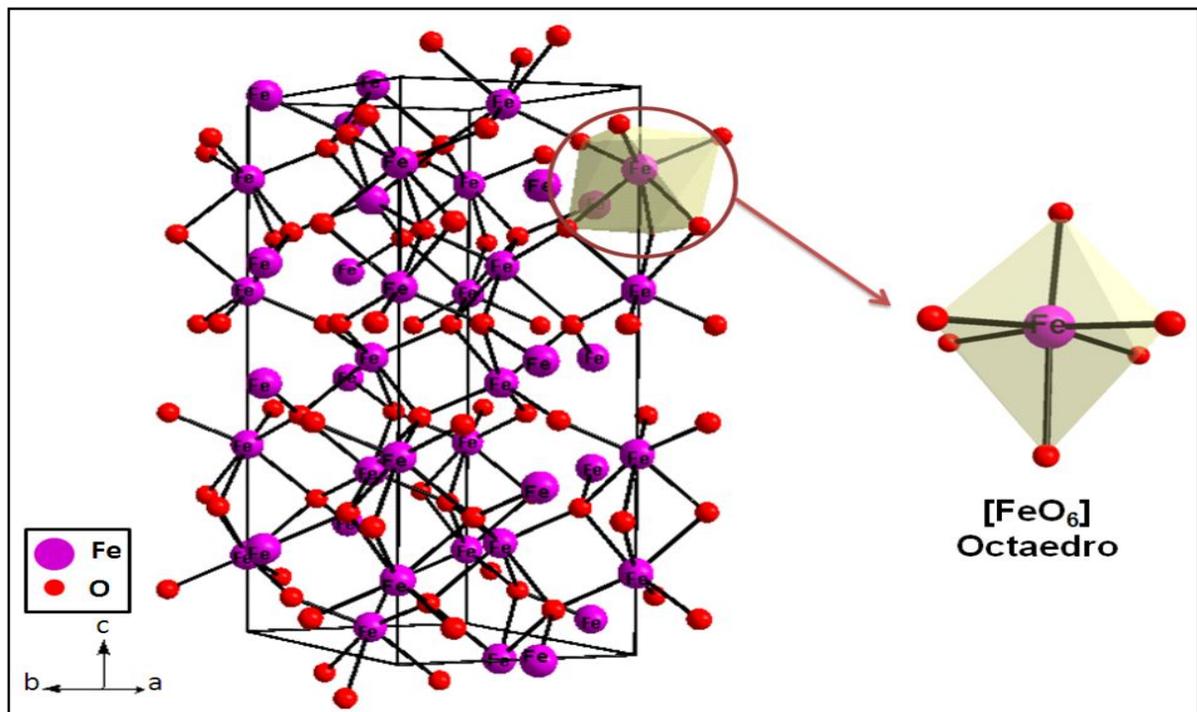


FIGURA 4. 3 - Representação da célula unitária do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ressaltando o cluster de  $\text{FeO}_6$ .

Cada octaedro  $\text{FeO}_6$  compartilha suas arestas com outros três octaedros, no mesmo plano, e uma face é comum com um octaedro no plano adjacente.

Essa estrutura está de acordo com os modelos reportados na literatura.

### 4.3 – BET

Para verificar as propriedades do pós obtidos fez-se algumas análises de BET para determinar a superfície e diâmetro médio do poro[63-64]. Os resultados obtidos encontram-se na TABELA 4.3 e 4.4.

TABELA 4. 3– Resultados de BET para pós moídos em moinho atritor.

<b>Fornecedor 1</b>	<b>Diâmetro médio do poro (nm)</b>	<b>Área superfície BET (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>
Padrão	6,1	24,0
Atritor 6h	7,3	38,4

TABELA 4. 4 – Resultados de BET para pós moídos em moinho atritor com água destilada.

<b>Fornecedor 2</b>	<b>Diâmetro médio do poro (nm)</b>	<b>Área superfície BET (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>
Padrão	7,6	16,7
Atritor 1h	8,2	29,5
Atritor 3h	12,5	12,1

Na FIGURA 4.4 observa-se que a moagem no atritor de 3 h foi eficiente, pois obteve-se o menor tamanho do poro com a maior área de superfície. Essa amostra foi trabalhada no reator hidrotérmico e avaliada as mudanças morfológicas do pigmento.

As FIGURAS 4.4 e 4.5 e a TABELA 4.5 apresentam os resultados obtidos da área de superfície BET e diâmetro médio dos poros em diferentes tempos de processo hidrotérmico. Pode-se observar que os cristalitos crescem com o aumento do tempo de micro-ondas. O padrão que não sofreu moagem no atritor tem diâmetro médio do poro menor e maior área de superfície que a amostra moída. Esse resultado deve-se a maior reatividade do precursor moído.

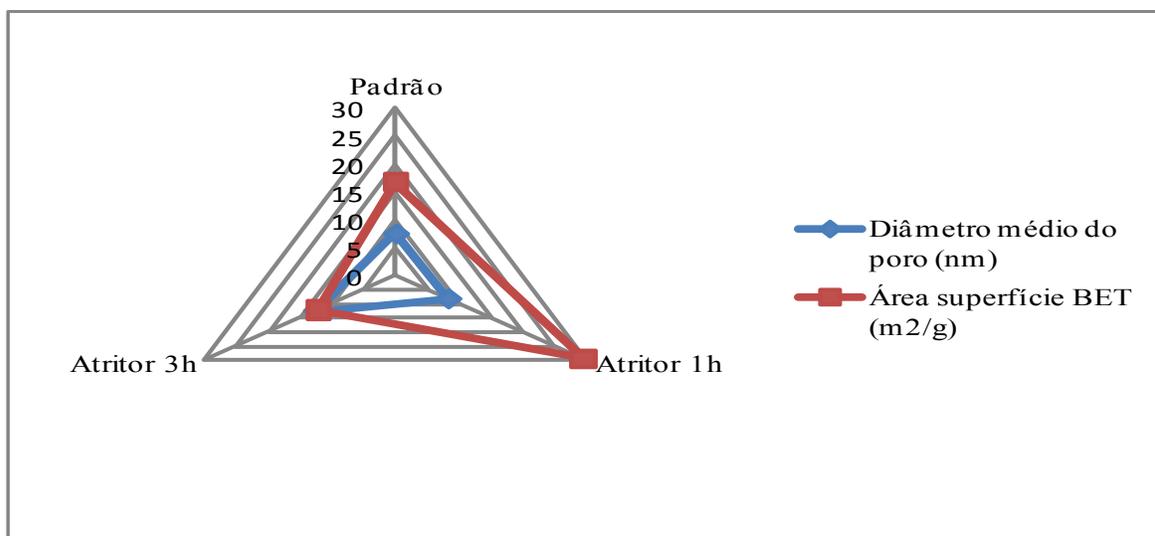


FIGURA 4. 4 - Gráfico de BET para fornecedor 2 do diâmetro em relação a área.

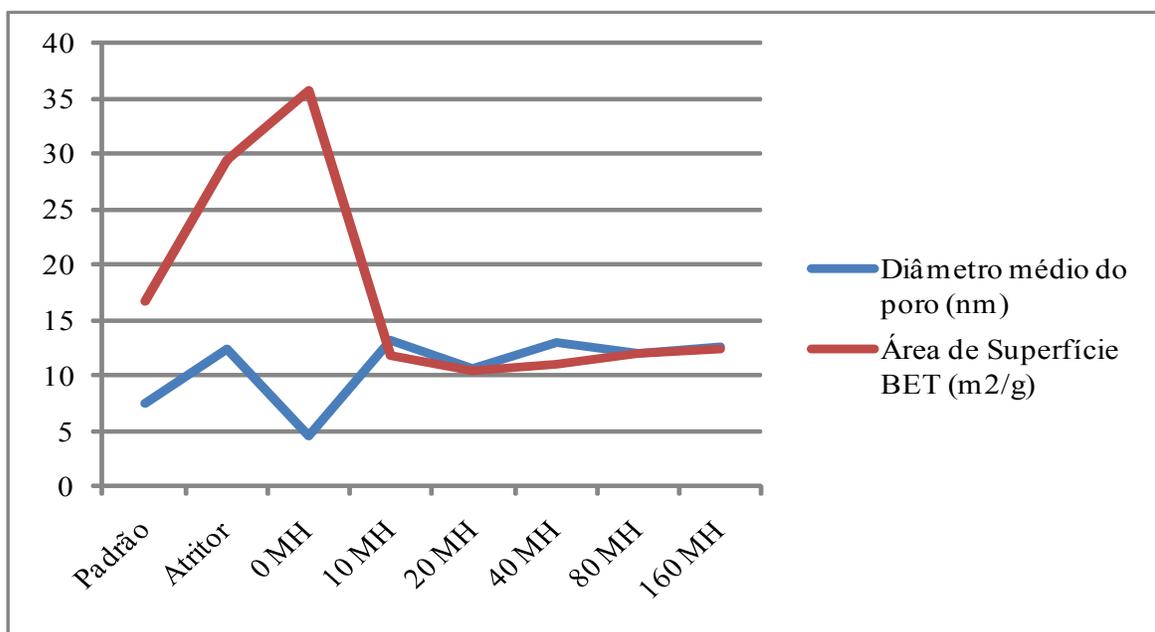


FIGURA 4. 5 - -- Comparativo entre diâmetro médio dos poros e área de superfície BET.

TABELA 4. 5– Resultados obtidos de diâmetro médio dos poros e área de superfície BET após co-precipitação da amostra seguido de processo hidrotérmico no micro-ondas.

<b>Amostras</b>	<b>Diâmetro médio do poro (nm)</b>	<b>Área de Superfície BET (m<sup>2</sup>/g)</b>
PADRÃO	7,6	16,7
ATRITOR	12,5	29,5
0 MH	4,50	35,8
10 MH	13,2	11,8
20 MH	10,7	10,5
40 MH	12,9	11,0
80 MH	12,0	12,1
160 MH	12,7	12,5

#### ***4.4- Espectroscopia Raman***

Segundo a literatura, os espectros Raman são capazes de prever a ordem estrutural a curto alcance dos materiais[60].

As FIGURAS 4.6, 4.7 exibem os espectros Raman no intervalo de 200 cm<sup>-1</sup> a 800 cm<sup>-1</sup> para os pós de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

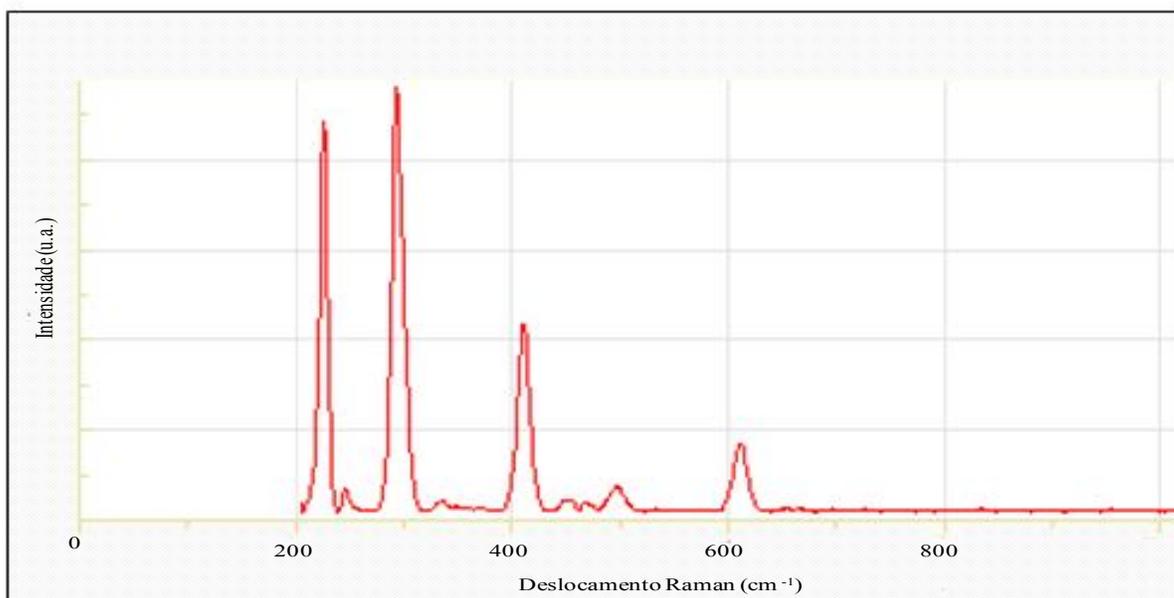


FIGURA 4. 6 - Espectro Raman padrão para o pó de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[66].

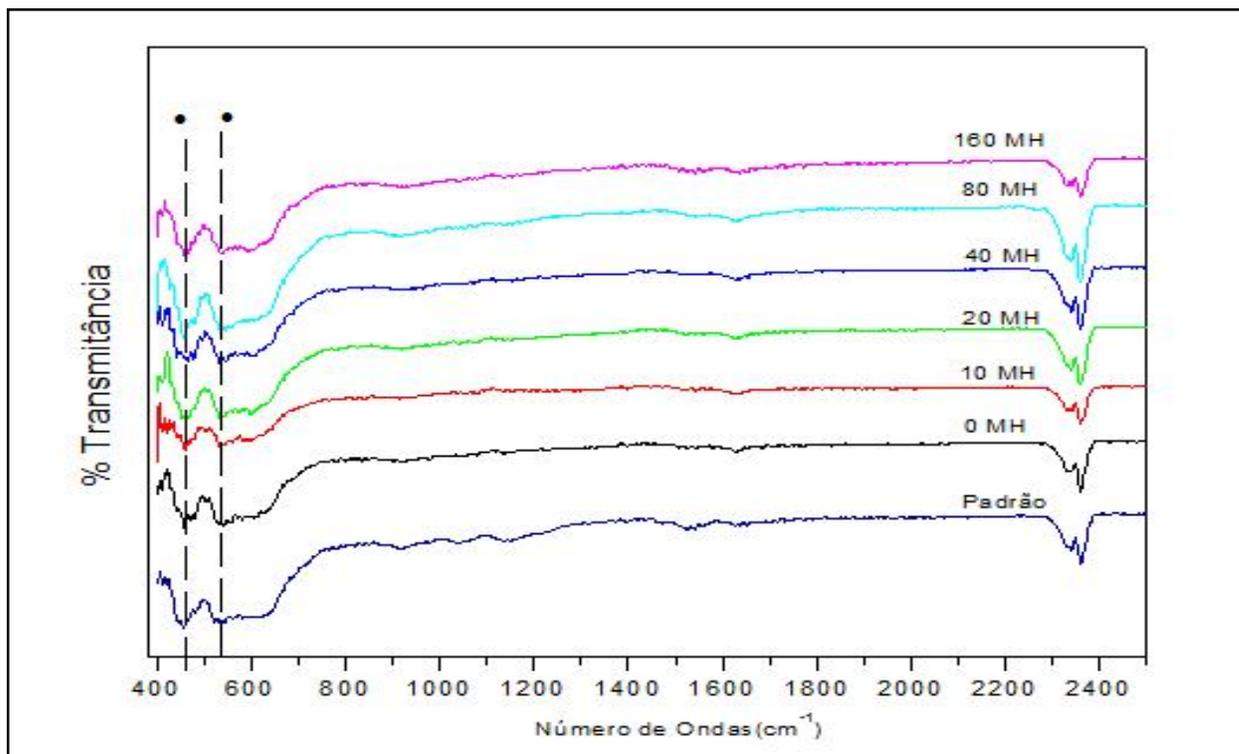


FIGURA 4. 7 - Espectro Raman para os pós de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  processados em MH a  $140^\circ\text{C}$  em diferentes tempos.

O estreitamento das bandas Raman da hematita parece estar refletida em especial, no modo como a rede de ânions passam de uma configuração distorcida para uma mais ordenada. As modificações de frequência que poderiam ocorrer seriam reflexo de alterações na distância interatômica maiores para ligações Fe-O do que para O-O neste intervalo de tempo como já determinado por análises de difração de raio-X e refinamento Rietveld.

A banda em torno de  $620\text{ cm}^{-1}$ , variando entre  $620 - 650\text{ cm}^{-1}$  é atribuída não somente à vibração de OH fora-do-plano, mas a um possível acoplamento entre  $\nu(\text{Fe-O})$  e  $\gamma(\text{OH})$ . Os resultados mostram que diferentes padrões de pigmentos a base de ferro apresentam bandas características nos espectros Raman em  $220$ ,  $285$  e  $405\text{ cm}^{-1}$  para hidróxido de ferro e compostos hidratados em  $383\text{ cm}^{-1}$  juntos com um ou dois picos em torno de  $476\text{ cm}^{-1}$  em que observa-se a presença de Fe-O-Fe e/ou grupo -OH dentro da estrutura cristalina. As diferenças nos valores de bandas observadas para os diferentes tempos de

processamento seriam muito sutis para alguma atribuição estrutural mais especial.

Possíveis mudanças quanto aos valores característicos de hematita podem decorrer de defeitos no cristal e do grau de cristalinidade devidos à ativação mecânica.

#### 4.5 - Espectroscopia no Infravermelho

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada para identificar as unidades estruturais dos pós de óxido de ferro, com base nas frequências vibracionais das moléculas. O espectro vibracional de um sólido é determinado principalmente pelas forças das ligações cátion-oxigênio e pelas interações vibracionais entre os grupos coordenados.

A FIGURA 4.8, exibe os espectros de infravermelho localizado entre  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $2400\text{ cm}^{-1}$  para os pós de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  processados no sistema HM com diferentes tempos a  $140\text{ }^\circ\text{C}$ .

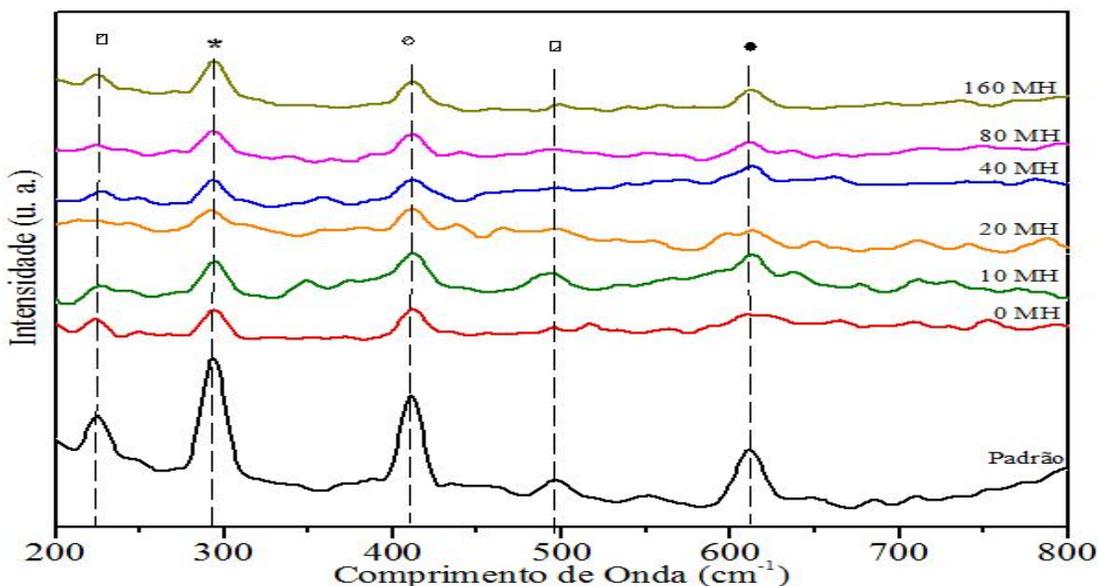


FIGURA 4. 8 - Espectro de infravermelho para os pós de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  processados em MH a  $140\text{ }^\circ\text{C}$  em diferentes tempos.

A literatura revela muitas discrepâncias sobre a localização das bandas de Infravermelho, dentro da região ( $< 600 \text{ cm}^{-1}$ ) e que pode ser usado como uma assinatura para identificar hematita. Isso indica que substituições isomórficas, impurezas e defeitos do cristal e diferentes graus de cristalinidade das amostras podem causar diferenças dentro das bandas de absorção.

Por exemplo, McDevitt and Baun caracteriza a hematita pelas bandas em 325, 370, 468, and  $560 \text{ cm}^{-1}$ . Liese, portanto, localizou as bandas em 312, 391, 449, and  $532 \text{ cm}^{-1}$ . Schwertmann and Taylor localizou em 345, 470, and  $540 \text{ cm}^{-1}$  onde Bogdanovich *et al.* localizou as bandas em 475, 520, and  $580 \text{ cm}^{-1}$ [61].

Em todos os espectros de infravermelho foram verificadas outras bandas de absorção (valores aproximados para todos os pós), causadas pela presença de  $\text{CO}_2$  e água atmosfera e/ou a banda verificada em  $2348 \text{ cm}^{-1}$  pode ser associada ao modo de estiramento assimétrico do  $\nu(\text{CO})$  e as bandas observadas em  $1626 \text{ cm}^{-1}$  e  $1555 \text{ cm}^{-1}$  correspondem às vibrações do estiramento e deformação angular da água absorvida. Não foram verificadas diferenças significativas entre os espectros dos pós de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com diferentes tempos de micro-ondas hidrotérmico.

#### ***4.6- Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível- UV-vis:***

Esta técnica foi utilizada para constatar a presença de níveis eletrônicos deslocalizados, os quais geralmente estão presentes em materiais desordenados. A partir das curvas de absorbância foram calculadas as energias dos “gaps”, utilizando o método de TAUC[58], equação 4.6.1:

$$\alpha h \nu \propto (h\nu - E_{\text{gap}})^n \quad \text{equação 4.6.1}$$

em que:

$\alpha$  = absorção,

$h$  = constante de Planck,

$\nu$  = frequência,

$E_{\text{gap}}$  = “gap” óptico,

$n$  = constante associada aos diferentes tipos de transição eletrônica.

Segundo Wood e Tauc, a curva de energia do fóton pode ser dividida em três regiões: A, B e C respectivamente alta, média e baixa energias do fóton. Na região de alta energia, o produto da absorbância (em  $\text{cm}^{-1}$ ), e a energia do fóton (em eV) elevado à potência  $n$  a ser determinada, varia linearmente com a energia do fóton. Nos casos de amostras em pó, cujo caminho ótico não pode ser determinado, a absorbância é comumente expressa em unidades arbitrárias e é calculada como:

$-\log(R/100)$ , onde  $R$  é a reflectância em porcentagem.

O “gap” óptico pode ser obtido pela extrapolação da reta ajustada aos eixos das abscissas. Conforme descrito no método.

Foram realizadas medidas de espectroscopia de UV-Vis no modo de reflectância difusa para determinar o “gap” dos pós de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em função dos diferentes tempos de processamento utilizados na síntese. Os dados de reflectância foram convertidos para absorbância, obtendo-se então um gráfico de absorbância versus energia (eV).

A energia de “gap” óptico está associada ao grau de ordem e desordem estrutural dos materiais à média distância. Essa relação de ordem/desordem das densidades altera os defeitos no material, que resulta em diferentes distribuições de níveis intermediários de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC).

Os materiais mais cristalinos apresentam um maior grau de organização à média distância, quando comparados com materiais menos cristalinos (com mais defeitos estruturais), conseqüentemente esses materiais apresentam elevado valor de energia de “gap” óptico, devido a menos níveis intermediários de energia entre a BV e BC. Para ocorrer as transições eletrônicas o sistema precisa de um maior conteúdo energético. Diferentes dos materiais mais desordenados, já que os mesmos apresentam um maior número de níveis intermediários, e com isso, o intervalo entre as bandas se tornam menores e conseqüentemente é necessário menos energia para ocorrer as transições eletrônicas[41,48].

Essa relação de defeitos e energia de “gap” óptico pode ser visualizada na FIGURA 4.9 para dois tipos de materiais com diferentes organizações estruturais em função dos vários clusters que formam a rede cristalina do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

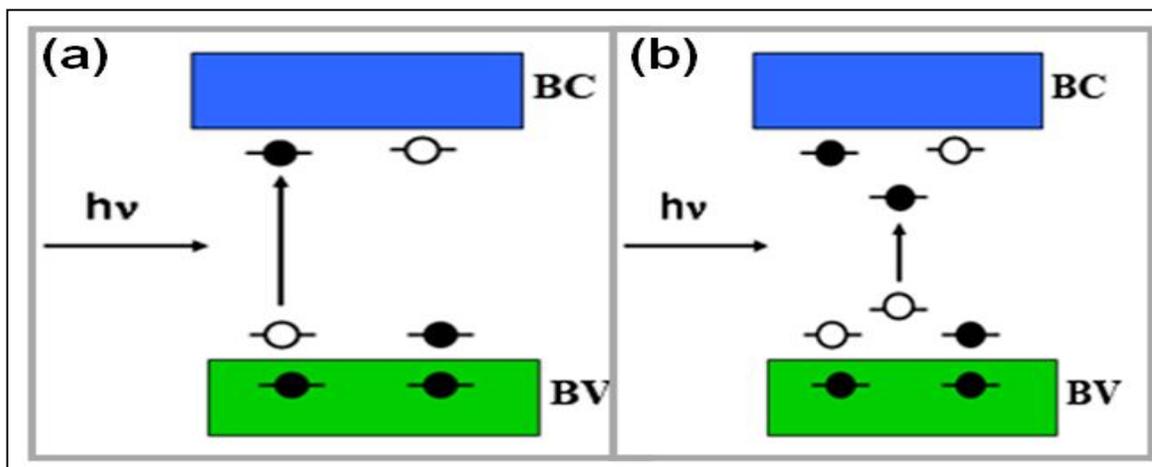


FIGURA 4. 9 - “Band gap” para materiais com diferentes defeitos estruturais: (a) níveis rasos; (b) níveis profundo.

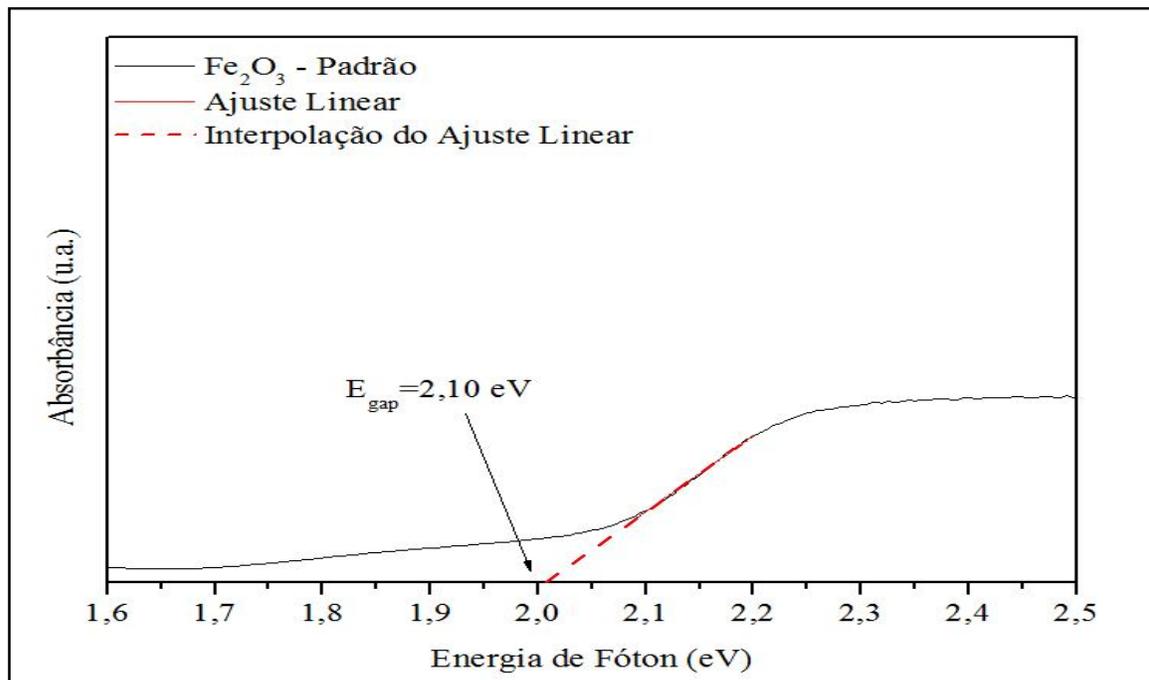


FIGURA 4. 10 - Espectro de absorbância no UV – vis para os pós de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  padrão.

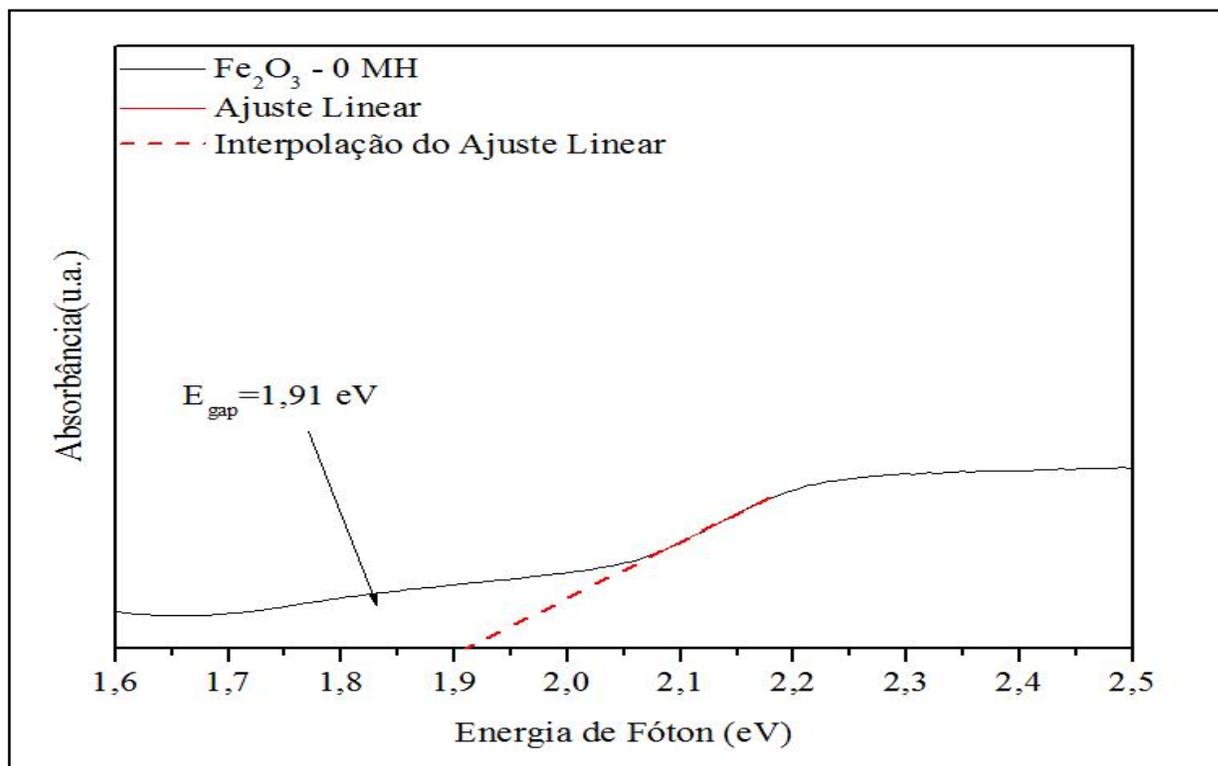


FIGURA 4. 11 - Espectro de absorbância no UV – vis para os pós de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com 0 MHz.

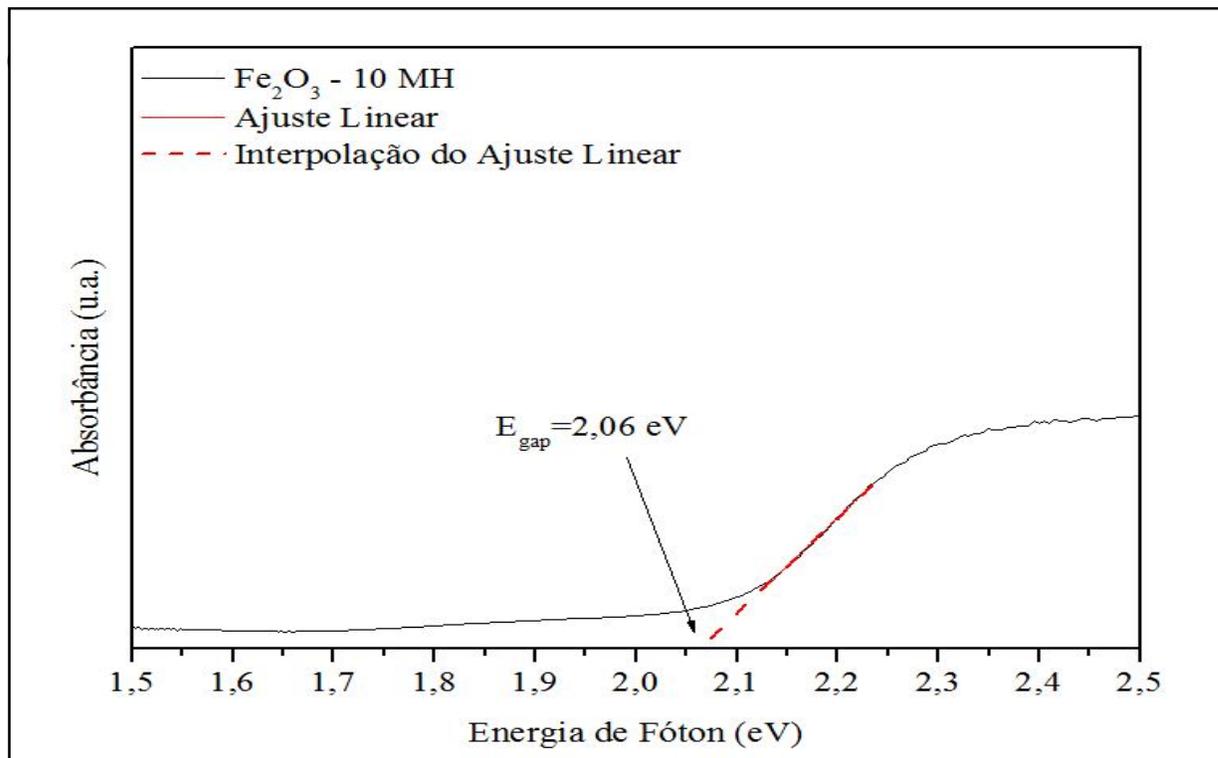


FIGURA 4. 12 - Espectro de absorvância no UV – vis para os pós de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com 10 MH.

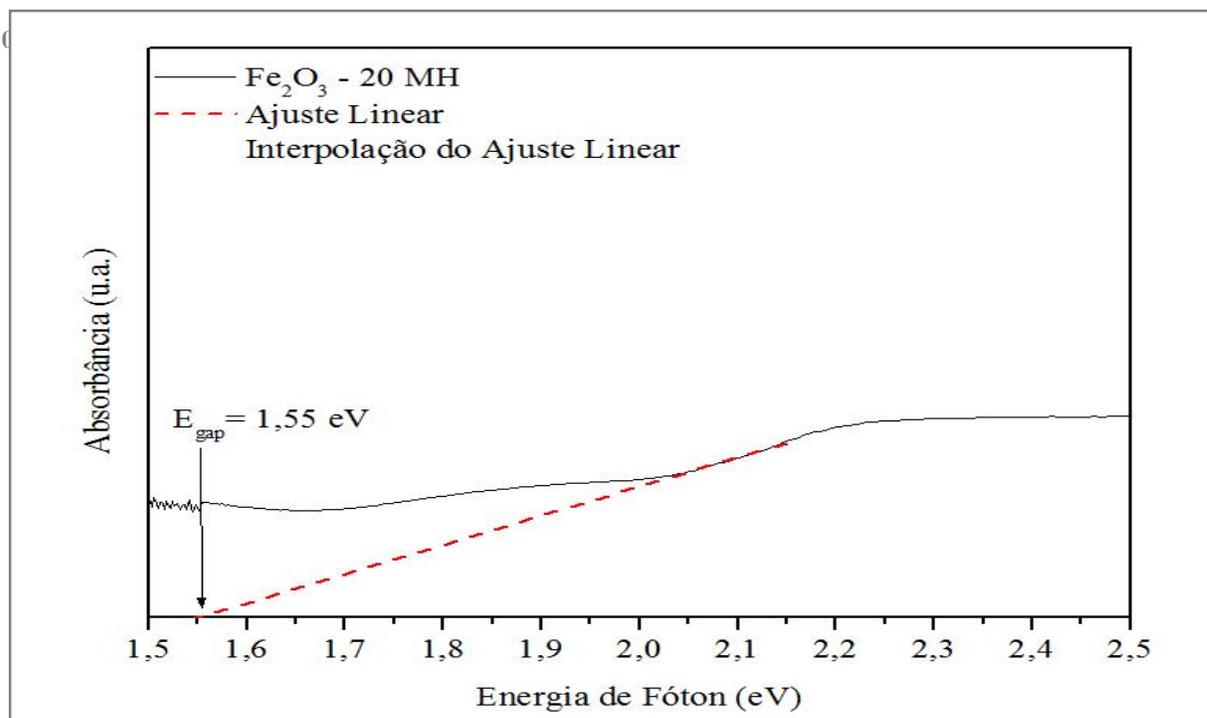


FIGURA 4. 13 - Espectro de absorvância no UV – vis para os pós de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com 20 MH.

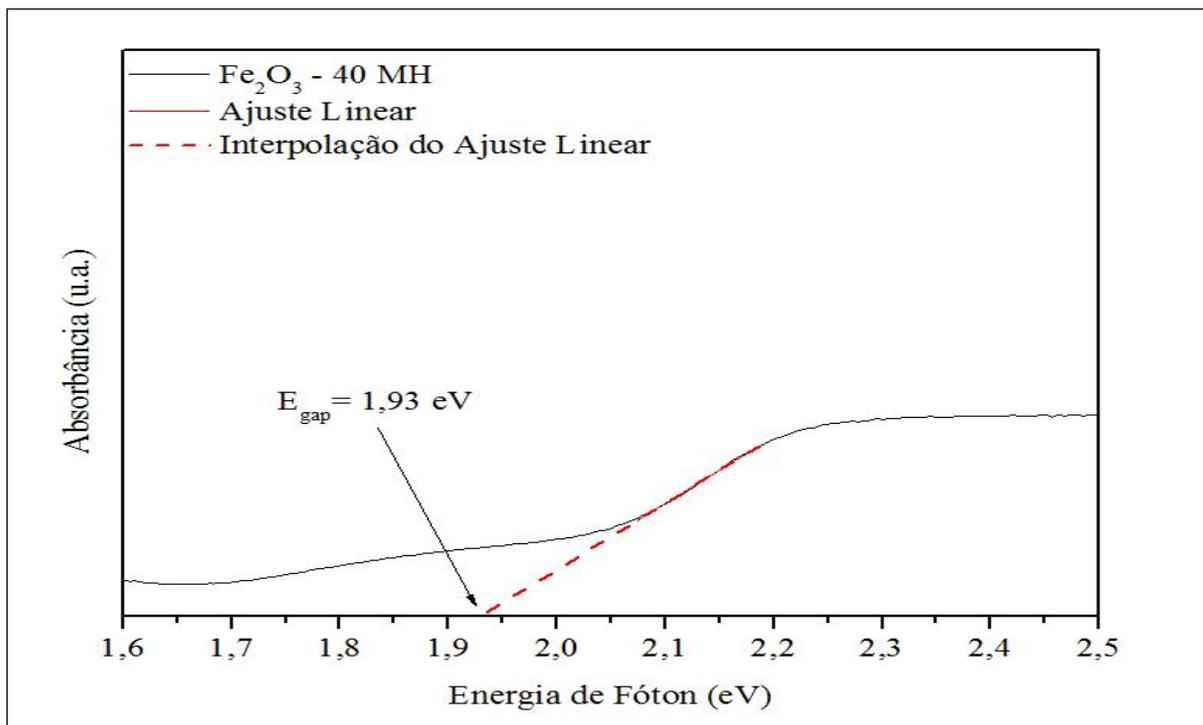


FIGURA 4. 14 - Espectro de absorbância no UV – vis para os pós de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com 40 MH.

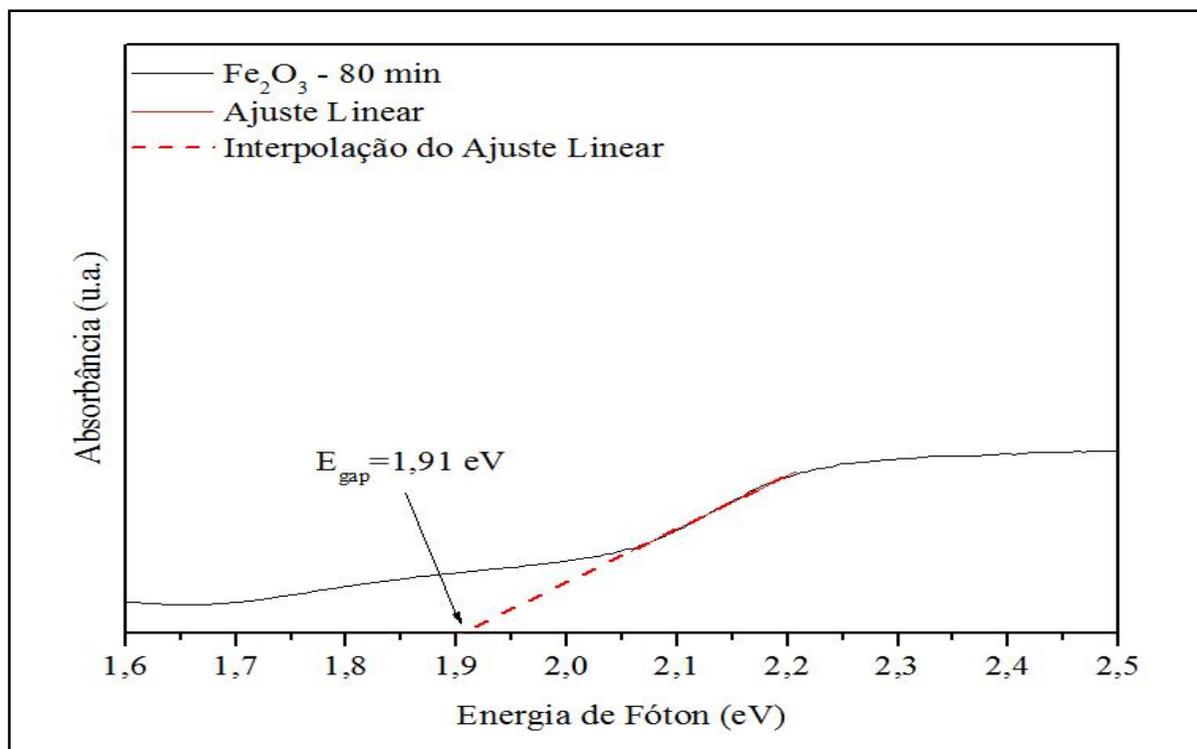


FIGURA 4. 15 - Espectro de absorbância no UV – vis para os pós de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com 80 MH.

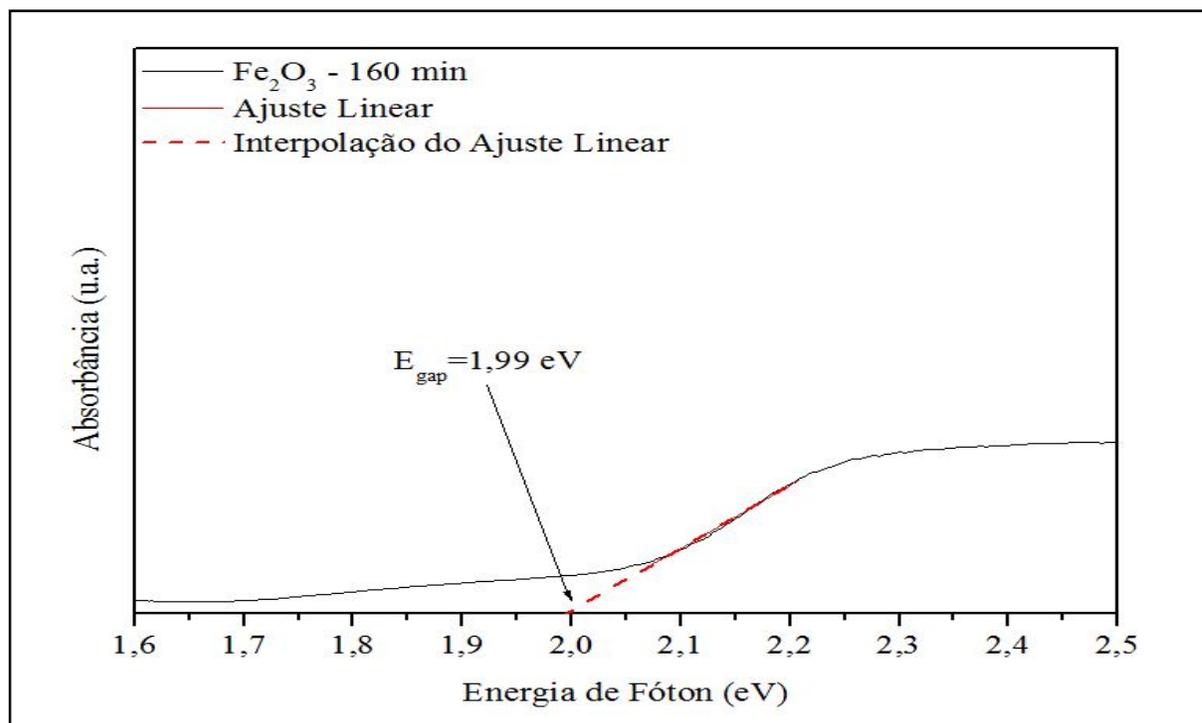


FIGURA 4. 16 - Espectro de absorvância no UV – vis para os pós de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com 160 MH.

TABELA 4. 6 - Valores da energia do “band gap” óptico para os pós de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em diferentes tempos de processamento hidrotérmico.

UV	
Amostra	$E_{\text{gap}}(\text{eV})$
Padrão	2,10
0	1,91
10	2,06
20	1,85
40	1,93
80	1,91
160	2,00

As diferenças encontradas nos valores do “gap” estão relacionadas com os diferentes graus de defeitos que o material apresentou, após processamento no micro-ondas hidrotérmico.

-

Essas interações resultam em distorções nos ângulos e comprimentos das ligações, ou seja, em diferentes graus de defeitos, que resultaram em diferentes distribuições de níveis intermediários de energia entre a BV e BC[62].

A partir dos resultados deste trabalho e os reportados na literatura, pode-se dizer que a  $E_{\text{gap}}$  está relacionada com o método de preparação, forma do material (pó), morfologia da partícula, utilizado na síntese e o tempo de processamento. Todos esses fatores resultam em diferentes defeitos estruturais (vacâncias de oxigênio, distorções nas ligações), que são capazes de promover a formação de estados intermediários de energia dentro do “band gap”. Diante desses valores verifica-se que o método de obtenção, assim como tempo de processamento, são fatores que influenciam em diferentes organizações estruturais, e conseqüentemente na resposta final do “gap”.

#### ***4.7 - Microscopia eletrônica de varredura***

A determinação das características morfológicas dos pós de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura. As primeiras imagens são referentes aos pós de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fornecidas pela empresa Ibra. Na sequência o padrão escolhido com moagem em moinho do tipo atritor para desenvolvimento de diferentes tempos em micro-ondas hidrotérmico(MH).

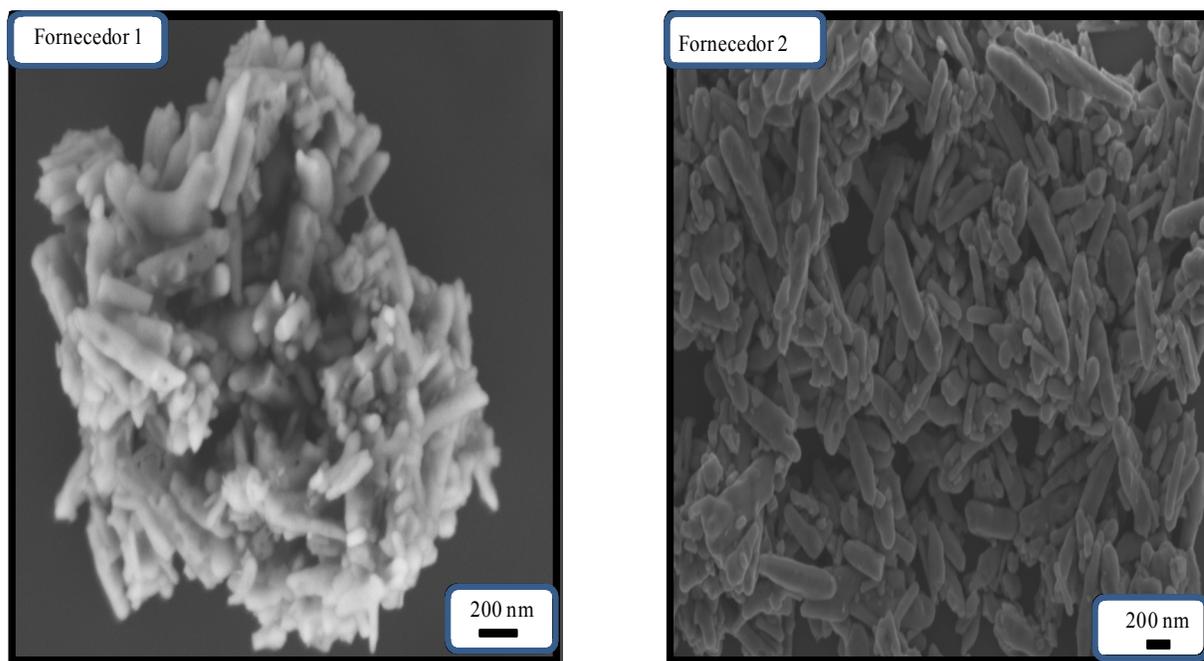


FIGURA 4. 17 – Amostras padrões com moagem em moinho do tipo atritor.

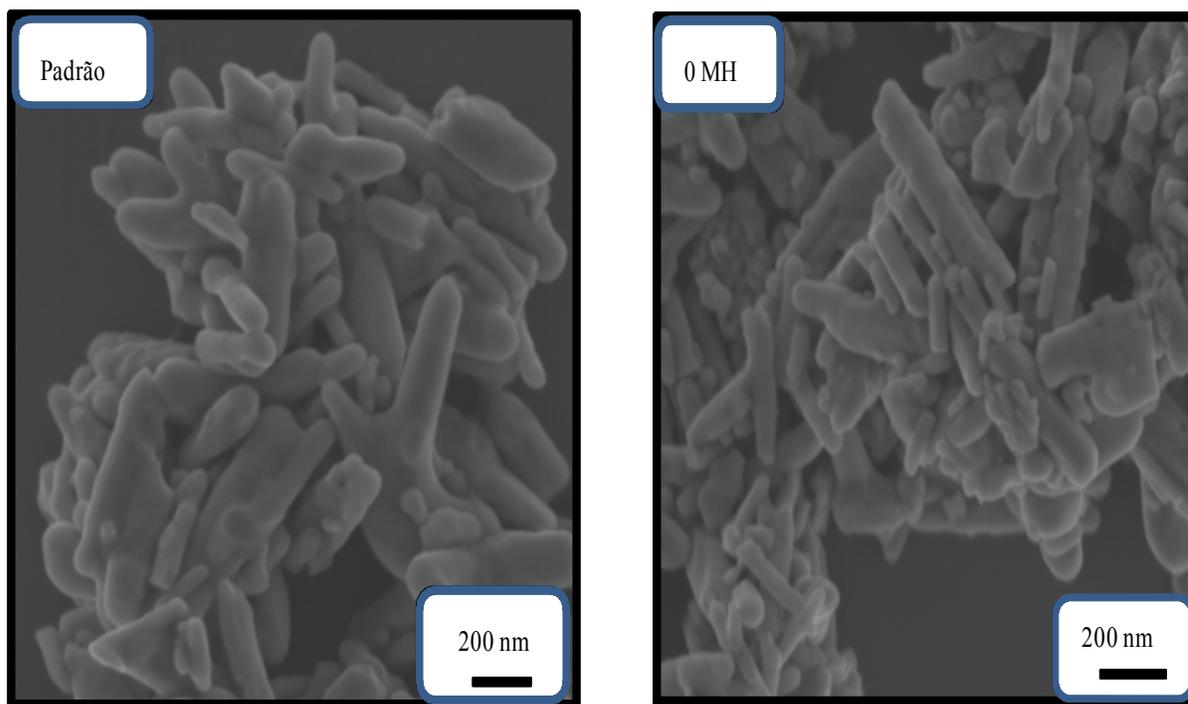


FIGURA 4. 18 -Micrografias de MEV de  $Fe_2O_3$  com moagem e co-precipitação.

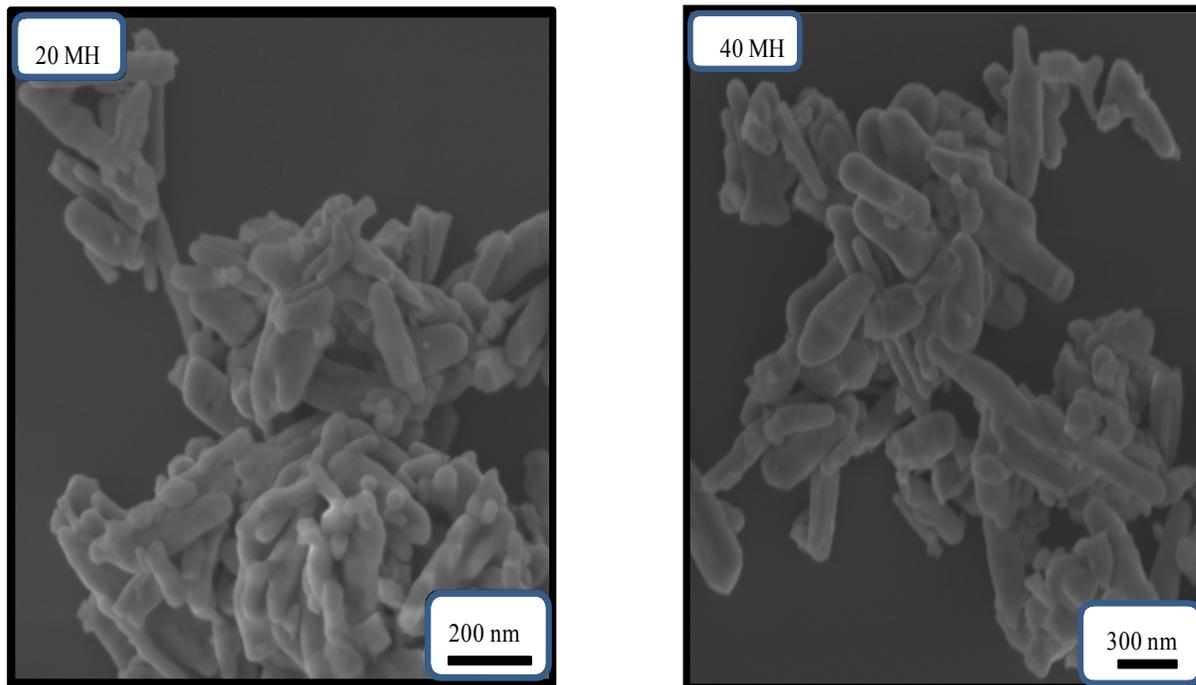


FIGURA 4. 19 -.Micrografias de MEV de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com moagem e co-precipitação em diferentes tempos de sistema hidrotérmico

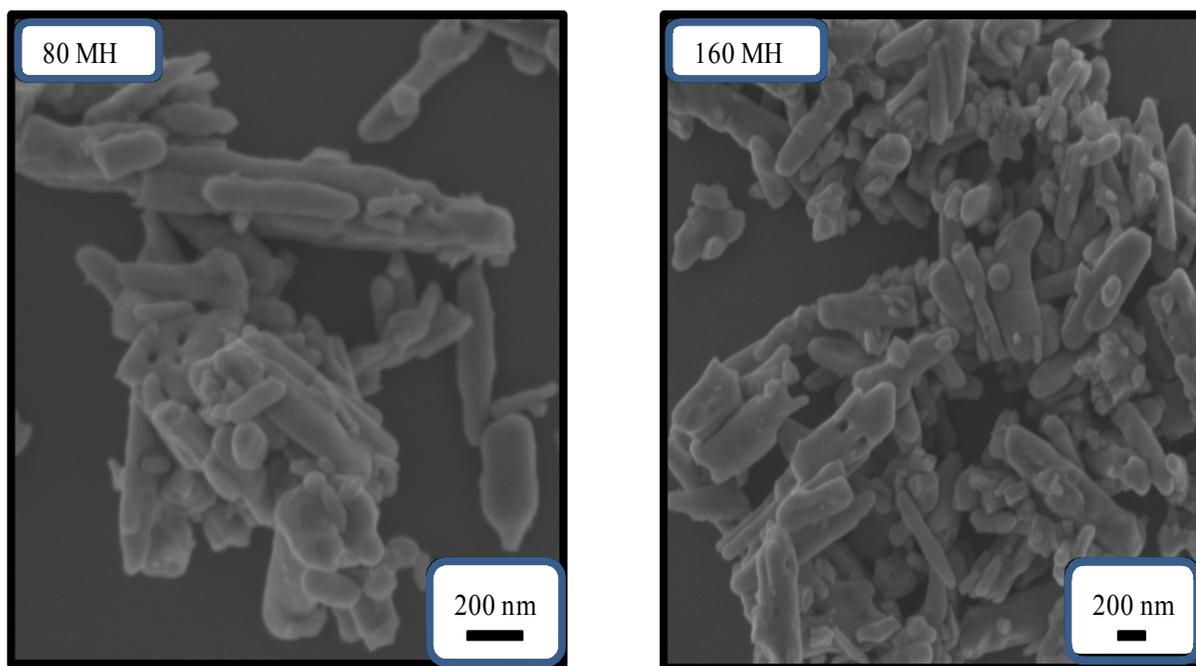


FIGURA 4. 20 - Micrografias de MEV de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com moagem e co-precipitação em diferentes tempos de sistema hidrotérmico

A partir das imagens observa-se que houve a formação de partículas de forma bastante aglomerada, com a morfologia de agulhas, estando essa morfologia de acordo com o trabalho de CALVAR na literatura[67].

A morfologia nesse sistema foi influenciada principalmente pelo tipo de processamento, já que um sistema aquecido pelas micro-ondas, o aquecimento ocorre de maneira rápida (interação da fase líquida e das partículas dispersas com as micro-ondas). Esse aquecimento resulta num rápido aumento das taxas de colisões entre as pequenas partículas, e esses choques contribuem para o crescimento das mesmas, evidenciados a sua aglomeração [68, 69]. Outro fator que contribui para a aglomeração é a presença da base ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) no meio reacional, já que a mesma acelerou a taxa de co-precipitação, que conseqüentemente resultou na aglomeração das partículas.

Um estudo na evolução do crescimento dessas partículas de acordo com as mudanças de tempo foi realizado, a partir de uma análise da distribuição do tamanho médio das partículas (comprimento).

As micrografias obtidas através das medidas de MEV também foram utilizadas para estimar a distribuição do tamanho médio das partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , a partir da contagem de cerca de 100 partículas. Foram montados gráficos que demonstram o resultado obtido na síntese, relacionando as médias, medianas, valores mínimos e máximos obtidos. Para a contagem das partículas foi utilizado programa Image J[70] e os gráficos foram feitos com o programa de estatística Minitab(71).

TABELA 4. 7 – Distribuição Estatística da Largura das partículas.

Amostras	Média (nm)	Mediana (nm)	Mínimo (nm)	Máximo(nm)
Padrão	178,9	198,7	162,6	245,8
0 MH*	185,4	206,9	163,5	249,0
10 MH	185,0	198,2	175,6	212,9
20 MH	160,0	197,6	129,2	222,4
40 MH	185,9	200,7	172,2	247,0
80 MH	189,6	206,0	175,1	246,4
160 MH	185,4	206,9	163,5	249,0

MH\* = micro-ondas hidrotérmico

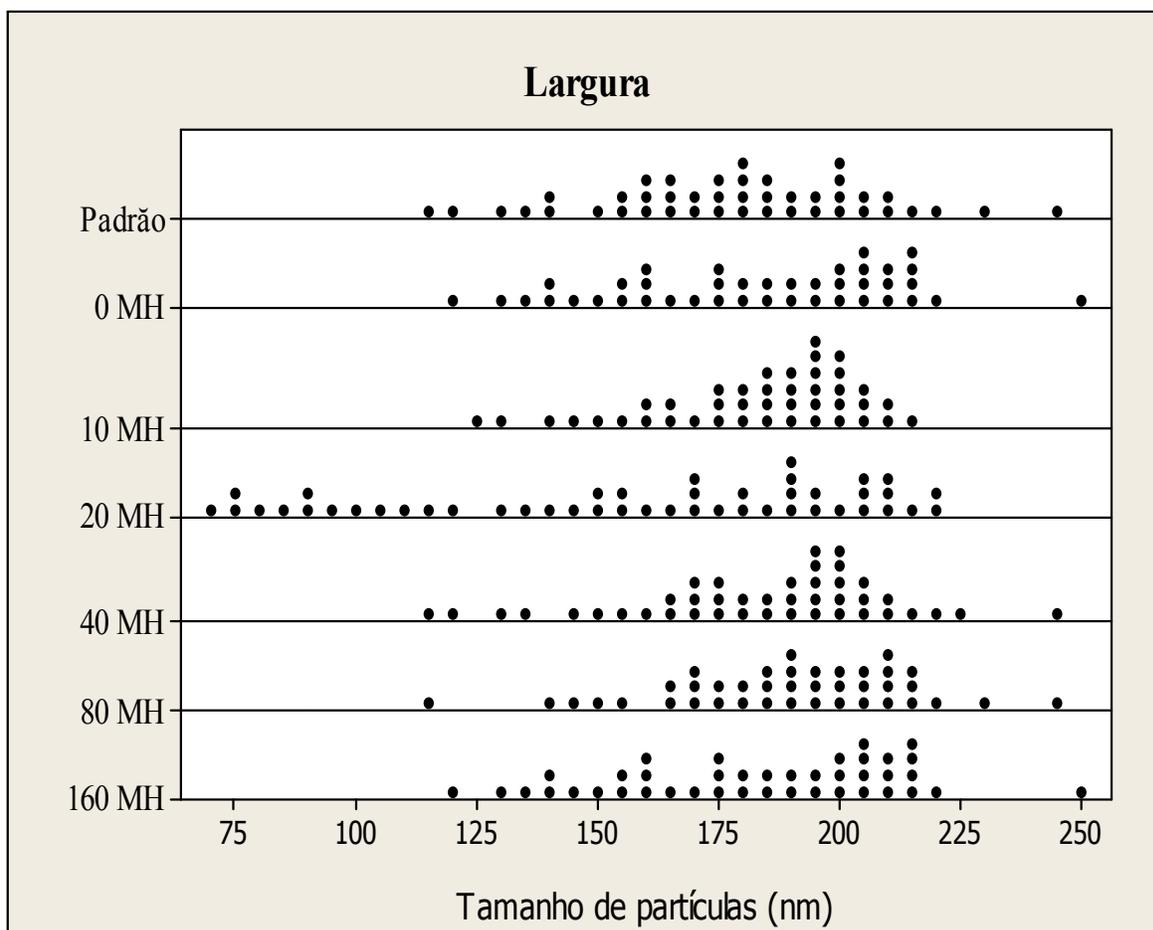


FIGURA 4. 21 - Distribuição das partículas para medidas de largura

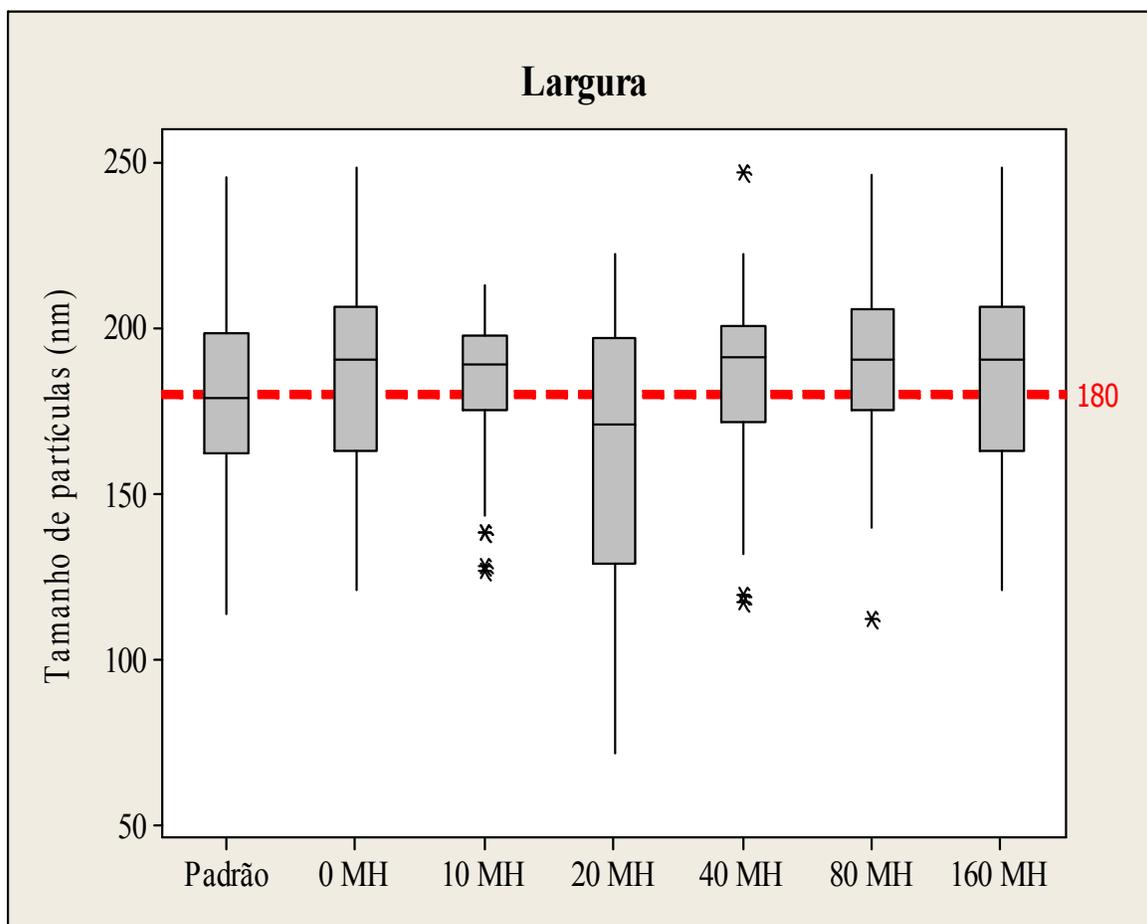


FIGURA 4. 22 - Distribuição das partículas para medidas de largura

TABELA 4. 8 – Distribuição Estatística do comprimento das partículas.

Amostras	Média (nm)	Mediana (nm)	Mínimo (nm)	Máximo (nm)
Padrão	195,0	209,1	192,4	227,4
0 MH*	190,0	206,4	180,0	232,6
10 MH	165,5	195,6	148,4	210,3
20 MH	178,4	199,9	166,6	218,3
40 MH	183,6	204,8	173,1	216,2
80 MH	186,8	204,2	176,1	216,3
160 MH	190,0	203,7	177,8	217,7

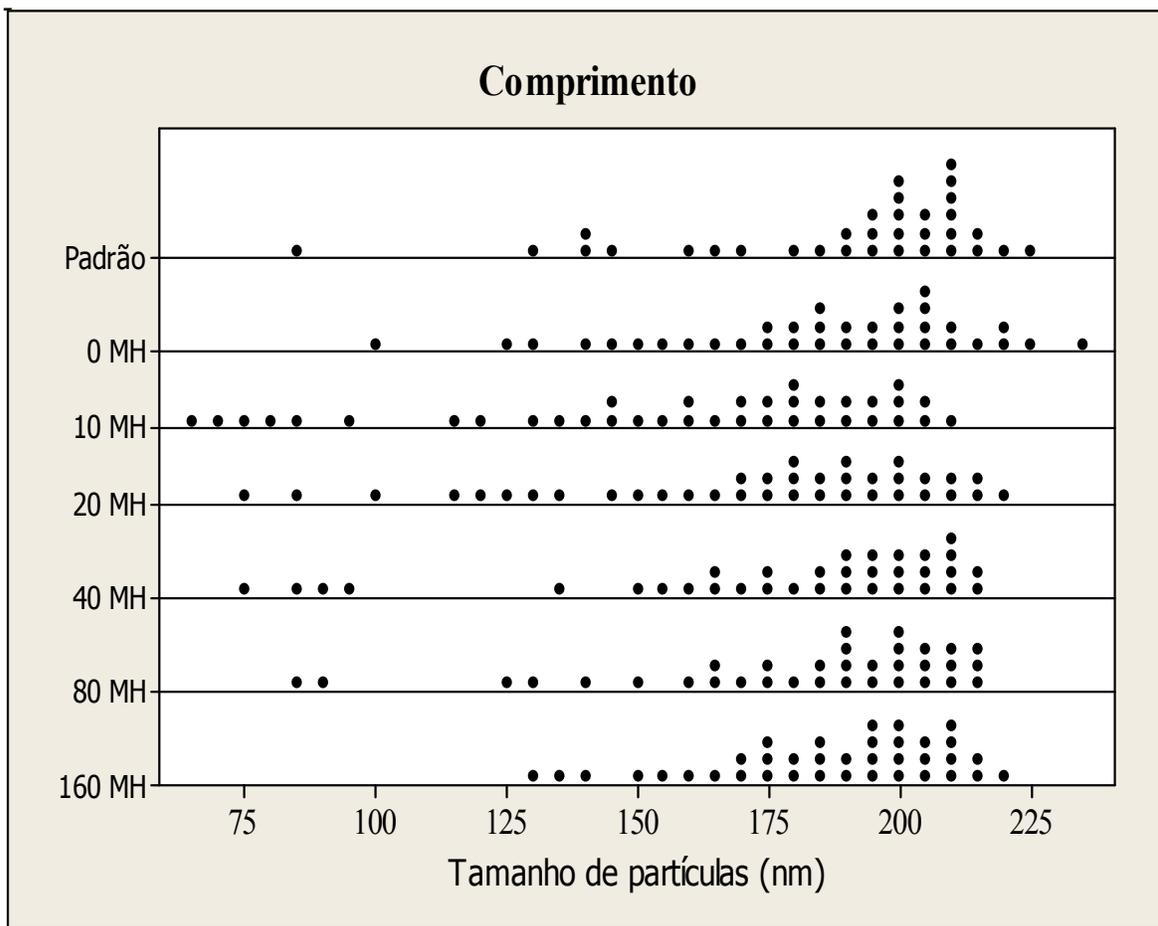


FIGURA 4. 23 - Distribuição das partículas para medidas de comprimento.

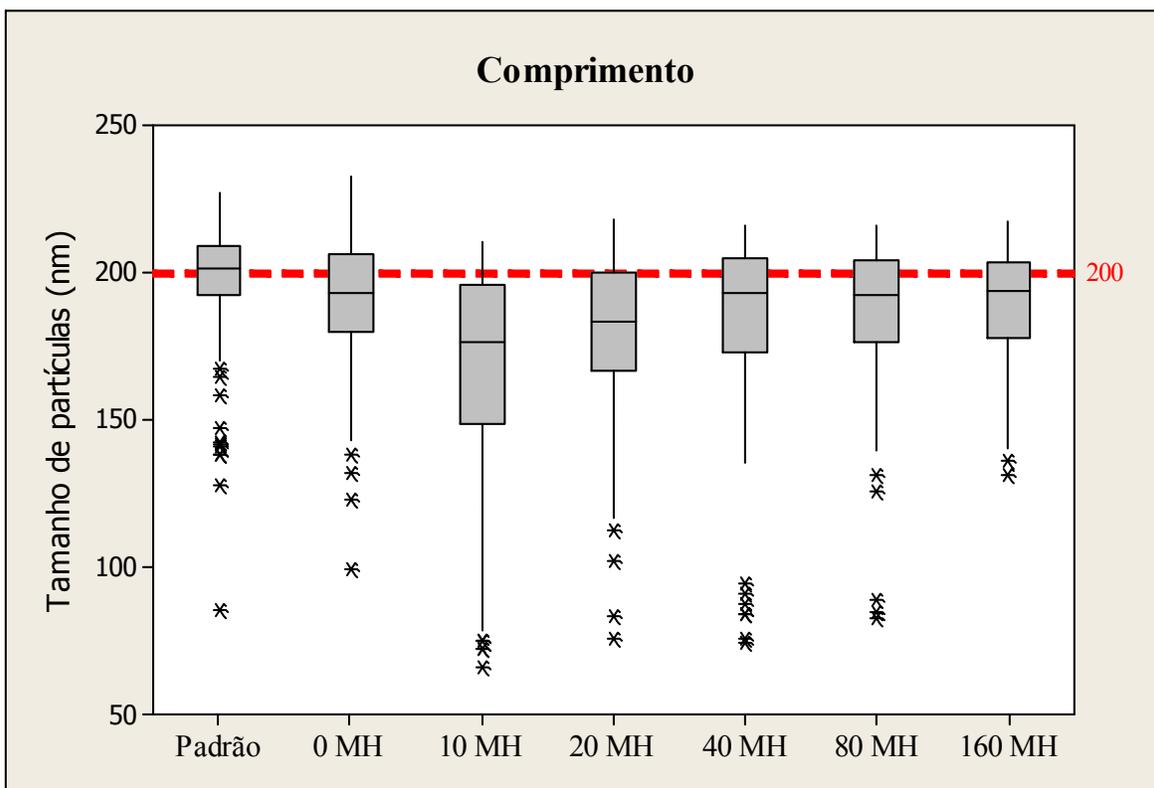


FIGURA 4. 24 - Distribuição das partículas para medidas de comprimento.

As diferentes distribuições em altura para as partículas (Tabelas 4.7 e 4.8) se devem aos efeitos provocados pela influência da radiação de micro-ondas, assim como também a variação do tempo de reação, que influenciaram nos mecanismos de agregação das partículas. Provavelmente estes fatores são variáveis importantes, que são capazes de influenciar no processo de crescimento e, conseqüentemente, na distribuição média de tamanho das partículas (altura) dos pós de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

#### **4.8 - Energia Dispersiva de Raio X**

Essa técnica foi empregada com o intuito de caracterizar a estrutura do pigmento em diferentes condições de processamento para analisar qualquer indício de contaminação durante o desenvolvimento do projeto.

TABELA 4. 9– Porcentagem dos elementos encontrados na estrutura de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Amostras	Ferro (%)	Oxigênio (%)	Silício(%)	Enxofre(%)
Padrão	22,3	77,5	-	0,2
0 MH	45,8	52,8	1,1	0,3
160 MH	43,3	52,8	3,9	-

Como as amostras demonstraram no MEV formatos diferentes de partículas, observou-se nessa técnica que as partículas ficaram mais homogêneas após a moagem em moinho atritor e com a metodologia do micro-ondas hidrotérmico.

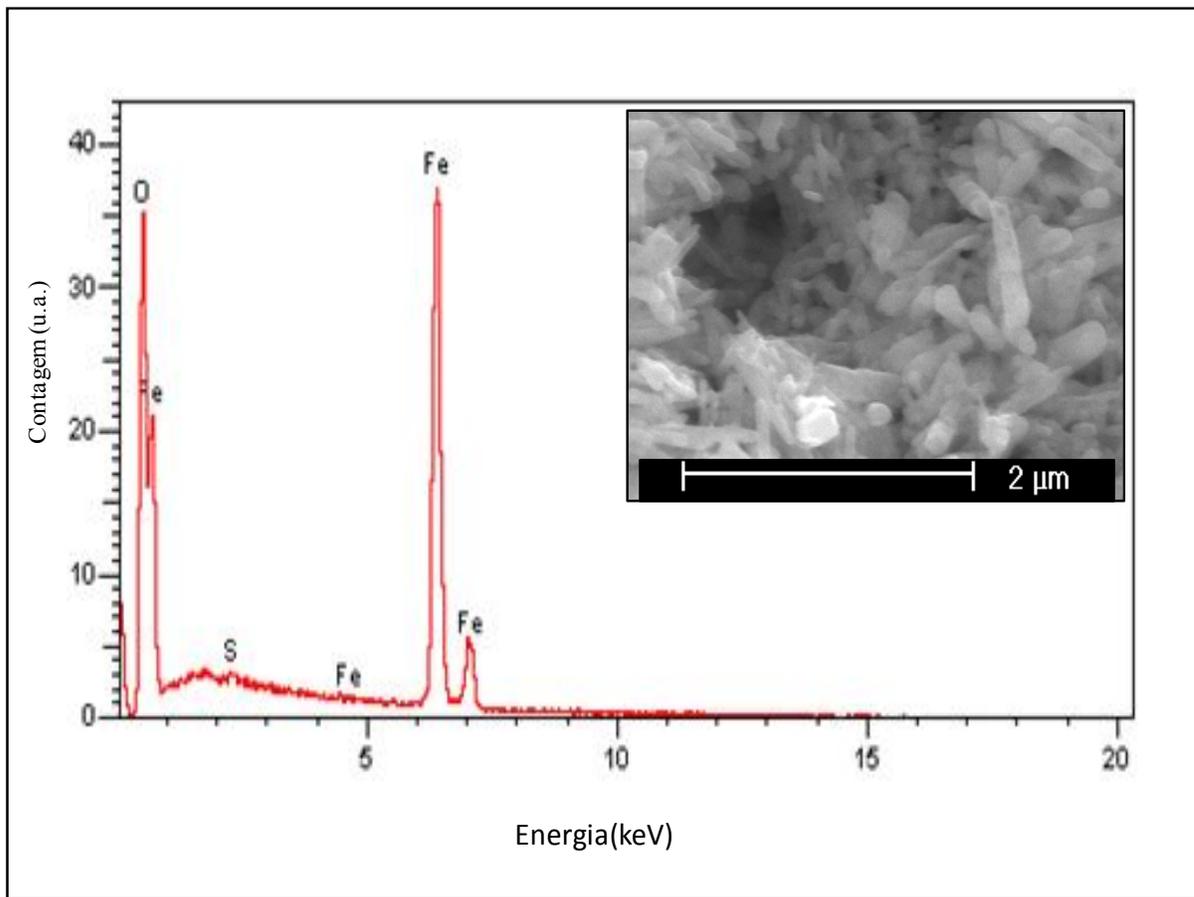


FIGURA 4. 25 - Espectro de EDS da amostra de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – Padrão.

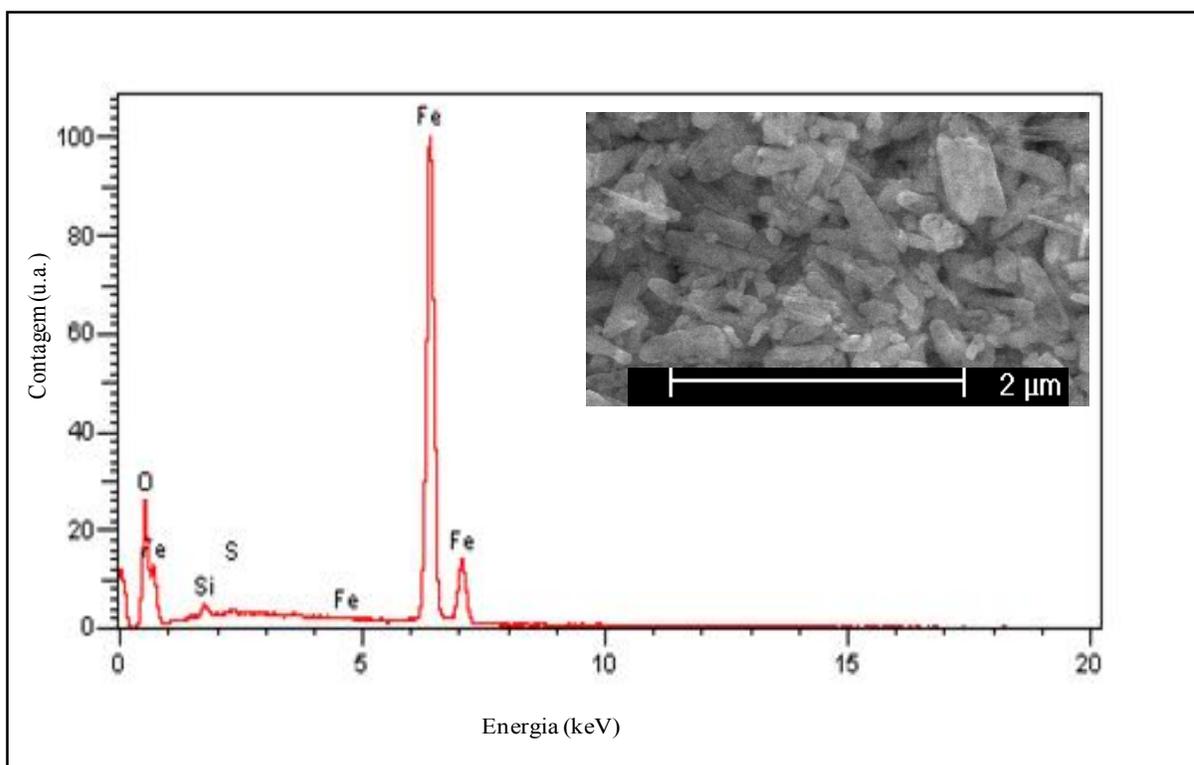


FIGURA 4. 26 - Espectro de EDS da amostra de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0 MH.

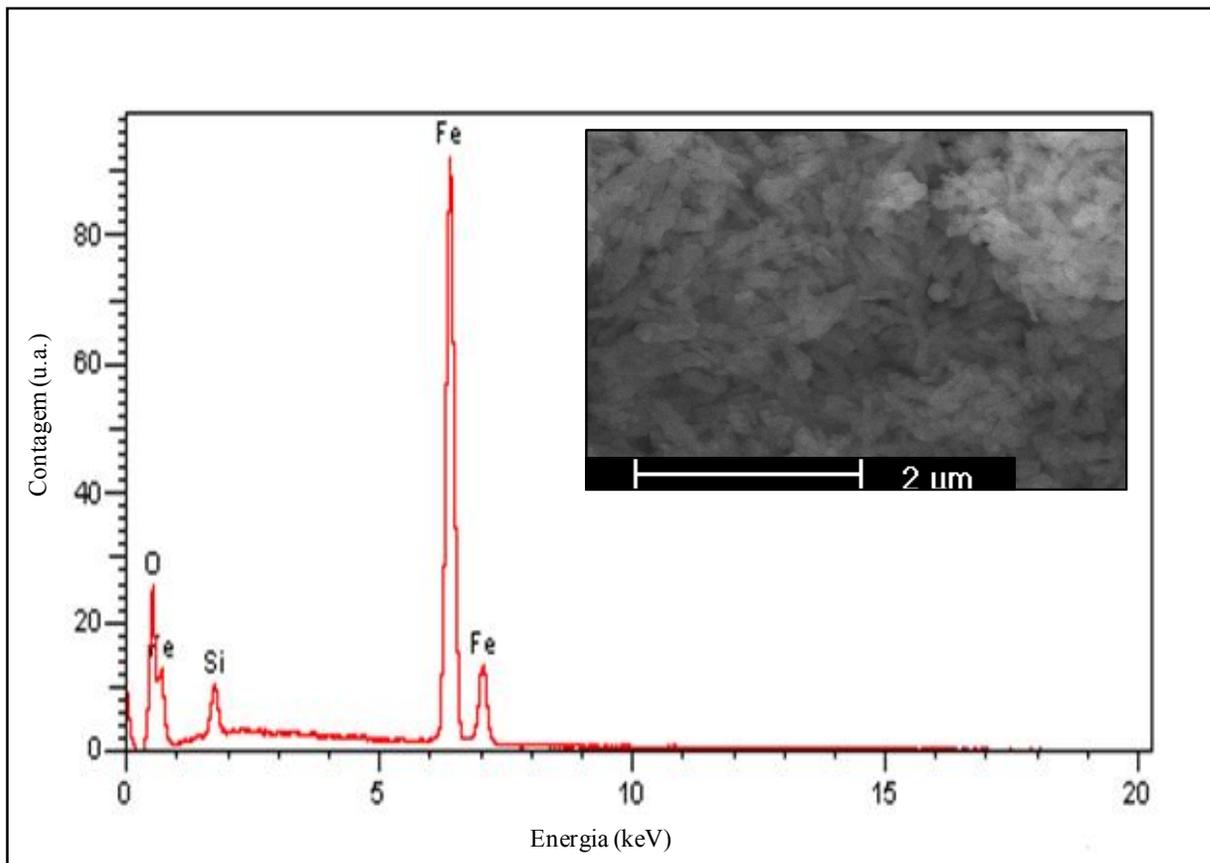


FIGURA 4. 27 - Espectro de EDS da amostra de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com 160 MH.

## 5- CONCLUSÃO

- A empresa Icra desenvolveu uma nova metodologia de processamento de pigmentos, em que o processo é controlado desde a matéria-prima (pigmentos, reagentes, equipamentos) até o tempo de processamento que permitem a obtenção de partículas mais homogêneas;
- O tratamento pelo método de co-precipitação foi eficiente para obtenção dos pós de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com estrutura do tipo “romboédrica” seguido do hidrotérmico assistido por micro-ondas;
- Os padrões de difratometria de raios X e os espectros Raman, mostraram que os pós  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  estão altamente ordenados em longa e curta distância;
- Os espectros de UV-Vis tiveram uma pequena variação de defeitos de tal forma que o “band gap” está variando de 1,55 – 2,06 eV;
- As amostras foram caracterizadas por análises de MEV-FEG e mostraram uma morfologia em formato de agulhas aglomeradas;
- O tipo de aquecimento do sistema (micro-ondas) no meio reacional influenciou na organização das partículas;

## 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Disponível em:

(<http://www.agenciat1.com.br>). Acessado em 26/06/2011.

[2] Disponível em:

(<http://www.dnpm-pe.gov.br/Detalhes/Ferro>). Acessado em 26/05/2011.

[3] PEREIRA, A.R.P. *Formação e transformação químico-mineralógica da hematita em um geodomínio do Quadrilátero Ferrífero*. Minas Gerais, Programa de Pós-graduação em Química – UFMG, 2010. Tese de Doutorado. p. 3-7.

[4] Disponível em:

([http://europa.eu/legislation\\_summaries](http://europa.eu/legislation_summaries)). Acessado em 26/05/2011.

[7] LUGERT, G., Standards, laws and regulations, A.W.Faber-Castell, Germany, 2011.

[5] Disponível em:

(<http://www.abnt.org.br>). Acessado em 15/01/2011.

[6] Disponível em:

(<http://www.inmetro.gov.br>). Acessado em 20/04/2011.

[8] Disponível em: (<http://www.ebah.com.br/content/ABAAA1EcAI/corantes-pigmentos-organicos>). Acessado em 02/03/2011.

[9] Disponível em:

(<http://www.abiquim.org.br>). Acessado em 15/12/2010.

[10] LOPES, K.P. *Desenvolvimento de pigmentos nanométricos encapsulados*. São Carlos, Programa de Pós-graduação em Química – UFSCar, 2004. Dissertação de Mestrado.

[11] LIMA, R.C. *Pigmentos nanométricos de alumina dopada com ferro, níquel e manganês*. São Carlos, Programa de Pós-graduação em Química – UFSCar, 2007, Tese de Doutorado, p.30.

[12] CARRENO, N. L. V.; LIMA, R. C.; SOLEDADE, L. E. B.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; BARISON, A.; FERREIRA, A. G.; VALENTINI, A.; PROBST, L. F. D. “Synthesis of Metal-Oxide Matrix with Embedded Nickel Nanoparticles by a Bottom-up Chemical Process”. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **3**: 516-52, 2003.

[13] DEICHMANN, V. A. F., *Comportamento de íons Eu (III) Ligado Poli(bipiridil – alt – 1,4-dihexiloxi-benzeno)dil, e em misturas com poli(vinilcarbazol)*. Curitiba, Programa de Pós-graduação em Química – UFPR, 2005, Dissertação de mestrado.p.1.

[14] SKOOG, A. D., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A. *Princípios de análise instrumental*, 5ª ed. , Bookman, Porto Alegre, 2002.

[15] SCZANCOSKI J.C., CAVALCANTE, L.S., JOYA, M.R., VARELA J.A., PIZANI, P.S., LONGO, E. “SrMoO<sub>4</sub> powders processed in microwave-hydrothermal: Synthesis, characterization and optical properties”. *Chem. Eng. J*, **140**: 632, 2008.

[16] BLASSE, G., GRABMAIER, B.C. *Luminescent Materials*. Springer-Verlag, Berlin, 1994. Cap. 3. p. 65-66.

[17] KORZHIK, M.V., PAVLENKO, V.B., TIMOSCHENKO, T.N.; KATCHANOV, V.A., SINGOVSKII, A.V., ANNENKOV, A.N., LIGUM, V.A., SOLSKII, I.M., PEIGNEUX, J.P. *Phys. Status Solidi A*. **154**: 779, 1996.

[18] LEONELLI, R.; BREBNER, J.L. “Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate”. *Phys. Rev. B.*, **33**: 8649, 1986.

[19] PIZANI, P.S., LEITE, E.R., PONTES, F.M., PARIS, E.C., RANGEL, J.H., LEE, E.J.H., LONGO, E., DELEGA, P., VARELA, J.A.”Photoluminescence of disordered  $ABO_3$  perovskites”. *Appl. Phys. Lett.*, **77**: 824, 2000.

[20] CAMPOS, A. C. *Preparação e Caracterização de pós Cerâmicos de  $Ca(Mo,W)O_4$  obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos*. Araraquara, Programa de Pós-Graduação em Química – UNESP, 2008, Tese de doutorado.

[21] LIMA, R. C.; ANICETE-SANTOS, M.; ORHAN, E.; MAURERA, M. A. M. A.; SOUZA, A. G.; PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. “Photoluminescent property of mechanically milled  $BaWO_4$  powder”. *J. Lumin.* **126**: 741–746, 2007.

[22] Disponível em:

(<http://www.escolher-e-construir.eng.br>). Acessado em 15/12/2010.

[23] CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; LIMA, L. F. Jr.; ESPINOSA, J. W. M.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A., LONGO, E. “Synthesis, Characterization, anisotropic Growth and Photoluminescence of  $BaWO_4$ ”. *Crystal Growth & Design*, **9**: 1002 -1012, 2009.

[24] BUXBAUM, G., PFAFF, G. *Industrial Inorganic Pigments*, 3<sup>a</sup> ed., 2005.

[25] ROCHMAN, N. T.; KAWAMOTO, K.; SUEYOSHI, H.; NAKAMURA, Y. & NISHIDA, T. “Effect of milling temperature and additive elements on an Fe-C system alloy prepared by mechanical alloying”. *Journal of Materials Processing Technology*, **89-90**: 367-372, 1999.

[26] POQUILLON, D., LEMAITRE, J., BACO-CARLES, V., TAILHADES, Ph., LACAZE, J. “Cold compaction of iron powders—relations between powder morphology and mechanical properties Part I: Powder preparation and compaction”. *Powder Technology*, **126**: 65– 74, 2002.

[27] SURYANARAYANA, C. “Mechanical alloying and milling”. *Progress in Material Science*, **46**: 1-184, 2001.

[28] NOWOSIELSKI, R. & PILARCZYK, W. “Structure and properties of Fe-6.67%C alloy obtained by mechanical alloying”. *Journal of Materials Processing Technology*, **162-163**: 373-378, 2005.

[29] PECHINI, M. P., U.S.pat. 3,330,697, 1967.

[30] ZILNYK, K.D.,CINTHO, O. M. “Influência da Moagem de Alta Energia na porosidade de produtos da metalurgia do pó”.*4º Encontro de Engenharia e Tecnologia dos Campos Gerais*,2008.

[31] DAWSON, W. J. “Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders”. *American Ceramic Society Bulletin*, **67**(10): 1673-1678, 1988.

[32] KOMARNENI, S. “Nanophase materials by hydrothermal, microwave-hydrothermal and microwave-solvothermal methods”. *Current Science*, **85**(12): 1730-1734, 2003.

[33] KOMARNENI, S.; MENON, V.C.; LI, Q.H.; ROY, R & AINGER, F. “Microwave-hydrothermal processing of BiFeO<sub>3</sub> and CsAl<sub>2</sub>PO<sub>6</sub>. *J.Am.Ceram. Soc.*, **79**(5):1409,1996.

[34] KOMARNENI, S.; RAJHA, R.K. & KATSUKI, H. “Microwave-hydrothermal processing of titanium dioxide”. *Mater Chem. Physics*, **61**(1):50,1999.

[35] KEYSON, D.; VOLANTI, D. P.; CAVALCANTE, L. S.; SIMÕES, A. Z.; VARELA, J. A.; LONGO, E. “CuO urchin-nanostructures synthesized from a domestic hydrothermal microwave method”. *Mater. Research Bulletin*, **43**: 771–775, 2008.

[36] WILSON, G. J.; MATIJASEVICH, A. S.; MITCHELL, D. R. G.; SCHULZ, J. C.; WILL, G. D. “Modification of TiO<sub>2</sub> for enhanced surface properties: Finite Ostwald ripening by a microwave hydrothermal process”. *Langmuir*, **22**:2016-2027, 2006.

[37] VOLANTI, D. P.; KEYSON, D.; CAVALCANTE, L. S.; SIMÕES, A. Z.; VARELA, J. A.; LONGO, E. “Processamento de nanomateriais em hidrotermal convencional e hidrotermal de microondas”. *Metalurgia e Materiais*, **63**, 579: 352-357, 2007.

[38] VOLANTI, D. P.; VOLANTI, D. P.; KEYSON, D.; CAVALCANTE, L. S.; SIMÕES, A. Z.; VARELA, J. A.; LONGO, E. “Synthesis and characterization of CuO flower-nanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave”. *Journal of Alloys and Compounds*, 459:537-542, 2008.

[39] MOURA, A.P. de; Lima, R. C.; Moreira, M.L.; Volanti, D.P.; Espinosa, J.W.M.; Orlandi, M.O.; Pizani, P.S.; Varela, J.A.; Longo, E. “ZnO architectures synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method and their photoluminescence properties”. *Solid State Ionics*, **181**:775–780, 2010.

[40] KINGSTON, H. M. “Introduction to microwave sample preparation: theory and practice. 1949- (Ed.); L.B. Jassie, 1940- (Ed.). Washington: American Chemical Society, 1988. 263 p. - (ACS Professional Reference Book) ISBN 0-8412-1450-6.

[41] SCZANCOSKI, J.C.; CAVALCANTE, L.S.; JOYA, M.R.; ESPINOSA, J.W.M.; PIZANI, P.S.; VARELA, J.A.; LONGO, E. “Synthesis, growth process and photoluminescence properties of SrWO<sub>4</sub> powders”. *Journal. of Colloid and Interface Science*, **330**: 227-236, 2009.

[42] CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V.L.; O’CONNOR, C.J. “Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles”. *Chemical Reviews*, **104**(9): 3893-3946, 2004.

[43] HUANG, J. R.; Xiong, Z. X.; Fang, C.; et al. “Hydrothermal synthesis of Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> nano-powder for microwave ceramics”. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, **99**(1-3):226-229, 2003.

[44] RAO, K. J.; VAIDHYANATHAN, B.; GANGULI, M.; RAMAKRISHNAN, P. A. “Synthesis of inorganic solids using microwaves”. *Chem. Mater.*, **11**: 882–895,1999.

[45] TSUBASA O. A., DAVID J., WESOLOWSKI B., LAWRENCE M., LAWRENCE F., ALLARD B., OHMOTO , H., “Experimental evidence for non-redox transformations between magnetite and hematite under H<sub>2</sub>-rich hydrothermal conditions”. *Earth and Planetary Science Letters*, **257**(1-2): 60–70, (2007).

[46] RABELO, A. A. *Processamento de pós ultrafinos e nanométricos por moagem de alta energia para a obtenção de compósitos cerâmicos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(5%vol.)SiC e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(5%vol.)TiC*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais – UFSCar, 2003, Tese de doutorado.

[47] Disponível em:

(<http://www.arnoldeqp.com/5164.aspx>). Acessado em 20/05/2009.

[48] Disponível em:

(<http://www.soesferas.com.br/index2.html>). Acessado em 20/05/10.

[49] LIMA, M.V.S., *Estudo do comportamento fotoluminescente e morfológico do BaWO<sub>4</sub>*, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2010. Dissertação de Mestrado.

[50] Disponível em:

(<http://www2.panasonic.com/consumer-electronics/shop/>). Acessado em 26/06/2011.

[51] Disponível em:

(<http://pt.wikipedia.org/wiki/Politetrafluoretileno>). Acessado em 18/06/2011.

[52] MCKEEN, L.W. *Fluorinated Coatings and Finishes Handbook: The Definitive User's Guide and Databook*. Norwich, William Andrew Pub., 2006. p. 2-3.

[53] REMY, A.; GAY, M & GONTHIER, R. *Materiais*. 2<sup>a</sup> Ed. Curitiba, Hemus, 2002. p.330.

[54] Disponível em:

( <http://www.icdd.com/profile/overview.htm>). Acessado em 19/06/2011.

[55] BISH, D.L. & COOPER, M.J. “An analysis of the Rietveld profile refinement method”. *J. Appl. Cryst.*, **21**:86, 1988.

[56] YONG, R.A. *The Rietveld Method*. Oxford, Oxford University Press, 1993. p.1-13.

[57] NAKAMOTO, K. *Infrared Raman Spectra of Inorganic Coordination Compounds*, 4th ed.; Wiley: New York, 1996.

[58] WOOD D.L.; TAUC, J. “Weak absorption tails in amorphous semiconductors”, *Phys. Rev. B. Condens. Matter*, **5**(8): 3144-3151, 1972.

[59] BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H. & TELLER, E. “Adsorption of gases in multimolecular layers”. *J. Am. Chem. Soc.*, **60**:309, 1938.

[60] CLARK, R.J.H.; CURRI, M.L. “The identification by Raman microscopy and X-Ray diffraction of iron-oxide pigments and of the red pigments found on Italian pottery fragments”. *J. of Molecular Structure*. **440**(1-3): 105-111, 1998.

[61] YARIV, SH.;MENDELOVICI, E. "The Effect of Degree of Crystallinity on the Infrared Spectrum of Hematite". *Appl. Spectroscopy*, **33**(4):, 410-411, 1979.

[62] RAO, K. J.; VAIDHYANATHAN, B.; GANGULI, M.; RAMAKRISHNAN, P. A. "Synthesis of inorganic solids using microwaves". *Chem. Mater.*, **11**: 882–895, 1999.

[63] MIZUTANI, N.; IWASAKI, T.; WATANO, S.; YANAGIDA, T.; TANAKA, H., KAWAI, T. "Effect of ferrous/ferric ions molar ratio on reaction mechanism for hydrothermal synthesis of magnetite nanoparticles". *Bull. Mater. Sci.*, **31**(5): 713–717, 2008.

[64] SANTILLI, C.V. & PULCINELLI, S.H. "Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases". *Cerâmica*, **39**(259):7, 1993.

[65] FREITAS, N.L.; MELO, A.G.B.; ANDRADE, E.G.; LIRA, H.L.; "Avaliação da moagem em pós da Alfa Alumina sintetizada por reação de combustão". *51º Congresso Brasileiro de Cerâmica*.Campina Grande – PB, 2007.

[66] Disponível em:

(<http://rruff.info/Hematite/X050102>). Acessado em 10/02/2011.

[67] CALVAR, M.S.; PEREZ, J.J; LIZ, L.M."Hematite spindles with optical functionalities: Growth of gold nanoshells and assembly of gold nanorods". *J. of Colloid And Interface Science*, **310**(1): 297-301,2007.

-  
[68] WILL, G. D. “Modification of TiO<sub>2</sub> for Enhanced Surface Properties: Finite Ostwald Ripening by a Microwave Hydrothermal Process”. *Langmuir*, **22**: 2016–2027, 2006.

[69] GODINHO, M.; RIBEIRO, C.; LONGO, E.; LEITE, E. R. “Influence of microwave heating on the growth of gadolinium-doped cerium oxide nanorods” *Cryst. Growth Des.* **8**: 384–386, 2008.

[70] Disponível em:

(<http://rsbweb.nih.gov/ij/>). Acessado em 26/06/2011.

[71] Disponível em:

(<http://www.minitab.com/pt-BR/default.aspx>). Acessado em 01/07/2011.