

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

**DESENVOLVIMENTO DE PIGMENTOS  
NANOMÉTRICOS ENCAPSULADOS**

**KÍRIAN PIMENTA LOPES \***

Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do  
título de MESTRE EM QUÍMICA  
(área de concentração: Química)

**Orientador: Prof. Dr. Edson Roberto Leite**

**\* Bolsista CNPq**

São Carlos – SP

2004

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

L864dp

Lopes, Kírian Pimenta.

Desenvolvimento de pigmentos nanométricos encapsulados / Kírian Pimenta Lopes. -- São Carlos : UFSCar, 2004.

77 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Química. 2. Pigmentos inorgânicos. 3. Nanopartículas. 4. Encapsulamento. 5. Método de Pechini. 6. Nanocompósitos. I. Título.

CDD: 540 (20<sup>a</sup>)

“Ainda que eu tenha o Dom de profetizar e conheça todos os mistérios e toda a ciência; ainda que eu tenha tamanha fé, a ponto de transportar montes, se não tiver amor, nada serei”

I Coríntios 13:2

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus pais, Saul de Andrade Lopes e Claudete Garcia Pimenta Lopes, aos meus irmãos, Glauco, Marcelo e Letícia e ao meu namorado, Amílton Júnior, pelo carinho, apoio, compreensão e incentivo dedicados em todas as fases da pesquisa.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por estar comigo em todos os momentos de minha vida.

Aos meus familiares pelo apoio incondicional.

Ao Prof. Dr. Edson Roberto Leite pela orientação, confiança e paciência.

Ao Prof. Dr. Elson Longo pelo incentivo e conhecimentos transmitidos.

À Rosiana e Maria Rita por terem me apresentado ao LIEC.

Aos grandes amigos Adaiane, Suely e Sérgio Leal que me fizeram acreditar na vitória nos momentos mais difíceis experimentados.

Aos colegas Adeílton e Presley pela ajuda nas análises térmicas.

À Michelle, Elaine e Marcinha pelo auxílio nas análises de DRX e Refinamento Rietveld.

Ao Sr. João pelas medidas de área superficial e apoio técnico.

Ao amigo Rorivaldo pelas análises de MEV.

Ao Yves, Eduardo e Cauê pelo suporte nas análises de MET.

À Daniela, Ismael, Madalena, Chiquinho e Fibs pelas várias contribuições fornecidas.

Aos demais amigos do LIEC: Ana Paula, André, Carlos Emmerson, Chan, Cristiane Vila, Cristiano, Dawi, Emerson Camargo, Emmanuelle, Fabiana, Fenelon, Fernanda, Flávio, Francini, Giovanni, Graziela, Gustavo, Iêdo, Ingrid, Jomar, Lemão, Marcelo Orlandi, Marcelo Zampieri, Marcos, Mário, Neftali, Paulo, Poty, Renata, Rosana, Sérgio Cava, Socorro, Soledade, Sônia, Tânia, Tasmânia, Valéria, Viviane e Wiss Kraw pela amizade e enorme colaboração de todos.

Àqueles que já deixaram o LIEC, especialmente à Socorro, Aldeíza, Regina, Renata e Lana pelo carinho transmitido em pouco tempo de convivência.

Ao Jean Yamamoto pela amizade e valiosos conselhos profissionais.

Às amigas de República: Clau, Enilda, Érica, Jack, Juliana, Luciana, Milena, Rachel e Sandra pela companhia, risadas e diversões ao longo destes anos.

Ao corpo docente, discente, técnico e administrativo do Departamento de Química da UFSCar e aos colegas da turma 97 que muito contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao LNLS de Campinas-SP, ao DEMA/UFSCar e à UNESP de Araraquara-SP.

À Banca Examinadora por avaliarem minha pesquisa.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

---

**SUMÁRIO**

1 – INTRODUÇÃO .....	2
1.1 – Pigmentos Cerâmicos.....	3
1.2 – Nanopartículas.....	7
1.3 – Estrutura do Titanato de Níquel.....	8
1.4 – Aspectos da Cor.....	10
1.5 – Métodos de Síntese.....	13
1.5.1 – Mistura de Óxidos.....	13
1.5.2 – Método de Coprecipitação.....	14
1.5.3 – Processo Sol-Gel.....	16
1.5.4 – Método do Precursor Polimérico.....	19
1.6 – Encapsulamento de Partículas.....	22
1.7 – Objetivos .....	24
2 – METODOLOGIA .....	26
2.1 – Síntese do Titanato de Níquel .....	27
2.2 – Encapsulamento do Pigmento .....	29
2.3 – Métodos de Caracterização .....	30
2.3.1 – Análise Térmica .....	30
2.3.2 – Difractometria de Raios X .....	31
2.3.2.1 – Refinamento Rietveld .....	33
2.3.3 – Adsorção de Nitrogênio – Método de BET .....	34
2.3.4 – Análise Colorimétrica .....	35
2.3.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	36
2.3.6 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	37
2.3.7 – Medidas do Potencial Zeta ( $\delta$ ) .....	38

---

---

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	40
3.1 – Síntese do Titanato de Níquel .....	40
3.2 – Caracterização do Titanato de Níquel.....	41
3.2.1 – Análise Térmica .....	41
3.2.2 – Difratomia de Raios X .....	43
3.2.2.1 – Refinamento Rietveld .....	48
3.2.3 – Adsorção de Nitrogênio – Método de BET .....	50
3.2.4 – Análise Colorimétrica .....	52
3.2.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	55
3.3 – Encapsulamento do Pigmento.....	57
3.4 – Caracterização do Pigmento Encapsulado.....	57
3.4.1 – Medidas do Potencial Zeta ( $\delta$ ) .....	58
3.4.2 – Microanálise de EDX.....	60
3.4.3 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	61
4 – CONCLUSÕES .....	70
5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	72

---

---

## LISTA DE ABREVIATURAS

AC	Ácido cítrico
BET	Brunauer, Emmett e Teller
DRX	Difratometria de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DCMA	Associação dos Fabricantes de Cores Secas
EDX	Energia dispersiva de raios X
EG	Etilenoglicol
FWHM	Largura à meia altura do pico
h k l	Índices de Miller para os planos cristalográficos
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NiTiO <sub>3</sub> @SiO <sub>2</sub>	Titanato de níquel encapsulado com sílica
puff	Resina polimérica expandida
rpm	Rotações por minuto
SE	Elétrons secundários
TEOS	Tetra-etil-ortosilicato
TG	Termogravimetria

---

---

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 – Classificação estrutural de pigmentos cerâmicos.....	6
TABELA 2.1 – Reagentes utilizados nas sínteses.....	26
TABELA 3.1 – Dados cristalográficos para o $\text{NiTiO}_3$ – posições atômicas.....	49
TABELA 3.2 – Dados cristalográficos para o $\text{NiTiO}_3$ – parâmetros de rede...	49
TABELA 3.3 – Variação da área superficial com o aumento da temperatura de calcinação.....	50
TABELA 3.4 – Variação do tamanho médio de partícula com o aumento da temperatura de calcinação.....	50
TABELA 3.5 – Condições de encapsulamento.....	68

---

---

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Classificação dos pigmentos cerâmicos segundo a cor.....	4
FIGURA 1.2 – Posições dos íons em uma estrutura do tipo perovskita (ABO <sub>3</sub> ).....	8
FIGURA 1.3 – A luz visível no espectro eletromagnético.....	10
FIGURA 1.4 – Representação da distribuição espacial da cor.....	12
FIGURA 1.5 – Esquema de uma reação no estado sólido.....	14
FIGURA 1.6 – Reações de complexação dos metais com ácido cítrico e esterificação entre o citrato metálico e o etilenoglicol.....	21
FIGURA 1.7 – Encapsulamento de partículas A por B.....	23
FIGURA 2.1 – Fluxograma da síntese do titanato de níquel.....	28
FIGURA 2.2 – Fluxograma do encapsulamento do titanato de níquel.....	29
FIGURA 3.1 – Curvas TG e DSC da resina polimérica para a fase NiTiO <sub>3</sub> .....	42
FIGURA 3.2 – Difrátogramas de raios X dos pós calcinados de 300 a 1000°C, por duas horas.....	43

---

---

FIGURA 3.3 – Difractogramas de raios X dos pós calcinados de 300 a 1000°C, por duas horas, após 24 horas de moagem em atritor.....	44
FIGURA 3.4 – Variação do tamanho de cristalito em função da temperatura das amostras calcinadas sem moagem.....	45
FIGURA 3.5 – Variação do tamanho de cristalito em função da temperatura das amostras calcinadas após moagem.....	46
FIGURA 3.6 – Variação da largura à meia altura do pico 100% em função da temperatura para as amostras calcinadas.....	47
FIGURA 3.7 – Gráfico do refinamento Rietveld para a fase NiTiO <sub>3</sub> obtida da amostra moída e calcinada a 1000°C.....	48
FIGURA 3.8 – Variação da área superficial e do tamanho médio de partícula com o aumento da temperatura de calcinação.....	51
FIGURA 3.9 – Variação das coordenadas cromáticas a* e b* em função da temperatura e com o efeito da moagem.....	52
FIGURA 3.10 – Variação das coordenadas colorimétricas b* e L* em função da temperatura e com o efeito da moagem.....	53
FIGURA 3.11 – Espectros na região do visível para os pós calcinados de 400 a 1000°C.....	54

---

---

FIGURA 3.12 – Espectros na região do visível para os pós calcinados de 400 a 1000°C após moagem em atritor.....	54
FIGURA 3.13 – Micrografias da fase NiTiO <sub>3</sub> resultante da calcinação a 600°C/2horas. (a) antes e (b) após moagem em atritor. Aumento de 20.000X, SE.....	55
FIGURA 3.14 – Micrografias da fase NiTiO <sub>3</sub> resultante das calcinações após moagem em atritor. Aumento de 20.000X, SE.....	56
FIGURA 3.15 – Potencial zeta para a suspensão de NiTiO <sub>3</sub> e NiTiO <sub>3</sub> @SiO <sub>2</sub> em etanol, em função do pH.....	59
FIGURA 3.16 – Espectro de EDX da fase NiTiO <sub>3</sub> resultante das calcinações após moagem em atritor. Aumento de 20.000X, SE.....	60
FIGURA 3.17 – Micrografias da fase NiTiO <sub>3</sub> resultante da calcinação a 600°C, após moagem em atritor. Microscópio eletrônico da marca Philips CM 200, PGT.....	61
FIGURA 3.18 – Micrografia referente ao pó NiTiO <sub>3</sub> @SiO <sub>2</sub> – Reação sol-gel: NiTiO <sub>3</sub> /TEOS (1:2), TEOS/H <sub>2</sub> O (1:3), NiTiO <sub>3</sub> /Etanol (0,05mg/mL), pH básico. Microscópio eletrônico da marca Philips CM 200, PGT.....	62
FIGURA 3.19 – Micrografia referente ao pó NiTiO <sub>3</sub> @SiO <sub>2</sub> – Reação sol-gel: NiTiO <sub>3</sub> /TEOS (1:4), TEOS/H <sub>2</sub> O (1:3), NiTiO <sub>3</sub> /Etanol (0,05mg/mL), pH básico. Microscópio eletrônico da marca Philips CM 200, PGT.....	63

---

---

FIGURA 3.20 – Micrografia referente ao pó  $\text{NiTiO}_3@\text{SiO}_2$  – Reação sol-gel:  $\text{NiTiO}_3/\text{TEOS}$  (1:2),  $\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O}$  (1:3),  $\text{NiTiO}_3/\text{Etanol}$  (0,05mg/mL), pH ácido. Microscópio eletrônico da marca Philips CM 200, PGT..... 64

FIGURA 3.21 – Micrografias referentes ao pó  $\text{NiTiO}_3@\text{SiO}_2$  – Reação sol-gel:  $\text{NiTiO}_3/\text{TEOS}$  (1:4),  $\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O}$  (1:3),  $\text{NiTiO}_3/\text{Etanol}$  (0,05mg/mL), pH ácido. (a)  $\text{NiTiO}_3@\text{SiO}_2$ ; (b) planos cristalográficos das partículas e (c) ampliação da imagem (b). Microscópio eletrônico de alta resolução modelo Jeol JEM 3010..... 65

FIGURA 3.22 – Micrografia referente ao pó  $\text{NiTiO}_3@\text{SiO}_2$  – Reação sol-gel:  $\text{NiTiO}_3/\text{TEOS}$  (1:1),  $\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O}$  (1:3),  $\text{NiTiO}_3/\text{Etanol}$  (0,05mg/mL), pH ácido. Imagem obtida em campo escuro. Aumento de 73.000X. Microscópio eletrônico da marca Philips CM 200, PGT..... 66

FIGURA 3.23 – Micrografia referente ao pó  $\text{NiTiO}_3@\text{SiO}_2$  – Reação sol-gel:  $\text{NiTiO}_3/\text{TEOS}$  (1:1),  $\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O}$  (1:3),  $\text{NiTiO}_3/\text{Etanol}$  (0,05mg/mL), pH ácido. Aumento de 580.000X. Microscópio eletrônico da marca Philips CM 200, PGT..... 67

---

---

## RESUMO

### DESENVOLVIMENTO DE PIGMENTOS NANOMÉTRICOS ENCAPSULADOS

No presente trabalho, pigmentos cerâmicos do tipo perovskita  $\text{NiTiO}_3$  foram preparados utilizando-se o método dos precursores poliméricos derivado do método originalmente proposto por Pechini. A resina polimérica, translúcida e viscosa, foi caracterizada usando-se análise termogravimétrica. O produto da pirólise da resina, denominado de “puff”, foi desaglomerado e calcinado a diferentes temperaturas, sob atmosfera ambiente, permitindo-se o acompanhamento da evolução das fases cristalinas por DRX. Foi feito um estudo comparativo das características dos pigmentos cerâmicos obtidos das calcinações após a moagem mecânica de alta energia do “puff” desaglomerado. Os pós resultantes das calcinações apresentaram elevados valores de área superficial específica, determinada pelo método de BET. A cor dos pigmentos foi medida utilizando-se o sistema colorimétrico CIE- $L^*a^*b^*$ . Os valores das coordenadas colorimétricas mostraram pigmentos de coloração amarela. A morfologia dos pós de  $\text{NiTiO}_3$  foi verificada por microscopia eletrônica de varredura. Pela microscopia eletrônica de transmissão observou-se partículas nanométricas, com diâmetro médio igual a 30nm. Determinou-se o ponto isoelétrico das partículas dispersas em etanol. A seguir, os pigmentos nanométricos e monofásicos, calcinados a  $600^\circ\text{C}/2\text{h}$ , após moagem em atritor, foram recobertos com uma camada amorfa de  $\text{SiO}_2$ . A reação de encapsulamento foi efetuada pelo método sol-gel. Tal encapsulamento foi confirmado por MET, pela variação do ponto isoelétrico das partículas dispersas em etanol e também por análise de energia dispersiva de raios X (EDX).

---

---

## ABSTRACT

### DEVELOPMENT OF ENCAPSULATED NANOMETRIC PIGMENTS

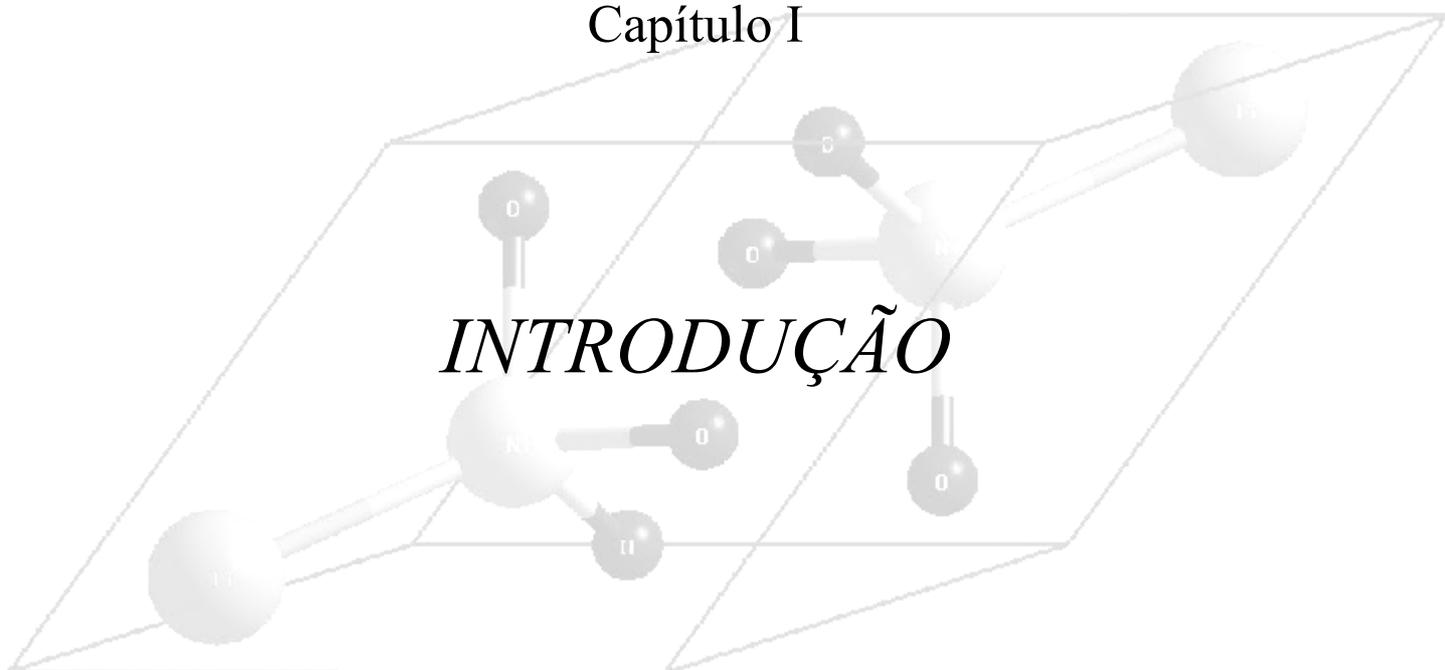
In the present study, perovskite-type  $\text{NiTiO}_3$  ceramic pigments were prepared by the polymeric precursor method, originally proposed by Pechini. The translucent and viscous polymeric resin was characterized by thermogravimetric analysis. The product of the resin's pyrolysis, also known as "puff", was desagglomerated and calcined at different temperatures, under room atmosphere. The evolution of the crystalline phase with increasing heat treatment temperature was studied by X-ray diffraction (XRD). A comparative study of the characteristics of the ceramic pigments, which resulted from the calcination of the attrition-milled "puff", was made. The calcined powders presented high specific superficial area values, as determined by the BET method. The pigment colors were measured by the CIE -  $L^*a^*b^*$  colorimetric system. It was observed, through the colorimetrics coordinates, that the pigments are yellow. The morphology of the prepared  $\text{NiTiO}_3$  powders was studied by scanning electron microscopy. A mean particle diameter of approximately 30nm was estimated through transmission electron microscopy (TEM) measurements. The isoelectric point of the particles dispersed in ethanol was determined. Afterwards, the attrition-milled, nanometric, single-phase pigments, calcined at 600°C for 2 hours, were coated with an amorphous  $\text{SiO}_2$  layer. The encapsulation was done by a sol-gel process. Moreover, the encapsulation was confirmed through TEM characterization, X-ray dispersive energy analysis and a shift on the position of the isoelectric point of the dispersed particles.

---



## Capítulo I

# *INTRODUÇÃO*



---

## 1 – INTRODUÇÃO

Os pigmentos cerâmicos foram amplamente empregados na pintura grega e romana para a produção de obras de arte, na época romana. A cor dos materiais foi essencialmente importante para o atual conhecimento da arte grega. Aplicavam-se elementos decorativos às molduras dos monumentos, a fim de torná-las mais evidentes e pintavam-se os fundos dos baixos-relevos, geralmente de azul ou vermelho, para fazê-los sobressair. Nas estátuas, coloriam-se os cabelos, os olhos e os lábios, pintavam-se e ornamentavam-se as vestes com motivos decorativos e, em certas épocas, cobriam-se também os corpos com uma fina camada de tinta. Análises das pinturas da antiguidade clássica, principalmente as pinturas murais romanas, esboçam os tipos de pigmentos disponíveis na época, as técnicas de preparação e o modo de aplicação dos mesmos<sup>1</sup>.

As investigações no estudo dos pigmentos prosseguiram até os dias atuais. A descoberta de novas composições e variadas rotas de processamento químico, bem como as diferentes aplicações vêm contribuindo com a evolução das pesquisas na área cerâmica.

A presente pesquisa enquadra-se na perspectiva de desenvolver um pigmento amarelo, considerando-se a reprodutibilidade do método empregado e a compreensão de características relevantes, tais como: pureza, granulometria adequada e efeitos ópticos. Portanto, este trabalho relata a síntese de um pigmento cerâmico nanométrico baseado na presença dos elementos químicos níquel e titânio, através do processo Pechini. Também estuda-se o encapsulamento do pigmento pelo método sol-gel.

---

## 1.1 – Pigmentos Cerâmicos

O setor industrial da cerâmica é bastante diversificado e pode ser dividido nos seguintes segmentos: cerâmica vermelha, materiais de revestimento, materiais refratários, louça sanitária, isoladores elétricos de porcelana, louça de mesa, cerâmica artística, filtros cerâmicos de água para uso doméstico, cerâmica técnica e isolantes térmicos<sup>2</sup>. A palavra cerâmica deriva da palavra grega *keramos*, cujo significado é material queimado.

Os pigmentos cerâmicos pertencem à classe das cerâmicas tradicionais e são considerados como materiais que conferem cor. Esses materiais podem ser divididos em dois grupos: corantes e pigmentos. Os corantes são pouco estáveis a temperaturas elevadas e ao meio no qual se encontram imersos. Já os pigmentos cerâmicos são estruturas inorgânicas, capazes de apresentar cor estável a altas temperaturas e frente aos agentes químicos, além de resistir aos ataques agressivos causados pelos vidrados devido à ação fundente de seus componentes, em outras palavras, são compostos insolúveis ou de solubilidade insignificante<sup>3</sup>. Uma definição mais abrangente define pigmento como um particulado sólido, orgânico ou inorgânico, natural ou sintético, branco, preto ou colorido, que seja insolúvel no substrato no qual venha a ser incorporado e que não reaja quimicamente ou fisicamente com este<sup>4</sup>.

Muitos autores tentaram classificar os pigmentos estabelecendo critérios claros e racionais para se ter uma forma lógica de ordenar os diferentes tipos de pigmentos já existentes. A Figura 1.1 ilustra uma classificação com base na cor apresentada por cada pigmento.

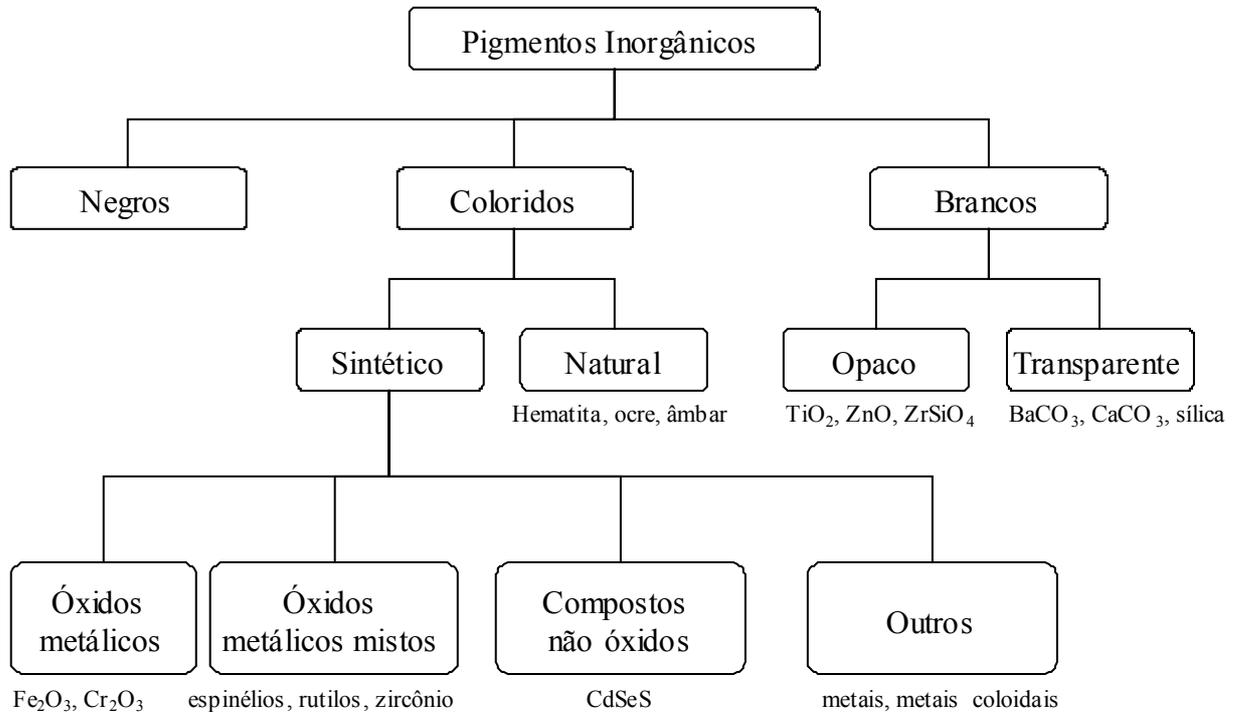


FIGURA 1.1 – Classificação dos pigmentos cerâmicos segundo a cor.

Estruturalmente, um pigmento cerâmico é composto por uma rede hospedeira, na qual se integra o íon cromóforo (normalmente um cátion de transição ou transição interna) e os possíveis componentes modificadores que estabilizam, conferem ou reafirmam as propriedades pigmentantes<sup>5</sup>.

A estrutura cristalina onde se aloja os íons cromóforos pode ser: simples, por exemplo, óxido de metais de transição ou terras raras ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ) ou estruturas mais complexas.

---

A pesquisa em pigmentos encapsulados ou de oclusão é uma das áreas mais promissoras no campo dos pigmentos cerâmicos. Com a técnica de encapsulamento consegue-se obter pigmentos de maior estabilidade, pois o íon cromóforo situa-se no seio de uma matriz cerâmica altamente estável que o protegerá dos ataques dos esmaltes<sup>6</sup>. Zircônio e sílica são muito utilizados como matriz encapsuladora, pois possuem uma boa estabilidade térmica e química, e, no caso da sílica, baixa temperatura de sinterização.

Os pigmentos apresentam importantes propriedades físicas, químicas e ópticas. Do ponto de vista físico e químico, um bom pigmento cerâmico possui estrutura cristalina termicamente estável, permanece insolúvel na matriz vidrada em que é adicionado, apresenta granulometria adequada, resiste a ataques de ácidos, bases ou abrasivos, além de não desenvolver emissões de gases no seio do vidrado. Dentro das propriedades ópticas destacam-se a necessidade de homogeneidade e estabilidade das cores.

A cor do pigmento é responsável pelas importantes aplicações deste composto nas diversas indústrias de cerâmica, resinas, cosméticos, tintas (automotivas, acrílicas, impressão), lápis, plásticos de engenharia, materiais odontológicos e outras tantas. As cores e tonalidades dos pigmentos podem variar de acordo com a matriz, tipo e quantidade de dopante e também com o método utilizado para a obtenção dos mesmos.

---

A Associação dos Fabricantes de Cores Secas dos Estados Unidos (DCMA)<sup>7</sup> classificou diversos sistemas de pigmentos atendendo às exigências da legislação sanitária daquele país que pede a caracterização de todos os pigmentos usados e produzidos em seu território. Na Tabela 1.1 destacam-se alguns sistemas de pigmentos classificados pela DCMA.

TABELA 1.1 – Classificação estrutural de pigmentos cerâmicos.

<b>Pigmento</b>	
<b>Cor</b>	<b>Estrutura</b>
Vermelho púrpura	$(\text{Co},\text{Mg})\text{B}_2\text{O}_3$ ; $\text{LiCoPO}_4$
Azul	$\text{Co}_2\text{SiO}_4$ ; $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ; $(\text{Zr},\text{V})\text{SiO}_4$
Verde	$\text{Ni}_2\text{SiO}_4$ ; $\text{Co}_2\text{TiO}_4$
Amarelo	$\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ; $(\text{Ni},\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_2$ ; $(\text{Zr},\text{Pr})\text{SiO}_4$
Rosa	$(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_3$ ; $(\text{Zr},\text{Fe})\text{SiO}_4$
Marron	$\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ ; $\text{NiFe}_2\text{O}_4$
Negro	$\text{CuCr}_2\text{O}_4$
Branco	$\text{TiO}_2$

## 1.2 – Nanopartículas

A nanotecnologia está inserida dentro de uma verdadeira corrida tecnológica global. É interessante verificar a expansão de institutos e centros dedicados à nanociência. Várias reuniões têm sido efetuadas entre representantes ambientais, industriais e políticos de forma a ponderar futuras medidas relativas à nanotecnologia. Enquanto isso, a comunidade científica prepara-se para argumentar sobre os prós e contras da nanotecnologia.

Encontram-se no mercado alguns produtos nanotecnológicos, como exemplo, tem-se a comercialização de nanopartículas de óxido de zinco para produção de cremes protetores solares, as quais não refletem a luz solar e tornam o creme transparente, em vez do branco característico<sup>8</sup>.

Normalmente, melhores propriedades são apresentadas pelos materiais quando o seu processamento origina partículas de ordem nanométrica. A estreita distribuição de tamanhos de grãos, a morfologia e o arranjo atômico formado nos produtos finais determinam essas propriedades. Quando os cristais que compõem alguns materiais sofrem redução em seus tamanhos, ocorre mudança em suas propriedades ópticas. Pode-se considerar este fenômeno como sendo um efeito geométrico resultante da mudança de orientação do espalhamento de luz sobre a superfície do material<sup>9</sup>.

O controle da matéria em nanoescala apresenta um importante papel em diversas áreas científicas, como física, química, ciência dos materiais, biologia, medicina, engenharia e computação. Portanto, uma vez determinada as novas propriedades dos materiais e sistemas nesta escala, a nanotecnologia pode causar impacto na produção de quaisquer objetos, desde automóveis, pneus, até circuitos de computadores e utensílios da medicina<sup>10</sup>.

---

### 1.3 – Estrutura do Titanato de Níquel

Óxidos que apresentam fórmula geral  $ABO_3$  tem sido considerados como pertencentes ao grupo estrutural das perovskitas. Os materiais de fase perovskita  $ABO_3$  exibem propriedades físicas e químicas importantes. Este grupo de estruturas inclui uma variedade de simetrias, incorporando células cúbicas, tetragonais e outras tantas distorcidas<sup>11</sup>.

Os limites de estabilidade de uma perovskita podem ser verificados por uma expressão (equação 1.1) que considera os raios iônicos dos cátions A e B e do oxigênio ( $r_A$ ,  $r_B$ ,  $r_O$ ), além de um fator de tolerância,  $t$ , que pode variar de 0,7 a 1,0 para as perovskitas<sup>12</sup>.

$$r_A + r_B = t\sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (\text{eq. 1.1})$$

A família das perovskitas inclui muitos titanatos usados em aplicações ferroelétricas, óptico e microeletrônicas, tais como o  $BaTiO_3$ ,  $CaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$  e  $PbTiO_3$ . Na forma cristalina, os compostos  $ABO_3$  são tipicamente semicondutores de "gap" alto. Tais compostos cristalizam de modo a apresentarem a estrutura<sup>13</sup> apresentada na Figura 1.2.

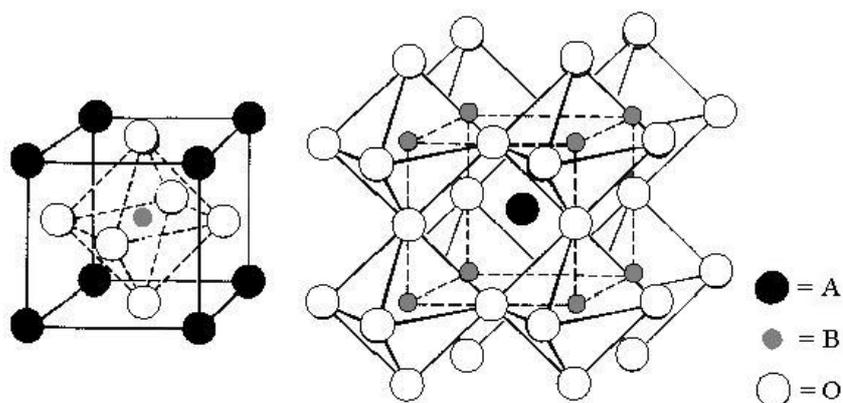


FIGURA 1.2 – Posições dos íons em uma estrutura do tipo perovskita ( $ABO_3$ ).

O titanato de níquel,  $\text{NiTiO}_3$ , que será particularmente estudado no presente trabalho, faz parte deste grupo de compostos ternários de fórmula  $\text{ABO}_3$ . Este composto pertence ao sistema cristalino hexagonal<sup>14,15</sup> ( $a=b \neq c$ ,  $\alpha=\beta=90^\circ$  e  $\gamma=120^\circ$ ) e apresenta tanto o átomo de níquel quanto o átomo de titânio hexacoordenados com o oxigênio, em sítios octaédricos. O titanato de níquel, um óxido estável em temperaturas elevadas, é conhecido como um material inorgânico com ampla faixa de aplicações tecnológicas. Dentre estas destacam-se a alta performance catalítica para a completa oxidação de hidrocarbonetos ou redução de CO e NO, o uso como sensores de gás, condutor de eletricidade e excelente lubrificante<sup>16</sup>. O titanato, com coloração amarela e de obtenção economicamente viável, pode ainda ser utilizado como pigmento.

Pesquisadores<sup>17</sup> prepararam e estudaram o composto utilizando-se o processo sol-gel ou ainda o método tradicional cerâmico de misturas de óxidos, entretanto a síntese do  $\text{NiTiO}_3$  pelo método dos precursores poliméricos, até o momento, não foi mencionada na literatura.

## 1.4 – Aspectos da Cor

A cor é uma propriedade óptica que pode ser definida como sendo a sensação causada pela luz visível ao atingir o olho, ou seja, um feixe de luz que é capaz de sensibilizar o olho humano<sup>18</sup>. A luz visível, conforme é mostrado na Figura 1.3, abrange uma pequena parte do espectro de radiação eletromagnética correspondente entre 400 até 700nm. Quando se observa uma determinada cor nos sólidos, esta cor é o resultado da absorção de uma radiação com um determinado comprimento de onda e, por sua vez, a reflexão de outro comprimento de onda característico de uma cor complementar<sup>19</sup>.

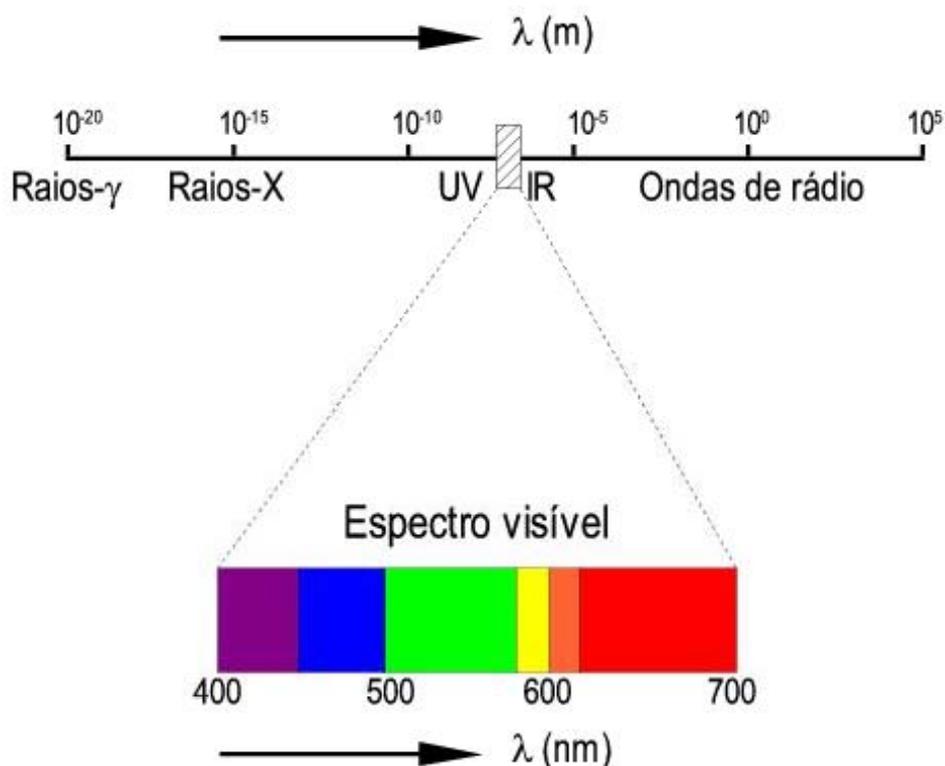


FIGURA 1.3 – A luz visível no espectro eletromagnético.

Do ponto de vista sensorial, as cores podem ser definidas por três características: luminosidade, tonalidade e saturação. A luminosidade é a sensação visual que se percebe em uma superfície ao emitir a esta mais ou menos luz, ou seja, a claridade ou ainda, o fator de luminância. A tonalidade é a cor predominante, como azul, verde, amarelo, vermelho, entre outras, apresentando um comprimento de onda característico que corresponde a cada cor do espectro. E a saturação é um atributo da sensação visual onde se estima a proporção de pureza da cor na sensação total. O conjunto formado pela tonalidade e a saturação recebe o nome de cromaticidade e é o responsável pelas características colorimétricas de uma cor<sup>3</sup>.

A origem da cor nos sólidos inorgânicos depende, primeiramente, da iluminação na qual esta cor é observada. Portanto, para que se observe uma cor faz-se necessário a incidência de uma luz branca, como a luz solar. As transições eletrônicas dentro dos níveis eletrônicos d-d e as transferências de carga, na qual um elétron é transferido entre um ânion e um cátion são fenômenos responsáveis pela manifestação da cor. Nos sólidos inorgânicos, as transições eletrônicas entre bandas de energia também implicam no aparecimento da cor<sup>5, 20</sup>.

Os pigmentos mais utilizados na indústria cerâmica são aqueles compostos por elementos de transição, os quais se caracterizam por apresentar os orbitais d (para os metais de transição) ou f (para os terras raras) incompletos. A cor de um pigmento pode variar em função do número de coordenação do metal, das transições de elétrons associadas com os defeitos no cristal, da estrutura cristalina, geometria e tamanho da partícula<sup>21</sup>.

Medir a sensação visual da cor consiste em determinar as grandezas que correspondem às respostas dos receptores do olho humano. No olho existem três tipos de receptores de sensibilidades espectrais diferentes. Estas áreas de sensibilidade foram determinadas por ensaios da Comissão Internacional de Iluminação (CIE – Commission Internationale de l'Éclairage). Existem muitos

métodos para medir, matematicamente, a cor, porém, na área de cerâmica, o método CIE- $L^*a^*b^*$  é usualmente o mais aceito. O sistema CIE- $L^*a^*b^*$  foi desenvolvido na França, em 1976, pela CIE<sup>22</sup>. Neste sistema, o espaço de cor é um sistema coordenado cartesiano definido por três coordenadas colorimétricas:  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ . A Figura 1.4 representa a distribuição espacial para as coordenadas cromáticas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ .

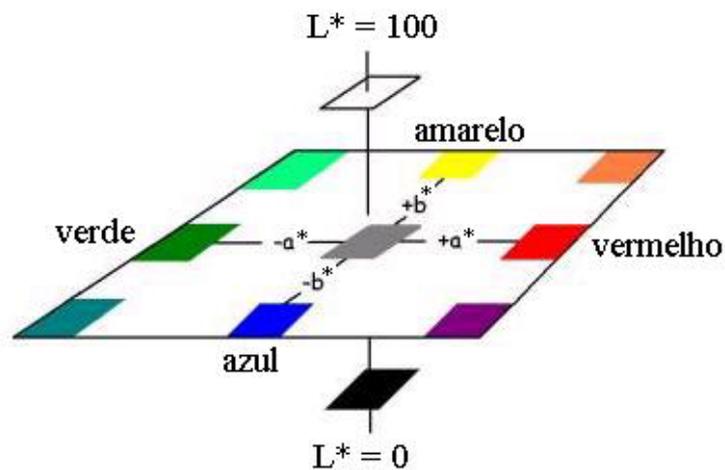


FIGURA 1.4 – Representação da distribuição espacial da cor.

As coordenadas colorimétricas  $a^*$  e  $b^*$  recebem o nome de cromaticidade e junto com a claridade,  $L^*$ , definem a cor de um estímulo. Quando o valor do termo **a** é negativo, a cor se desvia no sentido da tonalidade verde e quando o valor desta coordenada é positivo, tem-se um desvio para a cor vermelha. O eixo azul-amarelo é designado pelo termo **b**, que, quando apresenta valor negativo, desvia-se no sentido do azul e, enquanto mostra sinal positivo, aproxima-se da tonalidade amarela<sup>23</sup>. As fontes luminosas artificiais para a observação dos objetos são padronizadas e recomendadas pela CIE devido à influência da iluminação na cor<sup>6</sup>.

## 1.5 – Métodos de Síntese

Os pigmentos cerâmicos podem ser obtidos por diferentes métodos de síntese através do preparo por reações no estado sólido ou preparação por via úmida. A maioria das sínteses industriais de pós para aplicação em cerâmicas tem sido por meio do método cerâmico tradicional, uma reação no estado sólido também conhecida por mistura de óxidos<sup>24</sup>. Dentre os métodos de síntese por via úmida, destacam-se a coprecipitação, o processo sol-gel e o método Pechini.

### 1.5.1 – Mistura de Óxidos

O método de mistura de óxidos é considerado como uma tradicional reação no estado sólido. O método cerâmico embora apresente a nomenclatura mistura de óxidos, utiliza-se, como reagentes de partida, óxidos metálicos, carbonatos ou ainda outros sais adequados.

Os reagentes iniciais são misturados e moídos em um moinho para reduzir o tamanho de suas partículas, aumentando-se as áreas superficiais específicas. A mistura é então calcinada em temperaturas elevadas para permitir a interdifusão dos cátions<sup>6</sup>. A velocidade inicial de reação é rápida devido aos curtos caminhos de difusão. Na medida em que os produtos vão se formando, os caminhos de reação aumentam e a velocidade decresce<sup>25</sup>. A Figura 1.5 ilustra esquematicamente a reação no estado sólido entre os óxidos gerais AO e BO<sub>2</sub> para a formação de um composto ABO<sub>3</sub>.

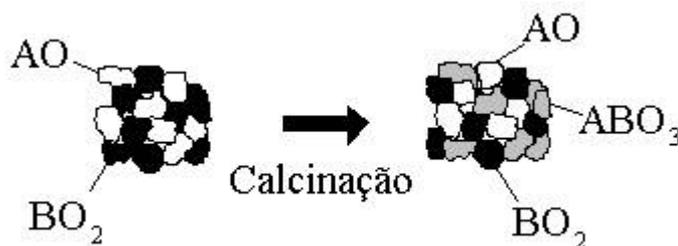


FIGURA 1.5 – Esquema de uma reação no estado sólido.

A reação no estado sólido, amplamente empregada devido ao seu baixo custo, apresenta algumas características insatisfatórias. O método mistura de óxidos necessita de queimas a altas temperaturas, apresenta produtos de caráter multifásico, exibe grande distribuição de tamanho de partículas e perda de estequiometria devido à volatilização dos reagentes em temperaturas elevadas. Assim sendo, a reprodutibilidade do método é dificultada<sup>26</sup>.

### 1.5.2 – Método de Coprecipitação

O método de coprecipitação baseia-se na preparação de soluções homogêneas contendo os cátions desejados e na precipitação simultânea e estequiométrica desses cátions em solução, na forma de hidróxidos, oxalatos etc<sup>27</sup>. No processo de precipitação, um sólido insolúvel é formado a partir de uma solução. A precipitação de um sistema multicomponente origina os óxidos mistos. O precipitado gerado deve ser filtrado, lavado e calcinado.

Para a obtenção de produtos de alta qualidade, efetua-se um rígido controle do pH, temperatura, tipo e concentração de reagentes. A precipitação simultânea exige das espécies em solução uma concentração suficiente para exceder o produto de solubilidade ( $K_{ps}$ )<sup>28</sup>. Mudanças do pH, do solvente ou a

adição de um ânion formador de sal insolúvel favorece a precipitação simultânea.

Com o intuito de diminuir a formação de aglomerados, os precipitados normalmente são submetidos a tratamentos de lavagem com líquidos orgânicos, tratamento hidrotérmico ou processos de congelamento-secagem<sup>29</sup>. A lavagem dos precipitados com líquidos orgânicos impede a formação de aglomerados, pois reduz as forças capilares presentes nos precipitados durante a secagem. O tratamento hidrotermal permite a obtenção de um material cristalino em temperaturas relativamente baixas, com estreita faixa de distribuição granulométrica e sem a necessidade da etapa de calcinação. No caso do processo de congelamento-secagem, as partículas são fixadas em suas posições por congelamento. O sólido congelado é secado a vácuo de modo a sublimar o gelo e formar o pó de alta porosidade e baixa resistência mecânica.

O método de coprecipitação possibilita a lavagem das impurezas solúveis antes da etapa de calcinação e a obtenção de pós estequiométricos, reativos e homogêneos. No entanto, algumas desvantagens desse processo são a baixa homogeneidade quando mais de uma espécie é precipitada e a dificuldade de obtenção de um material na presença de dopantes em baixas concentrações.

---

### 1.5.3 – Processo Sol-Gel

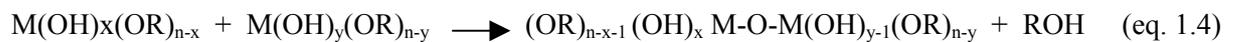
O processo sol-gel<sup>30</sup> tem permitido a obtenção de materiais cerâmicos com propriedades únicas e fundamenta-se na idéia básica de construir uma rede sólida a partir da agregação de partículas coloidais ou polimerização de precursores em solução. O termo sol designa a formação de uma dispersão de partículas com diâmetros típicos de 1 a 100nm em um meio líquido. Por outro lado, a expressão gel refere-se à estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Os géis coloidais resultam da aglomeração de partículas primárias devido à alteração das condições físico-químicas da suspensão, enquanto que os géis poliméricos são preparados a partir de dispersões onde se promovem reações de polimerização<sup>31</sup>.

Esse método de síntese química, o processo sol-gel, baseia-se na hidrólise de alcóxidos metálicos ou de sais inorgânicos. Os alcóxidos metálicos são definidos como compostos que possuem ligações metal-oxigênio-carbono<sup>32</sup>. Esses precursores, solúveis em solventes orgânicos, são altamente reativos com água e, portanto, facilmente hidrolisáveis. Uma solução de alcóxido se transforma em um gel polimérico devido às reações de hidrólise do alcóxido, seguida da condensação e polimerização das espécies hidrolizadas. Na reação de hidrólise, o íon hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) liga-se ao metal do precursor orgânico. Reações hidrolíticas são dependentes da quantidade de água e, por isso, devem ser conduzidas em atmosfera livre de vapor d'água e em solventes anidros.

A hidrólise é representada pela equação 1.2:



Simultaneamente à hidrólise, ocorrem a condensação e polimerização, formando a ligação -M-O-M- via desidratação de duas moléculas parcialmente hidrolizadas, como descrito nas equações 1.3 e 1.4:



Nas equações citadas, R representa um radical do grupo alquila e M corresponde a um elemento metálico formador de retículo, que pode ser Si, Ti, Zr, Al ou qualquer outro metal formador de rede.

O natureza do solvente, o tipo e a concentração dos alcóxidos metálicos, a temperatura, o pH da solução e a quantidade de água determinam as velocidades das reações de hidrólise, de condensação e de polimerização e, dependendo do ajuste desses fatores, pode-se sintetizar partículas com controle de tamanho, morfologia e aglomeração<sup>33</sup>.

Para a preparação de um pó cerâmico pelo método sol-gel forma-se inicialmente uma dispersão estável de partículas em um líquido. Em seguida, adiciona-se um reagente satisfatório e evapora-se o excesso de solvente para produzir um gel. Evapora-se o líquido remanescente do gel e eleva-se a temperatura para converter o gel desidratado na composição cerâmica desejada.

A principal vantagem deste processo advém do fato de que cada uma das etapas de síntese pode ser quimicamente controlada. Uma importante característica de materiais derivados do processo sol-gel é a elevada porosidade obtida após a secagem (30% - 70%)<sup>34</sup>. O processo sol-gel oferece vantagens em relação aos métodos tradicionais de reações de estado sólido, como baixa temperatura de síntese, curto tempo de processamento, elevada homogeneidade e pureza<sup>35</sup>. O processo sol-gel diferencia-se em relação aos demais pela possibilidade de preparação de géis com o mesmo grau de homogeneidade da solução inicial.

No processo sol-gel, a carga superficial é controlada pela protonação ou desprotonação da superfície das partículas. A facilidade de ocorrência da protonação ou desprotonação depende do átomo metálico e pode ser controlada pelo pH<sup>32</sup>. As partículas que constituem os sóis estão em constante movimento e são submetidas a dois tipos de forças: forças atrativas de Van der Waals e forças repulsivas, de natureza eletrostática<sup>33</sup>. As cargas superficiais das partículas dos sóis são geradas pela adsorção preferencial de íons ou moléculas e influenciam na estabilização da dispersão coloidal. Portanto, o pH e a adsorção de moléculas na superfície dessas partículas são fatores que podem controlar a estabilidade do sol.

### 1.5.4 – Método do Precursor Polimérico

O método dos precursores poliméricos ou método Pechini tem sido bastante investigado para a síntese de nanopartículas. Diversos óxidos policatiônicos podem ser obtidos através deste processo<sup>36, 37</sup>. Pechini, em sua patente<sup>38</sup>, expõe a preparação de titanatos e niobatos por meio da formação de uma resina polimérica intermediária produzida pela poliesterificação entre um ácido policarboxílico, como o ácido cítrico e um álcool polihidróxido, como o etilenoglicol. O material orgânico é removido quando a resina polimerizada é calcinada, possibilitando a combinação dos elementos químicos restantes na forma dos óxidos mistos desejados.

No método dos precursores poliméricos, utilizam-se amplamente o ácido cítrico e o etilenoglicol<sup>39</sup>. O ácido cítrico, com três grupos ácido carboxílico e um grupo alcoólico na molécula, forma quelatos bastante estáveis com vários íons metálicos e, juntamente com o etilenoglicol, sofre facilmente esterificação em temperaturas moderadas (~100°C). O sistema polimérico resultante tem uma distribuição uniforme de cátions por toda a rede. Assim, o polímero retém homogeneidade na escala atômica e deve ser calcinado em temperaturas controladas para produzir óxidos de finas partículas.

No decorrer das pesquisas, importantes modificações foram incorporadas ao método original para adaptá-lo a novas condições ou ao uso de novas fontes de cátions, permitindo-se a variação nas relações estequiométricas entre os diversos reagentes envolvidos. A primeira mudança foi a adição de água à resina, modificando sua viscosidade e facilitando a solubilidade dos sais na mesma<sup>40</sup>. Vários estudos<sup>41, 42</sup> têm mostrado as relações molares ideais de AC/EG, AC/Metal, bem como os tratamentos térmicos necessários para a obtenção de pós cerâmicos de alta qualidade.



A Figura 1.6 representa a obtenção de uma resina polimérica através da quelação de cátions metálicos com ácido cítrico pelo método dos precursores poliméricos.

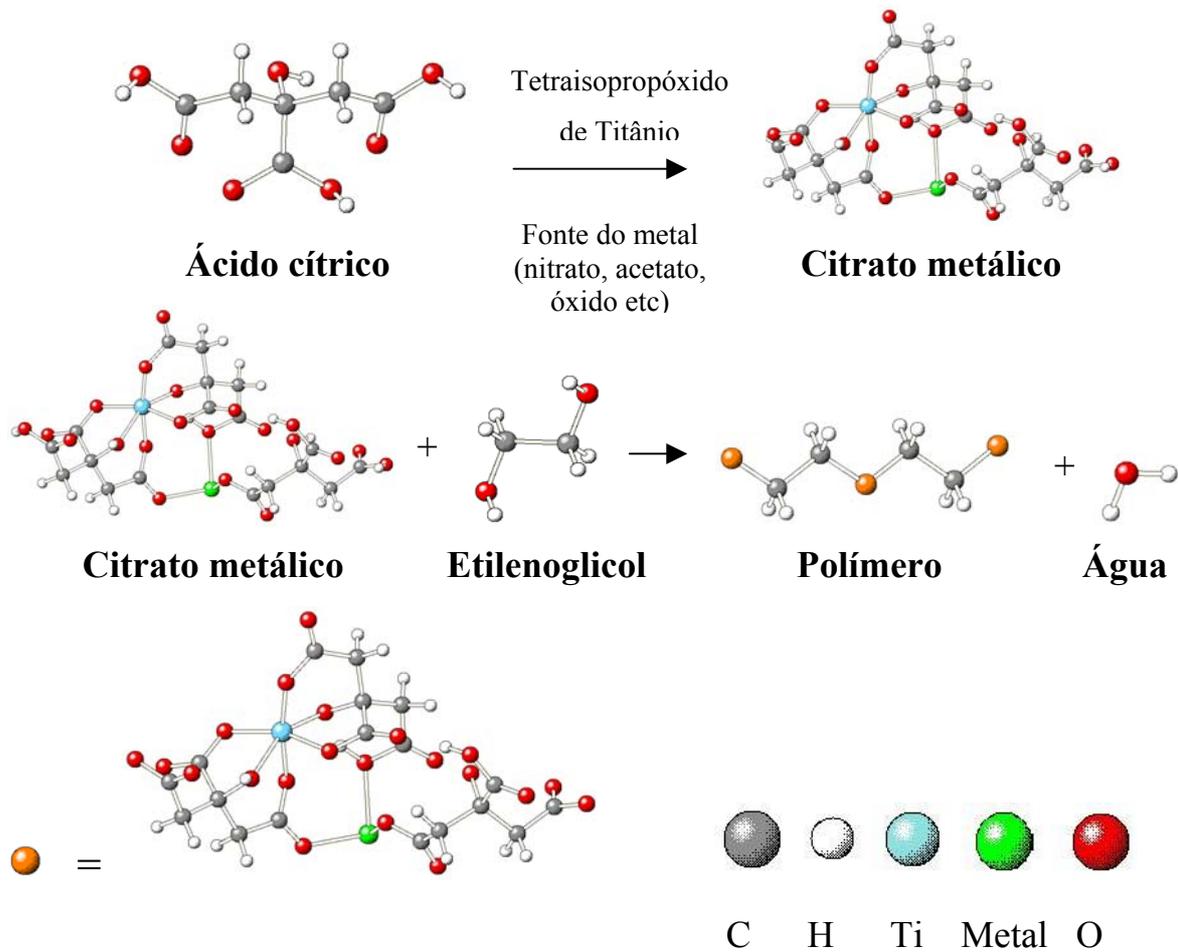


FIGURA 1.6 – Reações de complexação dos metais com ácido cítrico e esterificação entre o citrato metálico e o etilenoglicol.

## 1.6 – Encapsulamento de Partículas

O encapsulamento é uma técnica largamente empregada nas indústrias de produtos farmacêuticos, agrícolas, de cosméticos e de revestimentos<sup>47</sup>. Encapsular é simplesmente a ação de recobrir um material com uma camada. Uma entidade nanométrica, quando recoberta com uma camada de um outro material compatível, transforma-se em um nanocompósito. Portanto, um nanocompósito corresponde a uma combinação de duas ou mais diferentes substâncias de tamanho nanométrico. Um nanocompósito é um material que geralmente apresenta propriedades melhores ou específicas devido à combinação das propriedades e/ou efeitos estruturais dos componentes<sup>48</sup>. Os materiais são recobertos por uma série de motivos: o encapsulamento pode tornar uma substância biocompatível, acrescentar ao material estabilidade química, térmica e mecânica, oferecer proteção ao desgaste, aumentar a durabilidade ou tempo de vida, inibir a corrosão ou ainda alterar as propriedades físico-químicas e biológicas do material<sup>49</sup>. O encapsulamento é também muitas vezes utilizado por razões de toxicidade, para mascarar gosto e odor, ou para facilitar a estocagem e o transporte do produto encapsulado<sup>50</sup>.

Quando os materiais a serem recobertos são da ordem nanométrica ou micrométrica, o processo sol-gel, que pode ser conduzido em solução, é muito atraente. A técnica sol-gel pode ser aplicada a sistemas delicados sem destruir sua estrutura ou funcionalidade. A superfície dos óxidos pode ser modificada<sup>51</sup> pelo processo sol-gel, ampliando-se as possibilidades de aplicação dos mesmos. Estudos mostram favoráveis encapsulamentos com sílica não apenas por razões de estabilidade, mas também pelo ajuste das propriedades ópticas. Os efeitos ópticos podem ser controlados pelo controle da espessura das camadas.

---

No caso do encapsulamento de pigmentos, o objetivo principal é promover uma melhor interação entre o material inorgânico (pigmento) e a matriz encapsuladora, melhorando desta forma as propriedades mecânicas e ópticas do sistema composto, além de diminuir a tendência à aglomeração e crescimento das partículas. A aglomeração de pigmentos provoca um prejuízo ainda maior nas indústrias de tintas, onde a característica óptica do pigmento é desejada. Através do encapsulamento pode-se melhorar as propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas do sistema ou ainda aumentar a estabilidade das partículas, ampliando-se a faixa de aplicação dos produtos.

Na literatura<sup>52, 53</sup>, encontra-se freqüentemente a denotação A@B para designar o encapsulamento de uma substância A por uma B. A Figura 1.7 mostra um esquema genérico representativo do encapsulamento de partículas.

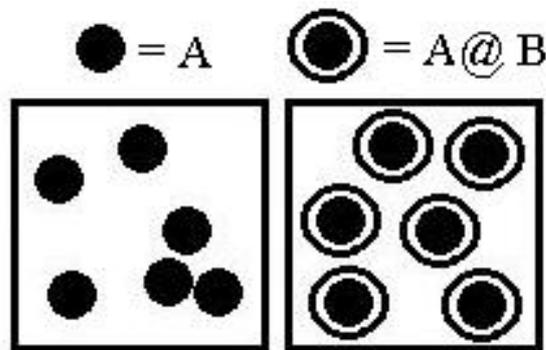


FIGURA 1.7 – Encapsulamento de partículas A por B.

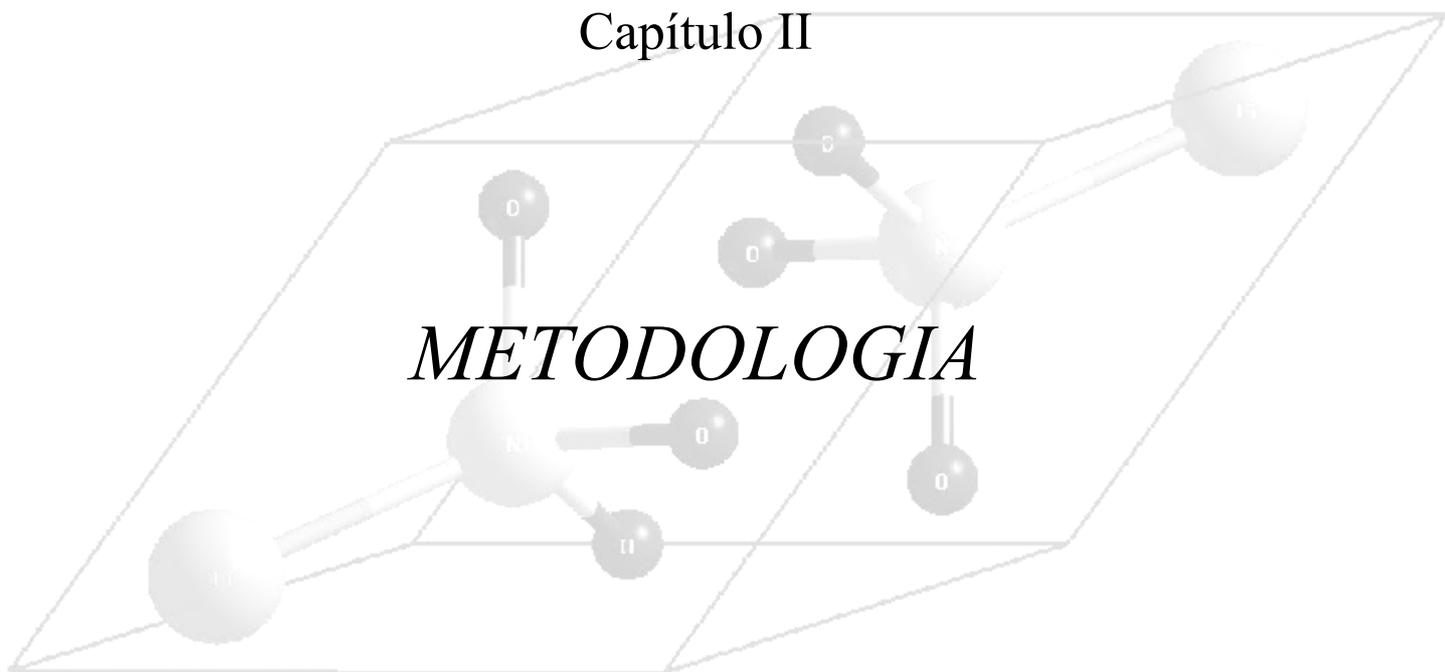
## 1.7 – Objetivos

Este trabalho teve como objetivo a síntese de partículas nanométricas de titanato de níquel ( $\text{NiTiO}_3$ ), utilizando-se o método dos precursores poliméricos. O composto obtido foi caracterizado por diversas técnicas e, especialmente submetido a ensaios de estudo da nuância da cor. Foi ainda objeto de estudo, o recobrimento das partículas obtidas com matriz de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), fazendo-se uso do método sol-gel.

---

## Capítulo II

# *METODOLOGIA*



## 2 – METODOLOGIA

Neste trabalho foram utilizados dois métodos de síntese química. Os pós pigmentos de titanato de níquel ( $\text{NiTiO}_3$ ) foram sintetizados, baseando-se no método dos precursores poliméricos desenvolvido inicialmente por Pechini. Na etapa de encapsulamento do pigmento  $\text{NiTiO}_3$  obtido, utilizou-se o método sol-gel.

Os reagentes utilizados nas sínteses estão descritos na TABELA 2.1.

TABELA 2.1 – Reagentes utilizados nas sínteses.

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza (%)
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Synth	99,5
Tetraisopropóxido de titânio	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	Alfa Aesar	97,0
Acetato de níquel	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ni}$	Aldrich	98,0
Etilenoglicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Synth	99,5
Tetraetil-ortosilicato (TEOS)	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	Aldrich	98,0
Etanol absoluto	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Merck	99,8
Acetona	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	Synth	99,5
Ácido clorídrico	$\text{HCl}$	Synth	36,5 – 38,0
Hidróxido de amônio	$\text{NH}_4\text{OH}$	Synth	28,0 – 30,0

## 2.1 – Síntese do Titanato de Níquel

Inicialmente, preparou-se o citrato de titânio, adicionando-se, pouco a pouco, o tetraisopropóxido de titânio à solução aquosa de ácido cítrico, mantendo-se a temperatura reacional entre 60-70°C. A solução foi preparada com proporção de 3:1 de mols de ácido cítrico/mols de cátions metálicos e mantida sob agitação constante por aproximadamente 48 horas. Realizou-se a gravimetria para determinar a concentração exata de titânio na solução de citrato de titânio.

Em seguida, dissolveu-se outra quantidade de ácido cítrico em água, para o ajuste de níquel, também na proporção de 3:1 de mols de ácido cítrico/mols de cátions metálicos. Acrescentou-se a esta solução o acetato de níquel, o citrato de titânio preparado anteriormente e ainda o etilenoglicol em uma razão de 40/60 (% em massa) em relação ao ácido cítrico. A solução foi gradualmente aquecida (70-100°C) para remover o excesso de solvente até a obtenção da resina.

A resina foi submetida a uma pré-calcinação, em forno MAITEC tipo mufla a 300°C por 2 horas, formando-se o “puff”. Este foi moído em almofariz de ágata, peneirado em malha 100 mesh e dividido em duas porções. A primeira delas foi diretamente calcinada para liberar o material orgânico restante e gerar o pigmento titanato de níquel. A temperatura de calcinação variou de 400°C a 1000°C, com intervalos de 100°C, tempo fixo de 2 horas e taxa de aquecimento de 10°C/min. A segunda porção do “puff” foi moída em moinho de bolas tipo atritor, em álcool isopropílico, com velocidade de 500rpm e durante 24 horas, antes de ser calcinada nas mesmas condições descritas acima.

---

Tais calcinações originaram os pós cerâmicos ( $\text{NiTiO}_3$ ) desejados, os quais foram caracterizados por TG/DSC, DRX, adsorção de nitrogênio (BET), análise colorimétrica, MEV, MET e medidas do potencial zeta. O fluxograma deste processo está ilustrado na FIGURA 2.1.

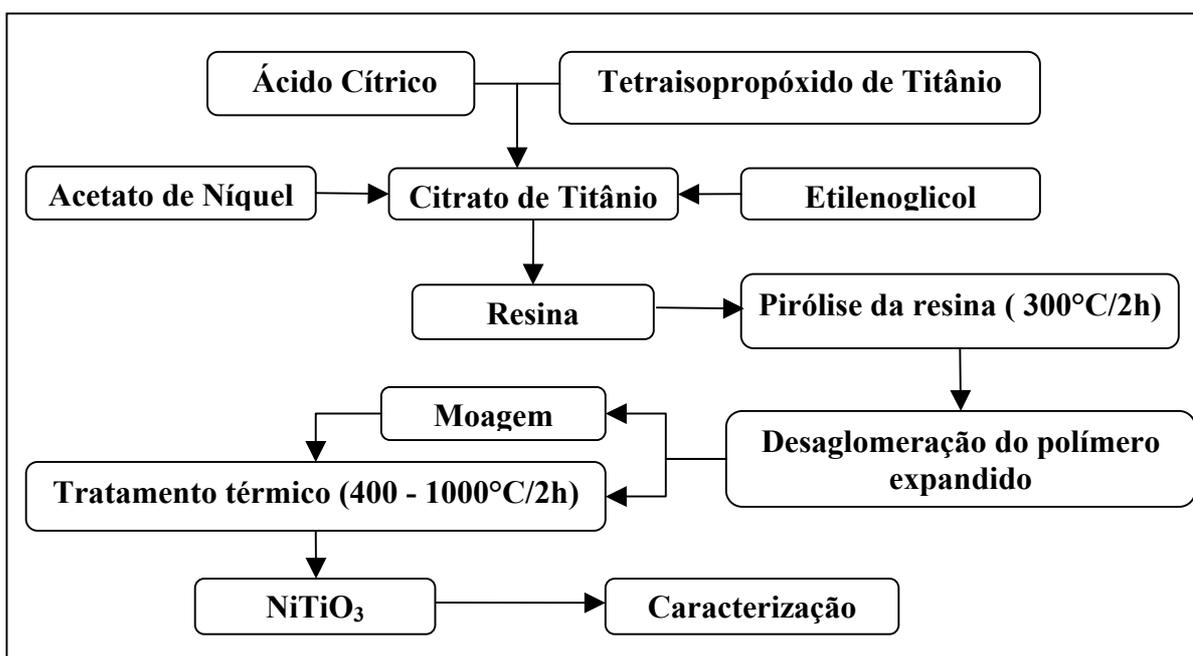


FIGURA 2.1 – Fluxograma da síntese do titanato de níquel.

## 2.2 – Encapsulamento do Pigmento

Dispersou-se o pigmento  $\text{NiTiO}_3$  em etanol anidro com o auxílio de um ultrassom de ponta. O pH desejado foi controlado e a dispersão foi transferida para um balão de fundo redondo. O sistema foi mantido fechado com rolha de borracha, sob agitação constante, à temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ) e em atmosfera de  $\text{N}_2$ . Uma solução de tetra-etil-ortosilicato (TEOS) em etanol foi adicionada ao balão através de uma seringa. Preparou-se ainda uma solução de água deionizada em etanol e acrescentou-a também ao balão com o uso de seringa. A reação perpetuou por 24 horas e o produto foi analisado por microscopia eletrônica de transmissão e medidas do potencial zeta. As seguintes variações foram efetuadas:

- ◆  $\text{NiTiO}_3/\text{TEOS}$  (1:1, 1:2 e 1:4);
- ◆  $\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O}$  (1:3);
- ◆  $\text{NiTiO}_3/\text{Etanol}$  (0,05mg/mL);
- ◆ pH ~ 3 e pH ~ 10

A FIGURA 2.2 apresenta o fluxograma deste processo.

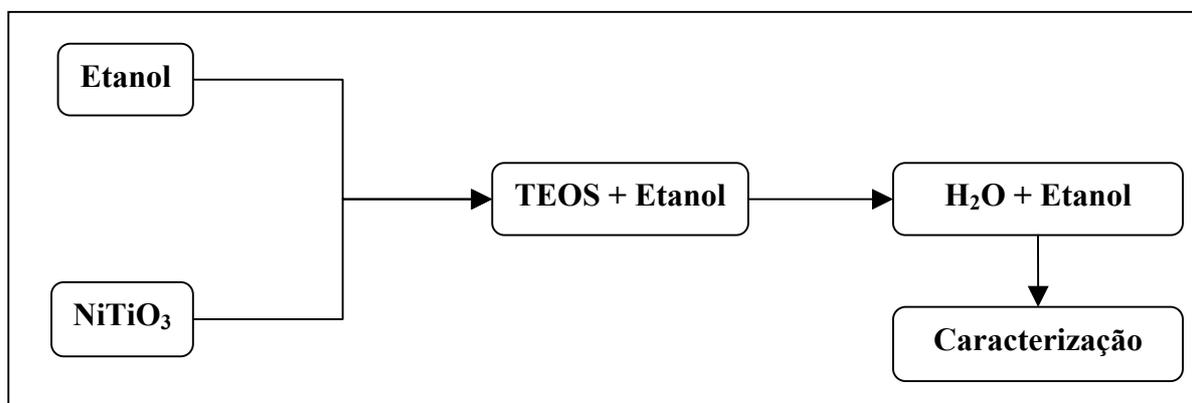


FIGURA 2.2 – Fluxograma do encapsulamento do titanato de níquel.

## 2.3 – Métodos de Caracterização

As várias técnicas de análises utilizadas para a caracterização dos produtos das reações desenvolvidas são aqui apresentadas. Destas apenas a microscopia eletrônica de transmissão não foi efetuada no LIEC (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica) da UFSCar. As análises de MET foram possíveis devido ao apoio fornecido pelo Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS) de Campinas, bem como do Instituto de Química da UNESP de Araraquara e ainda do DEMA (Departamento de Engenharia de Materiais) da UFSCar.

### 2.3.1 – Análise Térmica

Como amostra foi utilizada a resina polimérica (~ 8mg) obtida na síntese do titanato de níquel pelo método dos precursores poliméricos. Verificou-se a decomposição térmica da amostra através das técnicas de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)<sup>54</sup>. O material de referência, termicamente inerte durante o tratamento térmico, foi um cadinho vazio de alumina calcinada. Utilizou-se atmosfera de ar sintético em fluxo de 10cm<sup>3</sup>/min, com taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min, e faixa de temperatura de 20 a 1000°C. Uma célula de medida acoplada TG/DSC – Netzsch STA 409 foi utilizada para a análise térmica.

### 2.3.2 – Difractometria de Raios X

Os pós termicamente tratados foram caracterizados por difração de raios X. Os dados foram obtidos em um equipamento Siemens, modelo D-5000, com radiação  $K\alpha\text{Cu}$ , 40mA, 40kV e um monocromador de grafite. As medidas foram utilizadas para acompanhar a formação e a evolução das fases cristalinas, com variação em  $2\theta$  de 5 a 75°. Esta técnica<sup>55</sup> fornece informações sobre a estrutura cristalina da amostra, através das distâncias interplanares e intensidades de reflexão nos planos que constituem o retículo cristalino. Quando se aplica um feixe colimado e monocromático de raios X sobre a amostra, ocorre interferências construtivas e destrutivas de raios X. As interferências destrutivas são eliminadas, porém as construtivas resultam num conjunto de linhas ou picos de difração que é relacionado ao espaçamento entre os diversos planos do retículo cristalino, num ângulo de refração igual ao de incidência. As reflexões, em direções definidas, obedecem à Lei de Bragg, descrita na equação 2.1:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta , \quad (\text{eq. 2.1})$$

onde:

- ◆ **n** é um número inteiro;
- ◆  **$\lambda$**  é o comprimento de onda da radiação incidente;
- ◆ **d** é a distância interplanar;
- ◆  **$\theta$**  é o ângulo de difração de Bragg.

Podemos também estimar o tamanho médio de cristalito e os parâmetros de rede através da difratometria de raios X. Na determinação do tamanho médio de cristalito, analisam-se os picos de difração de raios X, e aplica-se a equação de Scherrer, apresentada na equação 2.2:

$$D = k \lambda / \beta \cos \theta , \quad (\text{eq. 2.2})$$

sendo:

- ◆ **D** o tamanho médio de cristalito;
- ◆ **k** uma constante de proporcionalidade com valor de 0,9;
- ◆  **$\lambda$**  o comprimento de onda da radiação incidente;
- ◆  **$\beta$**  a largura à meia altura do pico;
- ◆  **$\theta$**  é o ângulo de difração de Bragg, em radianos.

A largura à meia altura do pico ( **$\beta$** ) é corrigida pela equação 2.3:

$$\beta = ( B^2 - b^2 )^{1/2} , \quad (\text{eq. 2.3})$$

em que:

- ◆ **B** é a largura à meia altura do pico difratado da amostra;
- ◆ **b** é a largura à meia altura do pico difratado de um padrão.

Neste trabalho, o SiO<sub>2</sub> foi utilizado como padrão externo e a radiação incidente foi a do cobre, com comprimento de onda de 1,5406 Å.

---

### 2.3.2.1 – Refinamento Rietveld

O refinamento da estrutura cristalina do  $\text{NiTiO}_3$  foi realizado pelo método de Rietveld<sup>56</sup>. O método de Rietveld propõe obter valores refinados para os parâmetros da estrutura cristalina em estudo, ajustando-se o perfil de um difratograma de raios X. O difratograma foi obtido através da coleta de dados no intervalo  $2\theta$  de 10 a  $110^\circ$ , em um equipamento Rigaku Dmax 2500 PC, anodo rotatório, 150mA, 40kV. Os dados iniciais dos parâmetros de rede (a, b, c) e das posições atômicas (x, y, z) foram encontrados na literatura. A partir desses parâmetros referenciais, realizou-se vários refinamentos para obter o perfil do difratograma calculado. Estes foram feitos por meio do programa para microcomputadores Fullprof<sup>57, 58</sup>. A função pseudo-Voigt foi usada para ajustar os perfis dos picos difratados. As estruturas foram refinadas considerando o sistema cristalino hexagonal ( $a = b \neq c$ ) e o grupo espacial R – 3. O método de Rietveld foi aplicado com o objetivo de investigar os dados cristalográficos do composto  $\text{NiTiO}_3$  e a presença de fases indesejadas.

---

### 2.3.3 – Adsorção de Nitrogênio – Método de BET

Medidas da área superficial dos sólidos foram efetuadas em um equipamento modelo ASAP 2000, Micromeritics, seguindo o modelo proposto por BET (Brunauer, Emmett e Teller). O método de BET<sup>59</sup> considera o volume de gás N<sub>2</sub> 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 2.4:

$$D_{\text{BET}} = 6 / \rho S_{\text{esp}}, \quad (\text{eq. 2.4})$$

onde:

- ◆  $S_{\text{esp}}$  é a área superficial específica;
- ◆  $\rho$  é a densidade teórica;
- ◆  $D_{\text{BET}}$  é o diâmetro esférico equivalente.

A densidade teórica da fase NiTiO<sub>3</sub> é igual a 5,097g/cm<sup>3</sup>.

---

### 2.3.4 – Análise Colorimétrica

O método CIE-L\*a\*b\* desenvolvido em 1976, na França, pelo Comitê Internacional de Iluminação<sup>3</sup> foi empregado para medir matematicamente a cor nos sólidos. Através deste sistema foi possível determinar as coordenadas colorimétricas L\*, a\*, b\*, onde L\* indica a luminosidade e a\* e b\* representam a cromaticidade. As direções da cor são definidas pelas coordenadas cromáticas a\* e b\*, sendo: +a\* (vermelho), -a\* (verde), +b\* (amarelo) e -b\* (azul). Utilizou-se o iluminante padrão A (lâmpada de incandescência com filamento de tungstênio, 2864K, em atmosfera gasosa).

Um espectrofotômetro Gretag Macbeth Color-Eye 2180 foi utilizado para medir a espectrometria de absorção na região do visível com o sistema de cores CIE-L\*a\*b\*. Nos comprimentos de onda de 360 a 750nm, obteve-se a reflectância ótica de todas as amostras calcinadas nas temperaturas de 400 a 1000°C.

### 2.3.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura<sup>60</sup> é bastante útil no estudo da morfologia das partículas. A fim de se verificar a aglomeração do material e acompanhar o efeito da temperatura e do processamento sobre a microestrutura, tal técnica foi utilizada. As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico marca Zeiss, modelo DSM 940 A, acoplado com a microanálise de EDX (análise de energia dispersiva de raios X) da Oxford Instruments. A caracterização por análise de energia dispersiva de raios X possibilita a determinação qualitativa e semi-quantitativa dos elementos constituintes em uma amostra.

Dispersou-se em acetona os pós provenientes das calcinações a 600°C/2horas. Uma das amostras sofreu o processo de moagem antes da calcinação, enquanto a outra não foi moída. As dispersões foram aplicadas em substratos de vidro e após secagem em estufa, realizou-se o contato elétrico com tinta de prata condutora e ainda, o recobrimento de ouro do pó a ser analisado por MEV. As imagens foram obtidas via elétrons secundários (SE), ou seja, elétrons com baixa distribuição de energia (10 a 50eV), capaz apenas de escapar da região próxima à superfície da amostra, o que permite uma melhor resolução da topografia e composição do material. O aumento utilizado foi de 20.000X. Posteriormente, analisou-se os aspectos morfológicos dos demais pós moídos e calcinados nas temperaturas de 700 a 1000°C.

### 2.3.6 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O microscópio eletrônico de transmissão é uma ferramenta de análise indispensável ao presente trabalho. O uso deste permite estimar o tamanho das partículas do pigmento sintetizado, além de confirmar a presença da matriz encapsuladora, posteriormente formada. A microscopia eletrônica de transmissão foi empregada na observação de detalhes microestruturais como a orientação cristalográfica e distribuição das partículas, e também para verificar a existência e a espessura da camada de  $\text{SiO}_2$  que envolve as partículas de  $\text{NiTiO}_3$ .

Inicialmente, analisou-se o pigmento obtido na calcinação a  $600^\circ\text{C}/2\text{horas}$  após a moagem em atritor. A amostra foi preparada através da dispersão do pó em etanol, formando uma suspensão. Uma gota dessa suspensão foi depositada sobre uma rede de níquel, com aproximadamente 2mm de diâmetro, recoberta com filme de carbono. Para estas análises foram utilizados os microscópios eletrônicos da marca Philips CM 200, PGT e ainda um de alta resolução modelo Jeol JEM 3010, ARP. O aumento utilizado na aquisição das micrografias variou entre 73.000 a 580.000X. Em seguida, analisou-se as dispersões obtidas das reações de encapsulamento (método sol-gel). As imagens das partículas, daí resultantes, foram adquiridas, almejando-se verificar a formação da camada de sílica ao redor do pigmento.

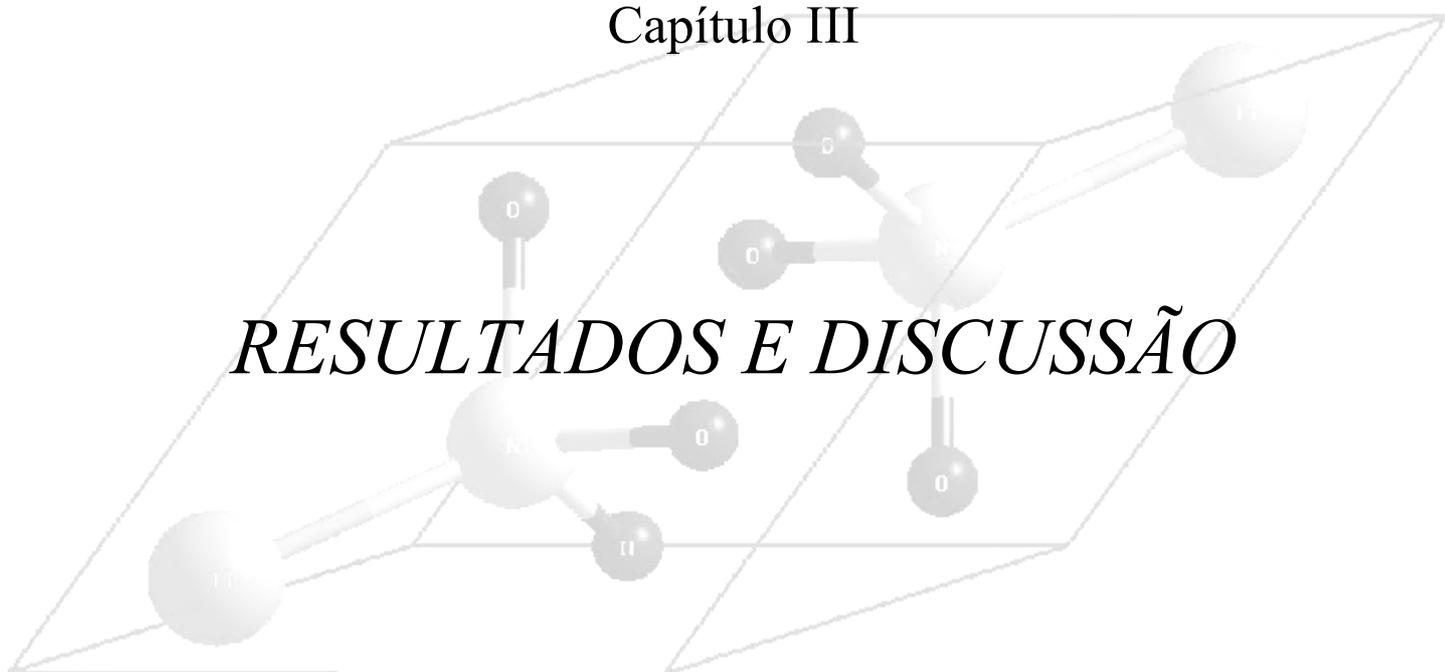
### 2.3.7 – Medidas do Potencial Zeta ( $\delta$ )

Partículas dispersas em um líquido freqüentemente possuem uma carga de superfície. Aplicando-se um campo elétrico ao líquido, as partículas carregadas se movem em direção ao polo positivo ou negativo do campo aplicado. A direção escolhida é uma clara indicação do sinal de sua carga. O instrumento automático Zeta Plus (Zeta Potential Analyzer) da Brookhaven Instruments Corporation foi empregado para medir a direção das partículas sobre a influência de um campo elétrico e então calcular o potencial zeta das suspensões de partículas.

No preparo das amostras, dispersou-se as partículas em etanol, na proporção de 0,05mg/mL, com um ultrassom de ponta e durante aproximadamente 5 minutos. Separou-se alíquotas de pH diferentes, controlados com HCl e NH<sub>4</sub>OH, e realizou-se as medidas do potencial zeta. O potencial zeta foi medido para o pigmento titanato de níquel obtido na calcinação de 600°C/2horas após moagem. Repetiram-se as medidas após o encapsulamento do pigmento.

Capítulo III

*RESULTADOS E DISCUSSÃO*



---

## **3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Este capítulo apresenta os resultados obtidos nas sínteses químicas, objeto de estudo deste trabalho. Discutem-se os resultados encontrados para cada técnica de caracterização empregada.

### **3.1 – Síntese do Titanato de Níquel**

A síntese ocorreu de forma direta, sem nenhuma complicação já que não foi observada a precipitação da resina. A resina polimérica apresentou coloração verde intensa e translúcida. Após a pirólise da resina, obteve-se o polímero expandido (puff) que apresentou difícil desaglomeração e coloração escura. O pó escuro após ser calcinado originou pigmentos verdes a 400°C e 500°C. Nas demais temperaturas de calcinação testadas (600°C a 1000°C), os pigmentos conseguidos foram amarelos e a intensidade da cor aumentou com o aumento da temperatura. Os pigmentos obtidos com a prévia moagem mecânica do “puff” apresentaram visualmente as mesmas colorações citadas nas amostras acima, porém com diferentes intensidades de cor.

---

## 3.2 – Caracterização do Titanato de Níquel

O pigmento  $\text{NiTiO}_3$  resultante da síntese efetuada pelo método dos precursores poliméricos foi caracterizado através das técnicas de análise térmica, DRX, adsorção de nitrogênio, análise colorimétrica, MEV, MET e medidas do potencial zeta. A seguir, discute-se cada uma dessas análises.

### 3.2.1 – Análise Térmica

As curvas de TG e DSC para a fase  $\text{NiTiO}_3$  estão apresentadas na FIGURA 3.1. Na curva TG observamos a primeira perda de massa (~8%), em temperatura de 30°C a 110°C, correspondente à eliminação de água e excesso de etilenoglicol. Uma outra perda de massa (~60%), que se inicia em 220°C e prolonga-se até 500°C, foi atribuída à decomposição e oxidação do precursor polimérico. Ou seja, o material orgânico é eliminado na forma de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , carbonatos, carboxilas etc. A partir de 500°C não se observa variação de massa na amostra em função da temperatura, o que caracteriza a cristalização do material.

Estes resultados podem ser confirmados através da curva DSC, onde um pico endotérmico foi registrado na mesma faixa de temperatura observada para a primeira perda de massa da curva TG. Notamos também um significativo pico exotérmico, com máximo em 460°C, relacionado com a maior transformação da amostra no processo de decomposição da matriz orgânica.

Diferentemente do ocorrido na curva TG, para o DSC podemos observar mais um pico exotérmico, bem definido, à temperatura de 600°C. Este

pico evidencia uma mudança de estrutura do material, uma reorganização, com o surgimento de nova fase sem que ocorresse perda de massa.

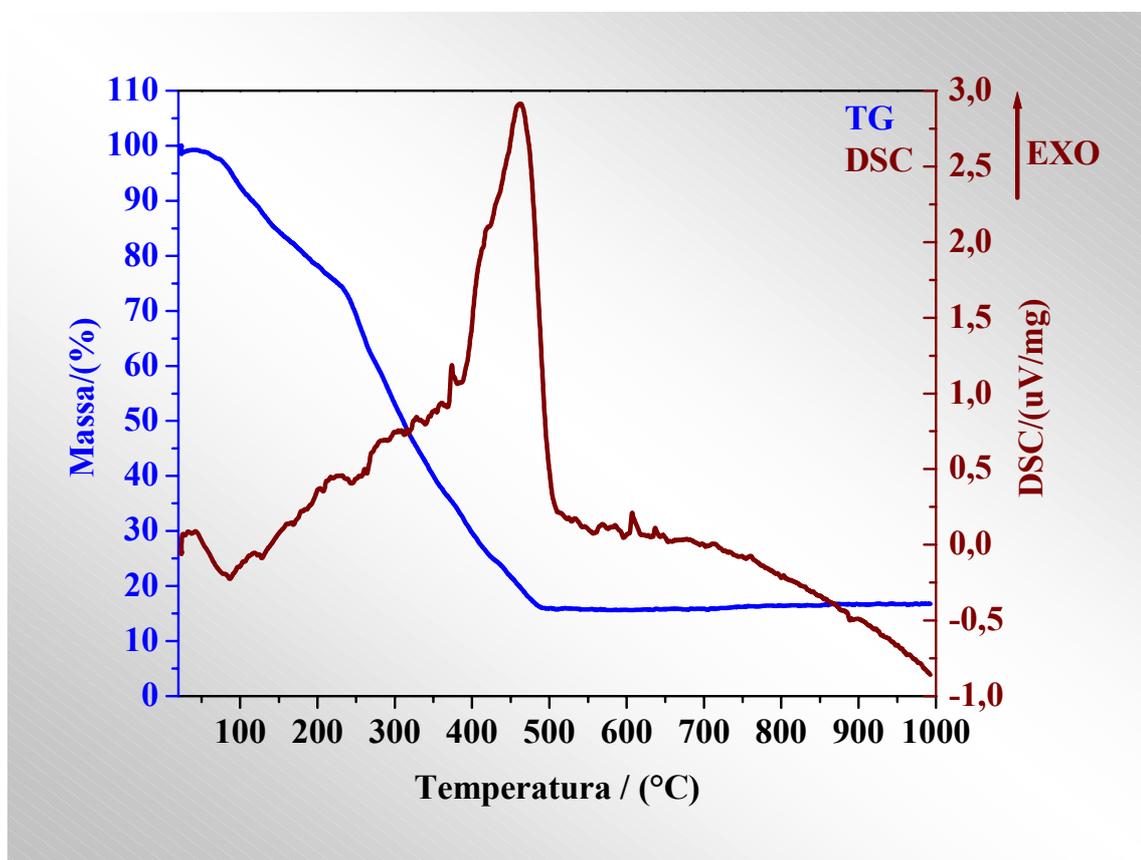


FIGURA 3.1 – Curvas TG e DSC da resina polimérica para a fase NiTiO<sub>3</sub>.

### 3.2.2 – Difractometria de Raios X

As análises de difração de raios X dos pós cerâmicos, calcinados nas temperaturas de 300 a 1000°C, por 2 horas, são mostradas a seguir. Os difratogramas de raios X dos pós obtidos sem moagem do “puff” são ilustrados na FIGURA 3.2. Com a moagem do “puff”, por 24 horas, obteve-se os resultados de difração de raios X apresentados na FIGURA 3.3 para a fase  $\text{NiTiO}_3$ .

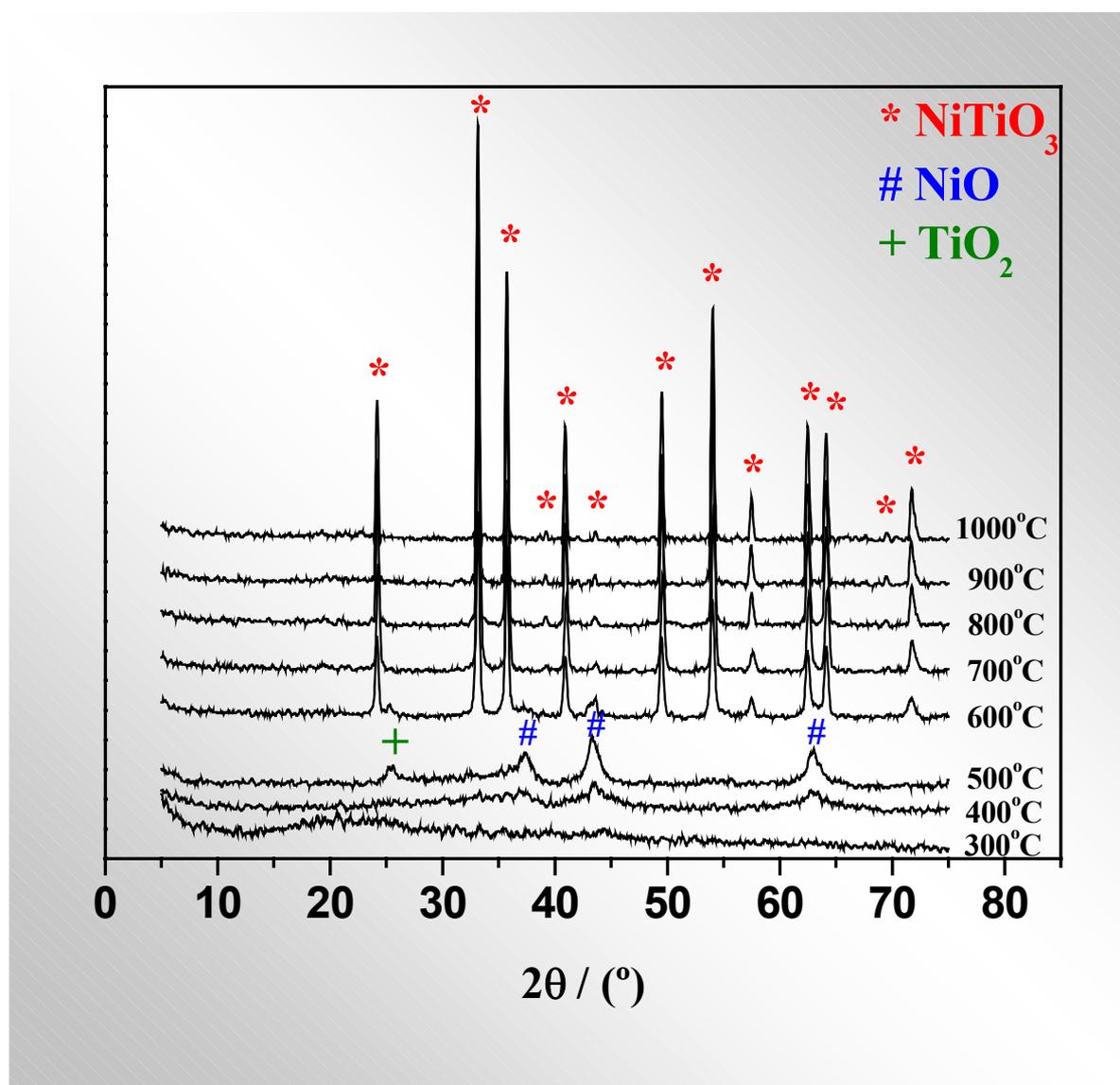


FIGURA 3.2 – Difratomogramas de raios X dos pós calcinados de 300 a 1000°C, por duas horas.

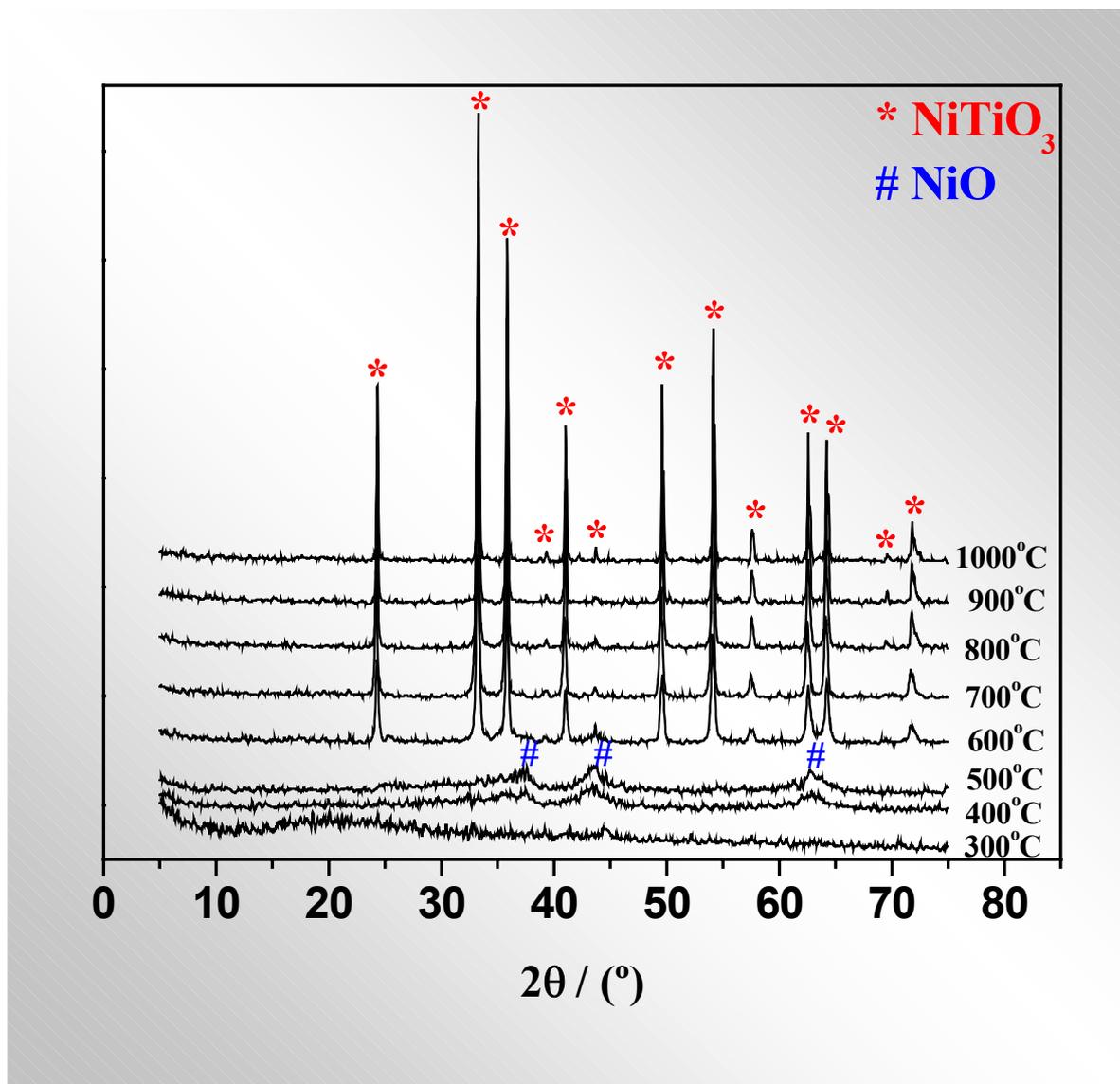


FIGURA 3.3 – Difratoogramas de raios X dos pós calcinados de 300 a 1000°C, por duas horas, após 24 horas de moagem em atritor.

Analisando-se os difratogramas, observa-se que a fase cristalina desejada do pigmento  $\text{NiTiO}_3$  é alcançada a partir da temperatura de 600°C. À temperatura de 300°C, temos o pó praticamente amorfo. A evolução da fase do titanato ocorreu com a formação de fases intermediárias indesejadas ( $\text{NiO}$  e  $\text{TiO}_2$  - anatase), verificadas nas temperaturas de 400 e 500°C. As amostras são cristalinas e monofásicas quando calcinadas de 600 a 1000°C e apresentam aumento gradual da cristalinidade com o aumento da temperatura de calcinação.

A moagem permitiu a obtenção de picos mais definidos, referentes à fase cristalina do titanato de níquel, com menor largura à meia altura. Através da moagem foi também possível eliminar a formação da fase indesejada de  $\text{TiO}_2$  e evitar interferências da fase  $\text{NiO}$  na amostra calcinada a  $600^\circ\text{C}$ .

O presente trabalho mostra a obtenção da fase  $\text{NiTiO}_3$  com melhores resultados do que os encontrados na literatura<sup>16,17</sup>.

Determinou-se o tamanho médio de cristalito dos pós calcinados em diferentes temperaturas, baseando-se nos picos de difração dos planos (1 0 4) do  $\text{NiTiO}_3$  e (1 0 1) do padrão  $\text{SiO}_2$  e na equação de Scherrer (eq. 2.2). Para o cálculo da largura à meia altura foi utilizada a função matemática Gaussiana.

As FIGURAS 3.4 e 3.5, representam o tamanho de cristalito em função da temperatura, para as amostras calcinadas sem moagem e após moagem, respectivamente.

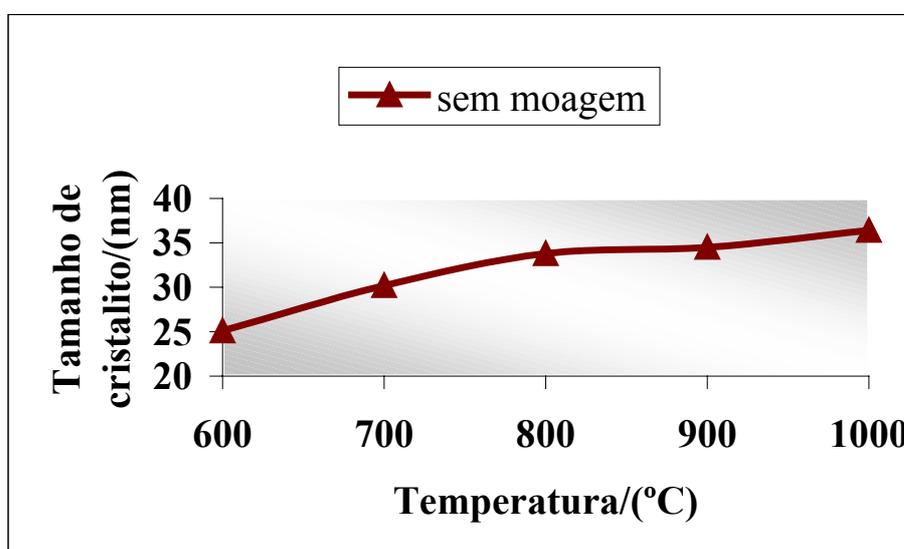


FIGURA 3.4 – Variação do tamanho de cristalito em função da temperatura das amostras calcinadas sem moagem.

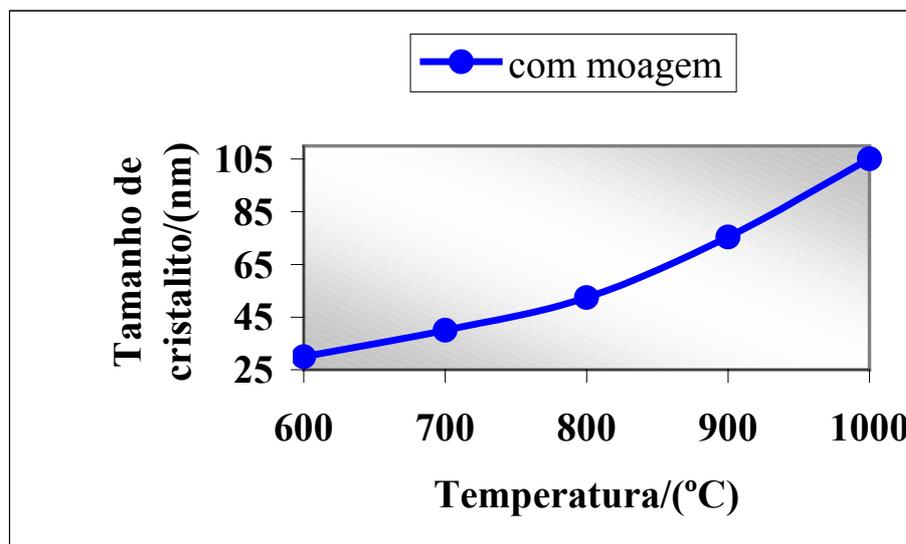


FIGURA 3.5 – Variação do tamanho de cristalito em função da temperatura das amostras calcinadas após moagem.

Pode-se observar que os cristalitos crescem com o aumento da temperatura, porém este aumento é menos acentuado para as amostras que não sofreram o processo de moagem. O fato pode ser explicado pela maior reatividade do precursor moído o que causa um maior crescimento de cristalito.

Uma análise da largura dos picos de difração dos pós calcinados a várias temperaturas é ilustrada na FIGURA 3.6.

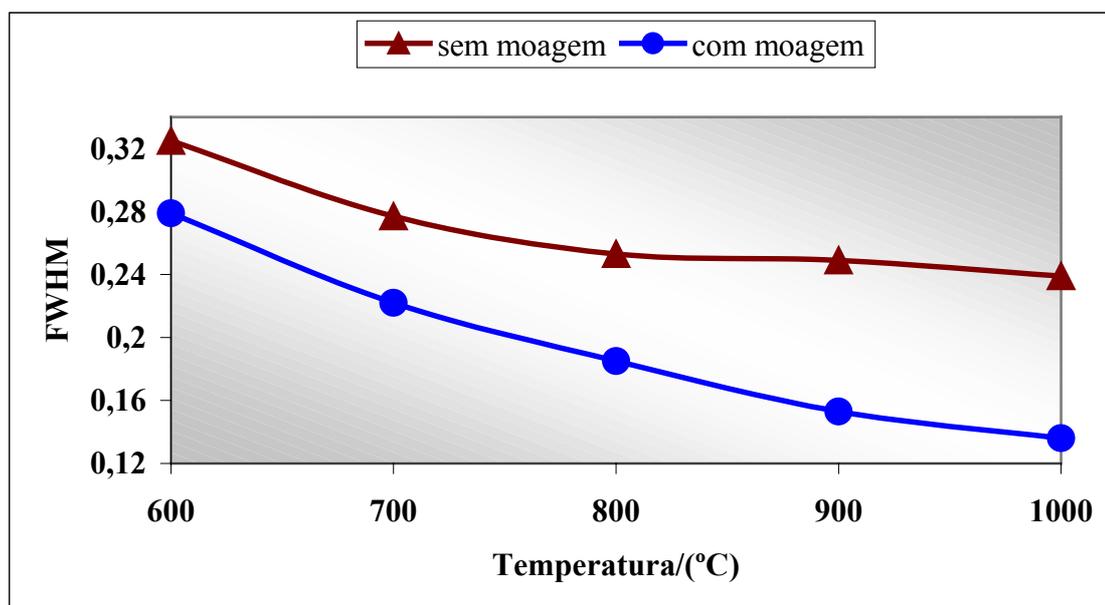


FIGURA 3.6 – Variação da largura à meia altura do pico 100% em função da temperatura para as amostras calcinadas.

Em todas as temperaturas, o pó submetido ao processo de moagem apresentou menor largura do pico, destacando-se assim, a importância da etapa de moagem para a obtenção de um pigmento da fase  $\text{NiTiO}_3$ , com estrutura ordenada e alta cristalinidade.

### 3.2.2.1 – Refinamento Rietveld

Identificou-se com o auxílio do método Rietveld a fase cristalina da amostra moída e calcinada a 1000°C. Nestas condições, nota-se pela FIGURA 3.7, somente a presença da fase  $\text{NiTiO}_3$  e confirma-se os resultados previstos pelas demais caracterizações.

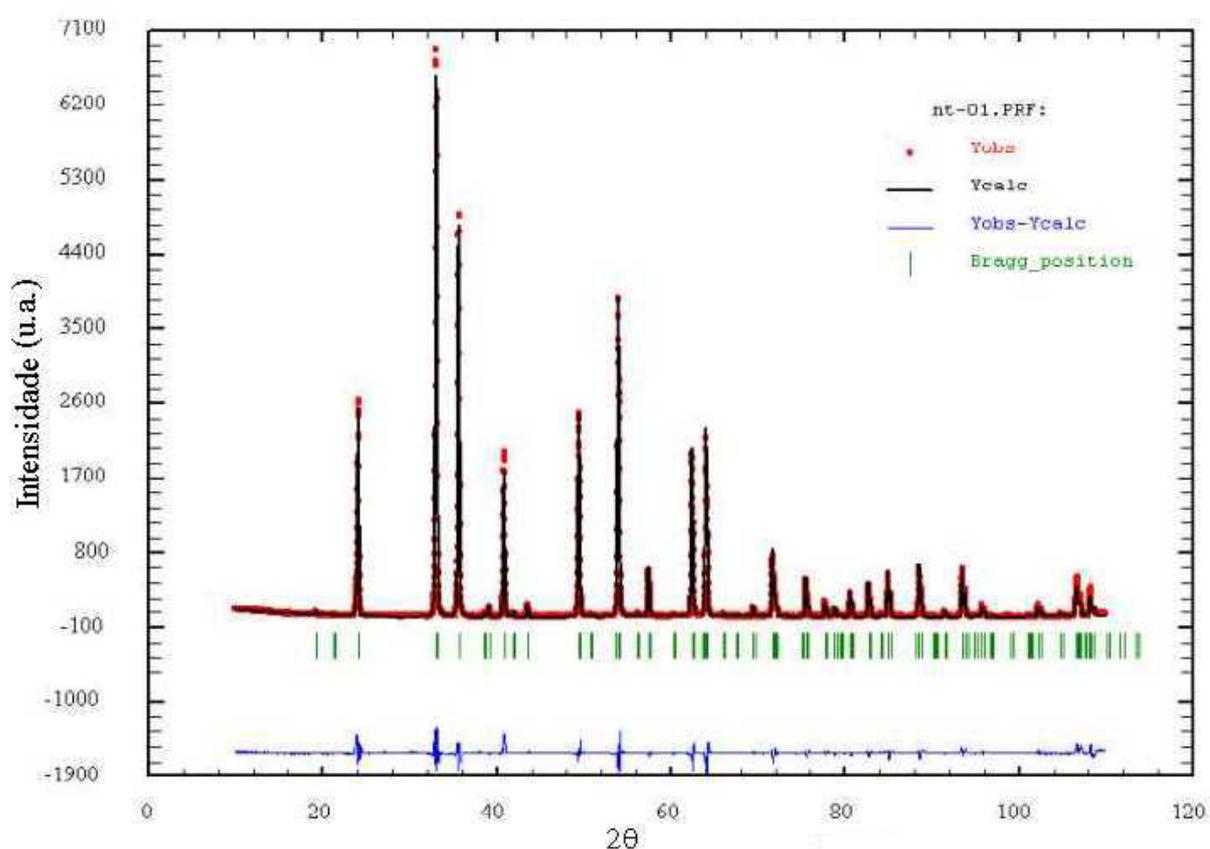


FIGURA 3.7 – Gráfico do refinamento Rietveld para a fase  $\text{NiTiO}_3$  obtida da amostra moída e calcinada a 1000°C.

Também pelo refinamento Rietveld foi possível analisar dados cristalográficos tais como as posições atômicas e os parâmetros de rede do material. A análise dos parâmetros de cela unitária revela que os resultados encontrados no refinamento estão coerentes com aqueles citados na literatura. Encontram-se nas TABELAS 3.1 e 3.2, respectivamente, esses valores das posições atômicas e dos parâmetros de rede, juntamente com os erros associados. A boa qualidade dos refinamentos realizados pode ser afirmada pelo valor encontrado para o índice de Bragg igual a 4,573. Portanto, os valores refinados são confiáveis.

TABELA 3.1 – Dados cristalográficos para o  $\text{NiTiO}_3$  – posições atômicas.

Valores da posições atômicas						
	Literatura			Refinados		
	X	y	Z	x	y	Z
Ni	0	0	0,3507(1)	0	0	0,35067(9)
Ti	0	0	0,1445(2)	0	0	0,1443(1)
O	0,316(1)	0,0149(7)	0,2471(5)	0,3169(6)	0,0181(9)	0,2453(2)

TABELA 3.2 – Dados cristalográficos para o  $\text{NiTiO}_3$  – parâmetros de rede.

Valores dos parâmetros de rede		
	Literatura	Refinados
A	5,027(1)	5,03102(7)
B	5,027(1)	5,03102(7)
C	13,783(5)	13,7980(2)

### 3.2.3 – Adsorção de Nitrogênio – Método de BET

As TABELAS 3.3 e 3.4 apresentam os valores de área superficial específica e diâmetro médio de partícula resultante a cada temperatura de calcinação.

TABELA 3.3 – Variação da área superficial com o aumento da temperatura de calcinação.

Temperatura / (°C)	$S_{\text{esp}} / (\text{m}^2/\text{g})$	
	Sem moagem	Com moagem
600	23,05	30,11
700	8,01	18,29
800	2,07	10,21
900	1,08	4,49
1000	0,28	0,79

TABELA 3.4 – Variação do tamanho médio de partícula com o aumento da temperatura de calcinação.

Temperatura / (°C)	$D_{\text{BET}} / (\text{nm})$	
	sem moagem	Com moagem
600	51,1	39,1
700	146,9	64,4
800	568	115,3
900	1089	262,2
1000	4187,7	1490,1

A FIGURA 3.8 ilustra melhor a variação, em função da temperatura, da área superficial dos pós cerâmicos, medida pelo método de BET, e do diâmetro médio de partícula.

Pode-se notar a diminuição da área superficial com o aumento da temperatura de calcinação e o conseqüente aumento do diâmetro médio das partículas, conforme a equação 2.4. A densidade teórica necessária foi obtida pela ficha cristalográfica do  $\text{NiTiO}_3$  – JCPDS ( Joint Committee of Powders Diffraction Standards) número 33 – 0960.

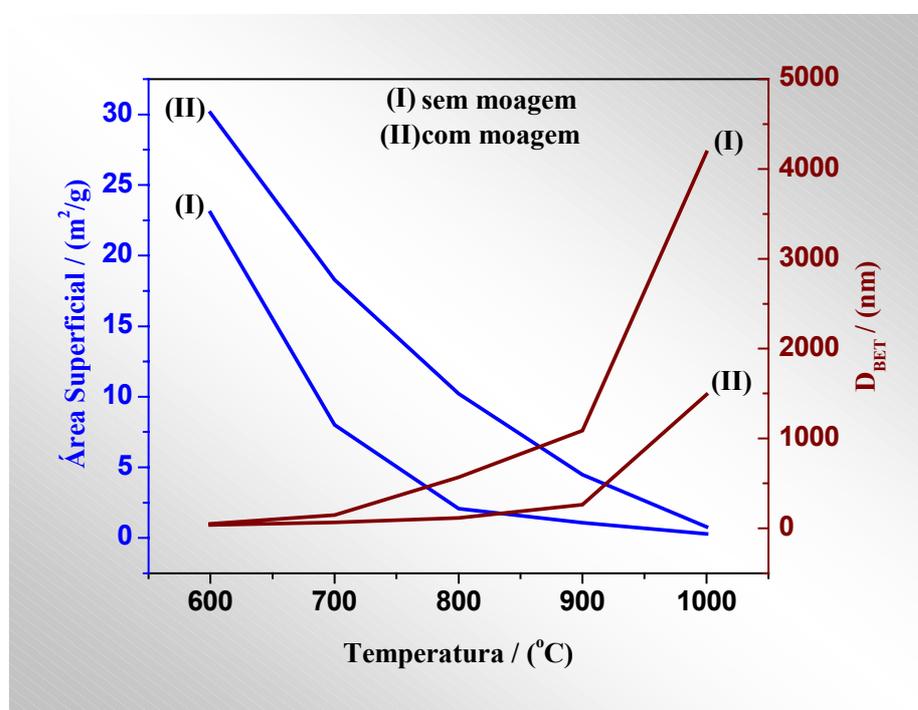


FIGURA 3.8 – Variação da área superficial e do tamanho médio de partícula com o aumento da temperatura de calcinação.

O grande valor encontrado para o tamanho das partículas calcinadas a temperaturas mais elevadas sugere a formação de aglomerados sinterizados. Os resultados obtidos para os pós que foram moídos indicam maior área superficial, ou seja, menor diâmetro médio de partículas e menor aglomeração. Os dados de maior área de superfície do material moído confirmam sua maior reatividade, suportando o maior crescimento de cristalito descrito anteriormente.

### 3.2.4 – Análise Colorimétrica

As coordenadas colorimétricas  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , das amostras calcinadas de 400 a 1000°C foram medidas. Uma análise das FIGURAS 3.9 e 3.10, mostram a tendência à cor amarela para os pós calcinados. A moagem promoveu a variação linear das coordenadas  $a^*$  e  $b^*$  com o aumento da temperatura. O ponto que mais se aproximou da coloração amarela ideal foi medido para a amostra moída em atritor e calcinada a 1000°C. Também com moagem, observou-se estabilidade da cor na faixa de temperatura de 600 a 800°C e menor intensidade na cor dos sólidos.

Nas temperaturas de calcinação de 400 e 500°C, os pós mostraram tendência à cor verde. O fato se deve à presença da fase NiO, como pôde ser visto nas análises de difração de raios X.

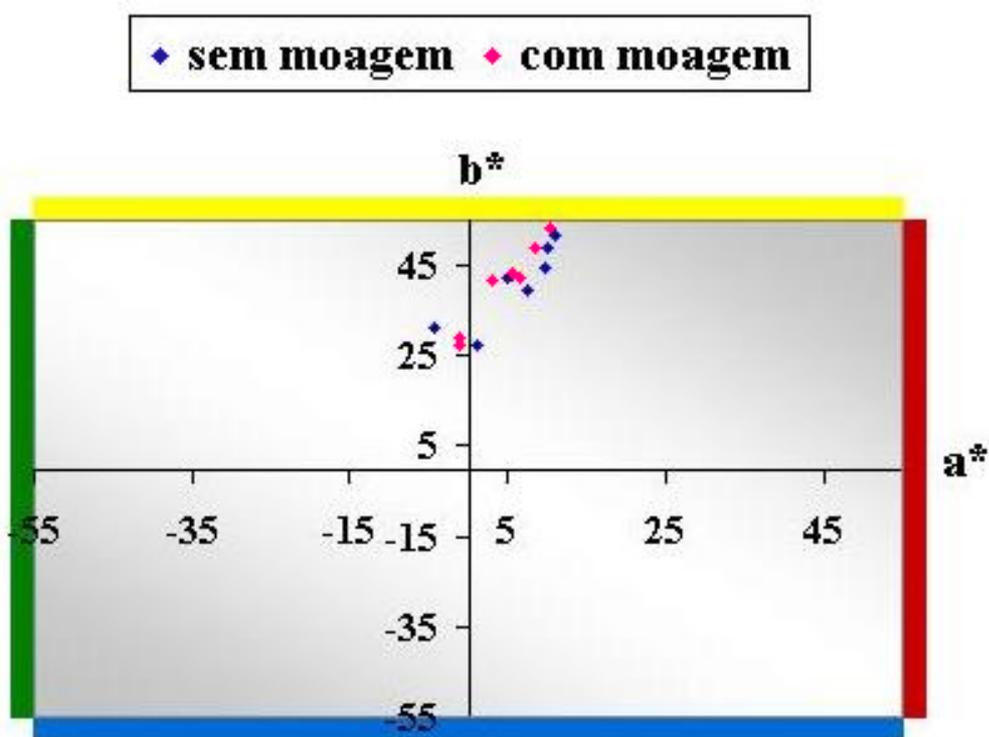


FIGURA 3.9 – Variação das coordenadas cromáticas  $a^*$  e  $b^*$  em função da temperatura e com o efeito da moagem.

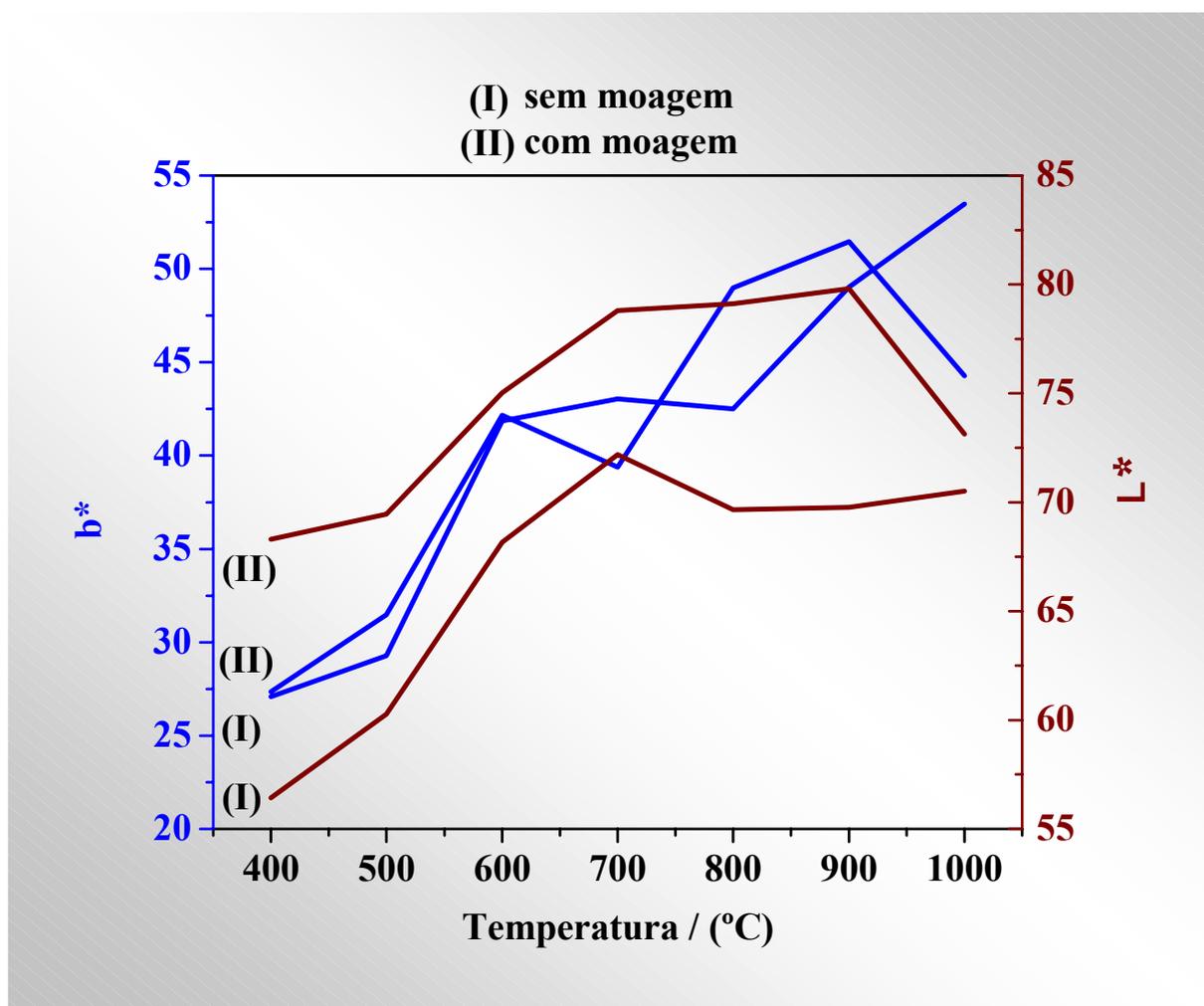


FIGURA 3.10 – Variação das coordenadas colorimétricas  $b^*$  e  $L^*$  em função da temperatura e com o efeito da moagem.

Um percentual de reflectância significativo foi encontrado na região de 570–590nm, característico da cor amarela, para as amostras termicamente tratadas de 600 a 1000°C. Para os pós calcinados a 400 e 500°C, obteve-se uma banda larga na região de 540-600nm que caracteriza a cor verde. Os espectros obtidos estão ilustrados nas FIGURAS 3.11 e 3.12.

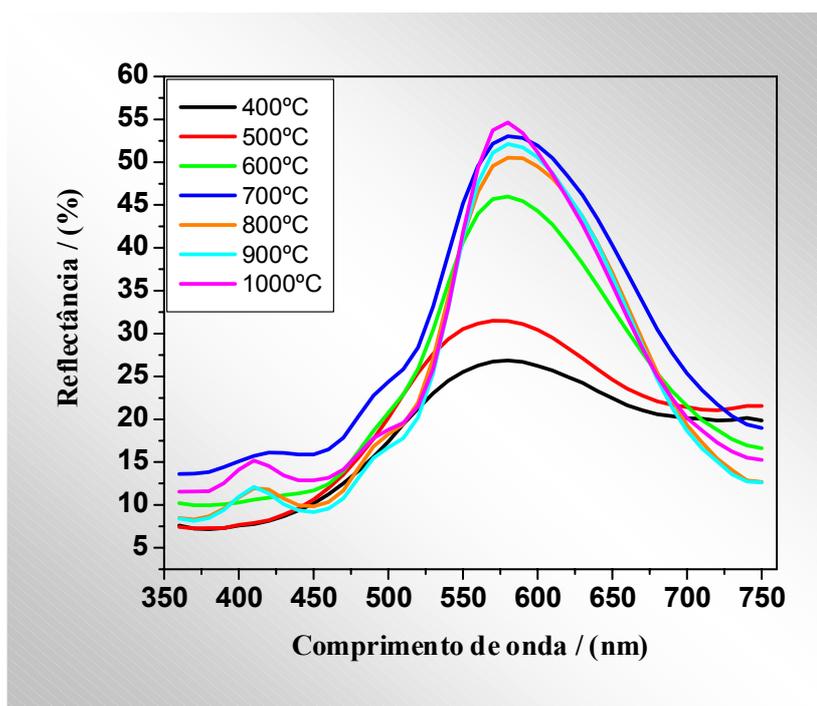


FIGURA 3.11 – Espectros na região do visível para os pós calcinados de 400 a 1000°C.

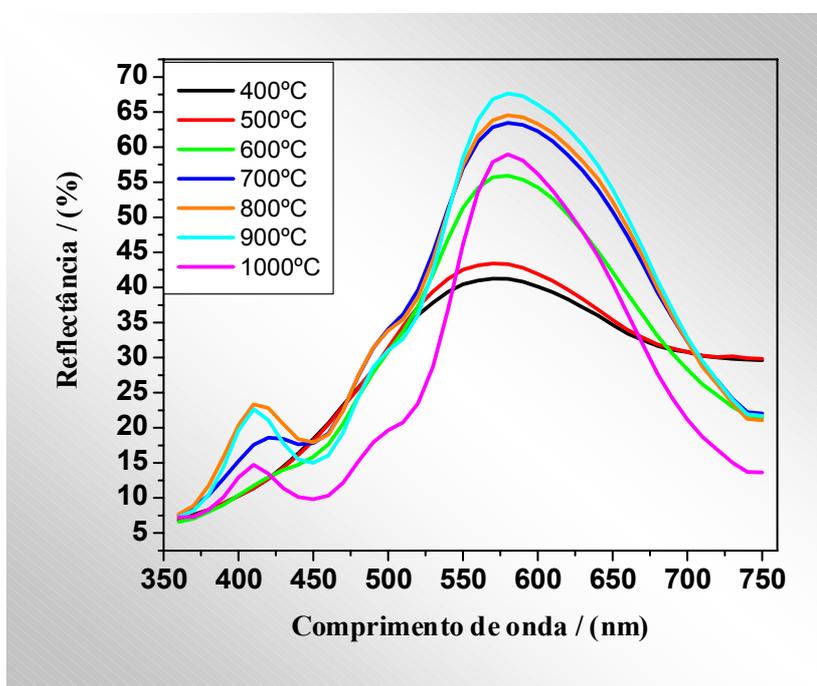


FIGURA 3.12 – Espectros na região do visível para os pós calcinados de 400 a 1000°C após moagem em atritor.

### 3.2.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

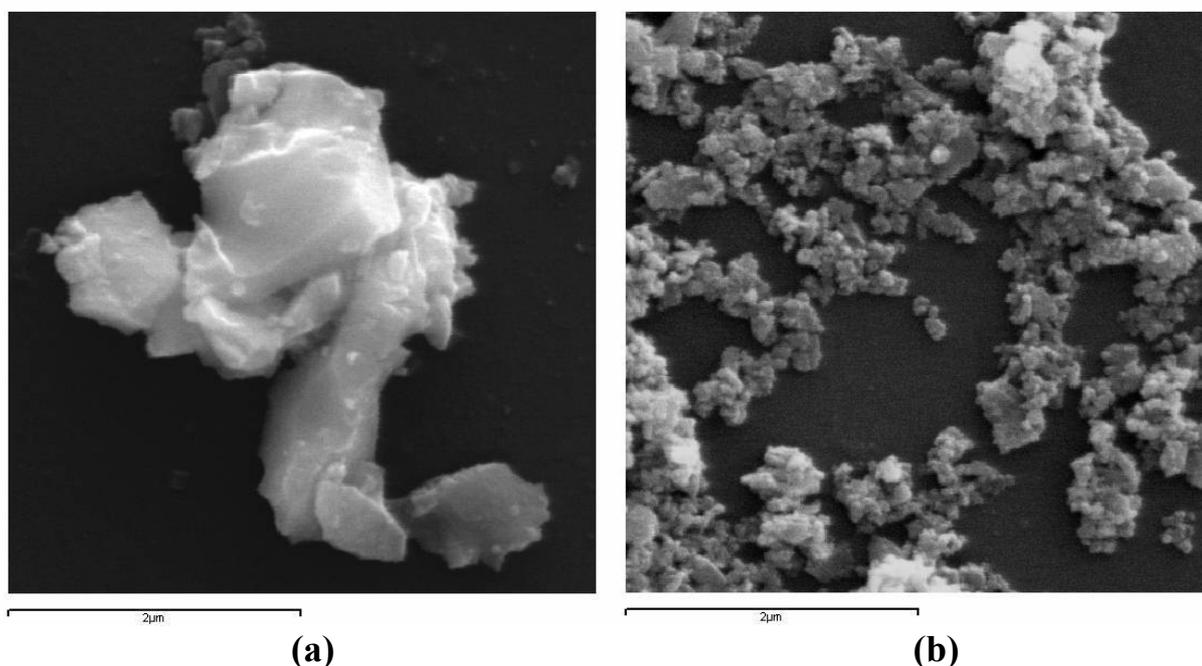
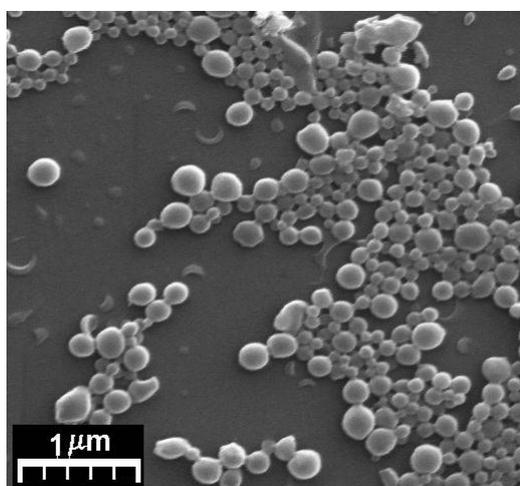


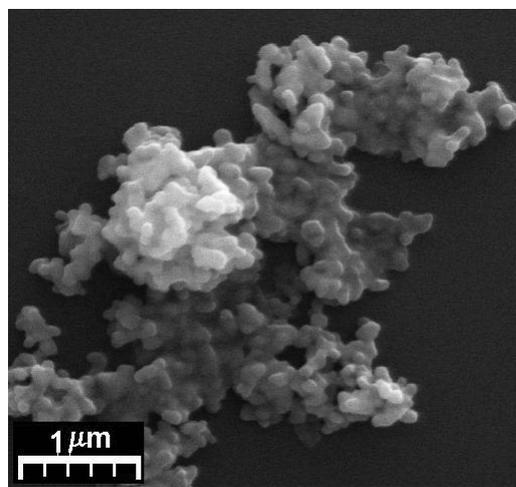
FIGURA 3.13 – Micrografias da fase  $\text{NiTiO}_3$  resultante da calcinação a  $600^\circ\text{C}/2$ horas. (a) antes e (b) após moagem em atritor. Aumento de 20.000X, SE.

Observa-se pelas micrografias apresentadas na FIGURA 3.13 a importância do processo de moagem do “puff” antes da calcinação para a obtenção de um material menos aglomerado e com menor tamanho de grãos. As partículas mostradas na imagem (a) apresentam forma bastante irregular. Com a moagem, as partículas vão adquirindo formatos mais homogêneos e arredondados.

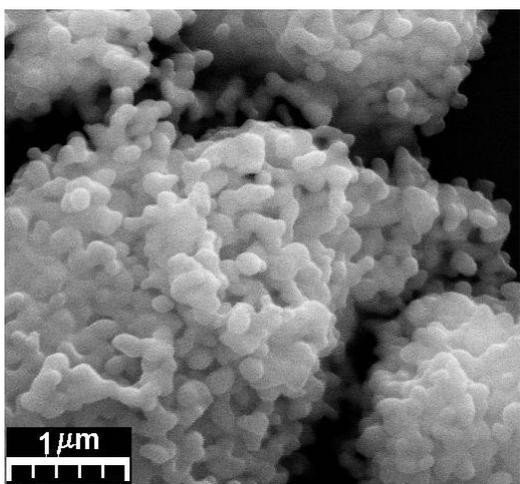
O aumento da temperatura de calcinação provoca a coalescência entre as partículas, com conseqüente aumento do tamanho de grãos, em concordância com os dados de BET. As micrografias mostradas na FIGURA 3.14 revelam este efeito.



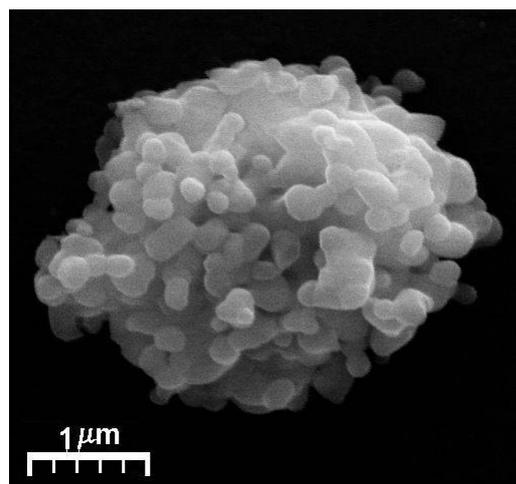
(700°C)



(800°C)



(900°C)



(1000°C)

FIGURA 3.14 – Micrografias da fase  $\text{NiTiO}_3$  resultante das calcinações após moagem em atritor. Aumento de 20.000X, SE.

As análise de MET e as medidas do potencial zeta das partículas de titanato de níquel são mostradas nas próximas seções em comparação com as mesmas partículas encapsuladas.

### **3.3 – Encapsulamento do Pigmento**

Selecionou-se como material de partida para as reações de encapsulamento, o pigmento  $\text{NiTiO}_3$  obtido da calcinação a  $600^\circ\text{C}/2$  horas após a moagem em atritor, pois esta amostra cristalina foi a que apresentou o menor tamanho médio de partícula. A síntese exigiu cuidados especiais. Um rígido controle, principalmente de umidade, foi necessário. Trabalhou-se com baixa concentração do pigmento em etanol para evitar maiores aglomerações das partículas o que dificultaria a observação do encapsulamento por microscopia eletrônica de transmissão. A dispersão apresentou coloração levemente amarelada. Ao final da reação, notava-se uma sutil turvação do meio reacional. Devido ao grande volume de solvente (etanol), a transição sol-gel, típica do método empregado, não foi verificada.

### **3.4 – Caracterização do Pigmento Encapsulado**

Os pigmentos encapsulados pelo método sol-gel foram analisados por MET e medidas do potencial zeta. A presença da cápsula de sílica ao redor das partículas não foi verificada pela MEV, mas a microanálise de EDX apontou a favor de sua formação.

---

### 3.4.1 – Medidas do Potencial Zeta ( $\delta$ )

O ponto isoelétrico representa o valor de pH em que a carga superficial da partícula se anula, fornecendo-nos o valor de potencial zeta igual a zero. Neste trabalho, obteve-se a curva de potencial zeta em função do pH para o titanato de níquel resultante da calcinação a 600°C/2horas após a moagem em atritor. Para investigar o sucesso do processo de encapsulamento, verificou-se a variação do ponto isoelétrico das partículas de titanato de níquel depois de sua oclusão em matriz de sílica ( $\text{SiO}_2$ ). Neste encapsulamento analisado por medidas de potencial zeta, utilizou-se a proporção  $\text{NiTiO}_3/\text{TEOS}$  (1:2);  $\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O}$  (1:3);  $\text{NiTiO}_3/\text{Etanol}$  (0,05mg/mL) e  $\text{pH} \sim 3$ .

O ponto isoelétrico para o  $\text{NiTiO}_3$  foi encontrado em pH 5. Com o encapsulamento ( $\text{NiTiO}_3@\text{SiO}_2$ ), ocorre o deslocamento do ponto isoelétrico para  $\text{pH} \sim 4$ . Isto indica que as partículas adquirem carga superficial negativa, com hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) aderidas em sua superfície, em uma faixa de pH mais ampla (pH 4 – 10). As curvas traçadas estão demonstradas na FIGURA 3.15. O ponto isoelétrico em pH 4 é típico para a sílica ( $\text{SiO}_2$  amorfa).

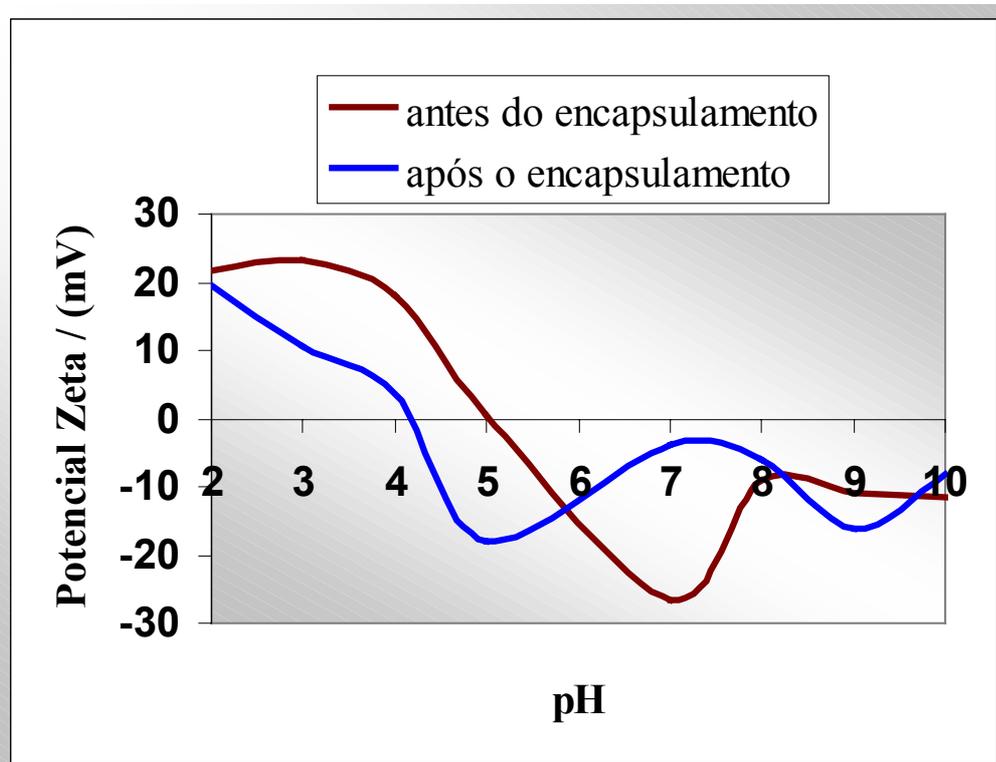


FIGURA 3.15 – Potencial zeta para a suspensão de  $\text{NiTiO}_3$  e  $\text{NiTiO}_3@SiO_2$  em etanol, em função do pH.

### 3.4.2 – Microanálise de EDX

Através da microscopia eletrônica de varredura não foi possível visualizar a cápsula de sílica formada ao redor das partículas do pigmento, porém a microanálise de EDX (análise de energia dispersiva de raios X) revelou a presença do pico referente ao elemento silício.

O espectro de EDX mostrado na FIGURA 3.16 apresenta, além do pico do silício, os picos característicos a cada um dos elementos presentes na fase  $\text{NiTiO}_3$ . O pico correspondente ao elemento carbono provém do substrato de carbono utilizado na análise e aquele não identificado refere-se ao pico de ouro que foi utilizado para o recobrimento da amostra.

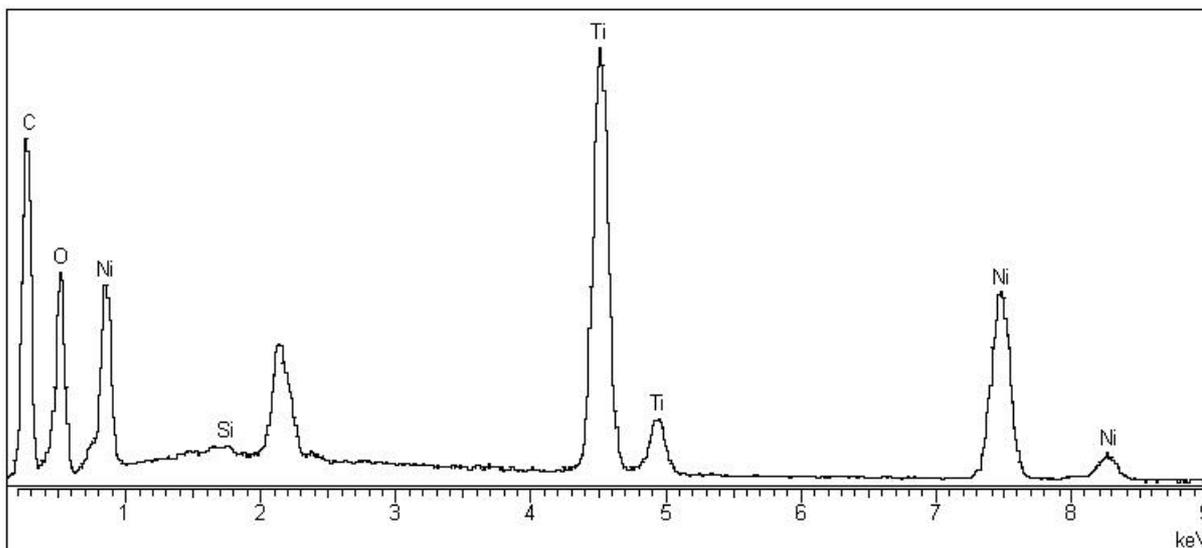


FIGURA 3.16 – Espectro de EDX da fase  $\text{NiTiO}_3$  resultante das calcinações após moagem em atritor. Aumento de 20.000X, SE.

### 3.4.3 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

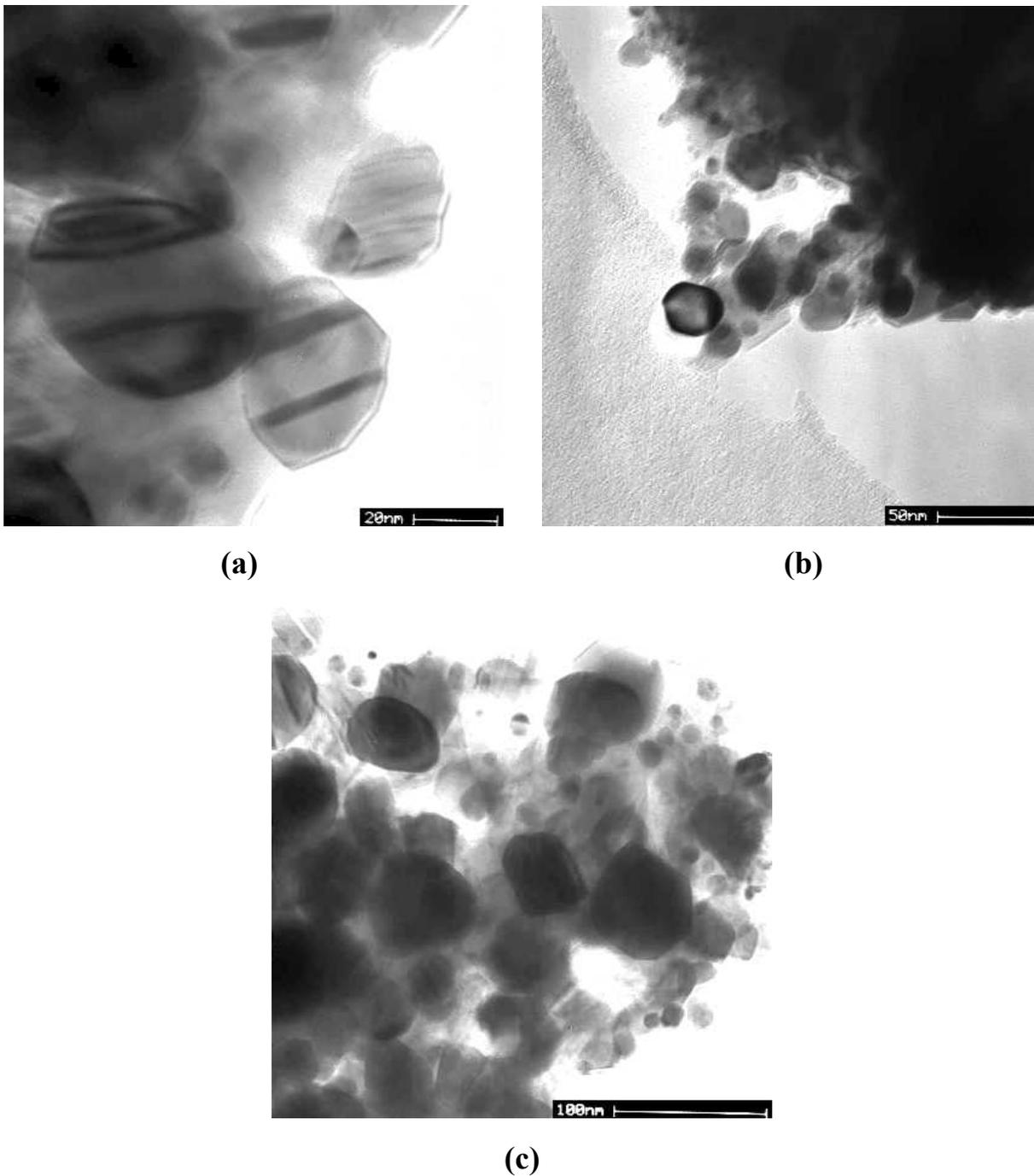


FIGURA 3.17 – Micrografias da fase  $\text{NiTiO}_3$  resultante da calcinação a  $600^\circ\text{C}$ , após moagem em atritor. Microscópio eletrônico da marca Philips CM 200, PGT.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para o pó moído em atritor por 24 horas e calcinado na temperatura de 600°C são ilustradas na FIGURA 3.17. As partículas analisadas apresentaram tamanho de grãos entre 8 a 66nm, sendo que a maioria encontra-se com 30nm de diâmetro, em média. As micrografias seguintes (FIGURAS 3.18 a 3.23) referem-se às partículas citadas na Figura 3.17 depois da inserção da camada de sílica, ou seja, após as reações de encapsulamento.

A FIGURA 3.18 representa o produto da reação sol-gel efetuada em meio básico (pH~10) e com proporção NiTiO<sub>3</sub>/TEOS de 1:2. Nota-se a presença de uma região amorfa ao redor das partículas cristalinas. Essa região amorfa, com aproximadamente 10nm de espessura, corresponde à matriz de SiO<sub>2</sub>.

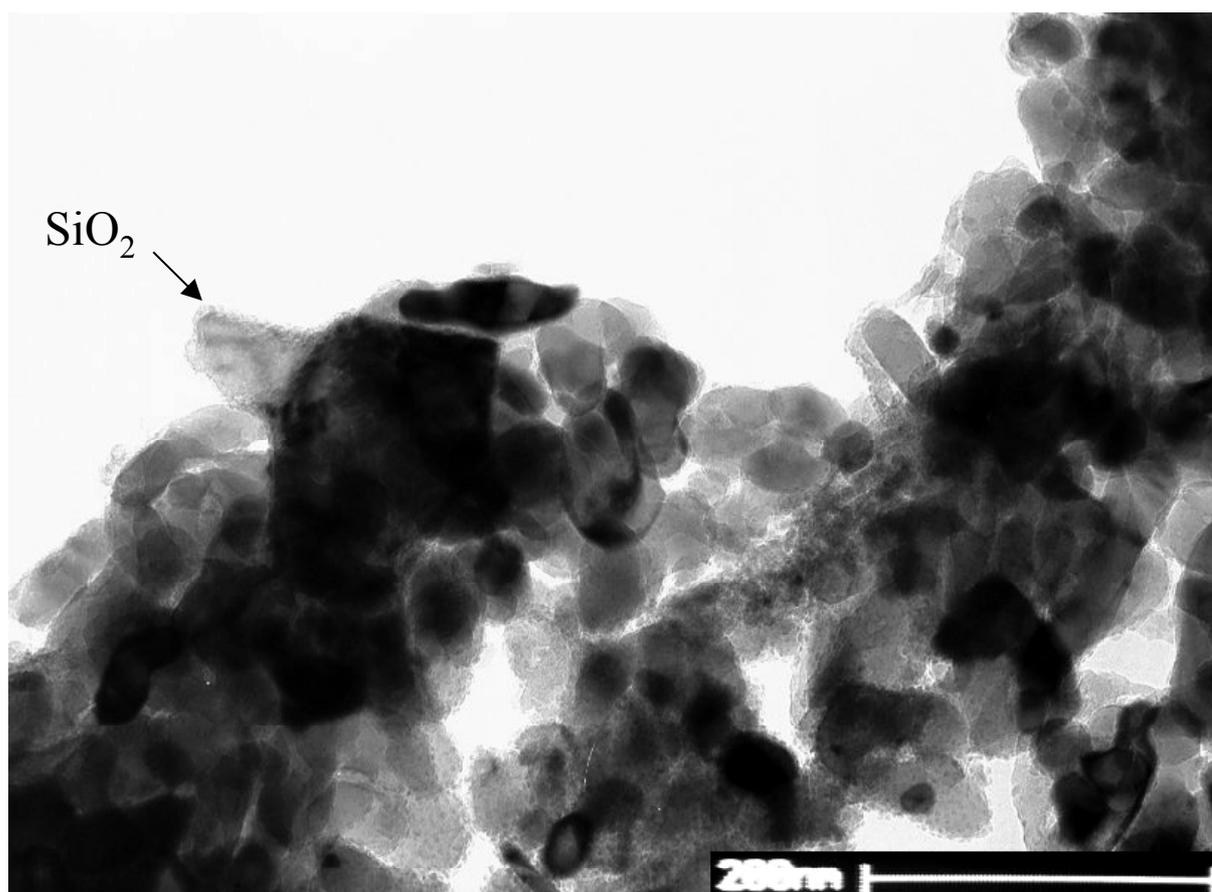


FIGURA 3.18 – Micrografia referente ao pó NiTiO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> – Reação sol-gel: NiTiO<sub>3</sub>/TEOS (1:2), TEOS/H<sub>2</sub>O (1:3), NiTiO<sub>3</sub>/Etanol (0,05mg/mL), pH básico. Microscópio eletrônico da marca Philips CM 200, PGT.

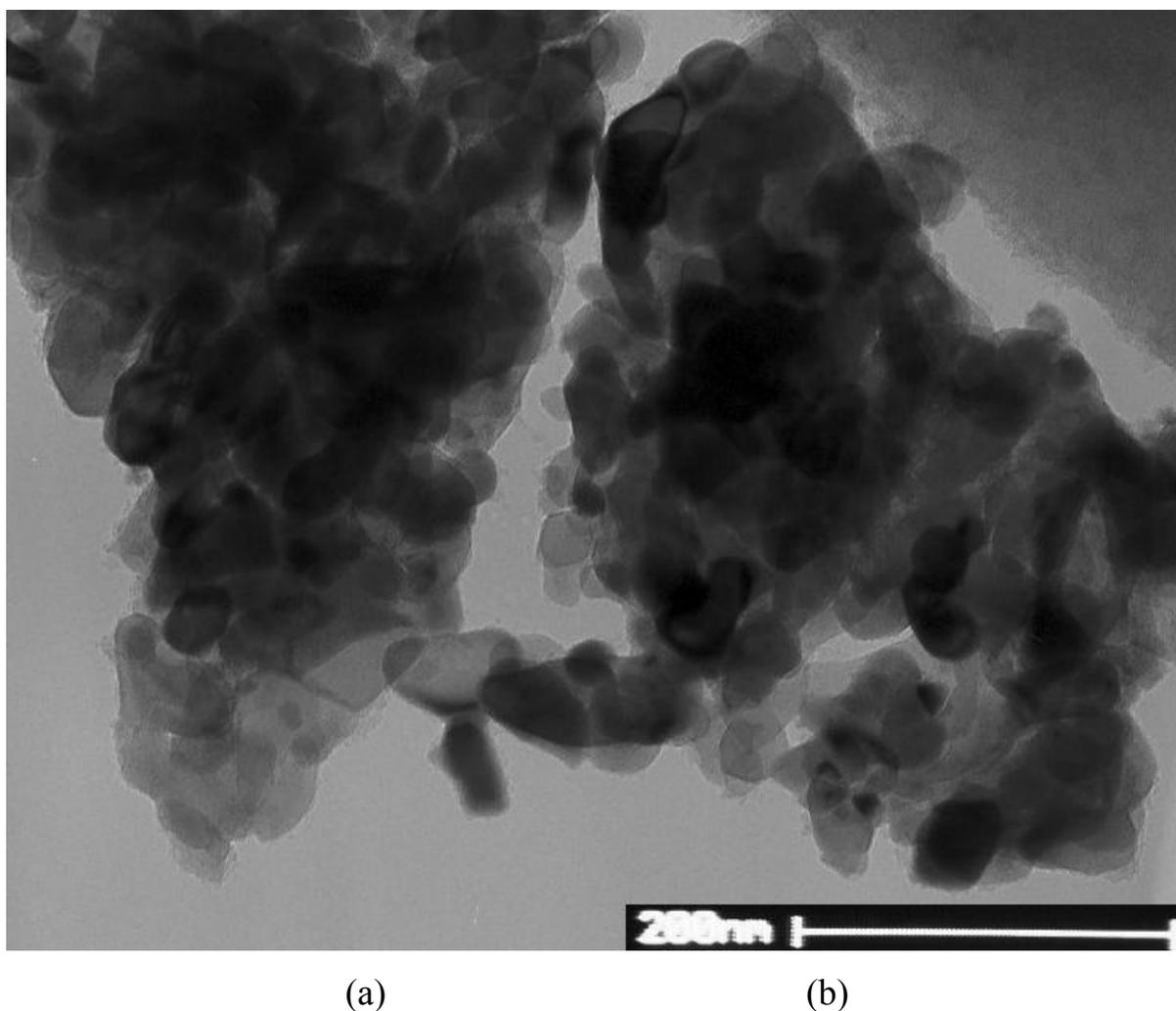


FIGURA 3.19 – Micrografia referente ao pó  $\text{NiTiO}_3@\text{SiO}_2$  – Reação sol-gel:  $\text{NiTiO}_3/\text{TEOS}$  (1:4),  $\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O}$  (1:3),  $\text{NiTiO}_3/\text{Etanol}$  (0,05mg/mL), pH básico. Microscópio eletrônico da marca Philips CM 200, PGT.

A grande agregação das partículas dificultou a verificação da cápsula de  $\text{SiO}_2$  formada, entretanto esta aparece em torno das partículas na FIGURA 3.19. Observa-se o encapsulamento na ordem de aproximadamente 5nm de espessura e a descontinuidade deste em certas regiões.

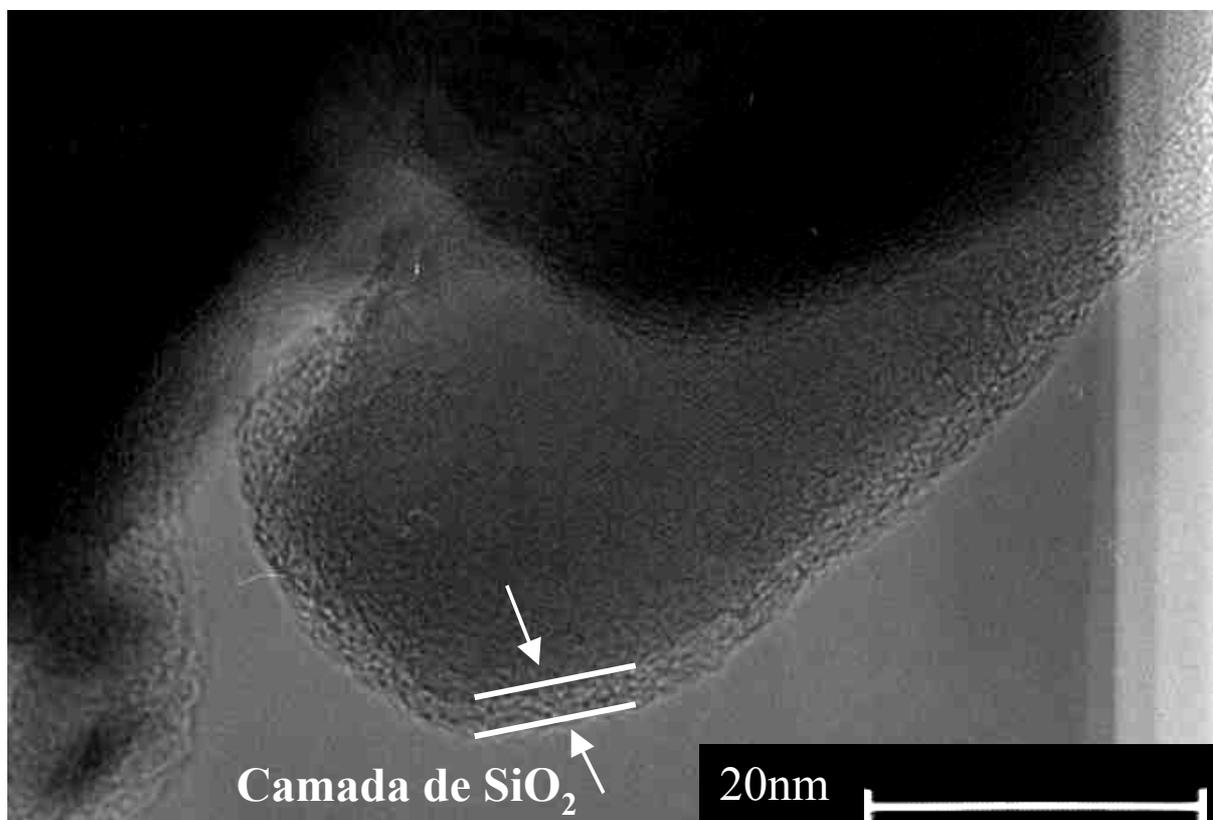
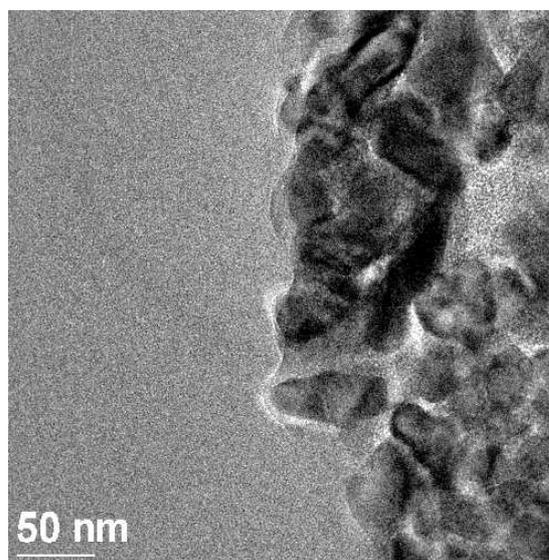


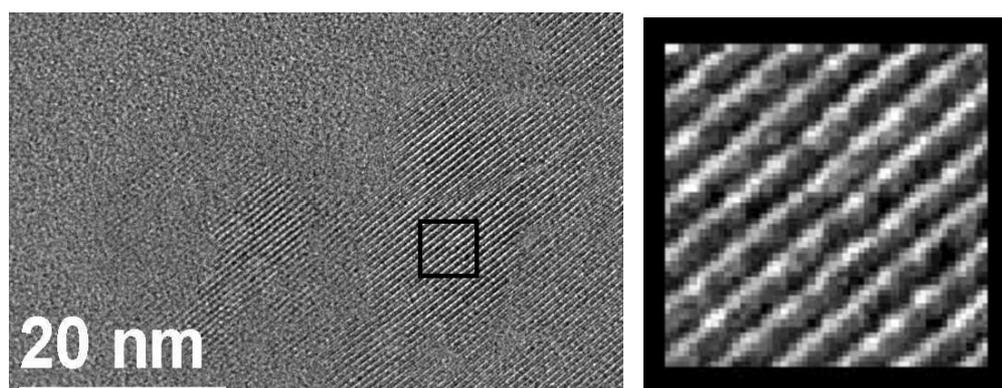
FIGURA 3.20 – Micrografia referente ao pó  $\text{NiTiO}_3@\text{SiO}_2$  – Reação sol-gel:  $\text{NiTiO}_3/\text{TEOS}$  (1:2),  $\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O}$  (1:3),  $\text{NiTiO}_3/\text{Etanol}$  (0,05mg/mL), pH ácido. Microscópio eletrônico da marca Philips CM 200, PGT.

A análise de MET do produto da reação sol-gel realizada em meio ácido (pH~3) e com proporção  $\text{NiTiO}_3/\text{TEOS}$  de 1:2 indicou o recobrimento das partículas com uma camada de  $\text{SiO}_2$ . A espessura encontrada nesta camada foi de aproximadamente 3nm, conforme mostra a FIGURA 3.20.

Pode-se observar pela FIGURA 3.21 o encapsulamento do aglomerado de partículas. A camada de sílica encontra-se com aproximadamente 8nm de espessura na imagem (a). A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) mostrada na imagem (b) destaca as partículas orientadas em uma única direção, perfeitamente cristalinas. O contorno de grão apresenta uma região amorfa atribuída à presença de  $\text{SiO}_2$ . A ampliação (c) possibilitou a determinação da distância interplanar e sua atribuição ao plano hkl (1 0 4), relativo ao pico do difratograma de raios X, com intensidade 100%.



(a)



(b)

(c)

FIGURA 3.21 – Micrografias referentes ao pó  $\text{NiTiO}_3@ \text{SiO}_2$  – Reação sol-gel:  $\text{NiTiO}_3/\text{TEOS}$  (1:4),  $\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O}$  (1:3),  $\text{NiTiO}_3/\text{Etanol}$  (0,05mg/mL), pH ácido. (a)  $\text{NiTiO}_3@ \text{SiO}_2$ ; (b) planos cristalográficos das partículas e (c) ampliação da imagem (b). Microscópio eletrônico de alta resolução modelo Jeol JEM 3010.

A FIGURA 3.22 ilustra uma micrografia tirada em campo escuro para o pigmento encapsulado. As partículas cristalinas aparecem com coloração clara e na região escura tem-se o amorfo. Percebe-se portanto a sílica amorfa aderida à superfície das partículas cristalinas do pigmento titanato de níquel.

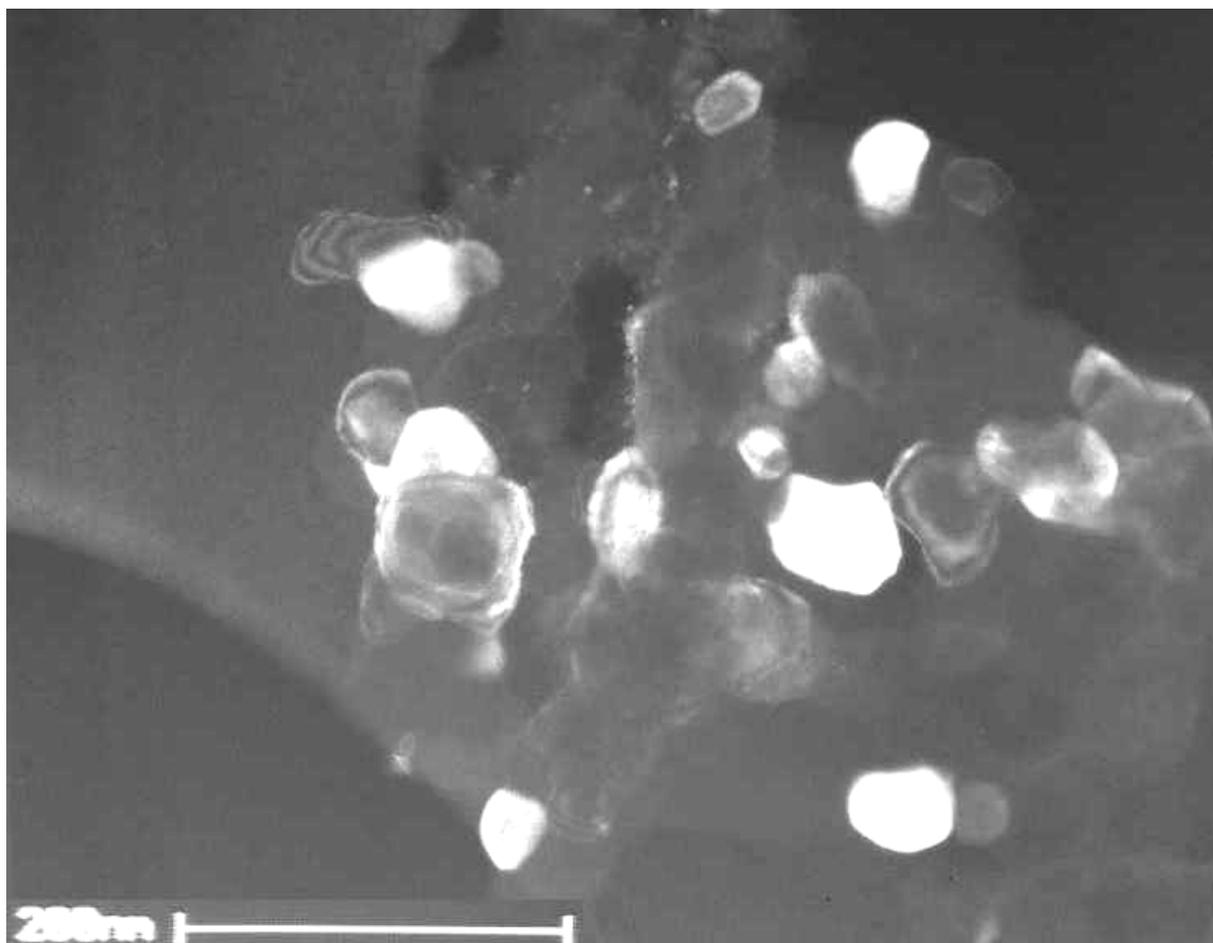


FIGURA 3.22 – Micrografia referente ao pó  $\text{NiTiO}_3@\text{SiO}_2$  – Reação sol-gel:  $\text{NiTiO}_3/\text{TEOS}$  (1:1),  $\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O}$  (1:3),  $\text{NiTiO}_3/\text{Etanol}$  (0,05mg/mL), pH ácido. Imagem obtida em campo escuro. Aumento de 73.000X. Microscópio eletrônico da marca Philips CM 200, PGT.

Nota-se pela FIGURA 3.23 uma partícula nanométrica do titanato de níquel, com planos cristalográficos bem orientados, contendo em seu redor um envoltório de sílica amorfa, com aproximadamente 3nm de espessura.

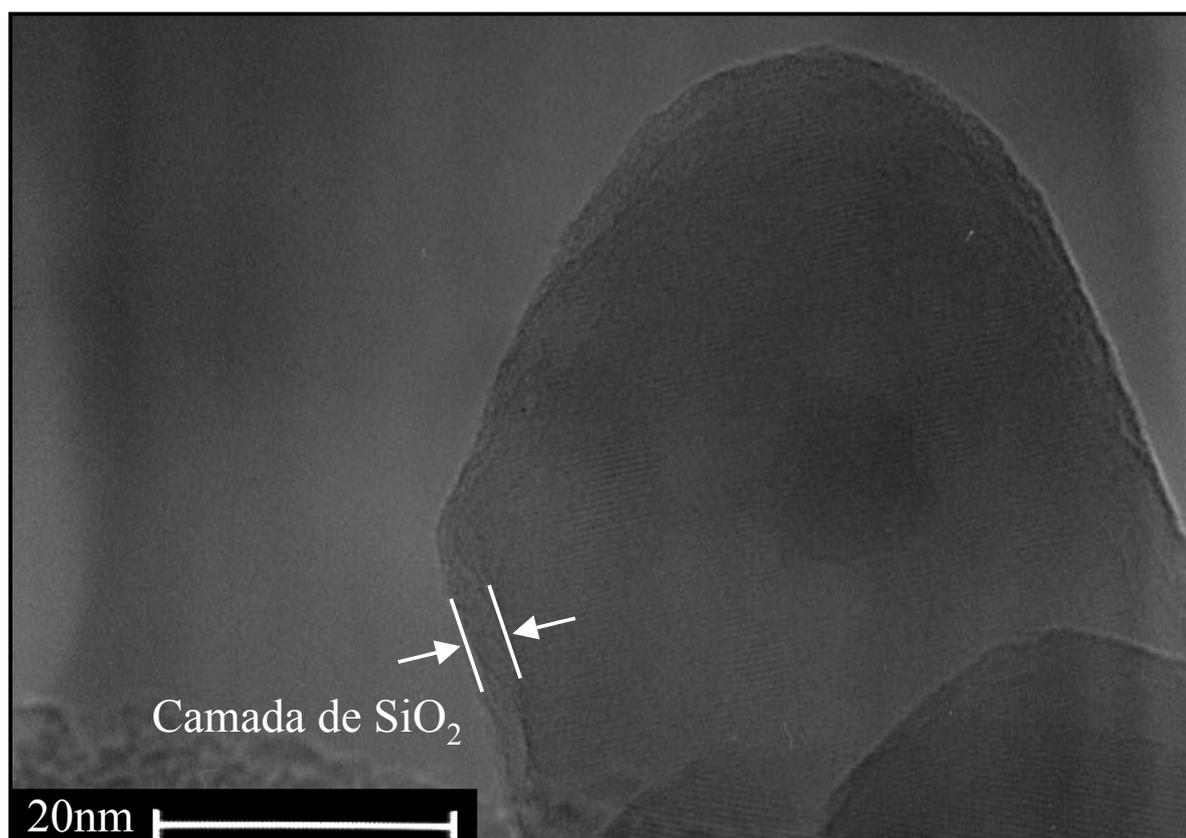


FIGURA 3.23 – Micrografia referente ao pó  $\text{NiTiO}_3@\text{SiO}_2$  – Reação sol-gel:  $\text{NiTiO}_3/\text{TEOS}$  (1:1),  $\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O}$  (1:3),  $\text{NiTiO}_3/\text{Etanol}$  (0,05mg/mL), pH ácido. Aumento de 580.000X. Microscópio eletrônico da marca Philips CM 200, PGT.

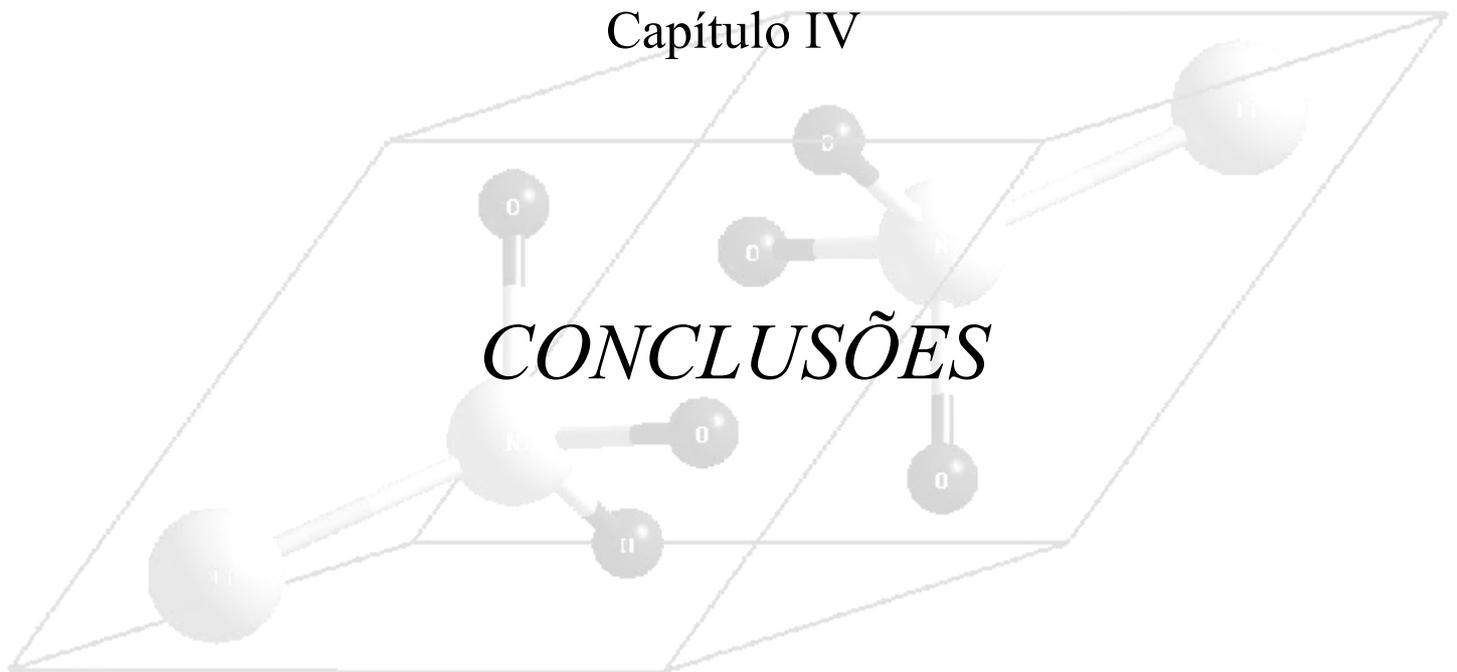
Todas as condições de encapsulamento testadas possibilitaram a formação da camada de sílica amorfa, porém em meio ácido visualizou-se com maior facilidade a sua presença, livre de aglomerados. Os resultados apresentados encontram-se resumidos na Tabela 3.5.

TABELA 3.5 – Condições de encapsulamento.

NiTiO <sub>3</sub> /TEOS	Espessura da Camada	pH
1:2	10nm	básico
1:4	5nm	básico
1:2	3nm	ácido
1:4	8nm	ácido
1:1	3nm	ácido

## Capítulo IV

# *CONCLUSÕES*



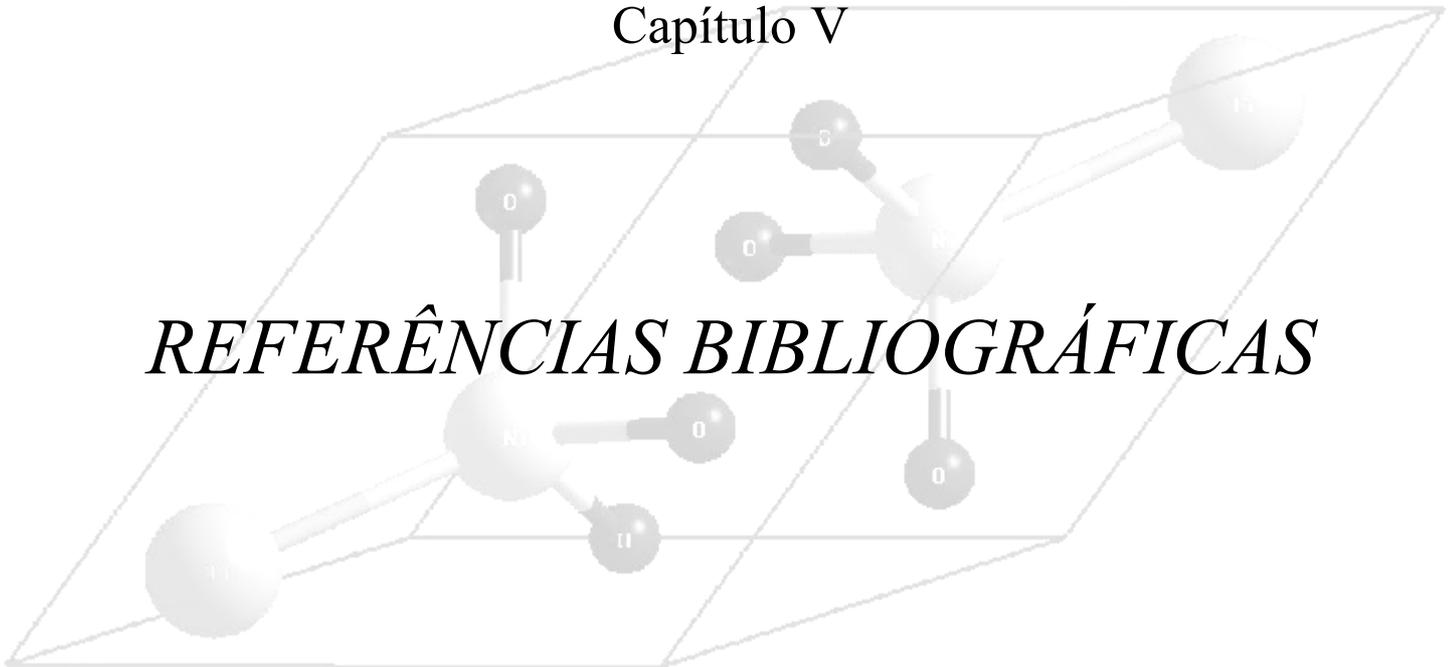
---

## 4 – CONCLUSÕES

- A síntese do titanato de níquel pelo método dos precursores poliméricos (Pechini), embora tenha apresentado a formação de compostos intermediários a 400 e 500°C, permitiu a obtenção do pigmento perfeitamente cristalino, nanométrico e também monofásico à temperatura relativamente baixa de 600°C.
  - Os pigmentos possuem maior contribuição da coloração amarela, pois as coordenadas colorimétricas apresentaram elevados valores em +b\*.
  - O processamento de moagem do material amorfo foi essencialmente importante para a redução do tamanho médio das partículas, menor aglomeração e maior homogeneidade das mesmas. A moagem ainda proporcionou melhor comportamento da coordenada colorimétrica b\*, cujos valores aumentam linearmente com o aumento da temperatura.
  - O aumento da temperatura de calcinação causa a coalescência entre as partículas, com conseqüente aumento do tamanho de grãos.
  - O procedimento adotado para o encapsulamento do pigmento NiTiO<sub>3</sub> mostrou-se eficiente como afirmam as medidas de potencial zeta e principalmente as micrografias obtidas pela microscopia eletrônica de transmissão.
-

Capítulo V

*REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*



---

## 5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CABRAL, J. M. P. "História Breve dos Pigmentos: Das Artes Grega e Romana". [www.spq.pt/boletim/82](http://www.spq.pt/boletim/82) (acessado em 01/06/2002).
  - [2] Associação Brasileira de Cerâmica. "Cerâmica no Brasil – Introdução". [www.abceram.org.br](http://www.abceram.org.br) (acessado em 02/12/2003).
  - [3] ESCRIBANO, P.; CARDA, J. & CORDONCILLO E. Esmaltes y Pigmentos Cerámicos. Castellon, Faenza Editrice Iberica, 2001. p. 189-242.
  - [4] MANFREDINI, T. *et al.* Pigmentos inorgânicos: projeto, produção e aplicação industrial. Cerâmica Industrial. 1998, **3**, 13-17.
  - [5] Casali G. P. Pigmentos de TiO<sub>2</sub> Dopado com os Metais de Transição Cromo e Manganês. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2001. Dissertação de mestrado, 85 p.
  - [6] Azevedo E. Síntese e Caracterização de Pigmentos Cerâmicos Silicato de Cobalto Obtidos por Métodos Químicos. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – UFSCar, 2000. Tese de doutorado, 120 p.
  - [7] DCMA Classification and chemical description of the mixed metal oxide inorganic colored pigments, 2<sup>a</sup> ed., Metal oxides and ceramics colors subcommittee. Dry Color Manufacturer's Assn. Washington, 1982.
  - [8] Nanophase Technologies Corporation. "Sunscreen Formulations". <http://www.nanophase.com/applications> (acessado em 18/02/2004).
  - [9] MULVANEY, P. Not All That's Gold Does Glitter. MRS Bulletin. 2001, **26**(12), 1009-1014.
  - [10] <http://itri.loyola.edu/nano> (1999)
  - [11] MEGAW, H. D. Crystal Structure of Double Oxides of the Perovskite Type. Proc. Phys. Soc. 1946, **58**, 135.
-

- 
- [12] HALLIYAL, A.; KUMAR, U.; NEWNHAM R. E. & CROSS, L. E. Stabilization of the Perovskite Phase and Dielectric Properties of Ceramics in the  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{BaTiO}_3$  System. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1987, **66**, 671.
- [13] JAFFE, B.; COOK, W. R. & JAFFE, H. *Piezoelectric Ceramics*. London, Academic Press, 1971.
- [14] ICSD – Inorganic Crystal Structure Database by Fiz Karlsruhe and Gmelin-Institut, 1990.
- [15] Universidad Complutense – Madrid. “Cristamine” Departamento de Cristalografía e Mineralogía.  
[http://www.ucm.es/info/crismine/Cristobal\\_PPT](http://www.ucm.es/info/crismine/Cristobal_PPT)  
(acessado em 28/09/2003).
- [16] TAYLOR, D. J.; FLEIG, P. F. & PAGE, R. A. Characterization of Nickel Titanate Synthesized by Sol–Gel Processing. *Thin Solid Films*. 2002, **408**, 104–110.
- [17] PHANI, A. R. & SANTUCCI, S. Structural Characterization of Nickel Titanium Oxide Synthesized by Sol-Gel Spin Coating Technique. *Thin Solid Films*. 2001, **396**, 1-4.
- [18] EMILIANI, G. P. & CORBARA, F. *Tecnologia Ceramica: Le Materie Prime*. Vol. I, Ed. Gruppo Editoriale Faenza Editrice, Faenza (Italia), 1999.
- [19] PAWLICKI, E. J. & SAAD, E. Color Matching in Ceramic Glaze Systems. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 1994, **15**(1), 239-248.
- [20] RICHERSON, D. W. Dielectric, Magnetic, Optical Behavior. IN: *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design*. New York, Marcel Dekker, INC. 1992, p. 300-302.
- [21] DILABERT, E. J. *Medida del Color*. Ed. Servicio de Publicaciones, Madrid, España, 1992.
- [22] Gonçalves, B.; Pereira, A. C. & Ulbricht, V. R. “Modelos Cromáticos no Design Digital: Um Módulo Hipermedia para Percepção dos Fundamentos Físicos da Cor”.  
<http://www.cce.ufsc.br/~pereira/artigos/modelos/artigo2.htm>  
(acessado em 05/08/2002).
-

- 
- [23] SPINELLI A. Síntese de Pigmento Cerâmico contendo Óxido de Ferro e Sílica Amorfa. Florianópolis, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - UFSC, 2002. Dissertação de mestrado, 83 p.
- [24] WEST, A. R. Solid State Chemistry and Its Applications. Chincewster, John Wiley and Sons, 1997.
- [25] Camargo, E. R. Síntese do  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ , (PMN) Utilizando Niobato de Magnésio Preparado pelo Método de Pechini Modificado. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 1998. Dissertação de mestrado, 78 p.
- [26] KAKIHANA, M. Sol-gel Preparation of High Temperature Superconducting Oxides. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 1996, **6**, 5.
- [27] YAMAMOTO, T. Optimum Preparation Methods for Piezoelectric Ceramics and Their Evaluation. *Ceram. Bull.* 1992, **71**, 978-985.
- [28] NASAR, M. C. Síntese de ZT, PZT e PLZT Utilizando a Associação dos Métodos Pechini e Oxalato Parcial. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 1996. Tese de doutorado, 108 p.
- [29] BOZANO, D. F. Preparação e Caracterização de Cerâmica Tipo Mulita ( $3Al_2O_3 - 2SiO_2$ ) pelo Processo Sol-Gel. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – USP, 1991. Dissertação de mestrado, 127 p.
- [30] HENCH, L. L. & WEST, J. K. The Sol-Gel Process. *Chem. Rev.* 1990, **90**, 33-72.
- [31] HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V. & PULCINELLI, S. H. O Processo Sol-Gel: Uma Visão Físico-Química. *Química Nova*, 1995, **18**(2), 171-180.
- [32] LEITE, E. R. Nanocrystals Assembled from de Bottom Up. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. 2004, **6**, 537-554.
- [33] LIMA, P. T. de; BERTRAN, C. Ap. & THIM, G. P. Rotas de Síntese e a Homogeneidade dos Precursores de Mulita e Cordierita. *Quím. Nova*. 1998, **21**(5), 608-613.
- [34] LENZA, R. F. S.; COSTA, R. O. R. & VASCONCELOS, W. L. Obtenção e Caracterização de Membranas Assimétricas Via Sol-Gel. *Cerâmica*. 2002, **48**(306), 49-53.
-

- 
- [35] ATKINSON, A.; DOORBAR, J.; SEGAL, D.L. & WHITE, P.J. Sol-Gel Ceramic Pigments. *Key Engineering Materials*, 1998, 150, 15-20.
- [36] BOUQUET, V.; BERNARDI, M. I. B.; ZANETTI, S. M.; LEITE, E. R. & LONGO, E. Epytaxially Grown LiNbO<sub>3</sub> Thin Films by Polymeric Precursor Method. *J. Mater. Res.* 2000, **15**(11), 2446-2453.
- [37] PONTES, F. M.; LONGO, E.; RANGEL, J. H.; BERNARDI, M. I. B.; LEITE, E. R. & VARELA, J. A. Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> Thin Films by Polymeric Precursor Method. *Materials Letters*, 2000, **43**, 249-253.
- [38] PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. U.S. Patent, nº 3 330 697, July 11, 1967.
- [39] BERNARDI, M. I. B.; CAVA, S.; PAIVA-SANTOS, C.O.; LEITE, E. R.; PASKOCIMAS, C. A. & LONGO, E. Comparison of the Blue Pigments by Two Different Methods. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2002, **22**(16), 2911-2919.
- [40] KUMAR, S. & MESSING, G.L. Synthesis of Barium Titanate by a Basic pH Pechini Process. *Better Ceramics Through Chemistry V*, MRS Symp. Proc. 1992, **271**, 95.
- [41] KAKIHANA, M.; MILANOVA, M. M.; ARIMA, M.; OKUBO, T.; YASHIMA, M. & YOSHIMURA, M. Polymerized Complex Route to Synthesis of Pure Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> at 750°C Using Yttrium-Titanium Mixed-Metal Citric Acid Complex. *J. Am. Ceram. Soc.* 1996, **79**, 1673.
- [42] TAI, L. W. & LESSING, P. A. Modified Resin-Intermediate Processing of Perovskite Powders: Part II: Processing for Fine, Nonagglomerated Sr Doped Lanthanum Chromites Powders. *J. Mater. Res.* 1992, **7**(2), 511-519.
- [43] SINGHAL, A. *et. al.* On Nanoparticle Aggregation During Vapor Phase Synthesis. *Nanostructured Materials*. 1999, **11**(4), 545-552.
- [44] M. FAN, *Engineered Materials Handbook. Ceramics and Glasses*. 1991, **4**, 270.
- [45] REED, J. S. *Principles of Ceramic Processing*. John Wiley & Sons, New York, 1994.
-

- 
- [46] KAKIHANA, M. & YOSHIMURA, M. Synthesis and Characteristics of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymer Complex Method. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1999, **72**, 1427-1443.
- [47] OLIVEIRA, A. M. *et al.* Encapsulation of Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) by the Technique of Emulsion Polymerization. *Polímeros*. 2002, **12**(2), 123-129.
- [48] RUYS, A. J. & MAI, Y. The Nanoparticle-Coating Process: A Potential Sol-Gel Route to Homogeneous Nanocomposites. *Materials Science and Engineering A* **265** (1999) 202-207.
- [49] CARUSO, R. A. & ANTONIETTI, M. Sol-Gel Nanocoating: Na Approach to the Preparation of Structured Materials. *Chem. Mater.* 2001, **13**, 3272-3282.
- [50] Janssen, R.Q.F. - Ph.D. Dissertation, Eindhoven University of Technology, 1995.
- [51] LU, Y.; YIN, Y.; MAYERS, B.T. & XIA, Y. Modifying the Surface Properties of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles through a Sol-Gel Approach. *Nano Letters*. 2002, **2**(3), 183-186.
- [52] PASTORIZA-SANTOS, I.; KOKTYSH, D.S.; MAMEDOV, A.A.; GIERSIG, M.; KOTOV, N.A. & LIZ-MARZÁN, L.M. One-Pot Synthesis of Ag@TiO<sub>2</sub> Core-Shell Nanoparticles and Their Layer-by-Layer Assembly. *Langmuir*. 2000, **16**, 2731-2735.
- [53] LIZ-MARZÁN, L.M. *et al.* Core-Shell Nanoparticles and Assemblies Thereof. *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*. 2001, **3**, 189-232.
- [54] WENDLAND, W.W. *Thermal Analysis*, Canada, John Wiley & Sons, 1986.
- [55] CULLITY, B.D. *Elements of X-ray diffraction*. 2<sup>a</sup> ed. USA, Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [56] RIETVELD, H.M. A Profile Refinement for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Cryst.* 1969, **2**, 65.
-

- 
- [57] RODRIGUEZ-CARVAJAL, J., Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction. *Physica B: Condensed Matter*. 1993, **192**(1-2), 55-69.
- [58] RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. *CPD Newsletters*. 1998, **20**, 35.
- [59] SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H. Análise da Textura de Materiais Cerâmicos a partir das Isotermas de Adsorção de Gases. *Cerâmica*. 1993, **39**(259), 11.
- [60] SMITH, W. *Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais*. 3<sup>a</sup> ed. Portugal, McGraw-Hill. 1998.
-