

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

**PIGMENTOS NANOMÉTRICOS DE ALUMINA  
DOPADA COM FERRO, NÍQUEL E MANGANÊS**

**RENATA CRISTINA DE LIMA\***

Tese apresentada como parte dos requisitos  
para a obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS  
(área de concentração: QUÍMICA INORGÂNICA)

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo

\*Bolsista CNPq

São Carlos - SP

2006

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

L732pn

Lima, Renata Cristina de.

Pigmentos nanométricos de alumina dopada com ferro, níquel e manganês / Renata Cristina de Lima. -- São Carlos : UFSCar, 2007.

120 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2006.

1. Química inorgânica. 2. Materiais cerâmicos. 3. Química do estado sólido. 4. Metais de transição. 5. Nanopartículas. 6. Método de Pechini. I. Título.

CDD: 546 (20<sup>a</sup>)

***“Só é útil o conhecimento que nos torna melhores”***

---

**Sócrates**

***Dedico este trabalho***

*Aos meus amados pais Paulo e Olga,  
aos meus irmãos Marcelo Luiz e Paulo Henrique,  
pelas oportunidades únicas e pelo apoio constante.*

*Obrigada por acreditarem em mim.*

*Ao Gustavo, pelo companheirismo,  
amizade, carinho e constante incentivo.*

*Obrigada por compartilhar tantos momentos ao meu lado.*

*Ao Matheus, meu filho querido, pelo carinho e ensinamentos.*

*Obrigada por você existir em minha vida.*

## AGRADECIMENTOS

À Deus.

À minha família pelo apoio incondicional.

Ao Gustavo, pela amizade, compreensão e companheirismo.

Ao Prof. Dr. Elson Longo pela orientação, confiança, discussões e conselhos.

À Dani, Ismael, Rori, Madalena e Sr. João pela amizade, auxílio e por todos os serviços prestados.

Ao Yves, pelas medidas de MET realizadas no Instituto de Química/UNESP/Araraquara.

Ao professor Dr. Carlos Paiva e ao Márcio Góes do IQ/UNESP/Araraquara pelos refinamentos pelo Método de Rietveld e pelas discussões sobre o trabalho.

Ao prof. Dr. Hernandez do IF/USP/São Carlos e ao Geraldo pelas medidas de análise térmica.

À Marcinha, pela constante discussão dos resultados obtidos.

À Kírian, Graziela, Viviane, Daniela, Chandeli, Kikuti, Fernanda, Adaci, Rosana, Paula e Sr. José pela amizade cultivada ao longo destes anos.

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

A CNPq, pelo apoio financeiro.

## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1.1 - Comparativo entre os óxidos naturais e sintéticos.....	20
TABELA 3.1 - Materiais utilizados na síntese dos pigmentos.....	40
TABELA 4.1 - Índices de qualidade de refinamento pelo Método de Rietveld para as amostras dopadas com ferro, sendo que x representa a quantidade em mol de ferro adicionado na matriz da alumina.....	64
TABELA 4.2 - Parâmetros de cela unitária, volume, densidade, coordenadas atômicas, fator de ocupação, deslocamento atômico obtidos pelo refinamento de Rietveld para as amostras dopadas com ferro calcinadas a 1100°C.....	65
TABELA 4.3 - Índices de qualidade de refinamento pelo Método de Rietveld, onde x representa a quantidade em mol de níquel adicionado na matriz da alumina após calcinação a 1100°C.....	69
TABELA 4.4 - Parâmetros de cela unitária, volume, densidade, coordenadas atômicas, fator de ocupação, deslocamento atômico obtidos pelo refinamento de Rietveld para as amostras dopadas com níquel calcinadas a 1100°C.....	71
TABELA 4.5 - Porcentagem das fases para as amostras dopadas com níquel obtidas a 1100°C, onde x = quantidade de níquel em mol.....	72
TABELA 4.6 - Índices de qualidade de refinamento pelo Método de Rietveld, onde x representa a quantidade em mol de manganês adicionado na matriz da alumina.....	73
TABELA 4.7 - Parâmetros de cela unitária, volume, densidade, coordenadas atômicas e fator de ocupação, obtidos pelo refinamento de Rietveld para as amostras dopadas com manganês calcinadas a 1100°C.....	75

TABELA 4.8 - Porcentagem das fases para as amostras com manganês, onde x representa a quantidade em mol de manganês adicionado na matriz da alumina (amostras obtidas a 1100°C).....	77
TABELA 4.9 - Valores dos espaços interplanares para a amostra Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /2%Fe obtida a 900 °C: d <sub>hkl, exp</sub> denota os valores que foram determinados por análise dos anéis de difração observados na Figura 4.34(b).....	82
TABELA 4.10 - Valores dos espaços interplanares para as amostras Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /1%Ni e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /8%Ni obtidas a 900 °C: d <sub>hkl, exp</sub> denota os valores que foram determinados por análise dos anéis de difração observados nas Figuras 4.37(b) e 4.38(b).....	84
TABELA 4.11 - Valores dos espaços interplanares para a amostra Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /2% de Mn obtidas a 900 °C: d <sub>hkl, exp</sub> denota os valores que foram determinados por análise dos anéis de difração observados na Figura 4.42(c).....	88
TABELA 4.12 - Tamanho de partículas das amostras de alumina com ferro, níquel e manganês calculado por diferentes métodos.....	90
TABELA 4.13 - Valores das coordenadas colorimétricas L, a*, b* e ângulo de tonalidade (h <sub>ab</sub> ) para os pigmentos de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe.....	101
TABELA 4.14 - Valores das coordenadas colorimétricas L, a*, b* para os pigmentos de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ni.....	104
TABELA 4.15 - Valores das coordenadas colorimétricas L, a*, b* para os pigmentos de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Mn.....	108

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Diagrama de transformações resultando em várias fases cristalinas da alumina.....	24
FIGURA 1.2 - Cella unitária representando a estrutura espinélio $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	25
FIGURA 1.3 - Estrutura hexagonal compacta da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	26
FIGURA 1.4 - Pigmentos de alumina dopada com cromo, ferro e zinco.....	28
FIGURA 1.5 - Gráfico CIELab representando as coordenadas $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ .....	30
FIGURA 1.6 - Esquema genérico da obtenção de materiais pelo método dos precursores poliméricos.....	38
FIGURA 3.1 - Fluxograma utilizado na obtenção dos pigmentos de alumina dopada com ferro, níquel e manganês.....	41
FIGURA 4.1 - Curvas de análise térmica (TG/DTA) da amostra $\text{Al}_2\text{O}_3/2\%\text{Fe}$ .....	48
FIGURA 4.2 - Curvas de análise térmica (TG/DTA) da amostra $\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Fe}$ .....	49
FIGURA 4.3 - Curvas de análise térmica (TG/DTA) da amostra $\text{Al}_2\text{O}_3/2\%\text{Ni}$ .....	50
FIGURA 4.4 - Curvas de análise térmica (TG/DTA) da amostra $\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Ni}$ .....	50
FIGURA 4.5 - Curvas de análise térmica (TG/DTA) da amostra $\text{Al}_2\text{O}_3/2\%\text{Mn}$ .....	51

FIGURA 4.6 - Curvas de análise térmica (TG/DTA) da amostra $\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Mn}$ .....	51
FIGURA 4.7 - Difrátogramas de raios X das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3$ puro.....	53
FIGURA 4.8 - Difrátograma de raios X das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/2\%\text{Fe}$ .....	53
FIGURA 4.9 - Difrátograma de raios X das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/4\%\text{Fe}$ .....	54
FIGURA 4.10 - Difrátograma de raios X das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Fe}$ .....	55
FIGURA 4.11 - Difrátograma de raios X das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/1\%\text{Ni}$ .....	56
FIGURA 4.12 - Difrátograma de raios X das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/2\%\text{Ni}$ .....	57
FIGURA 4.13 - Difrátograma de raios X das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/4\%\text{Ni}$ .....	58
FIGURA 4.14 - Difrátograma de raios X das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Ni}$ .....	58
FIGURA 4.15 - Difrátograma de raios X das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/2\%\text{Mn}$ .....	60
FIGURA 4.16 - Difrátograma de raios X das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/4\%\text{Mn}$ .....	60
FIGURA 4.17 - Difrátograma de raios X das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Mn}$ .....	61
FIGURA 4.18 - Difrátogramas de raios X das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3$ puro e dopado com 2, 4 e 8% em mol de manganês obtidas a $900^\circ\text{C}$ (região ampliada com $2\theta$ entre $63$ e $72^\circ$ ).....	62
FIGURA 4.19 - Volume da cela em função da quantidade de ferro adicionado à rede da alumina para as amostras obtidas a $1100^\circ\text{C}$ .....	66

FIGURA 4.20 - Gráfico final obtido do refinamento Rietveld para a amostra de $\text{Al}_2\text{O}_3/2\%\text{Fe}$ obtida a $1100^\circ\text{C}$ por 2h.....	67
FIGURA 4.21 - Gráfico final obtido do refinamento Rietveld para a amostra de $\text{Al}_2\text{O}_3/4\%\text{Fe}$ obtida a $1100^\circ\text{C}$ por 2h.....	67
FIGURA 4.22 - Gráfico final obtido do refinamento Rietveld para a amostra de $\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Fe}$ obtida a $1100^\circ\text{C}$ por 2h.....	68
FIGURA 4.23 - Difratomogramas de raios X, ampliado de $41$ a $49^\circ$ ( $2\theta$ ), da amostra de $\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Ni}$ calcinada a $1100^\circ\text{C}$ por 2h (a) difratograma observado e (b) gráfico parcial de Rietveld.....	69
FIGURA 4.24 - Gráfico final obtido do refinamento Rietveld para a amostra de $\text{Al}_2\text{O}_3/1\%\text{Ni}$ obtida a $1100^\circ\text{C}$ por 2h.....	70
FIGURA 4.25 - Gráfico final obtido do refinamento Rietveld para a amostra de $\text{Al}_2\text{O}_3/2\%\text{Ni}$ obtida a $1100^\circ\text{C}$ por 2h.....	70
FIGURA 4.26 - Gráfico final obtido do refinamento Rietveld para a amostra de $\text{Al}_2\text{O}_3/4\%\text{Ni}$ obtida a $1100^\circ\text{C}$ por 2h.....	71
FIGURA 4.27 - Relação da porcentagem de fase com adição de níquel na rede da alumina para as amostras obtidas a $1100^\circ\text{C}$ .....	73
FIGURA 4.28 - Gráfico final obtido do refinamento Rietveld para a amostra de $\text{Al}_2\text{O}_3/2\%\text{Mn}$ obtida a $1100^\circ\text{C}$ por 2h.....	74
FIGURA 4.29 - Gráfico final obtido do refinamento Rietveld para a amostra de $\text{Al}_2\text{O}_3/4\%\text{Mn}$ obtida a $1100^\circ\text{C}$ por 2h.....	74
FIGURA 4.30 - Gráfico final obtido do refinamento Rietveld para a amostra de $\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Mn}$ obtida a $1100^\circ\text{C}$ por 2h.....	75

- FIGURA 4.31 - Volume da cela em função da quantidade de manganês adicionado à rede da alumina para as amostras obtidas a 1100°C.....76
- FIGURA 4.32 - Espectros vibracionais na região do Infravermelho da alumina pura e das amostras dopadas com 8% em mol de ferro, níquel e manganês obtidas após calcinação a 900°C por 2h.....78
- FIGURA 4.33 - Espectros vibracionais na região do Infravermelho da alumina pura e das amostras dopadas com 8% em mol de ferro, níquel e manganês obtidas após calcinação a 1100°C por 2h.....78
- FIGURA 4.34 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\%\text{Fe}$  calcinada a 900°C por 2h (a) campo escuro (b) padrão de difração de elétrons.....81
- FIGURA 4.35 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Fe}$  calcinada a 900°C por 2h (a) campo escuro (b) campo claro (c) padrão de difração de elétrons.....81
- FIGURA 4.36 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Fe}$  calcinada a 1100°C por 2h (a) campo claro (b) padrão de difração de elétrons.....83
- FIGURA 4.37 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3/1\%\text{Ni}$  calcinada a 900°C por 2h (a) campo escuro (b) padrão de difração de elétrons.....84
- FIGURA 4.38 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Ni}$  calcinada a 900°C por 2h (a) campo escuro (b) padrão de difração de elétrons.....85
- FIGURA 4.39 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Ni}$  calcinada a 900°C por 2h (campo escuro).....86

- FIGURA 4.40 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Ni}$  calcinada a  $1100^\circ\text{C}$  por 2h (a) campo claro (b) alta resolução na região destacada.....87
- FIGURA 4.41 - Padrões de difração de elétrons obtidas por MET em regiões diferentes da amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Ni}$  calcinada a  $1100^\circ\text{C}$  por 2h (a)  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (b)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....87
- FIGURA 4.42 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\%\text{Mn}$  calcinada a  $900^\circ\text{C}$  por 2h (a) campo escuro (b) campo claro (c) padrão de difração de elétrons.....89
- FIGURA 4.43 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\%\text{Mn}$  calcinada a  $1100^\circ\text{C}$  por 2h (a) campo claro (b) padrão de difração de elétrons.....90
- FIGURA 4.44 - Espectros na região do UV-vis das amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\%\text{Fe}$  obtidas após calcinação entre  $700$  e  $1100^\circ\text{C}$  por 2h.....92
- FIGURA 4.45 - Espectros na região do UV-vis das amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3/4\%\text{Fe}$  obtidas após calcinação entre  $700$  e  $1100^\circ\text{C}$  por 2h.....93
- FIGURA 4.46 - Espectros na região do UV-vis das amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Fe}$  obtidas após calcinação entre  $700$  e  $1100^\circ\text{C}$  por 2h.....93
- FIGURA 4.47 - Espectros na região do UV-vis das amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3/1\%\text{Ni}$  obtidas após calcinação entre  $900$  e  $1100^\circ\text{C}$  por 2h.....95
- FIGURA 4.48 - Espectros na região do UV-vis das amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\%\text{Ni}$  obtidas após calcinação entre  $900$  e  $1100^\circ\text{C}$  por 2h.....95
- FIGURA 4.49 - Espectros na região do UV-vis das amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3/4\%\text{Ni}$  obtidas após calcinação entre  $900$  e  $1100^\circ\text{C}$  por 2h.....96

FIGURA 4.50 - Espectros na região do UV-vis das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Ni}$ obtidas após calcinação entre 800 e 1100°C por 2h.....	97
FIGURA 4.51 - Espectros na região do UV-vis das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/2\%\text{Mn}$ obtidas após calcinação entre 800 e 1100°C por 2h.....	98
FIGURA 4.52 - Espectros na região do UV-vis das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/4\%\text{Mn}$ obtidas após calcinação entre 800 e 1100°C por 2h.....	99
FIGURA 4.53 – Espectros na região do UV-vis das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Mn}$ obtidas após calcinação entre 800 e 1100°C por 2h.....	99
FIGURA 4.54 - Gráfico representando os parâmetros cromáticos $L^*$ , $b^*$ em função da temperatura de calcinação para os pigmentos com 2, 4 e 8% em mol de ferro.....	102
FIGURA 4.55 - Plano de tonalidade em função de $h_{ab}$ .....	103
FIGURA 4.56 - Fotos dos pigmentos com 2 e 8% em mol de ferro obtidos pelo método dos precursores poliméricos no presente trabalho.....	103
FIGURA 4.57 - Gráfico representando os parâmetros cromáticos $a^*$ , $b^*$ em função da temperatura de calcinação para os pigmentos com 1, 2, 4 e 8% em mol de níquel obtidos entre 900 e 1100 °C.....	105
FIGURA 4.58 - Gráfico das coordenadas colorimétricas $a^*$ , $b^*$ dos pigmentos de alumina dopada com níquel.....	106
FIGURA 4.59 - Fotos dos pigmentos com 1, 2 e 8% em mol de níquel obtidos pelo método dos precursores poliméricos no presente trabalho.....	107
FIGURA 4.60 - Gráfico das coordenadas colorimétricas ( $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ ) dos pigmentos de $\text{Al}_2\text{O}_3/2\%\text{Mn}$ obtidos entre 800 e 1100 °C.....	109

FIGURA 4.61 - Gráfico representando os parâmetros cromáticos  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  em função da temperatura de calcinação para os pigmentos com 2, 4 e 8% em mol de manganês.....110

FIGURA 4.62 - Fotos dos pigmentos com 2, 4 e 8% em mol de manganês obtidos pelo método dos precursores poliméricos no presente trabalho.....111

## RESUMO

PIGMENTOS NANOMÉTRICOS DE ALUMINA DOPADA COM FERRO, NÍQUEL E MANGANÊS. Nos últimos anos, a necessidade de produção de pigmentos cerâmicos com novas tonalidades e variadas distribuições de tamanho de partículas tem aumentado consideravelmente. A cor e o tamanho das partículas do pigmento são responsáveis pelas importantes aplicações nas indústrias de cerâmicas, resinas, cosméticos, tintas, plásticos e materiais odontológicos. No presente trabalho, pigmentos nanométricos à base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopado com 1, 2, 4 e 8% em mol de ferro, níquel e manganês foram preparados utilizando-se o método dos precursores poliméricos. Os pigmentos foram obtidos após tratamento térmico entre 700 e 1100°C. As fases cristalinas  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  obtidas a 900 e 1100°C, respectivamente, foram identificadas por difração de raios X. Pelo Método de Rietveld foi possível quantificar a fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  confirmando a formação de solução sólida com a adição dos cátions  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ . As fases secundárias,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , aumentaram com a concentração dos cátions,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , respectivamente. A espectroscopia no Infravermelho permitiu caracterizar os modos vibracionais da alumina e identificar os sítios octaédricos e tetraédricos presentes na estrutura da mesma. Partículas nanométricas, em torno de 10 nm, dos pigmentos de alumina com ferro, níquel e manganês obtidos a 900°C foram observadas por microscopia eletrônica de transmissão. As bandas de reflectância referentes às transições eletrônicas do  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  foram caracterizadas por espectroscopia na região do ultravioleta-visível. As cores dos pigmentos, amarelo para o ferro, azul e verde para o níquel e marrom e vermelho para o manganês foram descritas por análises colorimétricas utilizando o sistema de cores CIELab. Essas cores estão relacionadas à concentração do íon cromóforo na composição da alumina, à temperatura de calcinação dos pós e aos sítios de ocupação dos cátions na rede da alumina. Os pigmentos nanométricos obtidos apresentam potenciais aplicações nas áreas de cosméticos e polímeros, enquanto os micrométricos em pisos e revestimentos.

## ABSTRACT

NANOMETRIC PIGMENTS OF IRON, NICKEL AND MANGANESE DOPED ALUMINA. In the recent years, the necessity of ceramic pigments production with new shades and variable distributions of particle size has increased considerably. The color and size of pigment particles are responsible for important applications in the ceramic industries, resins, cosmetics, dyes, plastics and dentistry materials. In this work, nanometric pigments based on iron, nickel and manganese doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1, 2, 4 and 8 mol% of cations) were prepared using the polymeric precursor method. The powders were calcinated in temperatures ranging from 700 to 1100°C. The  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  crystalline phases obtained at 900 and 1100°C, respectively, were identified by X-ray diffraction. Using the Rietveld Method was possible to quantify the  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  solid solution containing  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$ . The secondary phases,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , increased with the doping concentration of the cations  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$ , respectively. Infrared spectroscopy allowed the characterization of the alumina vibrational modes and identification the octahedral and tetrahedral sites of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  structure. Nanometric particles, around 10 nm, of iron, nickel and manganese doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtained at 900°C were observed by transmission electronic microscopy images. The electronic transitions of  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  were characterized by ultraviolet-visible reflectance spectroscopy. The pigment colors, yellow for iron, blue and green for nickel, and brown and red for manganese were described by Colorimetric analyses using the CIELab colors system. These colors are related with the amount of chromophores in the alumina composition, the powders calcination temperature and the ions occupation sites in the alumina lattice. The obtained nanometric pigments have potential applications in cosmetic and polymers areas.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>20</b>
1.1 – Pigmentos cerâmicos.....	21
1.2 – Óxido de alumínio ou alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	23
1.3 – Alumina e seu uso como matriz para pigmentos.....	27
1.4 – Aspectos da cor.....	28
1.5 – Nanotecnologia e pigmentos.....	31
1.6 – Métodos de síntese.....	32
1.6.1 – Método Cerâmico (Mistura de Óxidos).....	33
1.6.2 – Método de Coprecipitação.....	33
1.6.3 – Método Sol-gel.....	34
1.6.4 – Método dos Precursores Poliméricos.....	35
<b>CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS.....</b>	<b>39</b>
<b>CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>40</b>
3.1 - Obtenção dos pigmentos cerâmicos.....	40
3.2 - Técnicas de caracterização.....	42
3.2.1 - Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	42
3.2.2 - Difração de Raios X (DRX).....	42
3.2.3 - Método de Rietveld (MR).....	43
3.2.4 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	45
3.2.5 - Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho.....	45
3.2.6 - Espectroscopia de Reflectância na Região do Ultravioleta-Visível (UV-vis) e Coordenadas Colorimétricas (CIELab).....	46

<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>47</b>
4.1 - Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	47
4.2 - Caracterização estrutural, morfológica e óptica dos pigmentos de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com ferro, níquel e manganês.....	52
4.2.1 - Difração de Raios X (DRX).....	52
4.2.2 - Método de Rietveld (MR).....	64
4.2.3 - Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho.....	77
4.2.4 - Microscopia eletrônica de Transmissão (MET).....	80
4.2.5 - Espectroscopia de Reflectância na Região do Ultravioleta e Visível (UV-vis).....	92
4.2.6 - Colorimetria.....	101
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES</b> .....	<b>112</b>
<b>CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>114</b>

## 1 – INTRODUÇÃO

Ao longo da história, a indústria cerâmica tem utilizado, para a coloração, uma série de substâncias naturais que, pelas suas características químicas, dão cor à placa cerâmica acabada. Atualmente, ainda existem alguns produtos naturais que são amplamente utilizados por oferecerem vantagens econômicas que compensam algumas incertezas sobre a constância dos produtos.

Os pigmentos naturais (em geral óxidos de ferro) são produtos diferentes dos pigmentos sintéticos. Eles mantêm as mesmas propriedades químicas, porém, mesmo existindo produtos com excelente qualidade, em geral, possuem teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em proporção menor e ainda contém contaminantes. Na Tabela 1.1 é possível observar as diferenças entre esses pigmentos.

TABELA 1.1 - Comparativo entre os óxidos naturais e sintéticos.

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

Os principais campos de aplicação do óxido de ferro são em materiais de construção, plásticos, pinturas, revestimentos, cosmética, indústria farmacêutica, filtros de cigarros, dentre outros.

Os pigmentos sintéticos foram desenvolvidos paralelamente ao desenvolvimento da cerâmica para satisfazer às exigências de tonalidade e qualidade requeridas. A fabricação de pigmentos com mesma tonalidade, mas com diferentes distribuições de tamanhos de partículas e diferentes tipos de moagem, fornecem uma ampla gama de produtos para facilitar seu uso na maioria dos

campos de aplicação. Portanto, a cor do pigmento é a responsável pelas importantes aplicações nas indústrias de cerâmicas, resinas, cosméticos, tintas (automotivas, acrílicas e impressão), plásticos, materiais odontológicos, etc. As cores e tonalidades dos pigmentos podem variar de acordo com a matriz, do tipo e da quantidade de dopante e do método utilizado para síntese dos mesmos.

## 1.1 – Pigmentos Cerâmicos

Define-se pigmento como sendo um particulado sólido, orgânico ou inorgânico, natural ou sintético, que seja insolúvel no meio ao qual venha a ser incorporado e que não interaja física ou quimicamente com este (BONDIOLI *et al.*, 1999).

A necessidade de novas tonalidades de pigmentos cerâmicos tem aumentado, já que ocorre uma grande demanda de cerâmicas para decoração de ambientes, tanto domésticos quanto comerciais, visto que, nos últimos anos a indústria cerâmica ganhou um espaço cada vez maior no mercado mundial.

Um bom pigmento caracteriza-se por possuir baixa solubilidade nos vidrados, alta estabilidade térmica, resistência ao ataque físico e químico de abrasivos, álcalis e ácidos, distribuição granulométrica homogênea, além de ausência de emissões gasosas no seio dos vidrados que provocariam defeitos nos mesmos. Dentro das propriedades ópticas destacam-se a necessidade de homogeneidade e estabilidade das cores (LOPES, 2004).

Estruturalmente, um pigmento é formado por uma rede hospedeira ou matriz, em que se integra o componente pigmentante, ou cromóforo (normalmente um cátion de transição ou transição interna), e os possíveis componentes modificadores que estabilizam, conferem ou reafirmam as propriedades pigmentantes (poder pigmentante e o tom da cor) (ANDERSON *et al.*, 1987; ALLEN & PAUL, 1995; BURGYN & EPPLER, 1993). Do ponto de vista químico, a cor em cerâmica é proveniente do íon cromóforo incorporado à rede hospedeira que absorve radiação visível de forma seletiva e é estabilizado por mecanismos químicos apropriados para conseguir manter sua ação pigmentante até mesmo sob condições químicas e de temperatura desfavoráveis.

O mecanismo de estabilização da cor é bastante variado, mas sinteticamente pode-se considerar quatro tipos de pigmentos cerâmicos, segundo o modo de estabilização do íon cromóforo (NÚÑES *et al.*, 1996):

- Pigmento cerâmico propriamente dito: é um composto do íon cromóforo estável frente à temperatura e agressão dos esmaltes cerâmicos. É o caso de espinélios azuis ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SnCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoO-ZnO-SiO}_2$ ), espinélios verdes ( $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{TiCo}_2\text{O}_4$ ), olivina azul ( $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ ), olivina verde ( $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$ ).

- Pigmentos encapsulados ou de oclusão: o íon cromóforo não faz parte da estrutura cristalina da matriz, onde esta, por sua vez, atua como uma partícula cristalina protetora que o envolve e protege contra o ataque dos esmaltes. Como exemplo o pigmento vermelho sulfoseleneto de cádmio ( $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}\text{-ZrSiO}_4$ ), pigmento instável em temperaturas superiores a  $900^\circ\text{C}$ , é encapsulado na rede de zircônio. Como resultado deste encapsulamento o pigmento fica estável em temperatura superior a  $1000^\circ\text{C}$ .

- Soluções sólidas: o íon cromóforo faz parte da estrutura cristalina da matriz substituindo algum íon da rede, formando o que se conhece como solução sólida. Como a rede cristalina é altamente estável, protege o cromóforo em seu seio frente às agressões dos esmaltes cerâmicos. Exemplos deste tipo de pigmento são: o amarelo de praseodímio ( $\text{ZrSiO}_4\text{-Pr}$ ) um dos mais modernos, em que o íon  $\text{Pr}^{4+}$  substitui o  $\text{Zr}^{4+}$ .

- Pigmentos mordentes: neste tipo de pigmento, o íon cromóforo se deposita na forma de partícula coloidal, sobre as partículas de uma substância suporte que apresenta cargas superficiais não compensadas. Devido a isto, a partícula suporte tende a adsorver sobre sua superfície gases, líquidos ou sólidos mediante forças de Van der Waals (forças fracas de curto alcance). Um exemplo é o pigmento amarelo de vanádio-zircônia ( $\text{V}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ ).

Devido às altas temperaturas envolvidas na produção de fritas, vidros, vidrados e corpos cerâmicos, há apenas poucos elementos que são suficientemente estáveis, econômicos e não voláteis, e que permitem seu uso como pigmentos. Estes são descritos como substâncias inorgânicas coloridas, que ao serem dispersas nos esmaltes cerâmicos e calcinadas a altas temperaturas, se mantêm estáveis frente ao ataque do esmalte, colorindo-o. Com poucas exceções, os pigmentos inorgânicos são óxidos, sulfetos, silicatos, sulfatos ou carbonatos, e

normalmente consistem de partículas de um simples componente com uma estrutura cristalina bem definida (MILANEZ *et al.*, 2005).

Os pigmentos inorgânicos sintéticos apresentam as seguintes características:

- podem ser produzidos com um elevado grau de pureza química e uniformidade;
- podem ser estudados e formulados para originarem colorações dificilmente obteníveis com pigmentos inorgânicos naturais;
- apresentam maior estabilidade térmica e química, o que permite a coloração de materiais obtidos a elevadas temperaturas;
- são mais caros que os pigmentos naturais.

As tecnologias para a produção de pigmentos cerâmicos estão constantemente sendo desenvolvidas. Nesse trabalho realizou-se a síntese de pigmentos a base de alumina, com adição de ferro, níquel e manganês, empregando o método dos precursores poliméricos. Este método é muito promissor para produção de pigmentos cerâmicos (COSTA *et al.*, 2004), tornando possível a obtenção dos mesmos em escala nanométrica e com altos parâmetros cromáticos. Os íons metálicos escolhidos para este trabalho são estudados em diferentes matrizes e utilizados para variadas aplicações.

## 1.2 – Óxido de Alumínio ou Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Óxido de alumínio ou alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é um dos mais versáteis óxidos cerâmicos e tem sido utilizado em aplicações elétricas, em engenharia e em áreas biomédicas, dependendo da sua pureza e cristalinidade (PANG & BAO, 2002; PATI *et al.*, 2000; LI & SUN, 2000; TARTAJ & TARTAJ, 2002). A alumina é comercialmente produzida a partir da bauxita a baixo custo, mas a pureza e morfologia das partículas não são apropriadas para muitas aplicações. Intensas pesquisas têm sido conduzidas para compreender e estabilizar as diversas fases da alumina. Acredita-se que a alumina exista em mais de 15 diferentes fases cristalográficas (DAS *et al.*, 2001; LEVIN & BRANDON, 1998), passando por várias transições até a formação da estrutura corundum ou alumina-alfa ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), que é a fase mais estável.

As faixas de temperatura de estabilidade das aluminas de transição são aproximadas. Na Figura 1.1 são apresentadas as fases formadas de acordo com a temperatura de calcinação. Elas dependem da pureza dos materiais de partida e do tratamento térmico. Todas as aluminas de transição são reprodutíveis e estáveis à temperatura ambiente, mas a seqüência de transformação não é reversível com a diminuição da temperatura (AL'MYASHEVA *et al.*, 2005).

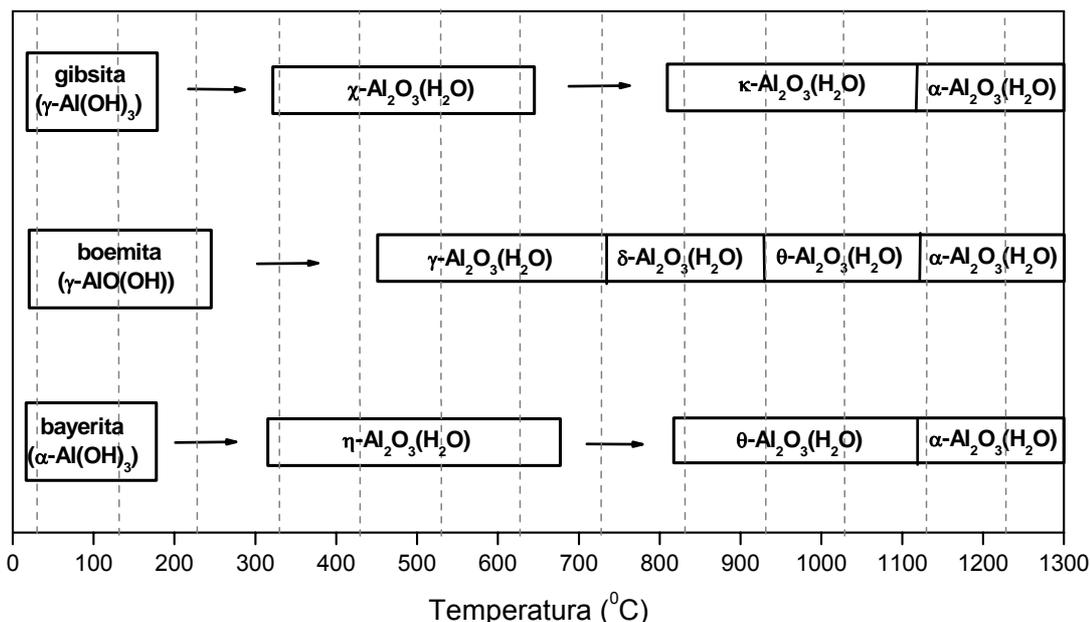


FIGURA 1.1 - Diagrama de transformações resultando em várias fases cristalinas da alumina.

A característica difusa dos padrões de difração do pó reflete um alto grau de desordem estrutural nas aluminas de transição, mas as similaridades dos padrões podem indicar certos aspectos estruturais que introduzem todas estas fases. As aluminas de transição são amplamente utilizadas em indústrias como adsorventes, catalisadores ou suporte catalítico, e abrasivos macios (moles) por causa do tamanho fino da partícula (ZHOU & SNYDER, 1991 e DAMYANOVA *et al.*, 1995).

Dependendo da rota de síntese, do tratamento térmico (300 a 1200°C) e da atmosfera utilizada durante o tratamento térmico, estas fases intermediárias, referidas como aluminas de transição, podem coexistir na forma de gel ou pó. Dentre as aluminas de transição, a γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é considerada uma das mais importantes, atraindo muita atenção devido às suas propriedades características de alta área

superficial e resistência mecânica, possuindo potenciais aplicações como suporte catalítico (ZHU *et al.*, 2005 e TSENG *et al.*, 2003).

A maior parte dos usos práticos da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  depende do fato de que o material é invariavelmente microcristalino. A  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  apresenta uma estrutura tipo espinélio (ZHOU & SNYDER, 1991), na qual os íons  $\text{O}^{2-}$  formam uma estrutura cúbica de face centrada (cfc) bem definida no sítio 32(e), enquanto os íons  $\text{Al}^{3+}$  estão em um grau de desordem, ocupando ambos os interstícios octaédricos (16(d)) e tetraédricos (8(a)), como representado na Figura 1.2. Essa natureza desordenada da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  é a base de suas várias propriedades (LEE *et al.*, 1997).

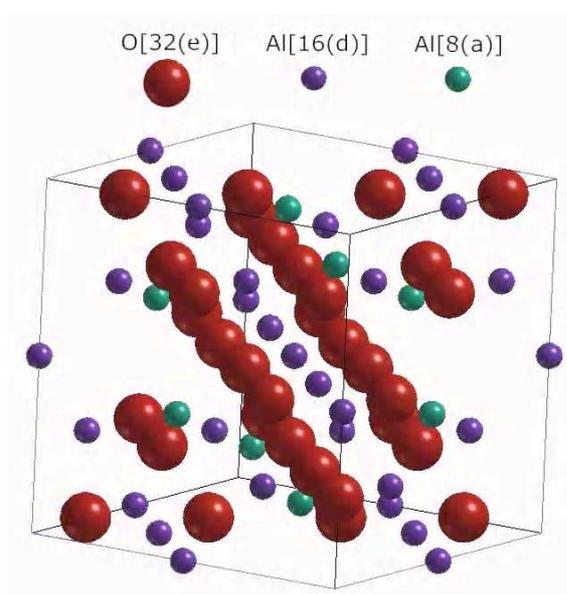


FIGURA 1.2 - Cella unitária representando a estrutura espinélio  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Desde o trabalho pioneiro de Verwey em 1935 (VERWEY, 1935), a estrutura da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  é usualmente descrita como um espinélio defeituoso, denotado como  $\square_{2/3}\text{Al}_{21/3}\text{O}_{32}$ , ( $\square$  = vacância). Esta fórmula é deduzida a partir do fato de que uma cela do espinélio cúbico (tipo  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) tem 32 átomos de O em uma rede cfc e 24 sítios catiônicos em posições tetraédricas e octaédricas. Para satisfazer a estequiometria  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , deve-se introduzir uma média de  $2/3$  de vacâncias catiônicas por cela. Um número inteiro de átomos de Al é obtido se aumentada a cela unitária por um fator de 3, resultando em uma cela contendo 160 átomos, sendo 96 de átomos de O, 64 átomos de Al e 8 vacâncias catiônicas (GUTIÉRREZ *et al.*, 2001).

Os espinélios são utilizados como suportes catalíticos por serem materiais estáveis com forte resistência frente a ácidos e álcalis e tem altos pontos de fusão e altas áreas superficiais (RODRIGUEZ *et al.*, 1997 e XIA *et al.*, 1999). Espinélios óxidos têm sido estudados em consequência de suas utilidades como materiais magnéticos, pigmentos, catálises e materiais refratários (CANDEIA *et al.*, 2004). Os espinélios de metais de transição também têm suas aplicações em sensores. (JEEVANANDAM *et al.*, 2002).

Os pigmentos do tipo espinélio são caracterizados pela estabilidade de suas propriedades sobre o efeito de vários fatores e grande capacidade de coloração, sendo assim, eles são amplamente empregados na indústria e na decoração de peças cerâmicas (MILANEZ *et al.*, 2005).

A alumina alfa ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), estrutura mais estável da alumina, se cristaliza no sistema hexagonal-romboédrico, com grupo espacial D<sub>6h</sub> ou R-3c. Diversos óxidos metálicos de fórmula geral  $\text{M}_2\text{O}_3$  apresentam esse tipo de estrutura que, em cristalografia, é denominada de estrutura tipo *corundum*. Essa estrutura pode ser entendida como sendo formada por um empacotamento hexagonal compacto de íons  $\text{O}^{2-}$ , com íons  $\text{Al}^{3+}$  ocupando interstícios octaédricos, com número de coordenação igual a 6. A Figura 1.3 ilustra a estrutura da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

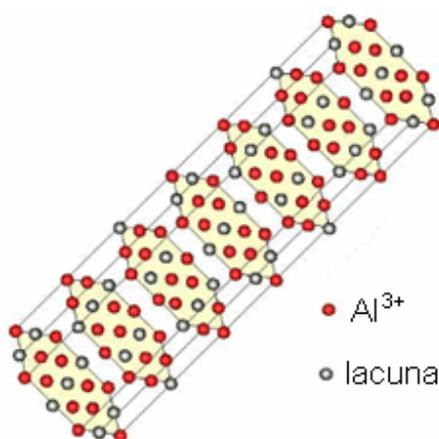


FIGURA 1.3 - Estrutura hexagonal compacta da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

No presente trabalho, foram estudadas as estruturas cristalinas  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### 1.3 – Alumina e seu uso como Matriz para Pigmentos

Em busca de novos pigmentos que substituam aqueles já conhecidos, se faz necessário o estudo detalhado das estruturas que atualmente são utilizadas como redes hospedeiras para alojar os cátions cromóforos na obtenção de pigmentos. Deste modo, espera-se ampliar o leque de cores de pigmentos cerâmicos e desenvolver novos materiais em resposta à motivações sócio-econômicas e ambientais.

A alumina é utilizada mundialmente como matriz para pigmentos em aplicações cerâmicas e outras numerosas aplicações, devendo esta ampla utilização ao seu baixo custo, pois a sua matéria-prima é barata e ao conjunto de propriedades que apresenta, tais como: alto ponto de fusão (refratário); alta dureza, que se traduz numa elevada resistência à abrasão e resistência à corrosão por praticamente todos os reagentes, mesmo em temperaturas elevadas; retenção das propriedades mecânicas (módulo de ruptura e estabilidade mecânica) mesmo a temperaturas elevadas (1500 a 1700 °C); dureza e resistência ao desgaste; alta condutividade térmica e alta resistência a baixas temperaturas.

A alumina apresenta também as condições físicas, químicas e cristalográficas que uma matriz deve apresentar para atuar como estrutura pigmentante, as quais são:

- características físicas: nenhuma transformação estrutural até as temperaturas de esmaltado;
- propriedades químicas: estado de oxidação estável a altas temperaturas;
- propriedades cristalográficas: empacotamento compacto dos oxigênios que configuram a estrutura e acomodação reticular do íon cromóforo.

Na Figura 1.4 são apresentados pigmentos de Cr-Fe-Zn-Al, onde as várias colorações são resultantes das diferentes concentrações dos cátions presentes.

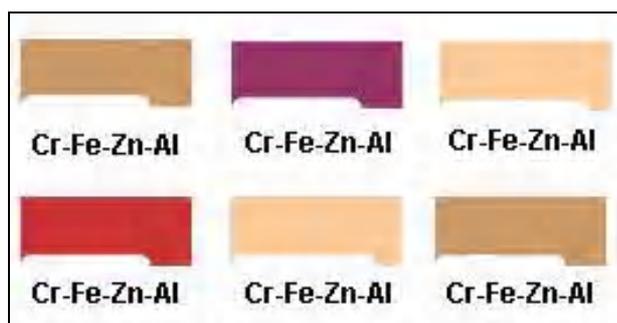


FIGURA 1.4 - Pigmentos de alumina dopada com cromo, ferro e zinco.

O mercado conta atualmente com uma infinidade de matérias-primas que permitem valorizar significativamente a aparência dos mais variados produtos e embalagens. Uma dessas matérias-primas é o pigmento de efeito da linha *Xirallic* que se diferencia pela alta reflectância de luz. É um pigmento sintético, formulado à base de alumina, extremamente transparente e brilhante, que proporciona tons de efeito coloridos mais puros e intensos, bastante valorizados quando expostos à luz solar. Tem excelente aplicabilidade em tintas automotivas e é muito utilizado na Europa, EUA e Japão, onde já existem 120 cores diferentes com esse pigmento (MORAES, 2004).

## 1.4 – Aspectos da Cor

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

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 são fenômenos responsáveis pela manifestação da cor. Nos sólidos inorgânicos, as

transições eletrônicas entre as bandas de energia também implicam no aparecimento da cor. 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 das partículas.

Há fundamentalmente dois tipos de equipamentos disponíveis para se caracterizar a cor de um pigmento cerâmico, os colorímetros e os espectrofotômetros.

Nos colorímetros a radiação refletida pelo objeto é filtrada, separando-se as frações correspondentes aos comprimentos de onda do vermelho, verde e azul. Com base na intensidade relativa de cada um desses comprimentos de onda e do modelo escolhido, CIELab ou HUNTERLab, os parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  são calculados e utilizados para se identificar a cor do material. Os espectrofotômetros não se limitam a ler as reflexões correspondentes aos comprimentos de onda do vermelho, verde e azul. Neles a luz refletida pelo objeto é subdividida em um grande número de intervalos de comprimentos de onda e é feita a leitura da intensidade relativa correspondente a cada um desses intervalos (MELCHIADES & BOSCHI, 1999).

O método CIELab é usualmente o mais aceito na área de cerâmica para medir matematicamente a cor. O sistema CIELab foi desenvolvido na França, em 1976, pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE - *Commission Internationale de l'Eclairage*) (CIE, 1976). Neste método, o espaço de cor é um sistema coordenado cartesiano definido por três coordenadas colorimétricas  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , onde  $L^*$  é o eixo central da luminosidade, que numa escala de 0 a 100, representa o percurso do espaço cor desde o preto ao branco;  $a^*$  é o eixo que representa a variação entre o verde, valores negativos, e o vermelho, valores positivos; e por fim o eixo  $b^*$ , que representa a variação de azul, valores negativos, e amarelo, valores positivos. A Figura 1.5 representa a distribuição espacial para as coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ .

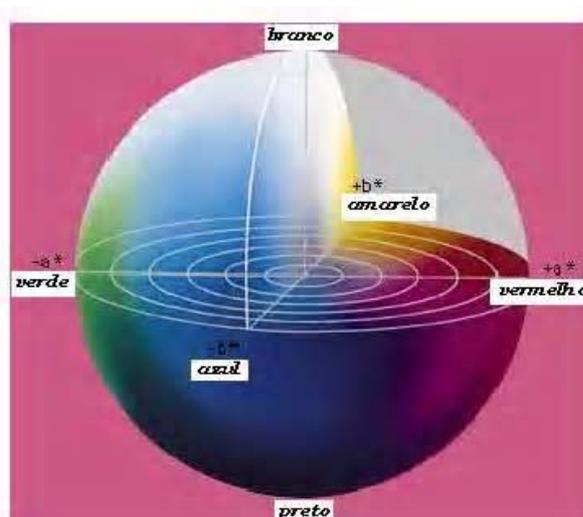


FIGURA 1.5 - Gráfico CIE Lab representando as coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ .

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

A tonalidade corresponde ao comprimento de onda predominante, a luminosidade, por sua vez, está relacionada à intensidade da energia eletromagnética e a saturação depende das proporções ocupadas por cada comprimento de onda na radiação eletromagnética (MELCHIADES & BOSCHI, 1999). O olho humano é capaz de detectar tanto variações de tonalidade, como de luminosidade e saturação. Assim, pode-se dizer que a tonalidade é apenas um dos elementos que determinam a cor de um objeto. A manutenção da tonalidade em uma linha de produção não garante que sejam produzidas peças de mesma cor, visto que a luminosidade e a saturação podem ter variado.

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

Nos sistemas CIELab e HUNTERLab a diferença total de cor entre duas cores ( $\Delta E$ ) pode ser calculada matematicamente. A base para esses cálculos são os parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  das duas cores e segue a equação 1 abaixo:

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad \text{equação 1.1}$$

onde:

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

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

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

## 1.5 - Nanotecnologia e Pigmentos

Nanociência ou nanotecnologia tem sido um dos mais importantes e interessantes tópicos nos anos recentes. Nos últimos anos tem aumentado o interesse na síntese de óxidos metálicos cristalinos nanométricos (JANBEY *et al.*, 2001; CARREÑO *et al.*, 2003 e SRDIC & WINTERER, 2003).

A escolha apropriada do método e das condições de síntese é fundamental para a produção de óxidos multicomponentes com alta qualidade (fase única e homogeneidade química). Além disso, os domínios de síntese e de tratamento térmico permitem controlar os tamanhos das partículas do óxido obtido, o que possibilita a fabricação de óxidos nanoparticulados (AL'MYASHEVA *et al.*, 2005).

Diferentes 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 suas propriedades. Quando os cristais que compõem alguns materiais sofrem redução em seus tamanhos, ocorrem mudanças em suas propriedades ópticas. Pode-se considerar este fenômeno como sendo um efeito geométrico da mudança de orientação do espalhamento de luz sobre a superfície do material (MULVANEY, 2001).

Hoje há dezenas de aplicações de materiais dotados com partículas nanoestruturadas presentes em produtos dos mais variados segmentos econômicos. Entre os usuários atuais dos benefícios proporcionados pela nova ciência estão as indústrias de plásticos, tintas, borrachas, eletrônica, farmacêutica, automobilística, têxtil e de cosméticos.

A estabilidade térmica e propriedades ópticas de pós de alumina pura com tamanho nanométrico têm recebido muita atenção devido ao seu valor intrínseco e comercial. Isso tem resultado na sua intensa aplicação atualmente, sendo que uma delas é em lâmpadas fluorescentes devido à absorção de luz ultravioleta (YU & ZHANG, 2002). Um dos setores que promete se beneficiar com o desenvolvimento de pigmentos nanométricos é o dos cosméticos, oferecendo variedades de cores conforme o tamanho das partículas, com a vantagem de que por serem inorgânicos, são inertes e não atacam a pele.

Os pesquisadores voltam-se cada vez mais para o desenvolvimento de novos materiais que atendam as especificações desejadas pela indústria.

No presente trabalho, pigmentos com nanopartículas de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dopadas com ferro, níquel e manganês foram obtidos com sucesso utilizando o método dos precursores poliméricos.

## 1.6 – Métodos de Síntese

Os pigmentos cerâmicos podem ser obtidos por diferentes métodos de síntese, podendo ser classificados de acordo com o estado físico dos materiais envolvidos na reação. Um método muito utilizado na indústria é a reação no estado sólido (método cerâmico ou mistura de óxidos). Devido à necessidade de se obter compostos inorgânicos monofásicos, ao longo das últimas décadas foram sendo desenvolvidas novas rotas, e muitas delas são baseadas em métodos químicos (LESSING, 1989; KAKIHANA & YOSHIMURA, 1999; SEGAL, 1997; TAI & LESSING, 1992). Entre estes, os métodos químicos mais empregados são: sol-gel, precursores poliméricos (Pechini), polimerização de complexos, co-precipitação e síntese hidrotérmica, entre outras (SEGAL, 1997). Cada uma destas rotas possui vantagens e desvantagens como o custo inicial, homogeneidade em nível molecular, pós nanoestruturados, formação de aglomerados e, em alguns casos, a toxicidade ao meio ambiente.

Dentre os métodos de síntese por via úmida, o método dos precursores poliméricos apresenta-se em destaque por ser simples, ser economicamente viável e utilizar uma rota de queima com baixas temperaturas. Uma gama de óxidos tem sido preparada por este método (BERNARDI *et al.*, 2004; BERNARDI *et al.*, 2002; XAVIER *et al.*, 2004 e LIMA *et al.*, 2006).

### **1.6.1 - Método Cerâmico (Mistura de Óxidos)**

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

A princípio, é mais difícil se obter uma mistura homogênea e, esta é constituída, em geral, de partículas da ordem de 1-50  $\mu\text{m}$ . A reação é rápida porque os caminhos de difusão são curtos. À medida que os produtos vão se formando, os caminhos de difusão dos íons se tornam mais longos e a velocidade da reação diminui.

Industrialmente, o processamento convencional de mistura de óxidos é o mais empregado por ser o de mais baixo custo. Entretanto, o método apresenta várias desvantagens, tais como, altas temperaturas de calcinação, tamanho e forma de partículas não uniforme, falta de reprodutibilidade, caráter multifásico e, em alguns casos, perda de estequiometria devido à volatilização de reagente a altas temperaturas. (KAKIHANA, 1996).

### **1.6.2 - Método de Coprecipitação**

O método de co-precipitação é convencional na preparação de óxidos simples, misturas e sais. Consiste na preparação de soluções homogêneas, contendo os cátions desejados, e na precipitação estequiométrica simultânea desse sistema multicomponente na forma de hidróxidos, oxalatos, etc. Após a etapa de precipitação, propriamente dita, os precipitados são filtrados, lavados e calcinados.

Parâmetros como pH da solução, temperatura e concentração dos reagentes devem ser controlados para que sejam obtidos pós de alta qualidade com características adequadas ao processamento cerâmico.

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

O método de co-precipitação possibilita a lavagem das impurezas solúveis antes da etapa de calcinação, uma menor perda de massa durante a etapa de calcinação quando comparada com o processo sol-gel, obtenção de pós estequiométricos, reativos e homogêneos. Uma desvantagem do método é que as diferenças de solubilidade entre as várias fases precipitantes afetam fortemente a cinética de precipitação de cada íon metálico, promovendo dessa forma modificações na estequiometria do precipitado com o avanço do tempo de reação. Em caso de necessidade de rigor estequiométrico ou na presença de dopantes em baixas concentrações, dificilmente se obtém o composto desejado (CASALI, 2005).

### 1.6.3 - Método Sol-gel

O processo sol-gel (HENCH & WEST, 1990) tem sido amplamente utilizado para a obtenção de materiais cerâmicos (FETTER *et al.*, 2002) com propriedades únicas, sendo que a idéia básica do processo está na construção de uma rede sólida a partir da agregação de partículas coloidais ou polimerização de precursores em solução. Este processo consiste, basicamente, na síntese de uma rede inorgânica via solução química à baixa temperatura. A transição de um líquido (solução ou suspensão coloidal) para um sólido (gel di ou multifásico) origina a expressão sol-gel.

Existem três tipos básicos de soluções precursoras utilizadas para formar óxidos por intermédio do processo de gelificação: soluções de sais metálicos, coloidais e soluções de classe polimerizante. Embora o estado intermediário em todos os três casos citados seja chamado de gel, existem diferenças fundamentais no mecanismo de gelificação e na natureza do gel. Dependendo dos precursores e/ou do procedimento de preparação utilizado, os géis resultantes são classificados como poliméricos, quando resultam da polimerização de uma solução química, ou

coloidais, quando obtidos a partir da interação eletrostática de uma suspensão coloidal. Em geral, os principais precursores para o processo sol-gel são os alcóxidos e os sais metálicos.

A síntese de óxidos mistos a partir do método sol-gel baseado na hidrólise de alcóxidos metálicos consiste em promover com relativa facilidade a hidrólise do metal de interesse através da adição de quantidades previamente determinadas de água aos alcóxidos e em seguida promover a polimerização-condensação pela desidratação ou dealcolização para se obter as ligações do tipo M-O-M, sendo que as redes de óxidos poliméricos inorgânicos são obtidas progressivamente dessa forma (KAKIHANA, 1996).

A 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 tamanho, morfologia e aglomeração controlados.

No processo sol-gel as temperaturas de sinterização são mais baixas do que aquelas dos processos convencionais citados anteriormente (HENCH & WEST, 1990 e LIU *et al.*, 2005).

#### **1.6.4 - Método dos Precursores Poliméricos**

O método do complexo polimérico orgânico pode ser classificado em duas categorias diferentes: I) um processo incluindo a polimerização de orgânicos “in situ” e II) um processo utilizando um polímero coordenado com afinidade a íons metálicos.

Uma das características apresentadas no método de polimerização de orgânicos é o processo combinado de formação de complexo metálico e polimerização de orgânicos “in situ”. Um exemplo representativo desta abordagem é o método patenteado por Pechini em 1967 (PECHINI, 1967). O método Pechini baseia-se na síntese de um poliéster a partir de uma reação de condensação de um polihidroxi-álcool, geralmente etilenoglicol (EG), com um alfa-hidroxicarboxílicos como, por exemplo, o ácido cítrico (AC). Para isso, é formada uma solução contendo o AC, EG e a quantidade estequiométrica do metal ou metais desejados. Nesta solução espera-se que a mistura de sais metálicos (cloretos, carbonatos,

nitratos) reaja com o ácido carboxílico formando citratos metálicos, que quando submetidos a agitação e aquecimento moderado (temperatura de 70 a 110 °C) ocorram reações de condensação e poliesterificação (que é decorrente da adição de EG) com a formação de uma molécula de água. Sucessivas reações de poliesterificação podem ocorrer entre o AC e o EG formando um polímero. Muitos íons metálicos diferentes de cátions monovalentes formam quelatos muito estáveis com AC, uma vez que o AC é um composto polibásico que tem três grupos carboxila (-COOH) e um grupo alcoólico (-OH) na molécula. A habilidade potencial do AC para complexar uma larga faixa dos íons metálicos em uma mistura solvente de EG e água é de fundamental importância, especialmente para sistemas envolvendo cátions que possam ser facilmente hidrolisados na forma de precipitados insolúveis na presença de água.

A idéia principal deste método é promover uma distribuição homogênea dos diferentes íons metálicos ao longo do polímero formado. A homogeneidade é de vital importância para a síntese de óxidos multicomponentes com composições complicadas, já que a homogeneidade composicional do óxido final está frequentemente relacionada à homogeneidade química da distribuição de cátions em um sistema de gel.

Um aspecto importante do método dos precursores poliméricos é que o complexo individual metal-AC pode ser imobilizado em uma rede poliéster enquanto a estequiometria inicial dos íons metálicos é preservada durante a polimerização. O princípio do método dos precursores poliméricos é obter uma resina polimérica que inclui, casualmente, polímeros ramificados, e ao longo dos quais os cátions são distribuídos uniformemente como é ilustrado esquematicamente na Figura 1.6.

Após a formação do polímero, o material é tratado termicamente em temperaturas moderadas (200 a 400 °C) para eliminar o material orgânico. Desta forma, se obtém os óxidos metálicos finamente misturados. Quando esta mistura de óxidos é submetida a tratamentos térmicos em temperaturas maiores (> 500 °C), o composto desejado é formado. Além disso, a solução precursora (também chamada de resina polimérica) pode ser utilizada para a fabricação de filmes, quando esta solução é depositada sobre um substrato e tratada termicamente.

O método dos precursores poliméricos é bastante atrativo por produzir óxidos homogêneos até quando a composição é muito complicada. Todavia, o método geralmente sofre por ter problemas específicos, tal como a remoção efetiva

de grandes quantidades de materiais orgânicos e grande redução do volume durante o tratamento térmico. Um outro problema detectado por KAKIHANA & YOSHIMURA (1999) é a tendência em formar aglomerados duros durante a calcinação da resina, o que já foi solucionado por pesquisas desenvolvidas no CMDMC/LIEC/UFSCar (Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos, Universidade Federal de São Carlos) com um tratamento térmico anterior à calcinação da resina, resultando em um material enriquecido em carbono chamado de “puff”, que em seguida é moído e calcinado.

TAI & LESSING (1992) investigaram detalhadamente o comportamento do puff obtido após pirólise do material pelo método dos precursores poliméricos em relação a massa orgânica do AC/EG. Eles concluíram que uma resina altamente porosa é formada pela desidratação de uma mistura AC/EG em razão apropriada. A existência de um intervalo ótimo da relação molar AC/EG, variando aproximadamente entre 40/60 até 60/40 dependendo das espécies químicas presentes na resina foi reportado (CHO *et al.*, 1990). O excesso de EG ou de AC resultam em pós-aglomerados duros e multifásicos. O AC pode realizar uma reação de autocondensação que é improvável na presença de EG. O excesso de AC torna a reação de autocondensação favorável, mas se obtém um polímero de aspecto vítreo e duro. Por outro lado, o excesso de EG tende a evaporar-se, o que prejudica a formação do material poroso quando se calcina o polímero, retardando a calcinação e a ruptura das ligações químicas no poliéster durante a sua queima, resultando também um polímero de aspecto vítreo e duro.

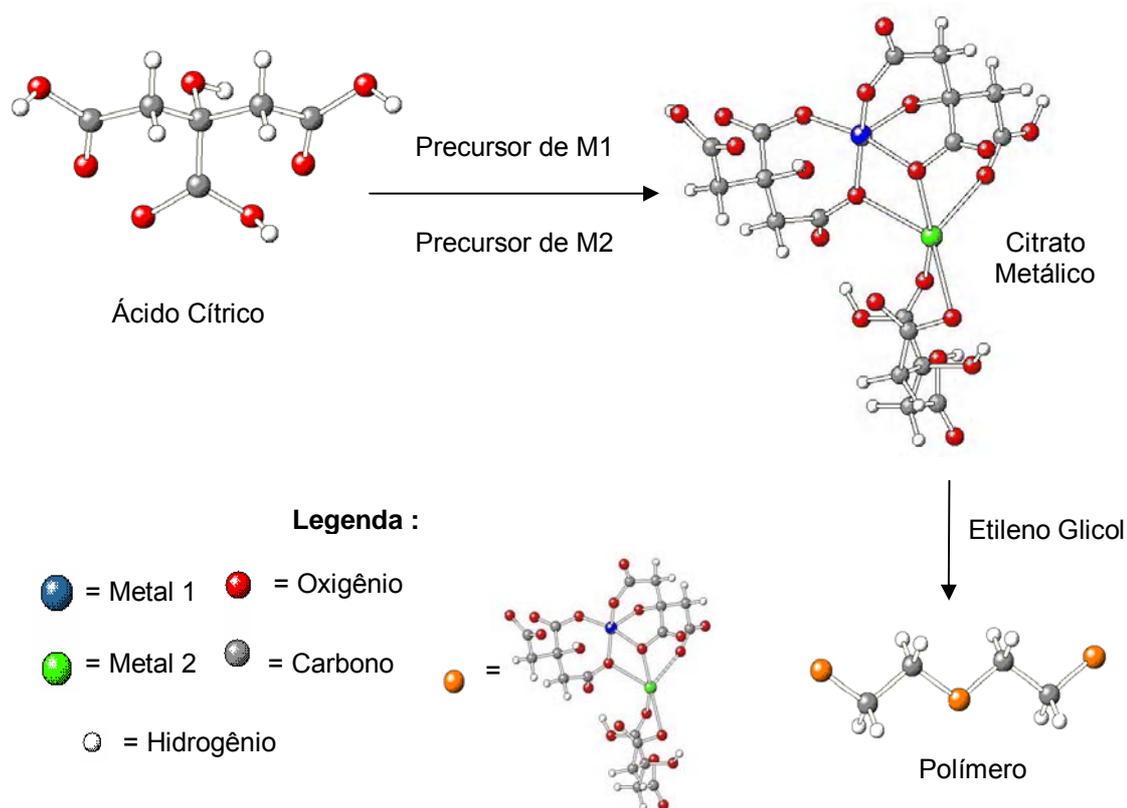


FIGURA 1.6 - Esquema genérico da obtenção de materiais pelo método dos precursores poliméricos.

No presente trabalho, foi utilizado o método dos precursores poliméricos partindo-se experimentalmente de um excesso de AC, sem a adição de EG, favorecendo assim, a reação de autocondensação do AC.

## 2 – OBJETIVOS

Este trabalho teve como principais objetivos:

- Sintetizar pelo método dos precursores poliméricos, compostos de óxido de alumínio com adição de metais de transição como ferro, níquel e manganês;
- Caracterizar os pigmentos obtidos pelas técnicas de TG/DTA, DRX, refinamento Rietveld, espectroscopias no infravermelho e na região do UV-vis, MET e colorimetria;
- Investigar a influência de parâmetros no desenvolvimento da cor, tais como temperatura de calcinação, concentração de dopante e sítios de ocupação dos cátions cromóforos em questão.

### 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 - Obtenção dos pigmentos cerâmicos

Os reagentes utilizados para a síntese dos pós cerâmicos (pigmentos) de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopada com ferro, níquel e manganês, bem como suas fórmulas e origens estão descritas na Tabela 3.1.

TABELA 3.1 - Materiais utilizados na síntese dos pigmentos.

Reagentes	Fórmulas	Fornecedores
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Synth
Nitrato de Alumínio nonohidratado	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
Nitrato de Ferro (III) hexahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
Nitrato de Níquel (II) hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
Carbonato de Manganês (II) hexahidratado	$\text{Mn}(\text{CO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich

Os pigmentos de alumina dopada com ferro, níquel e manganês foram obtidos por modificação do método dos precursores poliméricos.

Em um béquer com capacidade para 500 mL solubilizou-se o ácido cítrico em água, sob agitação constante, e aquecimento de aproximadamente 70 °C. A esta solução adicionou-se lentamente o nitrato de alumínio, mantendo-se as mesmas condições de agitação e temperatura até a formação do citrato de alumínio. A estequiometria entre ácido cítrico/metal utilizada foi 3,5:1 (razão molar). A quantidade de  $\text{Al}^{3+}$  na solução (em massa) foi gravimetricamente determinada. Nesta etapa, 2 mL de citrato de alumínio foram colocadas em três cadinhos de alumina e calcinados a 1000 °C por 60 minutos. Adicionou-se à solução de citrato de alumínio 2, 4 e 8 % em mol do sal do metal desejado (ferro, níquel ou manganês) sob agitação constante e temperatura de 90 °C; no caso do níquel, a concentração de 1% em mol também foi realizada. A quantidade de ácido cítrico utilizada na síntese foi o suficiente para promover uma reação de autocondensação, resultando assim na polimerização da mistura de citrato de alumínio e o íon metálico adicionado. A mistura resultou em uma solução homogênea, na qual os cátions metálicos estão

uniformemente distribuídos na matriz orgânica. Isso ocorre quando o solvente é eliminado até 50% do seu volume inicial, ocorrendo a formação de uma resina viscosa.

A temperatura de pirólise do precursor polimérico foi de 350°C por 30 minutos, com taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera ambiente, em forno MAITEC tipo mufla. Nesta etapa ocorreu a eliminação de parte do material orgânico, obtendo-se assim um material rico em carbono chamado “puff”. A não utilização de etilenoglicol resultou em um “puff” “mole” de fácil desaglomeração, devido à menor quantidade de material orgânico presente.

O “puff” foi moído em almofariz e pistilo de ágata e peneirado em malha “mesh” 100. O material obtido foi então calcinado a temperaturas entre 700 e 1100°C durante 2h em cadinhos de alumina com taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera ambiente em forno MAITEC. Posteriormente, os pós foram resfriados até temperatura ambiente e devidamente caracterizados.

Na Figura 3.1 é apresentado o fluxograma utilizado na preparação dos pigmentos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

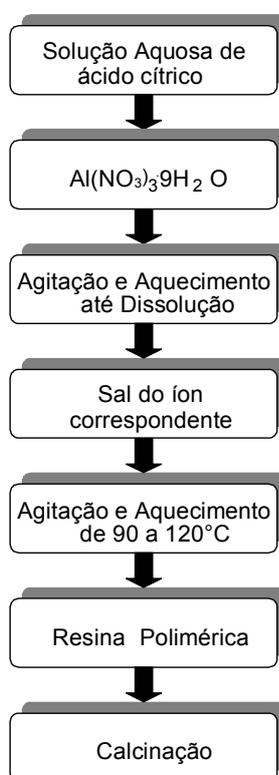


FIGURA 3.1 - Fluxograma utilizado na obtenção dos pigmentos de alumina dopada com ferro, níquel e manganês.

## 3.2 - Técnicas de caracterização

### 3.2.1 - *Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica diferencial (DTA)*

Para uma estimativa da temperatura de cristalização e transição da alumina foram realizadas análises termogravimétrica e térmica diferenciais. As curvas de TG/DTA foram obtidas simultaneamente utilizando um analisador térmico NETZCH modelo STA 409. Os materiais analisados foram aqueles obtidos após a pirólise (puff) com o intuito de estimar as temperaturas de eliminação de material orgânico e mudanças de fases. A razão de aquecimento e resfriamento foi de 10 °C/min e a massa da amostra foi de aproximadamente 9 mg. Como material de referência foi utilizada a  $\alpha$ -alumina e um fluxo de ar sintético de 30 cm<sup>3</sup>/min.

### 3.2.2 - *Difração de Raios X (DRX)*

Quando se aplica um feixe colimado e monocromático de raios X sobre a amostra cristalina ocorrem interferências construtivas e destrutivas de raios X difratados. As interferências 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  $\theta$  que deve obedecer a relação de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{equação 3.1}$$

em que:  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação eletromagnética,  $d$  a distância entre os planos hkl e  $\theta$  o ângulo de Bragg formado com a direção do feixe de raios X e o espaçamento  $d$  (SANDERSON, 1987).

As fases cristalinas foram identificadas por meio dos difratogramas de raios X utilizando o difratômetro Rigaku Dmax 2500PC. Utilizou-se a radiação  $K_{\alpha}$  do cobre (1,54 Å) a 40kV e 150mA, e monocromador de grafite. Todos os dados foram coletados de 5 a 75° na taxa de  $2\theta$  por passo de varredura aumentando de 0,03°/s.

Os difratogramas das amostras foram comparados e analisados com base nas fichas JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Standard*).

O DRX pode ser usado não somente para informações sobre a cristalinidade das amostras, mas também para se obter o tamanho do cristalito. O tamanho de cristalito ( $d$ ) pode ser calculado pela equação de Scherrer:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad \text{equação 3.2}$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X utilizados,  $\theta$  o ângulo de Bragg,  $k$  uma constante e  $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$  ( $B$ = largura a meia altura da amostra e  $b$ = largura a meia altura do padrão).

As amostras obtidas após tratamento térmico a 1100 °C foram analisadas utilizando-se o método de Rietveld, descrito a seguir.

### 3.2.3 - Método de Rietveld

O Método de Rietveld (MR) (RIETVELD, 1969) é um método de refinamento de estruturas cristalinas, o qual faz uso de dados de difração de raios X ou nêutrons. O método de Rietveld é uma ferramenta poderosa e eficaz no estudo de materiais policristalinos, pois permite obter, simultaneamente, informações e dados sobre a cela unitária, estrutura cristalina, microestrutura (tamanho de cristalito e microdeformação), análise quantitativa de fases, entre outras e orientação preferencial.

Os parâmetros, tanto da estrutura cristalina quanto os que estão relacionados com as características físicas das amostras e com as características instrumentais, são refinados até que se obtenha o melhor ajuste entre o padrão de difração observado e o calculado (PAIVA-SANTOS, 2001). Quando o ajuste fica “o melhor possível”, se diz que os valores obtidos para o conjunto dos parâmetros refinados representam a melhor solução para o refinamento, ou seja, os valores atingidos no final do refinamento representam a estrutura cristalina real (ou o mais próxima da real). Os índices  $R_{wp}$ ,  $R_F^2$ ,  $R_F$  e  $\chi^2$  fornecem subsídios para julgar a qualidade do refinamento e verificar a sua confiabilidade.

O índice  $R_{wp}$  pode ser analisado para verificar se o processo de refinamento está convergindo, sendo que este diminui quando o refinamento está sendo bem sucedido. O  $\chi^2$  também serve de indicação sobre o andamento do refinamento e é definido segundo a equação 3.3.

$$\chi^2 = \frac{M}{N_{obs} - N_{var}} = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = S^2 \quad \text{equação 3.3}$$

onde,  $N_{obs}$  é o número de pontos observados,  $N_{var}$  é o número de parâmetros sendo refinados,  $M$  é a função minimização,  $R_{exp}$  é o valor estatisticamente esperado para o  $R_{wp}$  e  $S$ , chamado de *goodness of fit*, deve estar próximo de 1,0 ao final do refinamento, indicando que este está bom e que o  $R_{wp}$  já atingiu o limite que se pode esperar para os dados de difração medidos.

Estes índices não estão relacionados com o perfil do difratograma. Já o índice  $R_F$  é fundamentado no fator de estrutura ( $F_{hkl}$ ), ou seja, está relacionado com a estrutura cristalina (tipos de átomos, posições e deslocamentos atômicos). Estes índices estão definidos e discutidos em LARSON & DREELE (2001), McCUSKER *et al.*, (1999) e PAIVA-SANTOS (2001).

Para o uso do método deve-se ter dados experimentais de boa qualidade, estrutura cristalina conhecida, obtenção dos dados de DRX na varredura passo a passo, tamanho de passo constante e baixo nível de ruído. Se possível, escolher o comprimento de onda de forma a ter o maior contraste entre alguns átomos.

No presente trabalho os dados coletados para o cálculo pelo Método de Rietveld foram obtidos nas condições de coleta de 10 a 110° (2 $\theta$ ),  $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$  e 8 s/ponto no mesmo difratômetro utilizado para as medidas de DRX.

Nos cálculos pelo Método de Rietveld foi utilizado o programa GSAS (*General Structure Analysis System*) (LARSON & DREELE, 2001). A função usada para o ajuste do perfil foi a pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (pV-TCH) (YOUNG & DESAI, 1989), a assimetria da reflexão devido à divergência axial foi corrigida pelo modelo descrito por FINGER *et al.*, (1994) e a anisotropia corrigida pelo modelo fenomenológico para a microdeformação descrito por STEPHENS (1999). Os cálculos foram realizados no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista – UNESP/Araraquara.

### **3.2.4 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

O microscópio eletrônico de transmissão consiste de uma coluna óptica de elétrons e um sistema de vácuo. Sucintamente, a coluna contém um canhão de elétrons fornecendo um feixe de iluminação de elétrons altamente acelerados e uma série de lentes eletromagnéticas para focar o feixe na amostra e produzir uma imagem ampliada. A versatilidade do microscópio eletrônico de transmissão tem dado a este equipamento importância única no campo da nanotecnologia (MURRAY, 1987).

Para estimar o tamanho de partículas e estudar a morfologia das amostras foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão Philips, modelo CM 200, equipado com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (e com aceleração dos elétrons em até 200 KV). As amostras foram dispersas em etanol e gotejadas em grade de carbono. Para o cálculo do tamanho das partículas foi realizada uma contagem de aproximadamente 100 partículas de cada imagem obtida. As medidas foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista – UNESP/Araraquara.

### **3.2.5 – Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho**

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho foram obtidos no estado sólido utilizando-se um espectrofotômetro BOMEM MICHELSON FT MB-102, na região compreendida entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras no estado sólido foram diluídas em KBr (Merck P.A.), mantido em estufa a 120 °C e previamente triturado antes de ser utilizado.

### **3.2.6 - Espectroscopia de Reflectância na Região do Ultravioleta-Visível (UV-vis) e Coordenadas Colorimétricas (CIELab)**

Por espectroscopia de reflectância na região do ultravioleta-visível (UV-vis) foram observadas as bandas de transição eletrônica dos íons cromóforos ferro, níquel e manganês incorporados na rede da alumina. Os espectros foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro de feixe duplo UV/vis-NIR – Varian – Cary 5000.

A intensidade de cor de cada pigmento foi medida utilizando-se o espectrofotômetro Gretac Macbeth color-eye 2180/2180UV, na faixa de 350 a 750 nm. Foi utilizada uma iluminação padrão D50, seguindo o método colorimétrico CIE-Lab, recomendado pelo CIE (*Comission Internationale de l'Eclairage*) (CIE, 1976).

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados inicialmente os resultados de análises térmicas (TG/DTA) realizadas para os compostos de  $Al_{2-x}M_xO_3$  onde  $M = Fe, Ni$  ou  $Mn$  e  $x =$  porcentagem em mol do dopante. Em seguida, serão discutidas as caracterizações dos pigmentos por difração de raios X (DRX), Método de Rietveld (MR), espectroscopia vibracional de absorção na região do Infravermelho, espectroscopia de reflectância na região do ultravioleta-visível (UV-vis), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e análises de coordenadas colorimétricas.

### 4.1 - Análise termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

O comportamento térmico dos pós precursores amorfos a base de alumina dopada com ferro, níquel e manganês foram estudados por intermédio de medidas de TG/DTA. As Figuras 4.1 a 4.6 ilustram as curvas de TG/DTA das amostras de alumina com 2 e 8% em mol de ferro, níquel e manganês. Estes ensaios de análise térmica foram obtidos a partir do “*puff*” (resíduo sólido rico em carbono) resultante da pirólise da resina a 350°C por 30 min.

O “*puff*” ou resina expandida corresponde a um material semi-carbonizado, portanto de cor escura, que se apresenta macroscopicamente frágil e reticulado, assemelhando-se a uma espuma. Esse produto, caracterizado por um conjunto de flocos de carbono amorfo, é originado pelo processo de pirólise da resina, o que promove uma considerável expansão do seu volume devido à liberação de vapor de água, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Tanto a forma, como o tamanho das partículas dos pós cerâmicos sintetizados pelo método dos precursores poliméricos são extremamente dependentes da morfologia original do “*puff*”, no qual sistemas com alta porosidade e fragilidade são preferíveis na obtenção de óxidos mistos, sem grandes aglomerados e ultra-finos. Sendo assim, tanto as altas concentrações de matéria orgânica, como de água interferem diretamente na formação do “*puff*” e, por conseqüência, na qualidade dos pós cerâmicos finais obtidos.

Um comportamento térmico típico observado para as amostras com ferro, níquel e manganês é similar ao geralmente encontrado em resinas polimerizadas pelo método dos precursores poliméricos (LESSING, 1989; GOUVEIA *et al.*, 2002 e GOUVEIA *et al.*, 2004). Nas curvas de TG, observa-se uma perda de massa (~15%) devido à liberação da água absorvida. Uma intensa perda de massa (entre 48 e 56%) é observada a partir de 300 até 600°C, a qual está relacionada à decomposição e remoção do material orgânico. Uma perda de massa não significativa é observada para temperaturas maiores que 600°C indicando que todo material orgânico foi eliminado (veja Figuras 4.1 a 4.6).

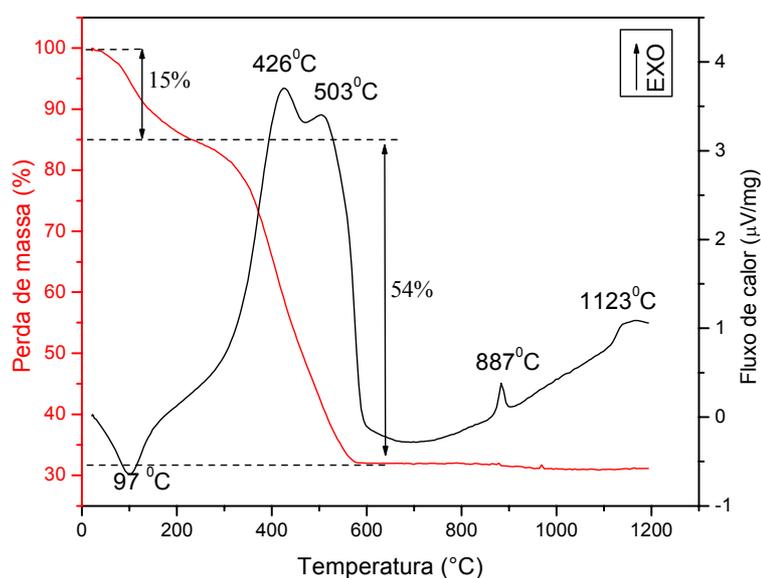


FIGURA 4.1 - Curvas de análise térmica (TG/DTA) da amostra  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\%\text{Fe}$ .

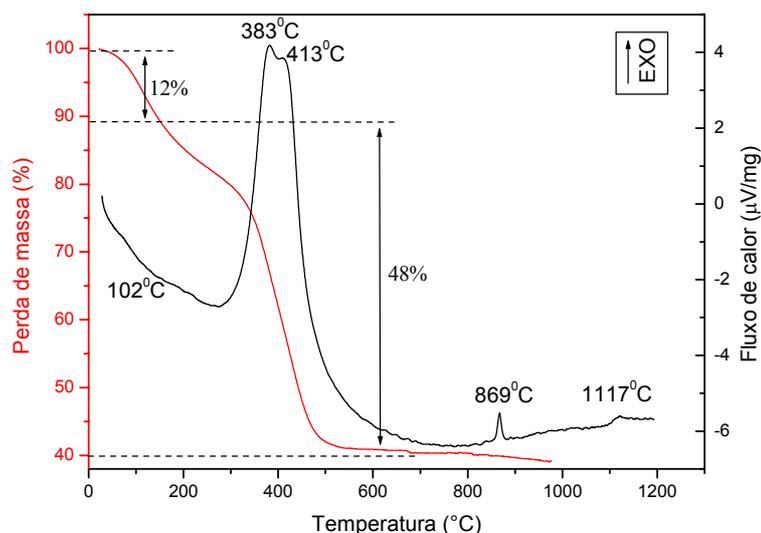


FIGURA 4.2 - Curvas de análise térmica (TG/DTA) da amostra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/8%Fe.

Analisando as curvas de DTA, Figuras 4.1 a 4.6, observa-se um comportamento bastante similar para as amostras em questão quando a temperatura é aumentada, apresentando um pico endotérmico em torno de 100°C referente à evaporação da água absorvida e picos exotérmicos entre 400 e 1170°C. Os picos exotérmicos encontrados entre 380 e 540°C estão associados à carbonização do polímero (pico exotérmico de menor temperatura), seguida da decomposição do material orgânico (pico exotérmico de maior temperatura). Entre 860 e 1179°C, dois picos exotérmicos são encontrados, onde o de menor temperatura é devido à cristalização da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o de maior temperatura corresponde à transformação de fase com formação da estrutura cristalina  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (estrutura *corundum*), o qual será discutido por DRX na Seção 4.2.1.

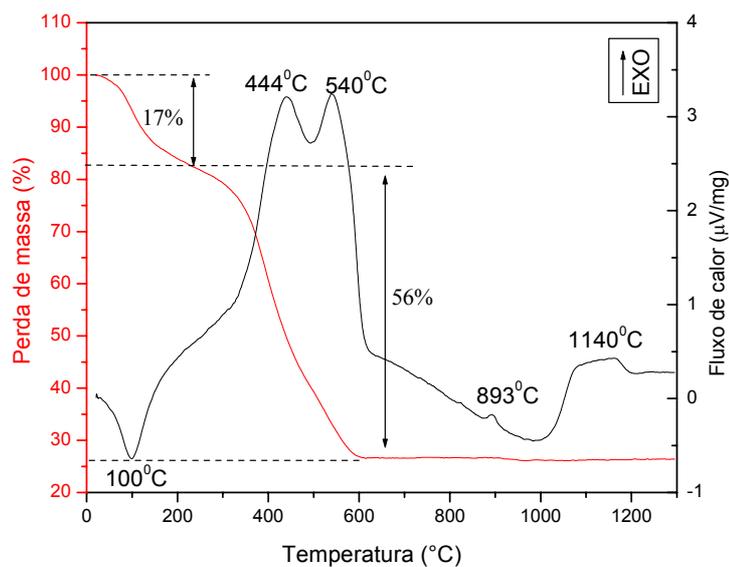


FIGURA 4.3 - Curvas de análise térmica (TG/DTA) da amostra  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\%\text{Ni}$ .

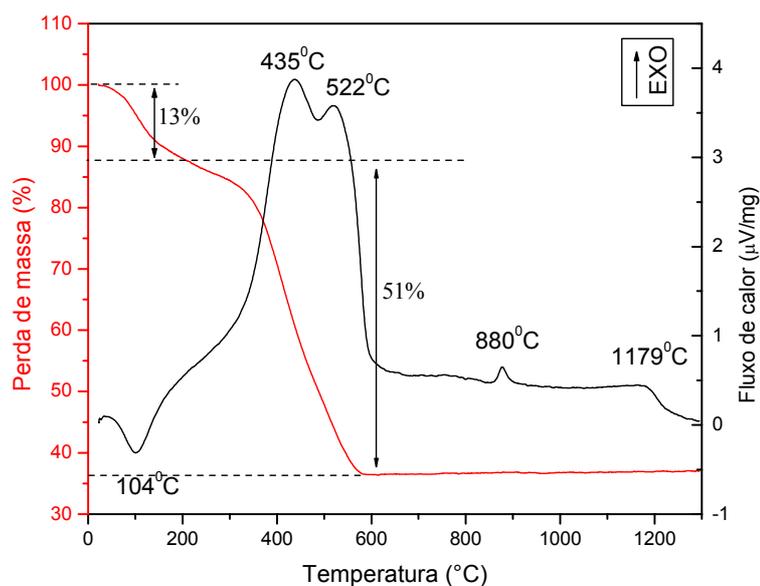


FIGURA 4.4 - Curvas de análise térmica (TG/DTA) da amostra  $\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Ni}$ .

HERNÁNDEZ & GONZÁLEZ (2002) realizaram análises térmicas da resina polimérica de alumina preparada pelo método dos precursores poliméricos, com adição de etilenoglicol. Eles observaram por DTA um pico exotérmico em torno de  $300^\circ\text{C}$  que associaram com a natureza de ligação tipo-ponte do complexo entre os grupos carboxilatos e os íons  $\text{Al}^{3+}$ . No presente trabalho, após pirólise do “puff” a  $350^\circ\text{C}$  não foi observado este pico nas curvas de DTA.

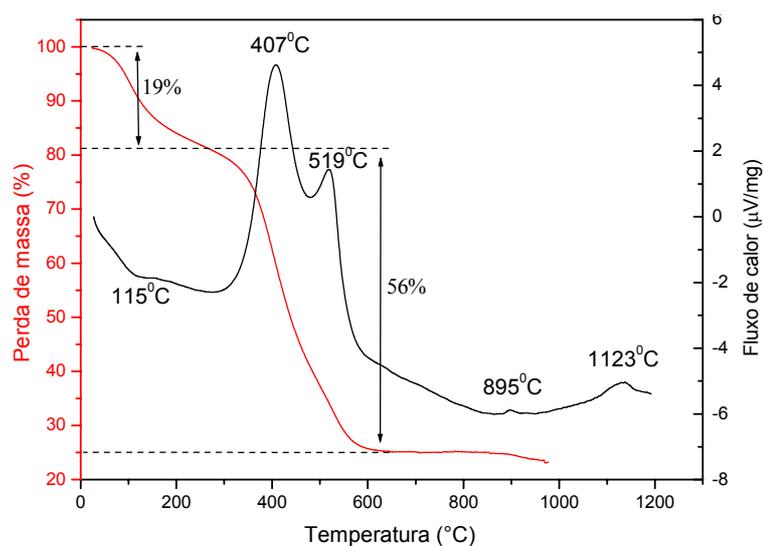


FIGURA 4.5 - Curvas de análise térmica (TG/DTA) da amostra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/2%Mn.

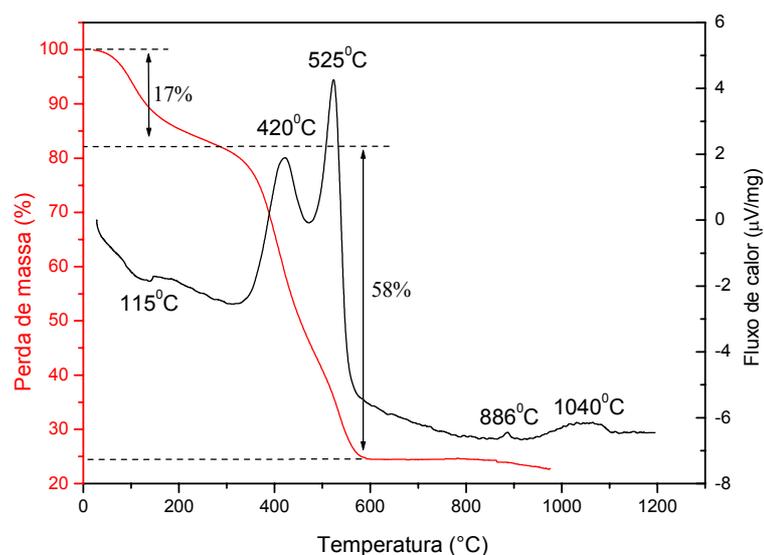


FIGURA 4.6 - Curvas de análise térmica (TG/DTA) da amostra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/8%Mn.

A partir destes resultados verificou-se que a transição  $\gamma \rightarrow \alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocorre entre 869 e 1100°C, sendo que esta transição ocorre em menores temperaturas para a amostra de alumina dopada com 8% em mol de ferro.

Após as análises térmicas dos “puffs”, as amostras receberam tratamento térmico entre 700 e 1100°C e foram caracterizadas pelas técnicas descritas na Seção 4.2.

## 4.2 - Caracterização estrutural, morfológica e óptica dos pigmentos de $\text{Al}_2\text{O}_3$ com ferro, níquel e manganês

### 4.2.1 - Difração de raios X (DRX)

As amostras de alumina pura e dopada nas várias concentrações de ferro, níquel e manganês sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos foram caracterizadas através de difratometria de raios X com o objetivo de verificar o efeito do tratamento térmico e da concentração de dopante no processo de formação e evolução das fases cristalinas e elucidar as características estruturais desses sistemas.

A técnica de DRX utilizada para análise de pó consiste no estudo da estrutura e composição de uma amostra pulverizada, através dos raios X que são difratados com intensidades que dependem da estrutura atômica e cristalina, e ainda da organização e granulometria da amostra. Portanto, a técnica de difração de raios X pelo método do pó corresponde a um dos poucos métodos analíticos capazes de fornecer informações qualitativas das fases cristalinas ou compostos presentes em uma determinada amostra, onde cada fase cristalina apresenta um modelo característico o qual pode ser usado como uma verdadeira impressão digital para a identificação do composto.

As Figuras 4.7 a 4.10 ilustram os difratogramas correspondentes à alumina pura e aos pigmentos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com 2, 4 e 8% em mol de ferro obtidos após calcinação entre 700 e 1100°C.

Por análise dos difratogramas obtidos pode-se verificar que para as amostras calcinadas a 700°C, em todas as composições trabalhadas, há ausência de picos de difração, evidenciando que esses compostos apresentam-se desordenados (amorfo). À medida que a temperatura de calcinação das amostras aumenta, as reflexões do padrão de DRX tornam-se mais estreitas, evidenciando um aumento na cristalinidade destas amostras e, portanto maior organização estrutural do material.

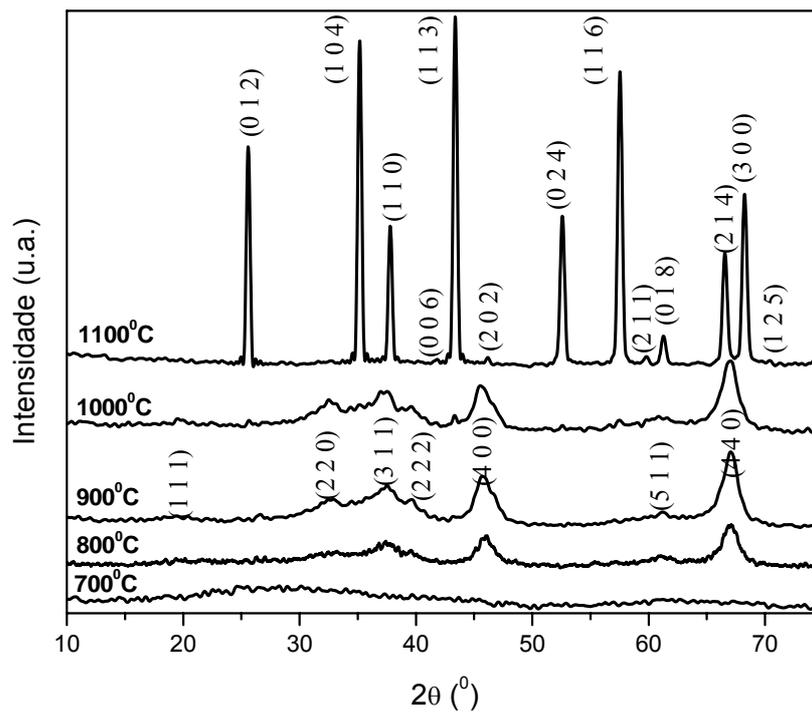


FIGURA 4.7 - Difratogramas de raios X das amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro.

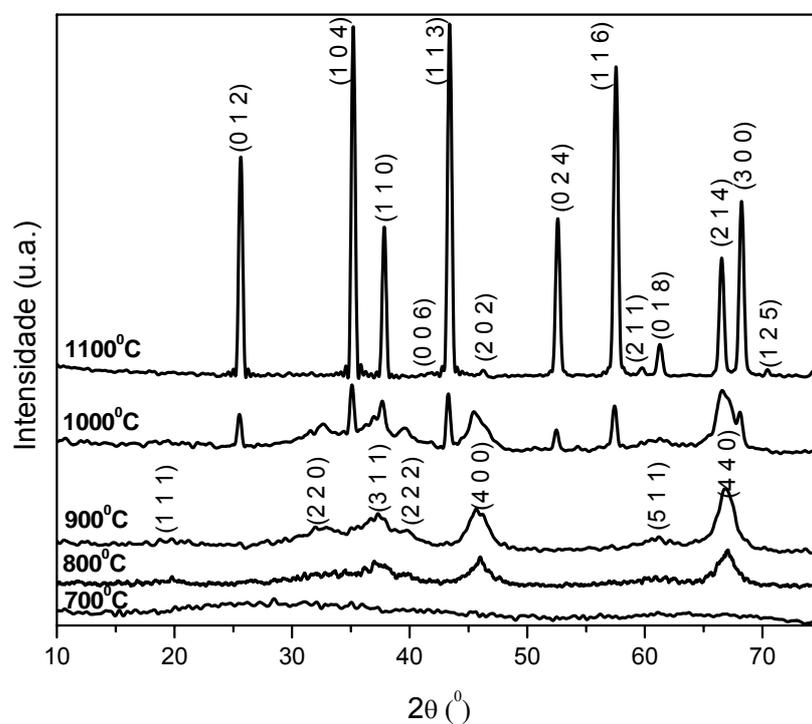


FIGURA 4.8 - Difratogramas de raios X das amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\%\text{Fe}$ .

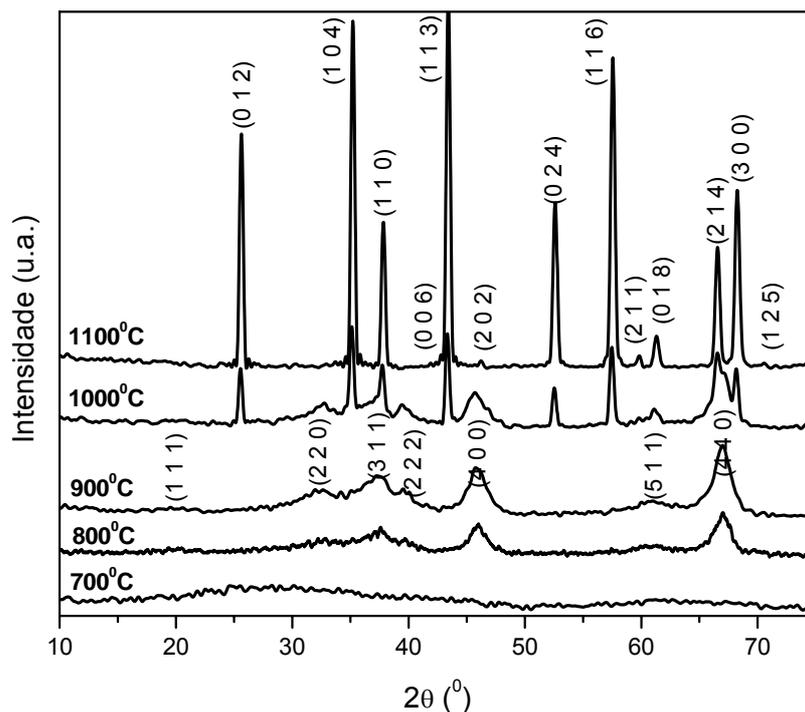


FIGURA 4.9 - Difratogramas de raios X das amostras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/4%Fe.

Entre 800 e 900°C ocorre uma ordenação a longo alcance do material, sendo possível identificar a 900°C os planos de difração hkl pertencentes à formação da fase cristalina  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (veja Figuras 4.7 a 4.10). Com o aumento da temperatura de calcinação observa-se a presença de picos mais intensos, agudos e definidos, em virtude da formação da fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*corundum*), que corresponde à fase mais estável da alumina. As fichas cristalográficas JCPDS 10-0425 e 10-0173 permitiram a identificação das fases  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (estrutura cúbica) e  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (estrutura hexagonal), respectivamente.

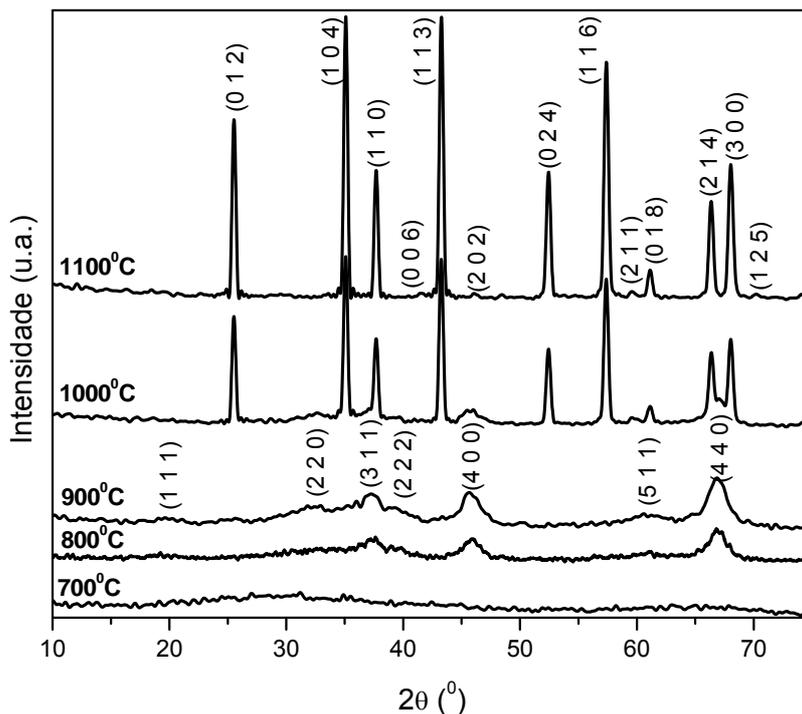


FIGURA 4.10 - Difratoogramas de raios X das amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Fe}$ .

Observa-se nas Figuras 4.7 a 4.10 a ausência de reflexões pertencentes às fases intermediárias e secundárias indesejáveis em toda a faixa de temperatura utilizada, tais como as fases metaestáveis da alumina  $\beta$ ,  $\delta$  e  $\theta$ , como observado por DAMANI & MAKROCZY (2000) e por TARTAJ & TARTAJ (2002). Portanto, com o método de síntese utilizado ocorre primeiramente a cristalização da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e posteriormente a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  após calcinação a 900 e 1100°C, respectivamente, com a formação da solução sólida de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$  onde os íons  $\text{Fe}^{3+}$  substituem os  $\text{Al}^{3+}$  na rede no caso das amostras dopadas.

Os resultados de DRX estão de acordo com os dados obtidos por intermédio das curvas de análises térmicas (TG/DTA), que mostraram uma estabilização nas temperaturas de cristalização menores para as composições mais ricas em ferro, justificadas pela estabilidade desse íon na rede da alumina. Observa-se que para a amostra com 8% em mol de ferro obtida a 1000°C a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  está quase que completamente formada, existindo traços da fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (veja Figura 4.10).

BYE & SIMPKIN (1974) investigaram a influência de cromo e ferro na formação da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  a partir da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  utilizando o método de coprecipitação. Eles

observaram que enquanto os íons  $\text{Cr}^{3+}$  retardam a transição de fase  $\gamma \rightarrow \alpha$ , os íons  $\text{Fe}^{3+}$  aceleram esta transformação, o que está em concordância com os resultados observados no presente trabalho. No entanto, eles relataram que a fase  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  é a principal intermediária na conversão de  $\gamma$  para  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e que ocorre segregação do  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . O fato dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  acelerarem a formação da fase *corundum* indica que este cátion tem forte influência sobre a mobilidade de arranjo dos íons  $\text{O}^{2-}$  na conversão de um empacotamento cúbico ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) para um empacotamento hexagonal compacto estável ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Isto ocorre porque os íons  $\text{Fe}^{3+}$  coordenam-se com seis átomos de oxigênio formando a espécie  $\text{FeO}_6$  na estrutura desordenada da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e como a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  se cristaliza em uma estrutura constituída de sítios octaédricos, o íon  $\text{Fe}^{3+}$  facilita esta organização diminuindo a temperatura de obtenção da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , e facilitando a formação da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Quando níquel é adicionado à matriz de alumina, observa-se a formação da fase metaestável  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  para as amostras tratadas a  $900^\circ\text{C}$  e a fase estável  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  para as calcinadas a  $1100^\circ\text{C}$ , o que poder ser comparado com os dados de análise térmica (Seção 4.1). Os difratogramas das amostras com diferentes concentrações de níquel (1, 2, 4 e 8% em mol) são ilustrados nas Figuras 4.11 a 4.14.

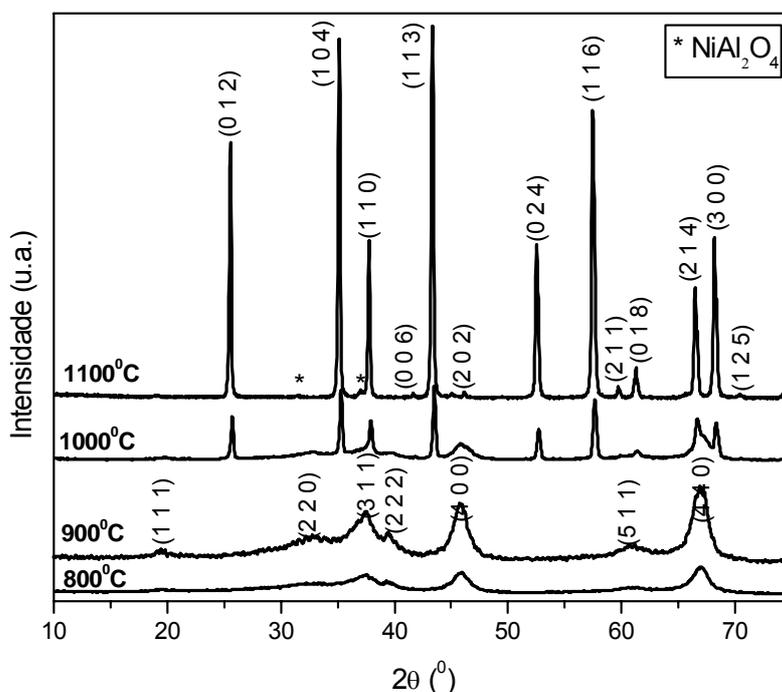


FIGURA 4.11 - Difratogramas de raios X das amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3/1\%\text{Ni}$ .

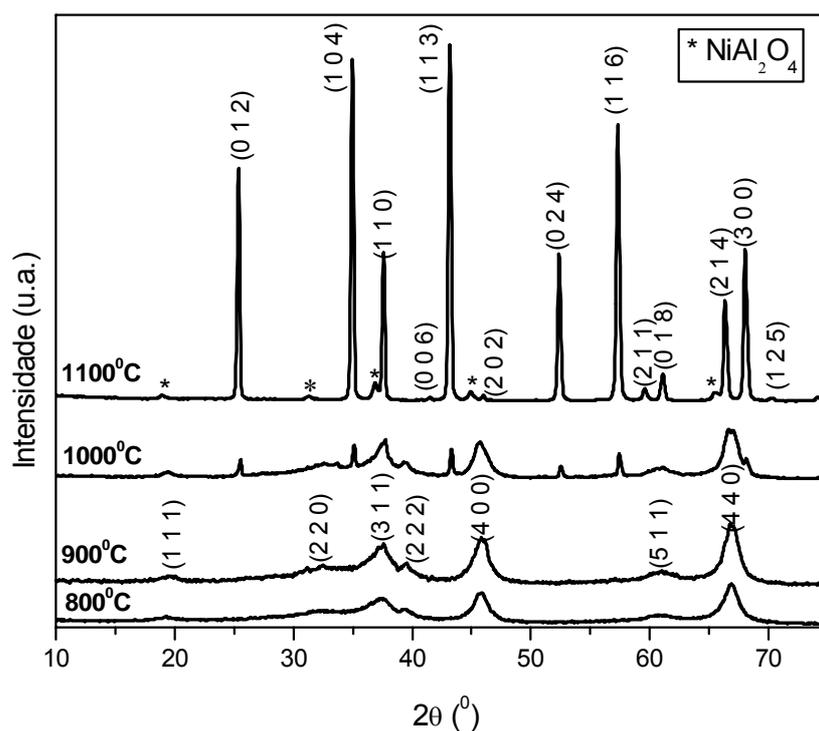


FIGURA 4.12 - Difratoogramas de raios X das amostras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/2%Ni.

As Figuras 4.11 a 4.14 revelam que nas amostras obtidas a 900°C, os íons Ni<sup>2+</sup> estão distribuídos na rede da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com formação de solução sólida indicando substituição do Al<sup>3+</sup>. Com o aumento da temperatura de calcinação para 1100°C ocorre a formação de uma fase secundária, onde os picos de difração foram identificados como sendo o espinélio aluminato de níquel, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ficha JCPDF 10-0339, estrutura cúbica). Os picos de difração característicos desta fase, com pico principal (intensidade 100%) em 37° (plano hkl 311), aumentam de acordo com a quantidade de níquel adicionado à composição da alumina, sendo que a mesma está presente a partir da dopagem com 1% em mol de níquel.

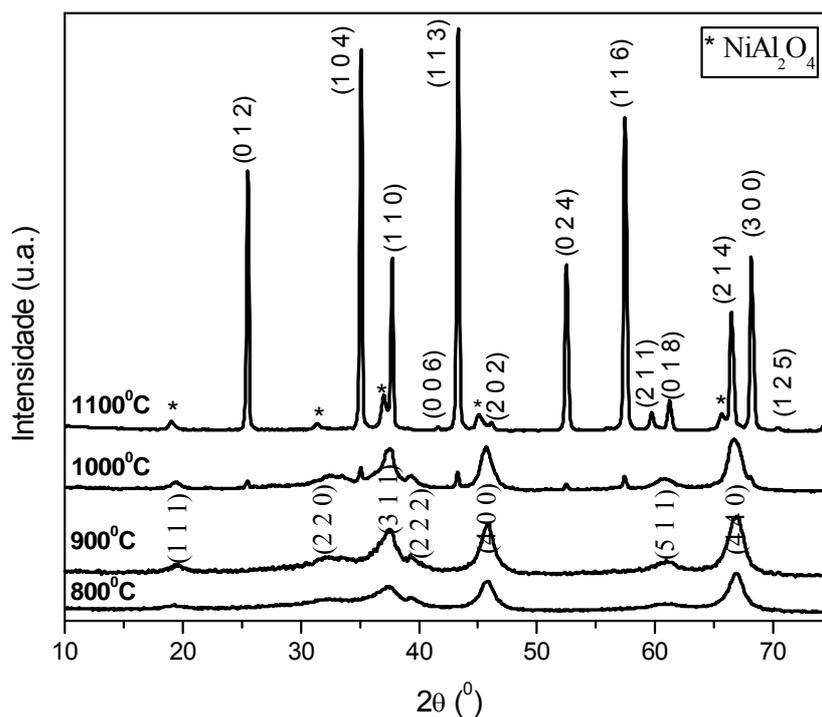


FIGURA 4.13 - Difratoigramas de raios X das amostras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/4%Ni.

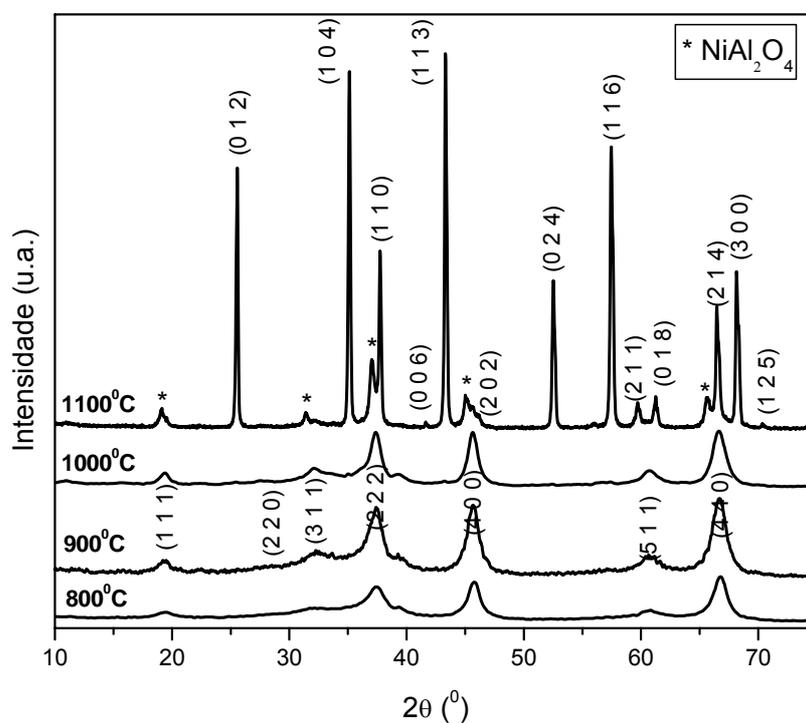


FIGURA 4.14 - Difratoigramas de raios X das amostras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/8%Ni.

$\text{NiAl}_2\text{O}_4$  é um espinélio de metal de transição que pode ser classificado como um espinélio normal com  $\text{Al}^{3+}$  ocupando sítios octaédricos e  $\text{Ni}^{2+}$  sítios tetraédricos (JEEVANANDAM, 2002). HAN e colaboradores (2004) estudaram o efeito da temperatura no parâmetro de rede do  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  e observaram que a distribuição dos cátions em um espinélio tende a uma mistura randômica em altas temperaturas, dados condizentes com o trabalho de DATTA & ROY (1967). Os íons  $\text{Ni}^{2+}$  são preferencialmente distribuídos originalmente em sítios octaédricos; a partir de  $1100^\circ\text{C}$  trocam para sítios tetraédricos e os cátions  $\text{Al}^{3+}$  nestes sítios tetraédricos são transferidos para os sítios octaédricos. Os autores estudaram uma faixa de temperatura entre  $1100$  e  $1500^\circ\text{C}$ . Portanto, as espécies de  $\text{Ni}^{2+}$  no espinélio aluminato de níquel podem existir em sítios de coordenação tetraédricos e octaédricos, dependendo da temperatura de obtenção.

Aluminatos com estrutura espinélio são de interesse devido às suas aplicações tecnológicas em catálise ( $\text{MAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Cu}$  e  $\text{Zn}$ ) (MEYER *et al.*, 1999), refratários ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) (JACOB *et al.*, 2000), pigmento ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) (MIMANI & GHOSH, 2000) e cimento de alumina ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ) (FUMO *et al.*, 1996).

Como a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  obtida a  $1100^\circ\text{C}$  possui uma geometria hexagonal compacta constituída somente de sítios octaédricos, os íons  $\text{Ni}^{2+}$  que se localizam preferencialmente em sítios tetraédricos na fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  tendem a formar a fase secundária de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , com íons  $\text{Ni}^{2+}$  distribuídos aleatoriamente dentro da rede, à medida que se aumenta a temperatura.

A formação do espinélio foi observada por CAVA *et al.*, (2006) ao adicionar íons  $\text{Co}^{2+}$  à matriz da alumina. Ainda foi observado que a presença do Co retarda a transição de fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  para  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Isso ocorre devido a um aumento na estabilidade térmica da alumina causado pela dopagem com íons  $\text{Co}^{2+}$ , preservando a estrutura  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a temperaturas mais elevadas. No entanto, este comportamento não é observado na presença de íons  $\text{Ni}^{2+}$  na rede da alumina.

As Figuras 4.15 a 4.17 ilustram os difratogramas correspondentes aos pigmentos de alumina dopada com 2, 4 e 8% em mol de Mn, demonstrando a evolução de fases da alumina em função da temperatura.

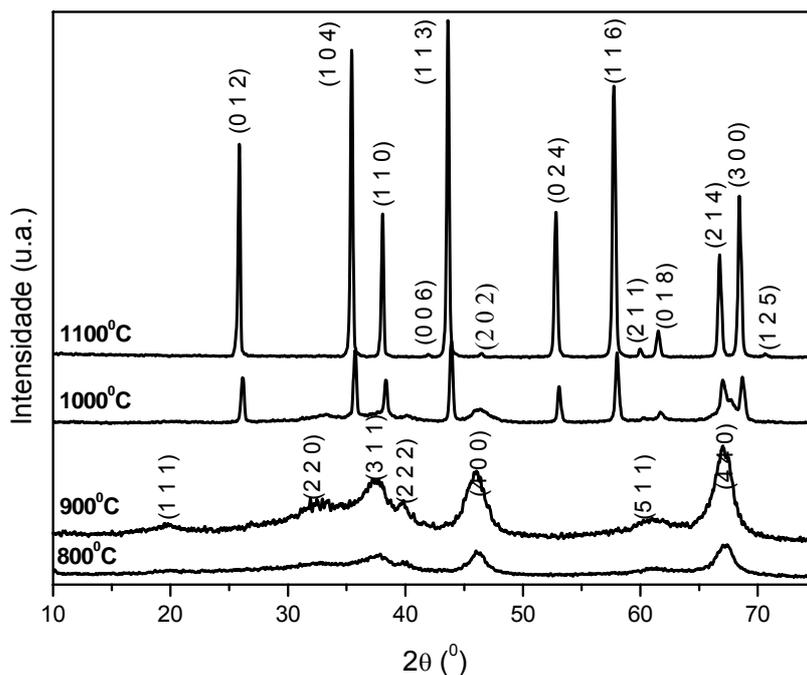


FIGURA 4.15 - Difratogramas de raios X das amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\%\text{Mn}$ .

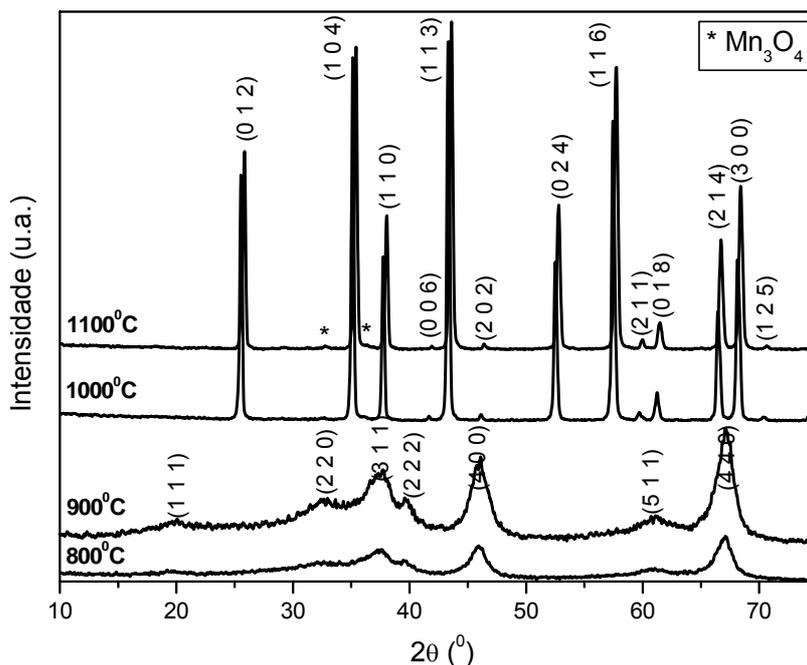


FIGURA 4.16 - Difratogramas de raios X das amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3/4\%\text{Mn}$ .

Nos difratogramas das amostras calcinadas a  $900^\circ\text{C}$  (Figuras 4.15 a 4.17) observa-se que o manganês é incorporado na rede da alumina formando uma solução sólida  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Mn}$  com os íons  $\text{Mn}^{2+}$  substituindo os  $\text{Al}^{3+}$ , assim como para as

amostras dopadas com ferro e níquel tratadas nesta mesma temperatura. Os íons  $\text{Mn}^{2+}$  podem estar ocupando tanto os sítios tetraédricos como os octaédricos da estrutura cúbica da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Na Figura 4.18 pode-se verificar um deslocamento do pico de reflexão do plano (440) para a amostra dopada com 8% em mol de manganês em relação à alumina pura obtida a  $900^\circ\text{C}$ . Este pico de reflexão é pertencente ao  $\text{Al}^{3+}$  em sítio octaédrico, portanto o deslocamento observado com o aumento da quantidade de dopante incorporado à rede aponta para uma substituição acentuada dos íons  $\text{Mn}^{2+}$  nestes sítios (CASTRO & GOUVÊA, 2003).

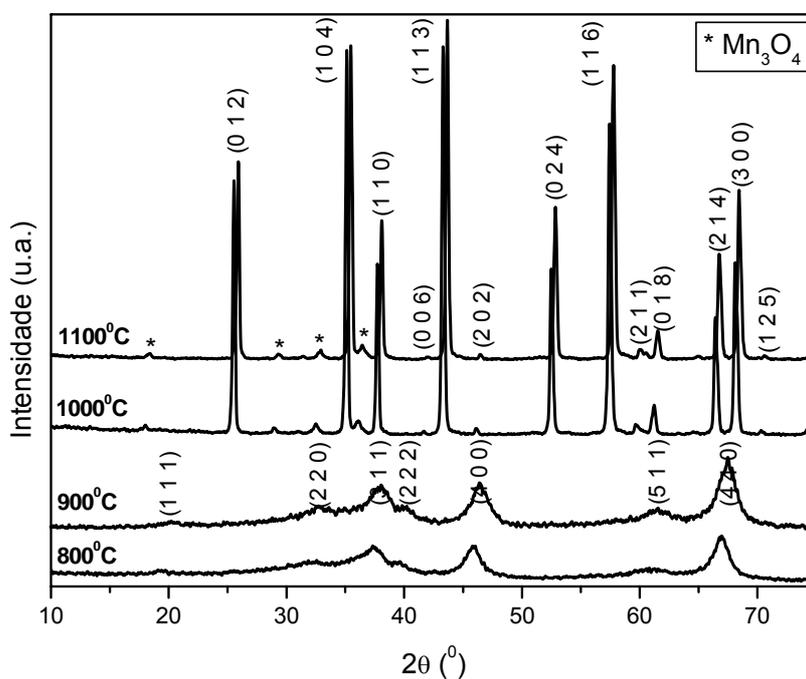


FIGURA 4.17 - Difratoformas de raios X das amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Mn}$ .

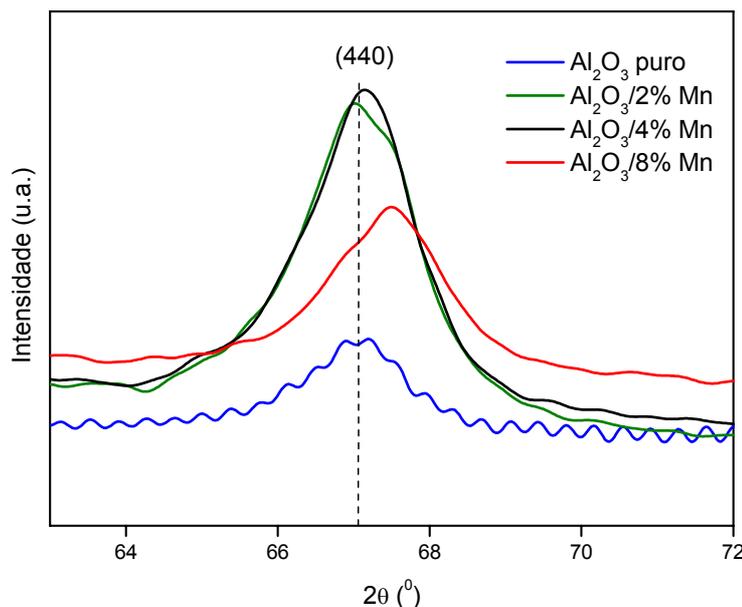


FIGURA 4.18 - Difratoogramas de raios X das amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro e dopado com 2, 4 e 8% em mol de manganês obtidas a  $900^\circ\text{C}$  (região ampliada com  $2\theta$  entre  $63$  e  $72^\circ$ ).

Observa-se nas Figuras 4.16 e 4.17 que o aumento da quantidade de manganês na composição da alumina, a partir de 4% em mol, causa a formação de uma fase secundária identificada como  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  de acordo com Ficha JCPDF 02-1062 (*hausmannita*) para as amostras obtidas a  $1100^\circ\text{C}$ . Este óxido cristaliza-se numa estrutura tipo espinélio com grupo espacial  $I41/amd$ , sendo que seu pico de difração mais intenso está em  $2\theta = 36,1^\circ$  (plano  $hkl$  (211)).

É bem conhecido que óxido de Mn (III) é produzido quando compostos de Mn (II) são tratados numa faixa de temperatura entre  $500$  e  $950^\circ\text{C}$  (AL SAGHEER *et al.*, 1999). Compostos de Mn (II) tornam-se instáveis a altas temperaturas produzindo, assim, o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  que é um óxido termodinamicamente estável em temperaturas de calcinação superiores a  $950^\circ\text{C}$  (MILELLA *et al.*, 1998).

Observa-se, assim como para o ferro, que os íons  $\text{Mn}^{2+}$  quando adicionadas à rede da alumina aceleram a transformação de transição de fase  $\gamma \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . É possível notar que, com 2% em mol destes íons na composição da alumina, ocorre quase que a completa transformação de fase após o tratamento do material a  $1000^\circ\text{C}$  (veja Figura 4.15). Essa transformação é ainda mais acelerada com o aumento da quantidade de dopante na rede.

CASTRO e colaboradores (2003) estudaram a aceleração da transição de fase da alumina com a adição dos íons  $Mn^{2+}$  e relataram a ocorrência de um processo de difusão de nucleação e crescimento com estes íons solubilizados na rede da alumina antes da transição de fase, o que reforça a natureza da transformação numa associação de fatores energéticos e cinéticos. O excesso do aditivo estaria, portanto, ligado a um controle da energia do sistema e, conseqüentemente, da temperatura de transição.

Comportamento semelhante foi observado por CASALI (2001), que estudou a influência da dopagem dos íons  $Mn^{2+}$  na matriz de óxido de titânio preparado pelo método Pechini. A autora observou que estes íons aceleram o aparecimento da fase mais estável rutilo quando comparado aos resultados do dióxido de titânio puro, justamente porque a difusão desses íons na matriz de  $TiO_2$  gera defeitos, onde os metais de transição substituem o íon de titânio na rede cristalina ocasionando a formação de vacâncias de oxigênio, aumentando a energia do sistema e favorecendo a obtenção da fase rutilo em menores temperaturas.

A partir dos resultados obtidos por DRX, pode-se verificar a presença das reflexões características dos planos do espinélio  $\gamma-Al_2O_3$  para todas as composições da alumina com ferro, níquel e manganês obtidas após a calcinação a  $900^\circ C$ , com os íons distribuídos na rede formando uma solução sólida. As reflexões características dos planos da *corundum* alumina foram verificadas nos difratogramas das amostras dopadas com ferro, níquel e manganês obtidas após calcinação a  $1100^\circ C$ , com formação de solução sólida e fases secundárias no caso das dopagens com níquel e manganês. Uma observação mais detalhada dos difratogramas apresentados revela uma influência considerável dos aditivos  $Fe^{3+}$  e  $Mn^{2+}$  na estrutura espinélio, sendo notado que a solubilização destes íons na rede interfere em fatores cinéticos para a transformação de fase da alumina, acelerando a transição de fase  $\gamma \rightarrow \alpha-Al_2O_3$ .

Para uma análise quantitativa e detalhada das amostras foi realizado o refinamento pelo Método de Rietveld a partir dos padrões de difração obtidos por DRX.

#### 4.2.2 - Método de Rietveld (MR)

O método de Rietveld (MR) é amplamente conhecido como uma ferramenta poderosa nas análises estruturais para quase todos os materiais cristalinos não disponíveis na forma monocristalina, uma vez que permite realizar simultaneamente o refinamento da cela unitária e da estrutura cristalina, a análise microestrutural e quantitativa das fases e a determinação de orientação preferencial, com grande precisão se comparado a outros métodos. Nesse método a estrutura cristalina é refinada de modo a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina se assemelhe ao máximo ao difratograma observado experimentalmente, representando, dessa forma, a melhor resolução para o refinamento e conseqüentemente a estrutura real (PAIVA-SANTOS, 2001).

Dentre as amostras preparadas e analisadas qualitativamente na Seção 4.2.1 realizou-se uma análise mais detalhada pelo método de Rietveld (MR) das amostras de alumina pura e dopadas com ferro, níquel e manganês obtidas após calcinação a 1100°C, já que nesta temperatura os pigmentos se apresentaram na estrutura *corundum* com picos de difração bem definidos. A estrutura cristalina, para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, usada como ponto de partida para o refinamento pelo MR foi ICSD-51687 (TOEBBENS *et al.*, 2001). O refinamento foi realizado segundo a estrutura hexagonal compacta pertencente ao grupo espacial *R-3c*.

Durante o refinamento foi observada uma diminuição dos valores do índice R<sub>wp</sub>, o que evidenciou a convergência do processo de refinamento. Valores próximos a 1 para o índice  $\chi^2$  são indicativos de um bom ajuste dos padrões de difração de raios X. Na Tabela 4.1 estão os índices de qualidade do refinamento para as amostras dopadas com ferro obtidas a 1100°C.

TABELA 4.1 - Índices de qualidade de refinamento pelo Método de Rietveld para as amostras dopadas com ferro, sendo que x representa a quantidade em mol de ferro adicionado na matriz da alumina.

Índices	x = 0	x = 0,02	x = 0,04	x = 0,08
R <sub>wp</sub>	7,90 %	9,24 %	8,89 %	9,66 %
R <sub>F</sub> <sup>2</sup>	2,79 %	3,26 %	2,39 %	4,31 %
R <sub>F</sub>	2,21 %	1,77 %	1,55 %	2,57 %
$\chi^2$	1,60	1,58	1,62	1,86

A Tabela 4.2 apresenta os resultados obtidos pelo refinamento de Rietveld para a  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pura ( $x = 0$ ), e para as amostras dopadas com  $x = 0,02, 0,04$  e  $0,08$  em mol de ferro obtidas a 1100°C.

TABELA 4.2 - Parâmetros de cela unitária, volume, densidade, coordenadas atômicas, fator de ocupação, deslocamento atômico obtidos pelo refinamento de Rietveld para as amostras dopadas com ferro calcinadas a 1100°C.

	Variação de Ferro (mol)			
	<b>x = 0</b>	<b>x = 0,02</b>	<b>x = 0,04</b>	<b>x = 0,08</b>
a (Å)	4,76225(6)	4,76340(4)	4,76679(4)	4,77286(5)
c (Å)	13,0006(2)	13,0061(2)	13,0122(2)	13,0255(2)
V (Å <sup>3</sup> )	255,340(7)	255,573(5)	256,057(5)	256,970(6)
d (g/cm <sup>3</sup> )	3,978	4,046	4,062	4,147g
Al <sup>3+</sup> e Fe <sup>3+</sup> (z)	0,35139(5)	0,35176(5)	0,35207(5)	0,35218(5)
Al <sup>3+</sup> (s.o.f.)	1,0	0,969(2)	0,958(2)	0,914(2)
Fe <sup>3+</sup> (s.o.f.)	-	0,031(2)	0,042(2)	0,086(2)
O <sup>2-</sup> (x)	0,3061(2)	0,3060(2)	0,3057(2)	0,3052(2)

Na Tabela 4.2 verifica-se que com o acréscimo de ferro na composição da alumina, os parâmetros da cela unitária aumentam causando a expansão da mesma [ $255,340(7)\text{Å}^3 \leq V \leq 256,970(6)\text{Å}^3$ ]. Este resultado indica que o ferro foi distribuído dentro da estrutura  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> evidenciando a substituição do Al<sup>3+</sup> pelos cátions Fe<sup>3+</sup> e a conseqüente formação da solução sólida Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe na medida em que o ferro é adicionado à composição. O valor de *s.o.f* (*sites occupation fraction*) para a composição  $x = 0,02$  pode ser atribuído a possíveis erros experimentais, uma vez que nas composições  $x = 0,04$  e  $0,08$  não foram evidenciadas uma discrepância considerável deste valor. A Figura 4.19 representa a expansão da cela unitária.

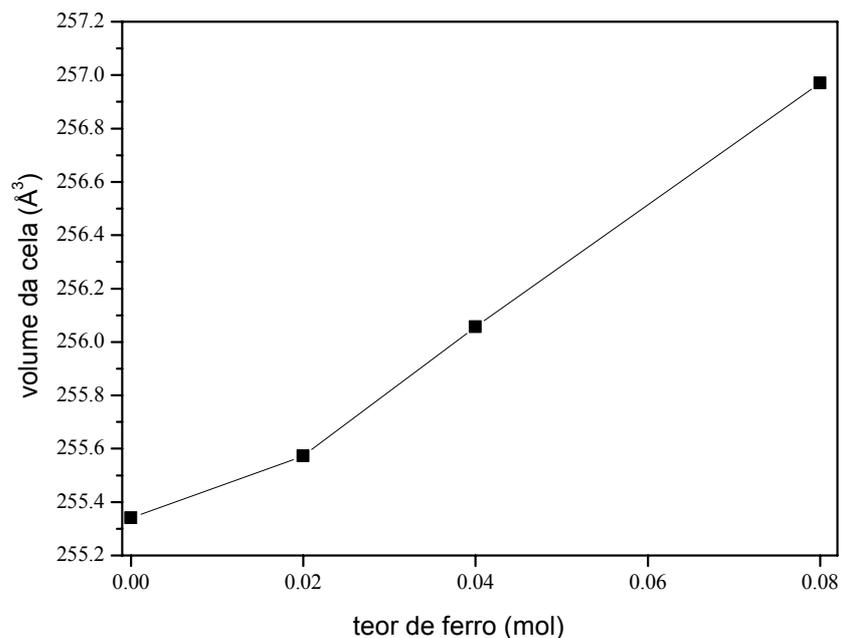


FIGURA 4.19 - Volume da célula em função da quantidade de ferro adicionado à rede da alumina para as amostras obtidas a 1100°C.

Observa-se na Tabela 4.2 que a coordenada atômica  $x$  para o oxigênio diminui [ $0,3061(2) \leq x \leq 0,3052(2)$ ] e as coordenadas  $z$  para  $\text{Al}^{3+}$  e/ou  $\text{Fe}^{3+}$  aumentam [ $0,35139(5) \leq z \leq 0,35218(5)$ ] com o acréscimo da quantidade de dopante na rede da alumina. Isto é um indicativo que o ferro promove uma distorção na rede ao substituir os íons  $\text{Al}^{3+}$ , que pode ser explicado devido à sua maior densidade eletrônica em relação ao alumínio, causando uma perturbação nos parâmetros de célula ao compor a rede da alumina.

Nas Figuras de 4.20 a 4.22 são apresentados os gráficos finais obtidos do refinamento Rietveld para as amostras de alumina dopada com 2, 4 e 8% em mol de ferro obtidas a 1100°C.

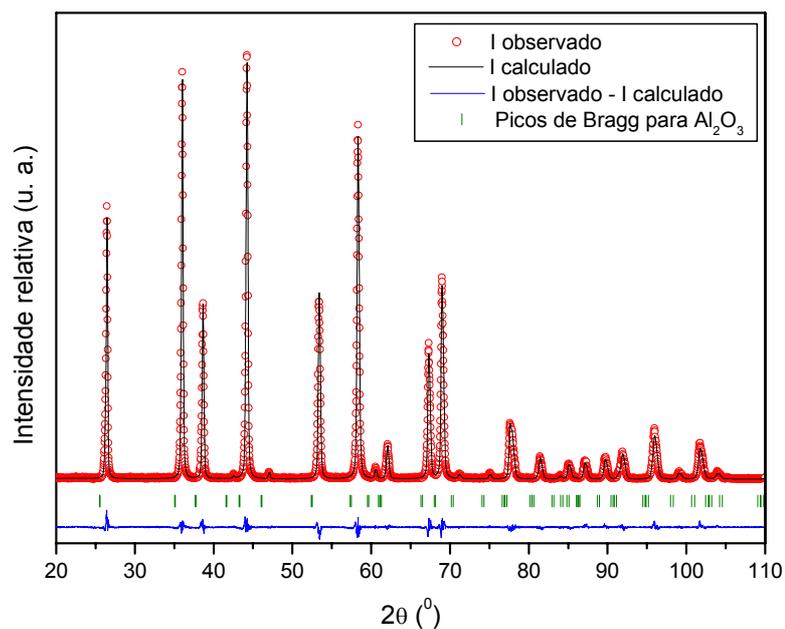


FIGURA 4.20 - Gráfico final obtido do refinamento Rietveld para a amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\%\text{Fe}$  obtida a  $1100^\circ\text{C}$  por 2h.

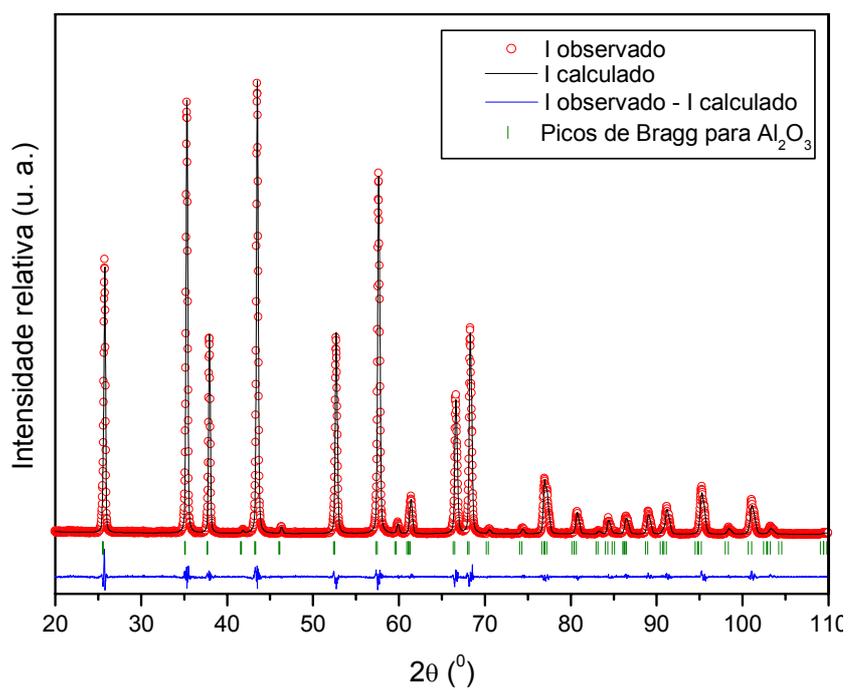


FIGURA 4.21 - Gráfico final obtido do refinamento Rietveld para a amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3/4\%\text{Fe}$  obtida a  $1100^\circ\text{C}$  por 2h.

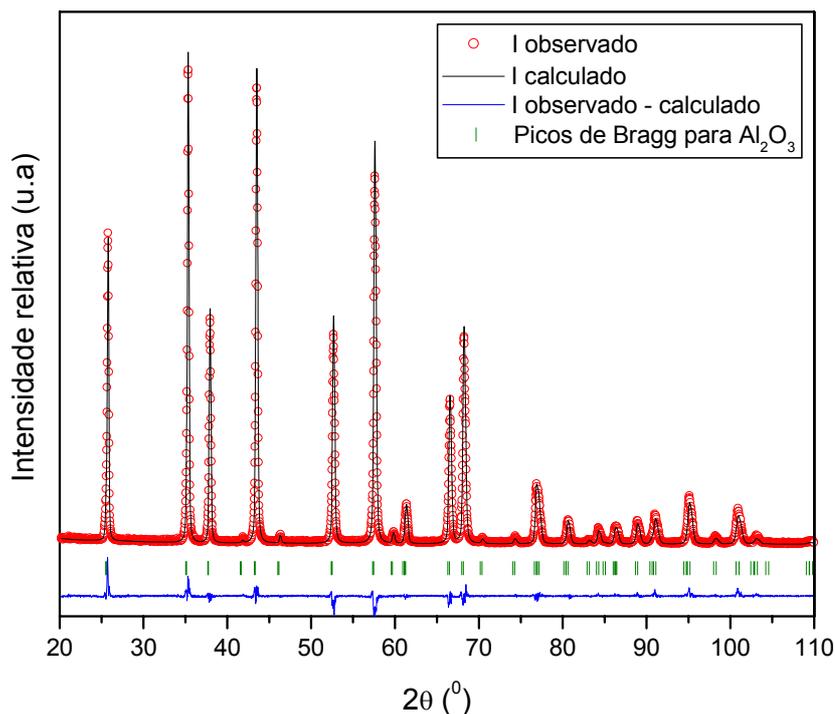


FIGURA 4.22 - Gráfico final obtido do refinamento Rietveld para a amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Fe}$  obtida a  $1100^\circ\text{C}$  por 2h.

Na Tabela 4.3 são listados os índices de qualidade obtidos nos refinamentos por MR para as amostras de alumina dopada com 1, 2 e 4% em mol de níquel obtidas a  $1100^\circ\text{C}$ , onde os valores próximos a 1 para o índice  $\chi^2$  são indicativos de um bom ajuste dos padrões de difração de raios X. É importante ressaltar que para a composição  $x = 8\%$  em mol, o refinamento não foi realizado, uma vez que há uma terceira fase não identificada por meio de nosso banco de dados (ICSD2003), o que comprometeria a qualidade e a obtenção de resultados confiáveis. Isso porque é possível observar na Figura 4.23, a ocorrência de uma sobreposição dos picos de difração, principalmente, entre esta fase não identificada e as fases de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  que serão discutidas mais adiante. Desta forma, optou-se por fazer uma análise pelo método de Rietveld apenas para as composições  $x = 1, 2$  e  $4\%$  em mol de níquel.

A estrutura cristalina, para  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , usada como ponto de partida para o refinamento pelo MR foi ICSD-9555 (COOLEY & REED, 1972). O refinamento foi realizado segundo a estrutura cúbica pertencente ao grupo espacial  $Fd3m$ .

TABELA 4.3 - Índices de qualidade de refinamento pelo Método de Rietveld, onde x representa a quantidade em mol de níquel adicionado na matriz da alumina após calcinação a 1100°C.

Índices	x = 0,01	x = 0,02	x = 0,04
$R_{wp}$	8,80 %	8,45 %	8,93 %
$R_F^2$	3,23 %	2,97 %	2,98 %
$R_F$ ( $Al_2O_3$ )	1,59 %	1,51 %	1,51 %
$R_F$ ( $NiAl_2O_4$ )	4,47 %	3,62 %	3,02 %
$\chi^2$	1,99	1,90	2,26

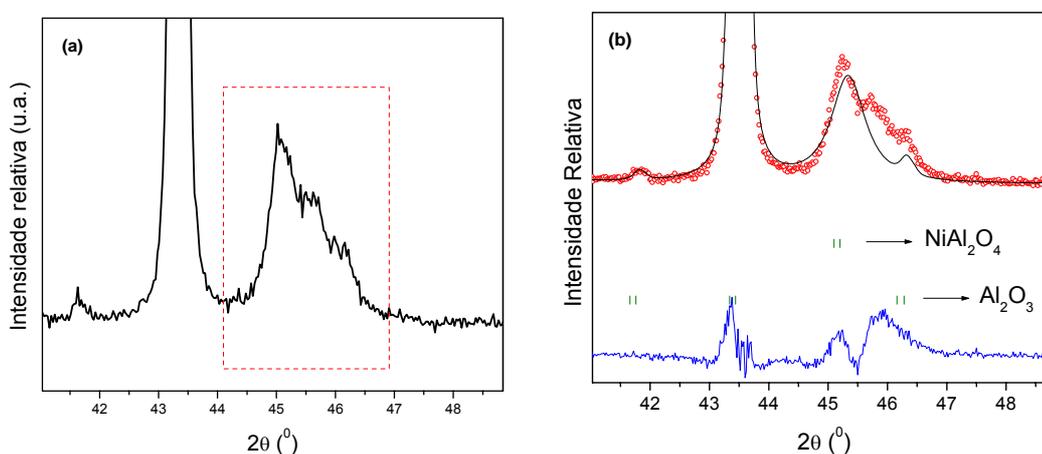


FIGURA 4.23 - Difratogramas de raios X, ampliado de 41 a 49° ( $2\theta$ ), da amostra de  $Al_2O_3/8\%Ni$  calcinada a 1100°C por 2h (a) difratograma observado e (b) gráfico parcial de Rietveld.

Nas Figuras de 4.24 a 4.26 estão os gráficos finais obtidos do refinamento de Rietveld para as amostras de alumina dopada com 1, 2 e 4% em mol de níquel obtidas a 1100°C.

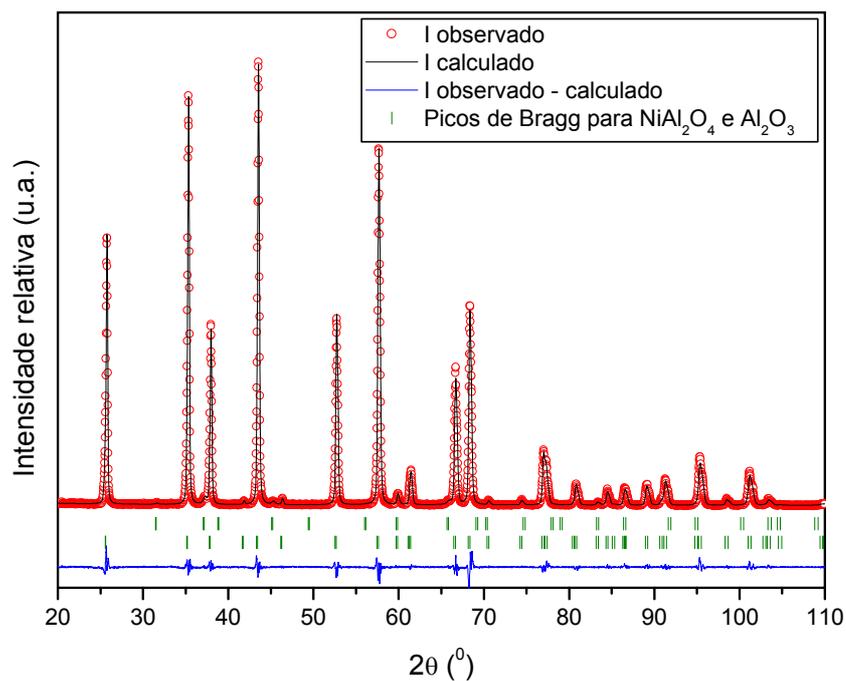


FIGURA 4.24 - Gráfico final obtido do refinamento Rietveld para a amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3/1\%\text{Ni}$  obtida a  $1100^\circ\text{C}$  por 2h.

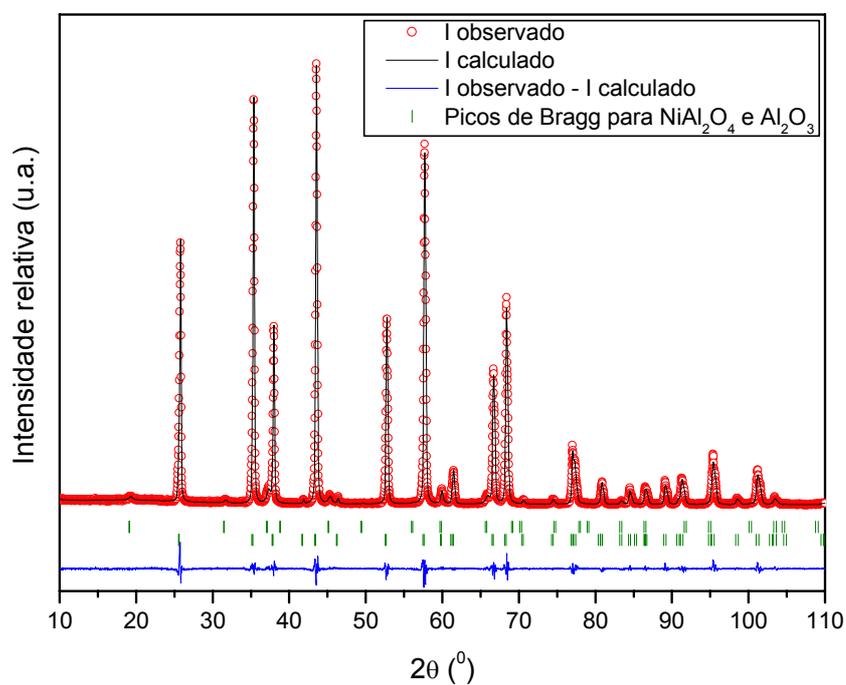


FIGURA 4.25 - Gráfico final obtido do refinamento Rietveld para a amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\%\text{Ni}$  obtida a  $1100^\circ\text{C}$  por 2h.

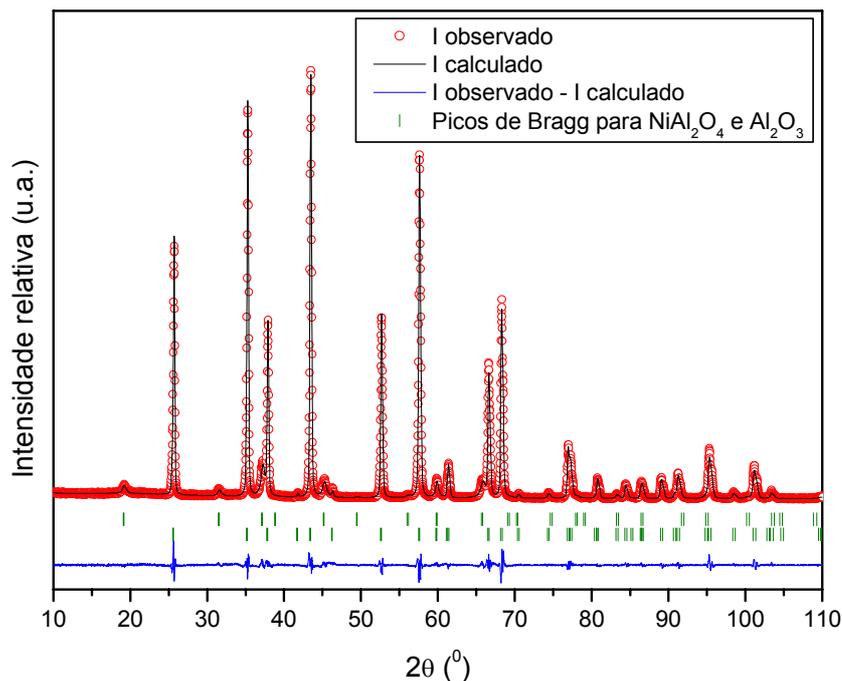


FIGURA 4.26 - Gráfico final obtido do refinamento Rietveld para a amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3/4\%\text{Ni}$  obtida a  $1100^\circ\text{C}$  por 2h.

A Tabela 4.4 apresenta os resultados obtidos pelo refinamento de Rietveld para as amostras de alumina dopadas com  $x = 0,01, 0,02$  e  $0,04$  em mol de níquel obtidas a  $1100^\circ\text{C}$ , sendo que dados da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  pura já foram apresentados anteriormente na Tabela 4.2 quando discutiu-se a alumina dopada com ferro. A Tabela 4.5 apresenta as porcentagens de fases principal e secundária quantificadas pelo refinamento Rietveld.

TABELA 4.4 – Parâmetros de cela unitária, volume, densidade, coordenadas atômicas, fator de ocupação, deslocamento atômico obtidos pelo refinamento de Rietveld para as amostras dopadas com níquel calcinadas a  $1100^\circ\text{C}$ .

	Variação de níquel (mol)		
	<b>x = 0,01</b>	<b>x = 0,02</b>	<b>x = 0,04</b>
a (Å)	4,76059(4)	4,76083(4)	4,76029(4)
c (Å)	12,9992(1)	12,9974(1)	12,9973(2)
V (Å <sup>3</sup> )	255,134(5)	255,126(5)	255,066(5)
d (g/cm <sup>3</sup> )	4,028	3,999	4,044
Al <sup>3+</sup> e Ni <sup>2+</sup> (z)	0,35202(4)	0,35210(4)	0,35221(4)
Al <sup>3+</sup> (s.o.f.)	0,981(2)	0,993(2)	0,975(1)
Ni <sup>2+</sup> (s.o.f.)	0,019(2)	0,007(2)	0,025(1)
O <sup>2-</sup> (x)	0,3060(2)	0,3061(2)	0,3067(2)

TABELA 4.5 - Porcentagem das fases para as amostras dopadas com níquel obtidas a 1100°C, onde x = quantidade de níquel em mol.

Amostras	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (%)
x=0,01	98,56(8)	1,44(5)
x=0,02	96,49(1)	3,51(6)
x=0,04	91,60(2)	8,40(7)

A comparação entre os dados da Tabela 4.4 com os resultados da alumina pura (Tabela 4.2), revela que com o acréscimo de níquel à composição da alumina ocorre uma variação nos parâmetros de cela unitária de forma linear, isto é, há redução da cela unitária resultando na distorção na rede da alumina. Estes resultados mostram, portanto, que parte dos íons Ni<sup>2+</sup> substituíram os íons Al<sup>3+</sup> dentro da estrutura *corundum*, formando uma solução sólida Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni. Entretanto, pode-se notar que à medida que o níquel vai sendo adicionado na rede da alumina há um aumento da porcentagem da fase NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Tabela 4.5). Isso indica que embora haja uma formação da solução sólida Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni, a incorporação do níquel na matriz de alumina é dificultada, uma vez que o aumento dessa fase proporciona a retirada do alumínio da estrutura do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o que reduz a sua presença na composição (Figura 4.27). Em virtude disso, supõe-se que nas condições experimentais (composição e temperatura) a fase mais estável seja o NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Os resultados de *s.o.f* da Tabela 4.4 indicam que a 1100° com o aumento da quantidade de níquel na rede, os íons Ni<sup>2+</sup> estão ocupando preferencialmente os sítios tetraédricos do espinélio aos octaédricos da  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de acordo com o discutido por DRX e observado por DATTA & ROY (1967).

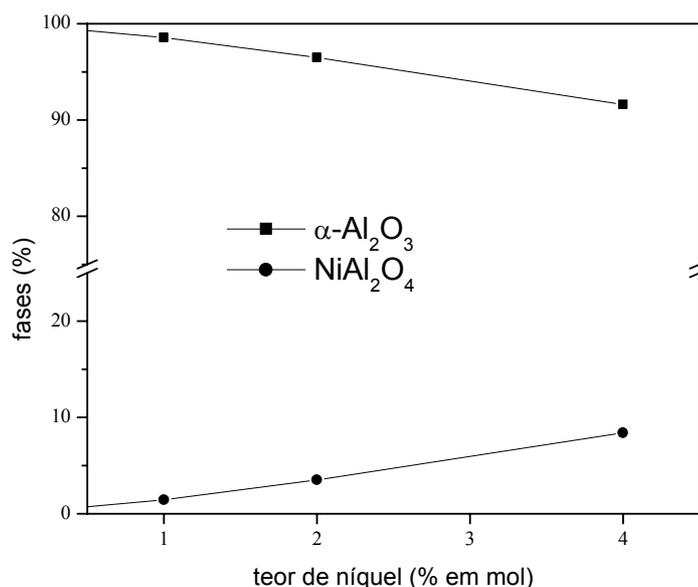


FIGURA 4.27 - Relação da porcentagem de fase com adição de níquel na rede da alumina para as amostras obtidas a 1100°C.

Os índices de qualidade do refinamento para as amostras de alumina dopadas com manganês obtidas a 1100°C estão apresentados na Tabela 4.6. A estrutura cristalina, para  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , usada como ponto de partida para o refinamento pelo MR foi ICSD-68174 (JAROSCH, 1987). O refinamento foi realizado segundo a estrutura tetragonal pertencente ao grupo espacial  $I41/amd$ .

TABELA 4.6. Índices de qualidade de refinamento pelo Método de Rietveld, onde x representa a quantidade em mol de manganês adicionado na matriz da alumina.

Índices	x = 0,02	x = 0,04	x = 0,08
$R_{wp}$	9,09 %	8,91 %	9,17 %
$R_F^2$	2,65 %	2,85 %	3,29 %
$R_F(\text{Al}_2\text{O}_3)$	1,46 %	1,36 %	1,45 %
$R_F(\text{Mn}_3\text{O}_4)$	-	7,27 %	5,11 %
$\chi^2$	1,63	1,52	1,51

Nas Figuras de 4.28 a 4.30 estão os gráficos finais obtidos do refinamento Rietveld para as amostras de alumina dopada com 2, 4 e 8% em mol de manganês.

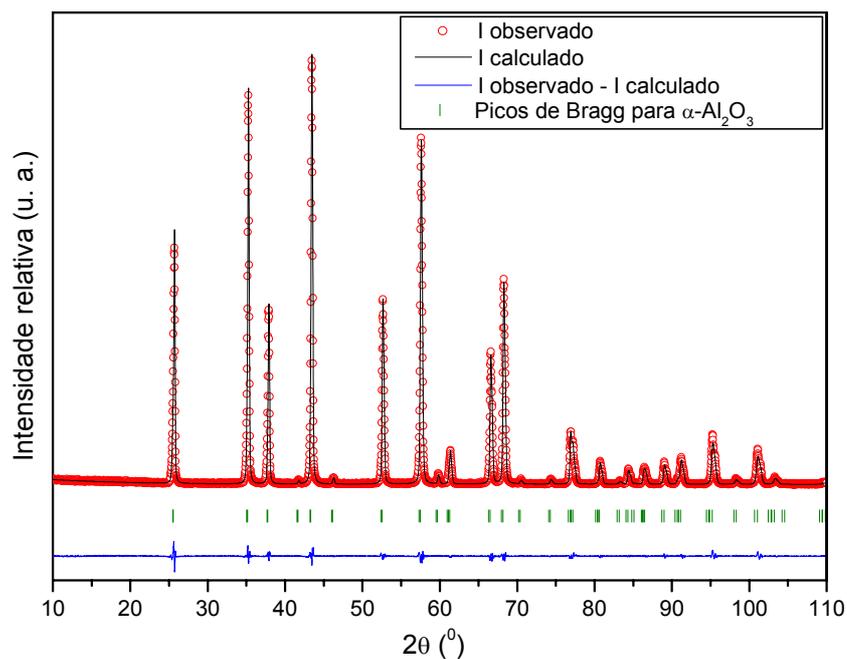


FIGURA 4.28 - Gráfico final obtido do refinamento Rietveld para a amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\%\text{Mn}$  obtida a  $1100^\circ\text{C}$  por 2h.

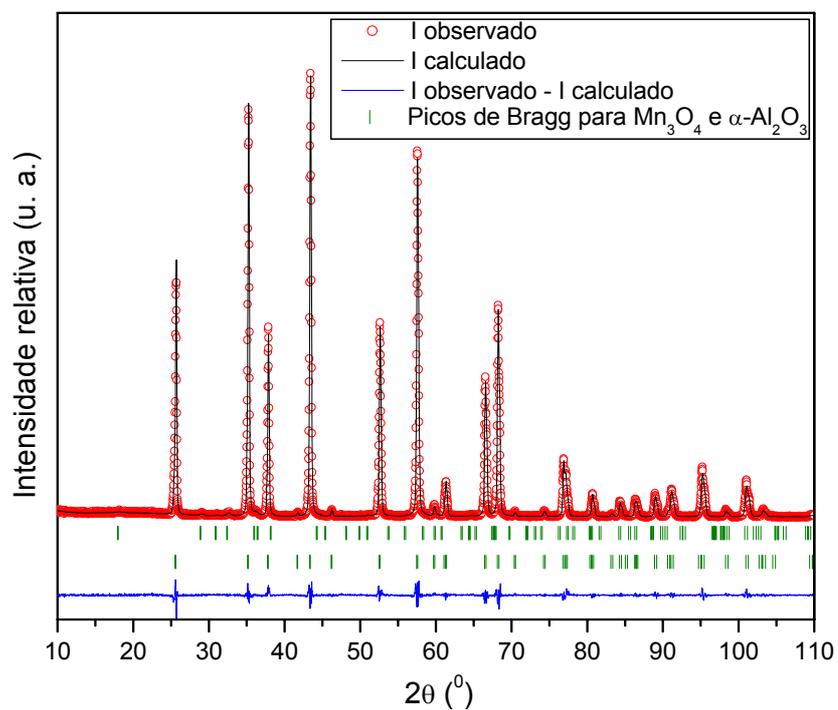


FIGURA 4.29 - Gráfico final obtido do refinamento Rietveld para a amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3/4\%\text{Mn}$  obtida a  $1100^\circ\text{C}$  por 2h.

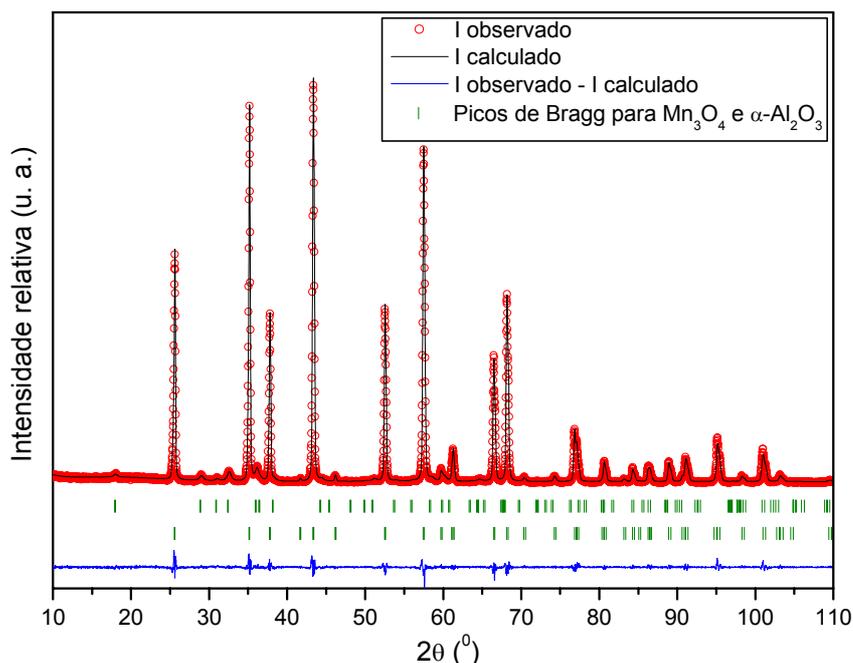


FIGURA 4.30 - Gráfico final obtido do refinamento Rietveld para a amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Mn}$  obtida a  $1100^\circ\text{C}$  por 2h.

Na Tabela 4.7 estão parâmetros de cela unitária, densidade, coordenadas atômicas e o fator de ocupação obtidos pelo refinamento de Rietveld para as amostras de alumina dopadas com  $x = 0,02$ ,  $0,04$  e  $0,08$  mol de manganês obtidas a  $1100^\circ\text{C}$ .

TABELA 4.7 - Parâmetros de cela unitária, volume, densidade, coordenadas atômicas e fator de ocupação, obtidos pelo refinamento de Rietveld para as amostras dopadas com manganês calcinadas a  $1100^\circ\text{C}$ .

	Variação de manganês (mol)		
	$x = 0,02$	$x = 0,04$	$x = 0,08$
$a$ (Å)	4,76263 (3)	4,76453 (5)	4,76552 (5)
$c$ (Å)	13,0026 (2)	13,0058 (2)	13,0081 (2)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	255,402 (4)	255,688(6)	255,839 (6)
$d$ (g/cm <sup>3</sup> )	4,040	4,041	4,051
$\text{Al}^{3+}$ e $\text{Mn}^{2+}$ (z)	0,35218(4)	0,35226(4)	0,35214(4)
$\text{Al}^{3+}$ (s.o.f.)	0,972(1)	0,969(2)	0,963(2)
$\text{Mn}^{2+}$ (s.o.f.)	0,028(1)	0,031(2)	0,037(2)
$\text{O}^{2-}$ (x)	0,3066(2)	0,3070(2)	0,3067(2)

Na Tabela 4.7 observa-se um aumento nos parâmetro de rede  $a$  e  $c$  e, conseqüente, expansão da cela unitária [ $255,340(7)\text{\AA}^3 \leq V \leq 256,839(6)\text{\AA}^3$ ] à medida que se aumenta a quantidade de manganês à composição da alumina. Esse aumento foi atribuído a uma maior densidade eletrônica do manganês em relação ao alumínio, o que proporciona a perturbação nos parâmetros de cela à medida que este compõe a rede da alumina. Tal resultado evidencia que parte do  $\text{Mn}^{2+}$  é incorporada na estrutura do *corundum* formando, portanto, uma solução sólida  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ . A Figura 4.31 ilustra a evolução do volume da cela em função da quantidade de Mn adicionado à rede da alumina.

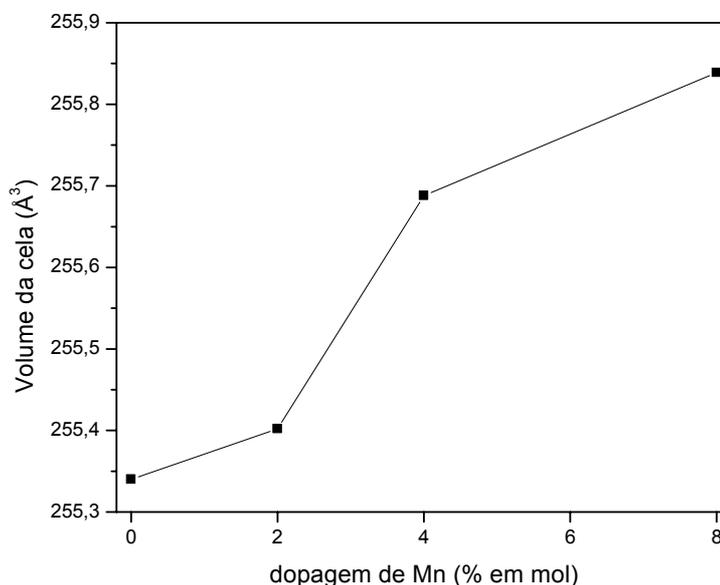


FIGURA 4.31 - Volume da cela em função da quantidade de manganês adicionado à rede da alumina para as amostras obtidas a  $1100^\circ\text{C}$ .

Em contra partida, é possível observar na Tabela 4.7 uma diferença entre os valores de *s.o.f* e a quantidade, em mol, de manganês adicionado na alumina, principalmente, para as composições  $x = 0,04$  e  $0,08$  atribuída à formação da segunda fase formada,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , pois nessas concentrações há uma concorrência dos íons  $\text{Mn}^{2+}$  para formação da fase secundária formada. Esta concorrência diminui a ocupação destes íons presentes na rede na forma de solução sólida  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ .

Na Tabela 4.8 são apresentados os dados de análise quantitativa de fases (em porcentagem) obtidos no final do refinamento das amostras com  $x = 0,02$ ,  $0,04$  e  $0,08$  em mol de manganês obtidas a  $1100^\circ\text{C}$ .

TABELA 4.8 - Porcentagem das fases para as amostras com manganês, onde x representa a quantidade em mol de manganês adicionado na matriz da alumina (amostras obtidas a 1100°C).

Amostras	Fases (%)	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
x = 0,02	100	-
x = 0,04	98,65(1)	1,35(4)
x = 0,08	95,79(5)	4,32(8)

A formação da solução sólida entre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e os cátions ferro, níquel e manganês se comportam de forma distinta na condição experimental aplicada, o que denota uma diferença na aplicação e/ou formação dos pigmentos de alumina. No caso do ferro, a solução sólida é formada sistematicamente até o teor de 8% em mol estudado neste trabalho. Enquanto que nas amostras com substituição de Al<sup>3+</sup> por Ni<sup>2+</sup> ou Mn<sup>2+</sup> verifica-se a formação de fases secundárias com o acréscimo desses cátions à composição da alumina.

A análise dos pigmentos por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho contribuiu para a identificação dos modos vibracionais da ligação Al-O em coordenações octaédrica e tetraédrica e do efeito dos íons nas frequências da alumina.

#### 4.2.3 - Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

A teoria de grupo prediz que os espinélios (grupo espacial Fd3m), tal como a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, devem apresentar quatro bandas de vibração ativas no infravermelho. Como os quatro modos ativos no infravermelho pertencem à mesma representação T<sub>1u</sub> (PREUDHOMME & TARTE, 1971) pode ocorrer interação entre as vibrações não sendo possível verificar todas as bandas.

Além disso, quando um cátion é substituído por outro, quatro parâmetros mudam simultaneamente: a massa do cátion, a distância, a força de ligação M-O (onde M = metal) e as dimensões da célula unitária. Estes fatores podem interferir na interpretação dos resultados.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho da alumina pura e dos pigmentos com ferro, níquel e manganês revelaram bandas características da

$\gamma$  e  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  para os pós obtidos a 900 e 1100°C, respectivamente. Os espectros são ilustrados nas Figuras 4.32 e 4.33.

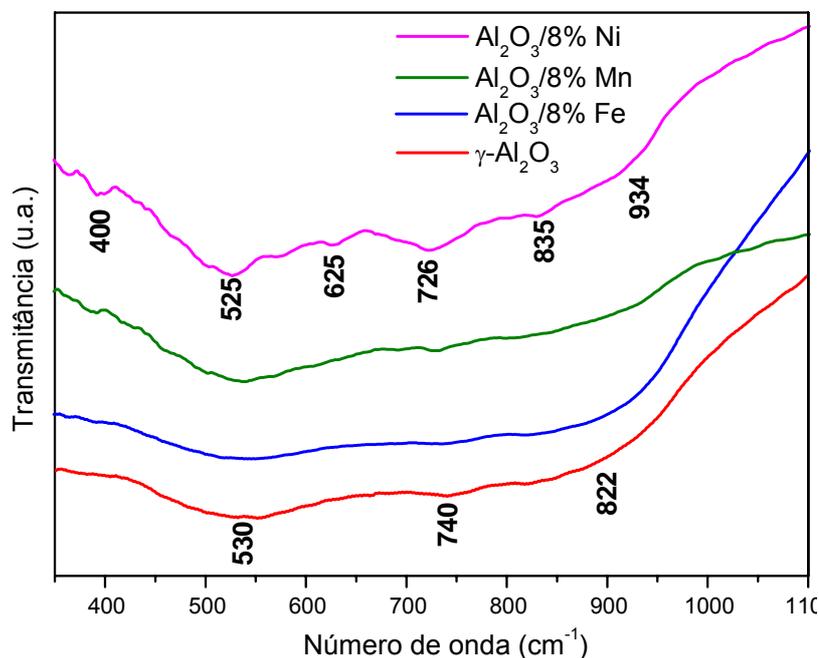


FIGURA 4.32 - Espectros vibracionais na região do Infravermelho da alumina pura e das amostras dopadas com 8% em mol de ferro, níquel e manganês obtidas após calcinação a 900°C por 2h.

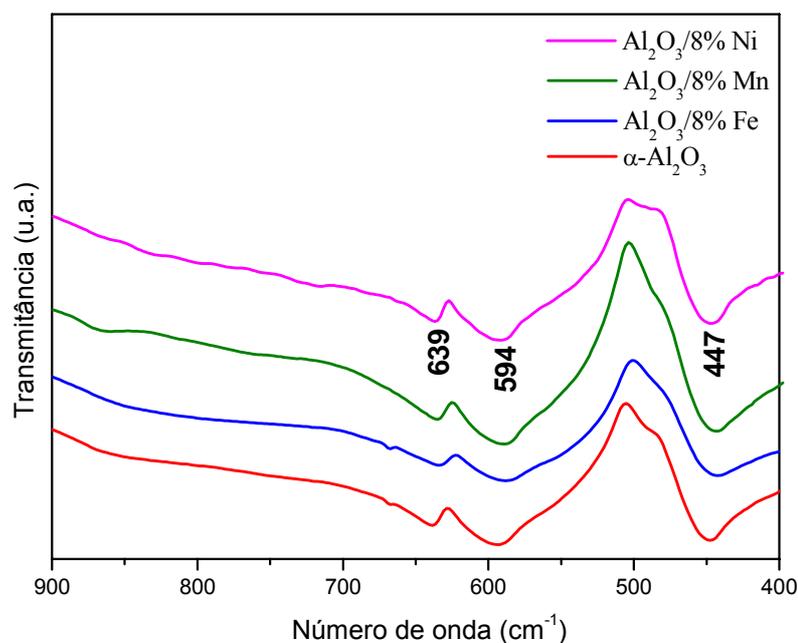


FIGURA 4.33 - Espectros vibracionais na região do Infravermelho da alumina pura e das amostras dopadas com 8% em mol de ferro, níquel e manganês obtidas após calcinação a 1100°C por 2h.

Nos espectros das amostras obtidas a 900°C pode-se observar bandas entre 500 e 900  $\text{cm}^{-1}$ , região que corresponde às frequências vibracionais das ligações O-Al-O (TARTE, 1967), veja Figura 4.32. As bandas largas e fracas observadas em torno de 822, 740 e 530  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às frequências características do  $\text{Al}^{3+}$  em coordenação tetraédrica ( $\text{AlO}_4$ ), ou mais especificamente, elas podem estar associadas a algumas vibrações de estiramento da rede de  $\text{AlO}_4$  interligados, como ocorre nas aluminas de transição (HERNANDÉZ & GONZÁLEZ, 2002). A identificação das frequências correspondentes à coordenação octaédrica da alumina ( $\text{AlO}_6$ ) também presente no espinélio, ficou comprometida devido ao alargamento das bandas observadas nos espectros da alumina pura e dopada com ferro e manganês.

Na Figura 4.32, pode-se observar que as bandas se mostraram pouco sensíveis à substituição dos cátions  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  na rede da alumina, provavelmente devido à interação entre as vibrações Al-O e M-O causando um alargamento e assimetria das bandas. Entretanto, quando o níquel é incorporado à estrutura da alumina, o alargamento diminui e novas bandas aparecem em torno de 400, 625 e 934  $\text{cm}^{-1}$ , sendo que as duas primeiras foram atribuídas à coordenação octaédrica do níquel ( $\text{NiO}_6$ ) e a última às interações das vibrações  $\text{NiO}_4$ - $\text{NiO}_6$ . Também se verificou uma intensificação e melhor definição da banda em torno de 525  $\text{cm}^{-1}$  com a adição de níquel à rede, o que sugere migração do níquel para o sítio tetraédrico na rede. Este resultado segue o observado por GAMA *et al.*, (2000) ao estudar a fase espinélio  $\text{Zn}_{7-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ . A análise dos espectros vibracionais revela, portanto, uma distribuição randômica dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  dentro dos sítios octaédricos e tetraédricos da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , confirmando os resultados obtidos por DRX e refinamento Rietveld.

Os espectros vibracionais apresentados na Figura 4.33 mostram bandas fortes e bem definidas para as ligações Al-O. Neste caso, a estrutura *corundum* obtida a 1100°C, é constituída somente de sítios octaédricos com os cátions  $\text{Al}^{3+}$  em coordenação octaédrica ( $\text{AlO}_6$ ). As bandas que caracterizam o  $\text{AlO}_6$  apresentam frequências na região de 639, 594 e 447  $\text{cm}^{-1}$ . Devido à intensidade destas bandas não foi possível identificar as frequências de vibrações do níquel e do manganês em coordenação tetraédrica ( $\text{NiO}_4$  e  $\text{MnO}_4$ ) presentes nas fases intermediárias formadas a 1100°C.

Com os resultados obtidos foi possível caracterizar os modos vibracionais da alumina em dois sítios de coordenação, porém as bandas se

mostraram pouco sensíveis à substituição dos cátions  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  na rede da alumina. As amostras de alumina dopada com ferro, níquel e manganês foram estudadas por microscopia eletrônica de transmissão para análise da morfologia e tamanho das partículas obtidas pelo método dos precursores poliméricos.

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

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão é fundamental para as caracterizações microestruturais na área de ciências dos materiais, pois possui grande poder de resolução, permitindo a observação e a análise de detalhes da estrutura cristalina. No presente trabalho, esta técnica foi utilizada com o intuito de avaliar as diferenças na morfologia, no tamanho e na cristalinidade das partículas das amostras de alumina dopada com metais de transição preparadas pelo método dos precursores poliméricos.

As imagens de MET, Figuras 4.34(a), 4.35, 4.37(a), 4.38(a) e 4.42(a) e (b), revelaram que as amostras de alumina dopadas com ferro, níquel e manganês obtidas após calcinação a  $900^{\circ}\text{C}$  possuem um alto grau de aglomeração das partículas, independentemente da quantidade de dopante adicionada à composição da alumina. Os agregados são formados por partículas nanométricas com morfologia arredondada. Após tratamento dessas amostras a  $1100^{\circ}\text{C}$ , não só são evidenciadas diferenças na morfologia, mas na aglomeração das partículas o que causa um efeito na morfologia causando tamanhos irregulares das mesmas, Figuras 4.36(a), 4.40(a) e 4.43(a). Os aglomerados observados são oriundos provavelmente do próprio método de síntese empregado para esses pós, uma vez que no processo de pirólise do polímero à baixa temperatura uma grande quantidade de calor é liberada durante a eliminação do material orgânico, causando um superaquecimento localizado, favorecendo assim o estabelecimento desses aglomerados (LEITE *et al.*, 1995 e ALBARICI *et al.*, 2005).

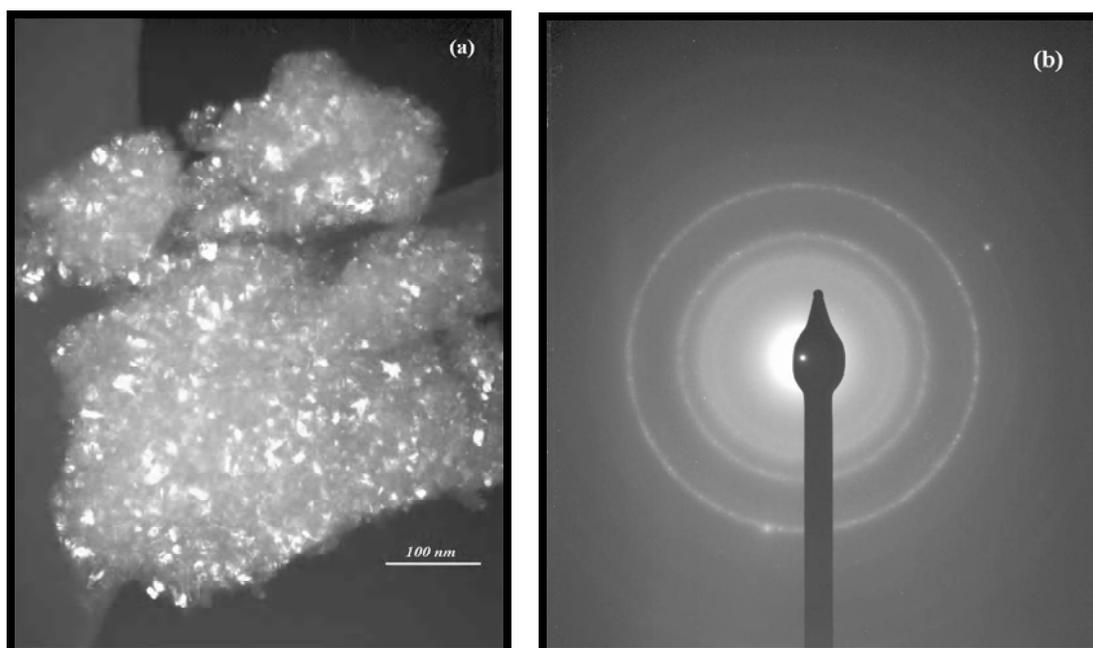


FIGURA 4.34 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/2%Fe calcinada a 900°C por 2h (a) campo escuro (b) padrão de difração de elétrons.

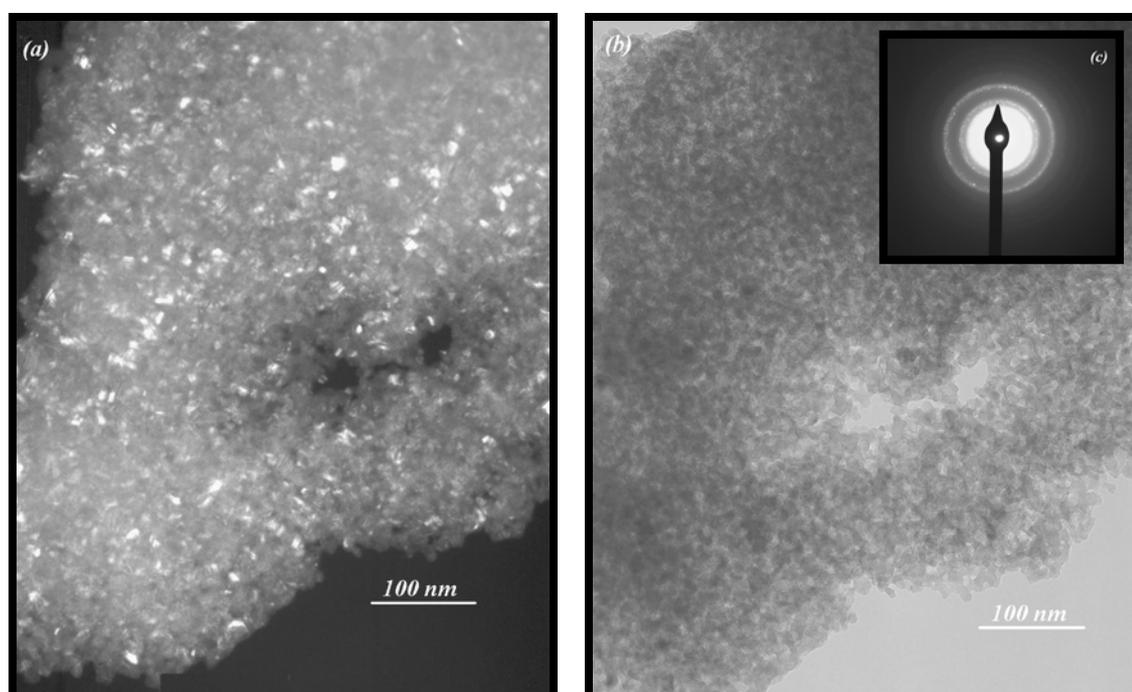


FIGURA 4.35 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/8%Fe calcinada a 900°C por 2h (a) campo escuro (b) campo claro (c) padrão de difração de elétrons.

As amostras de alumina com 2 e 8% em mol de ferro obtidas após calcinação a 900°C, apresentaram partículas esféricas com tamanho médio em torno de 10 nm, Figuras 4.34(a) e 4.35(a)(b). Alguns grãos maiores observados podem ser devido à aglomeração das partículas.

Os padrões de difração de elétrons apresentados para estas amostras, Figuras 4.34(b) e 4.35(c) são característicos de materiais policristalinos, onde, neste caso, os anéis representam os planos cristalinos da estrutura  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A análise dos anéis possibilita o cálculo dos valores de  $d_{hkl}$  que associados aos planos hkl caracterizam estruturalmente a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os valores encontrados são listados na Tabela 4.9 e estão de acordo com os valores de referência. É importante salientar que quando um feixe de elétrons passa por uma lâmina fina de um material cristalino somente os planos que se mostram quase paralelos ao feixe incidente contribuem para a formação da figura de difração (PADILHA, 1985).

TABELA 4.9 - Valores dos espaços interplanares para a amostra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/2%Fe obtida a 900°C:  $d_{hkl, \text{exp}}$  denota os valores que foram determinados por análise dos anéis de difração observados na Figura 4.34(b).

Anel	<i>hkl</i>	$d_{hkl, \text{exp}}$ (Å) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /2% Fe	$d_{hkl, \text{ref}}$ * (Å)
1	{220}	2,8	2,8
2	{311}	2,4	2,4
3	{400}	1,9	1,9
4	{440}	1,4	1,4
5	{444}	1,1	1,1
6	{731}	1,0	1,0
7	{840}	0,9	0,9
8	{844}	0,8	0,8

\* Powder Diffraction File of the Joint Committee on Powder Diffraction Data,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ficha 10-0425.

Por análises de MET, verificou-se diferenças na morfologia e um aumento no tamanho das partículas (em torno de 200 nm) para as amostras de alumina dopada com ferro tratadas a 1100°C, indicando a ocorrência de coalescência entre as partículas com o aumento da temperatura, Figura 4.36(a). O padrão de difração de elétrons para a amostra com 8% em mol de ferro, Figura 4.36(b), mostra a difração ocorrendo apenas em uma direção, o que indica a presença de uma partícula monocristalina, orientada, onde o conjunto de planos hkl

(116), (211) e (012) caracterizam a estrutura hexagonal da  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 10-0173 e com resultados de DRX discutidos anteriormente.

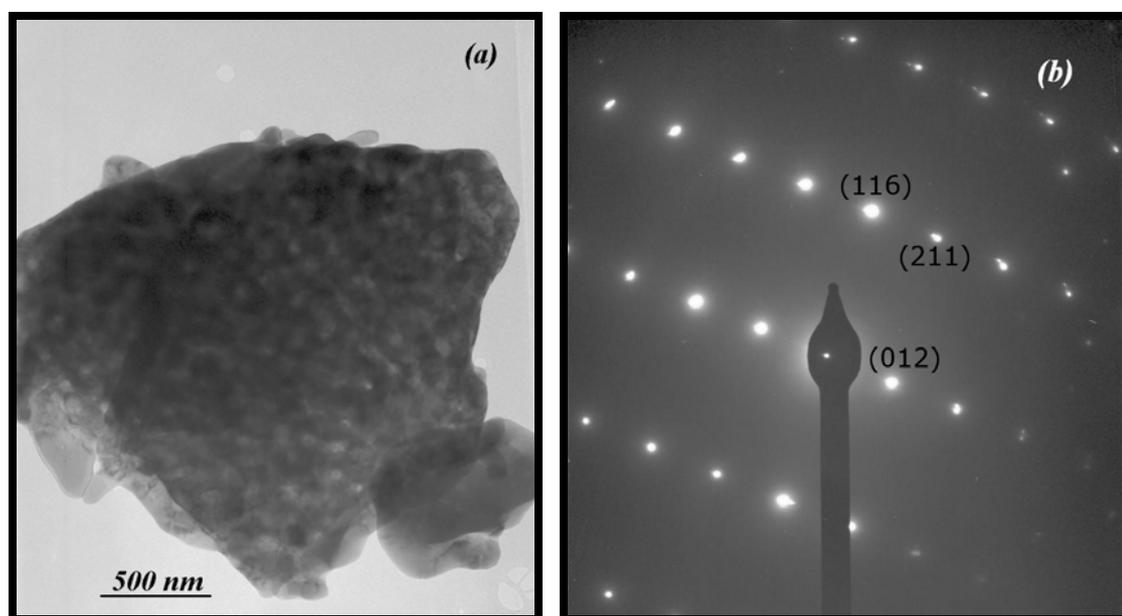


FIGURA 4.36 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Fe}$  calcinada a  $1100^\circ\text{C}$  por 2h (a) campo claro (b) padrão de difração de elétrons.

As Figuras 4.37 e 4.38 obtidas por MET para as amostras de alumina dopadas com níquel calcinadas a  $900^\circ\text{C}$ , indicaram a cristalinidade do material e a presença de nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  em torno de 10 nm. Foram calculados os valores de  $d_{hkl}$  a partir dos padrões de difração de elétrons apresentados nas Figuras 4.37(b) e 4.38(b), caracterizando a  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os valores encontram-se na Tabela 4.10.

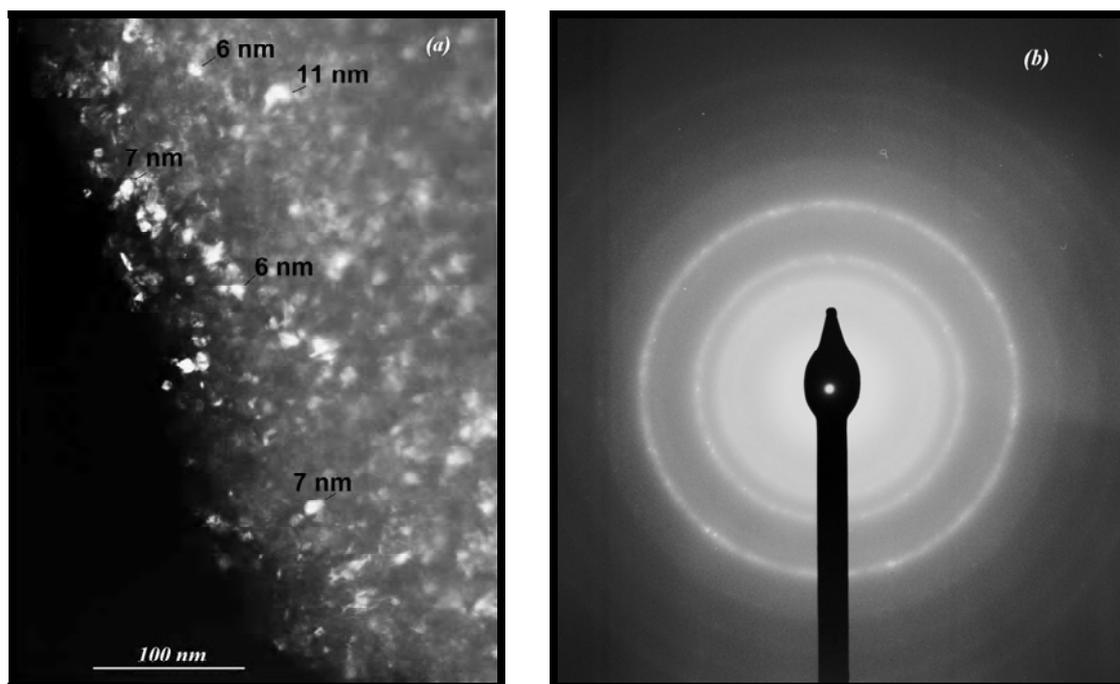


FIGURA 4.37 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3/1\%\text{Ni}$  calcinada a  $900^\circ\text{C}$  por 2h (a) campo escuro (b) padrão de difração de elétrons.

TABELA 4.10 - Valores dos espaços interplanares para as amostras  $\text{Al}_2\text{O}_3/1\%\text{Ni}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Ni}$  obtidas a  $900^\circ\text{C}$ :  $d_{hkl, \text{exp}}$  denota os valores que foram determinados por análise dos anéis de difração observados nas Figuras 4.37(b) e 4.38(b).

Anel	$hkl$	$d_{hkl, \text{exp}}$ (Å)	$d_{hkl, \text{exp}}$ (Å)	$d_{hkl, \text{ref}}^*$ (Å)
		$\text{Al}_2\text{O}_3/1\% \text{Ni}$	$\text{Al}_2\text{O}_3/8\% \text{Ni}$	
1	{311}	2,4	2,4	2,4
2	{400}	2,0	1,9	1,9
3	{440}	1,4	1,5	1,4
4	{444}	1,2	1,1	1,1
5	{731}	0,1	1,0	1,0
6	{840}	0,9	0,9	0,9
7	{844}	0,8	0,8	0,8

\* Powder Diffraction File of the Joint Committee on Powder Diffraction Data,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ficha 10-0425.

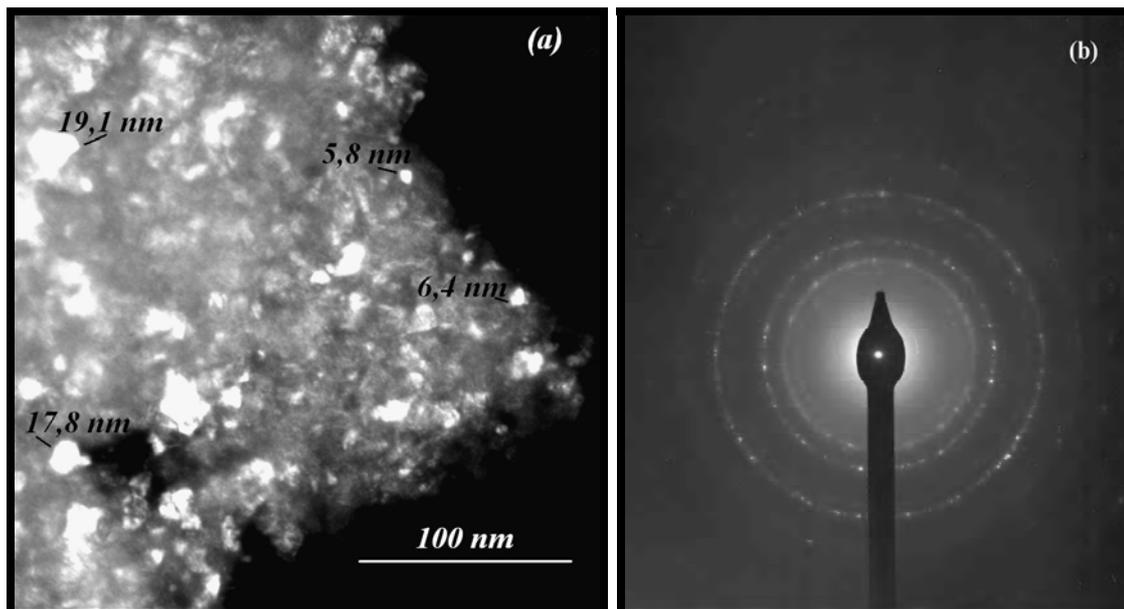


FIGURA 4.38 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Ni}$  calcinada a  $900^\circ\text{C}$  por 2h (a) campo escuro (b) padrão de difração de elétrons.

Por análises de MET, pode-se verificar diferenças na morfologia e um aumento no tamanho das partículas para as amostras de alumina dopadas com 8% em mol de níquel obtidas a  $1100^\circ\text{C}$ , Figuras 4.39 e 4.40, assim como o observado para as amostras de ferro tratadas nesta temperatura. Foi possível observar pela imagem da Figura 4.39 as duas fases presentes na amostra,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , identificadas por DRX e quantificadas por refinamento por MR (Seções 4.2.1 e 4.2.2). Partículas com morfologias arredondadas de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  compreendidas entre 12 e 30 nm são observadas enquanto que as partículas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  (solução sólida com pouco níquel incorporado na rede) são maiores, em torno de 200 nm.

Foram obtidos padrões de difração de elétrons em forma de aros ou anéis (Figura 4.41(a)) e outro em forma e pontos orientados (Figura 4.41(b)), para uma mesma amostra de alumina com 8% em mol de níquel, porém em duas regiões diferentes da amostra. Os planos hkl calculados para os dois padrões caracterizaram a estrutura cúbica do espinélio  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (Figura 4.41(a)) e a estrutura hexagonal da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Figura 4.41(b)) de acordo com as fichas cristalográficas JCPDF 10-0339 e JCPDF 10-0173.

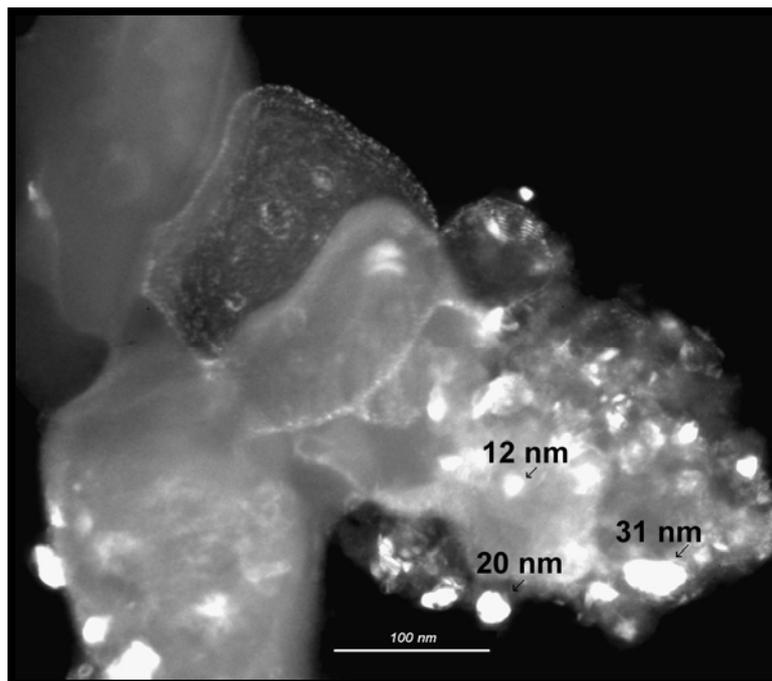


FIGURA 4.39 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Ni}$  calcinada a  $900^\circ\text{C}$  por 2h (campo escuro).

Pela imagem de alta resolução obtida por MET para a amostra com 8% em mol de níquel, pode-se determinar uma distância interplanar em torno de 0,25 nm o que indicou a orientação dos cristalitos no plano (311) pertencente ao pico de intensidade 100% no padrão de difração de raios X da estrutura cúbica do  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (JCPDF 10-0339). O padrão de difração de elétrons apresentado na Figura 4.41(a) foi obtido na região destacada da Figura 4.40(a).

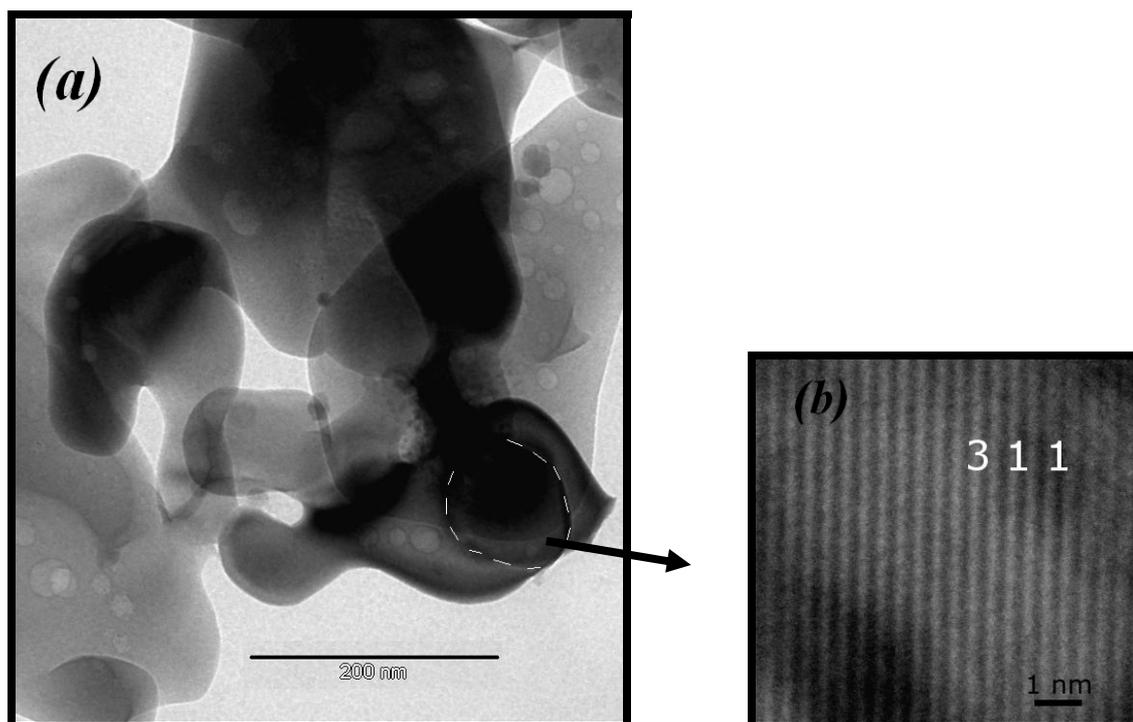


FIGURA 4.40 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Ni}$  calcinada a  $1100^\circ\text{C}$  por 2h (a) campo claro (b) alta resolução na região destacada.

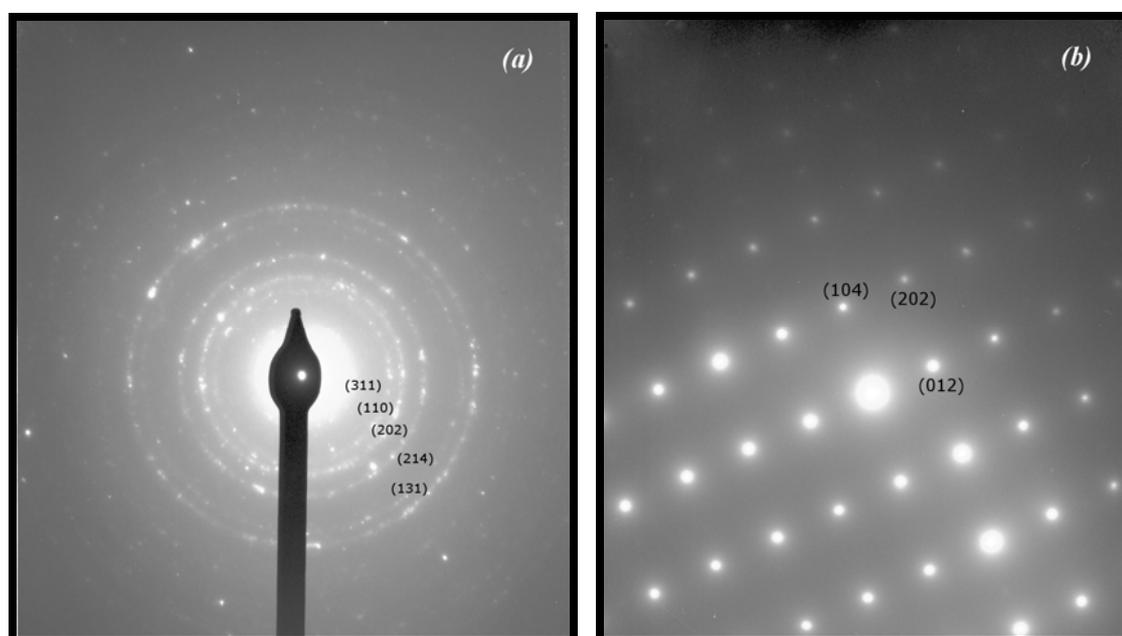


FIGURA 4.41 - Padrões de difração de elétrons obtidos por MET em regiões diferentes da amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Ni}$  calcinada a  $1100^\circ\text{C}$  por 2h (a)  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (b)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

As amostras de alumina com 2% em mol de manganês obtidas após calcinação a 900°C, apresentaram partículas esféricas com tamanho médio em torno de 7 nm como pode ser observado nas Figuras 4.42(a) e 4.42(b) obtidas em campo escuro e campo claro, respectivamente. Assim como discutido para as amostras com ferro e níquel, o padrão de difração de elétrons, Figura 4.42(c) revelou um padrão característico da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A partir desta imagem foram calculados os valores de  $d_{hkl}$ , identificando assim os planos hkl de acordo com a referência, Tabela 4.11.

TABELA 4.11 - Valores dos espaços interplanares para a amostra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/2%Mn obtidas a 900°C:  $d_{hkl, \text{exp}}$  denota os valores que foram determinados por análise dos anéis de difração observados na Figura 4.42(c).

Anel	<i>hkl</i>	$d_{hkl, \text{exp}}$ (Å) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /2% Mn	$d_{hkl, \text{ref}}$ * (Å)
1	{220}	2,7	2,8
2	{311}	2,4	2,4
3	{400}	2,1	1,9
4	{440}	1,4	1,4
5	{444}	1,1	1,1
6	{731}	1,0	1,0
7	{840}	0,9	0,9
8	{844}	0,8	0,8

\* Powder Diffraction File of the Joint Committee on Powder Diffraction Data,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ficha 10-0425.

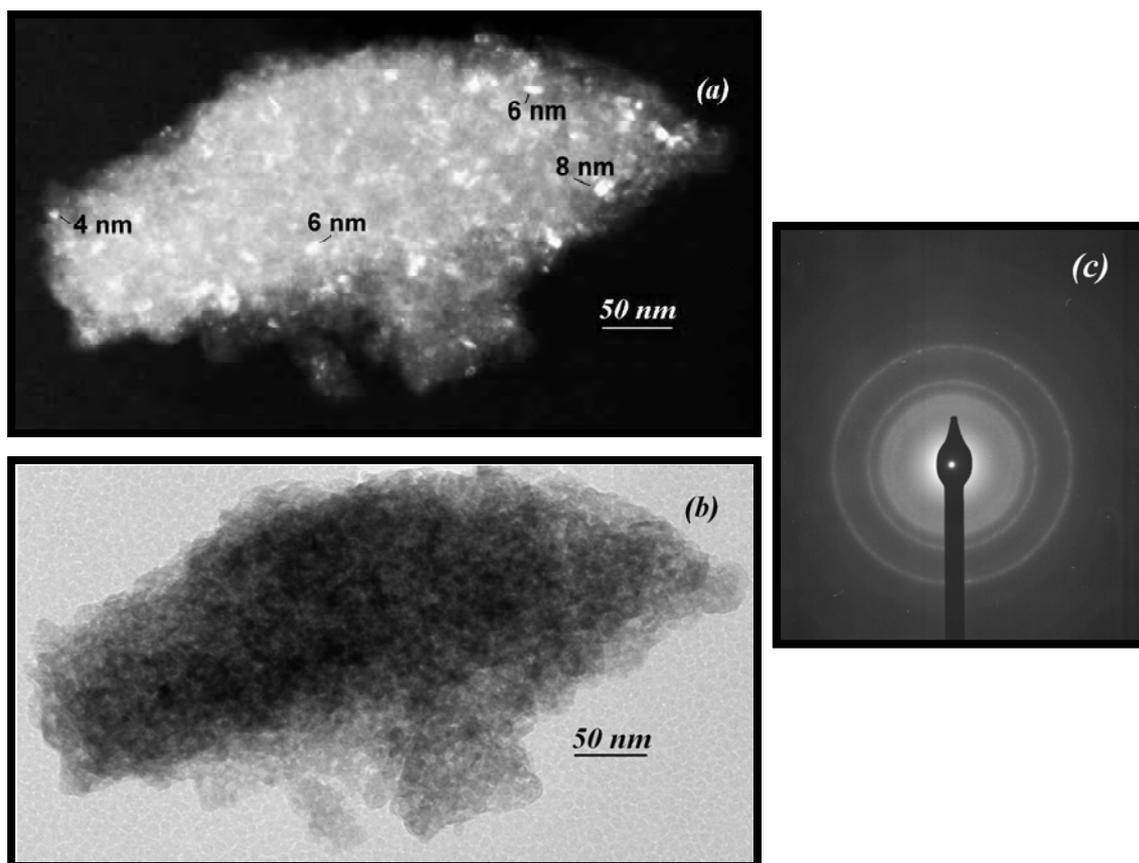


FIGURA 4.42 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\%\text{Mn}$  calcinada a  $900^\circ\text{C}$  por 2h (a) campo escuro (b) campo claro (c) padrão de difração de elétrons.

A imagem obtida por MET, Figura 4.43(a), para a mesma composição de 2% em mol de manganês, porém tratada a  $1100^\circ\text{C}$  revelaram partículas grandes, sugerindo que possa ter ocorrido sinterização entre as partículas com o aumento da temperatura, como avaliado para as amostras com ferro e níquel obtidas nesta temperatura. O padrão de difração para a amostra com 2% em mol de manganês, Figura 4.43(b), indica a presença de uma partícula orientada, monocristalina, onde os planos hkl foram identificados segundo a ficha JCPDF 10-0173, caracterizando a estrutura hexagonal da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  de acordo com os resultados de DRX.

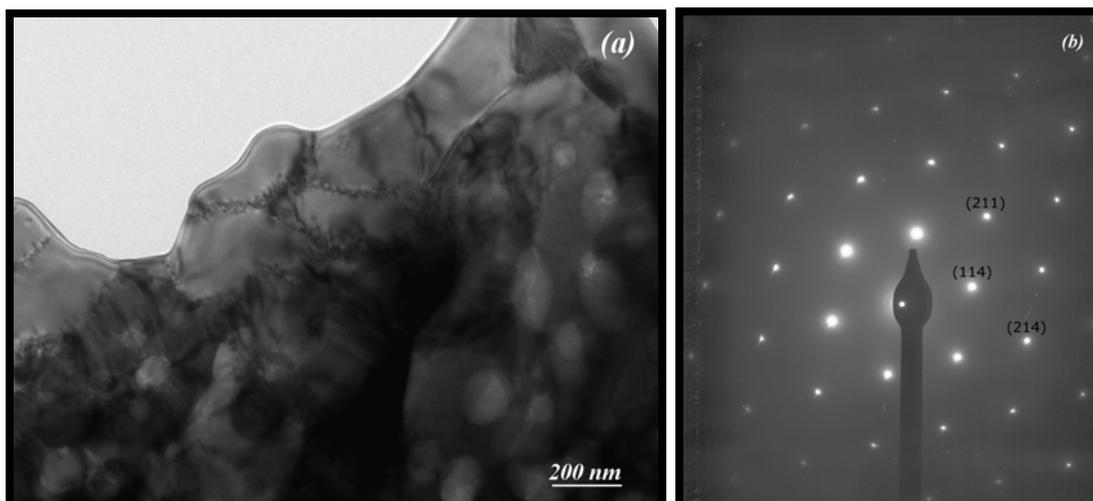


FIGURA 4.43 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\%\text{Mn}$  calcinada a  $1100^\circ\text{C}$  por 2h (a) campo claro (b) padrão de difração de elétrons.

Os valores de tamanho médio de partículas calculado por MET e os valores de tamanho de cristalito calculados por DRX (segundo a equação de Scherrer, Seção 3.2.2) para os pigmentos com ferro, níquel e manganês em diferentes concentrações seguem na Tabela 4.12.

TABELA 4.12 - Tamanho de partículas das amostras de alumina com ferro, níquel e manganês calculado por diferentes métodos.

Material	Tamanho médio (nm)			
	900°C (MET)	900°C (DRX)	1100°C (MET)	1100°C (DRX)
$\text{Al}_2\text{O}_3/2,0\% \text{ Fe}$	10	6	> 200	57
$\text{Al}_2\text{O}_3/8,0\% \text{ Fe}$	7	6	> 200	59
$\text{Al}_2\text{O}_3/1,0\% \text{ Ni}$	8	7	> 200	60
$\text{Al}_2\text{O}_3/8,0\% \text{ Ni}$	12	7	> 200*	73
$\text{Al}_2\text{O}_3/2,0\% \text{ Mn}$	7	7	> 200	44

\* Presença de partículas em torno de 30 nm referentes ao espinélio  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .

Observa-se que para as amostras calcinadas a 900°C os valores de tamanho médio de partícula e tamanho médio de cristalito são bem próximos, isto está associado a morfologia esférica destas partículas podendo ser um indicativo de que não ocorre sinterização no sistema. No entanto, para as mesmas amostras, quando calcinadas a 1100°C, estes valores se apresentaram bem diferentes. Corroborando estes resultados com as diferenças nas morfologias destas partículas são indícios de que pode estar ocorrendo sinterização nestes sistemas.

CASALI (2005) e RICCERI *et al.*, (2002) observaram a ocorrência da sinterização nos sistemas  $Ce_{0,84}Pr_{0,16}O_2$  e  $Al_2O_3/Fe_2O_3/TiO_2$  com o aumento da temperatura, respectivamente.

As caracterizações estruturais apresentadas por MET estão de acordo com os resultados apresentados anteriormente nas Seções 4.2.1 a 4.2.4. É observado para todas as amostras um crescimento das partículas independentemente da concentração dos metais de transição em questão. Portanto, a sinterização entre as partículas está relacionada ao aumento da temperatura de calcinação. Os padrões de difração de elétrons, no caso da  $\alpha-Al_2O_3$ , revelaram a presença de partículas orientadas, sem defeitos, portanto, monocristalinas, sendo que as difrações foram feitas sob uma única partícula, o que é possível devido ao seu tamanho elevado.

Espectroscopia de reflectância das amostras de alumina com ferro, níquel e manganês será discutida na Seção 4.2.5. Esta técnica foi utilizada como uma ferramenta para complementar os resultados apresentados até o momento por uso das técnicas de DRX, refinamento Rietveld, espectroscopia vibracional no infravermelho e MET.

#### 4.2.5 - Espectroscopia de Reflectância na Região do Ultravioleta-Visível (UV-vis)

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

A grande quantidade de luz espalhada e absorvida por um grão é dependente do tamanho do mesmo. A reflexão a partir das superfícies e defeitos internos do material é que controlam o espalhamento. Portanto, o tamanho diferente das partículas obtidas pelo método dos precursores poliméricos para as amostras de alumina dopada com ferro, níquel e manganês foi um fator influente nas reflectâncias observadas. Os espectros de reflectância na região do UV-vis dos pigmentos de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$  são apresentados nas Figuras de 4.44 a 4.46.

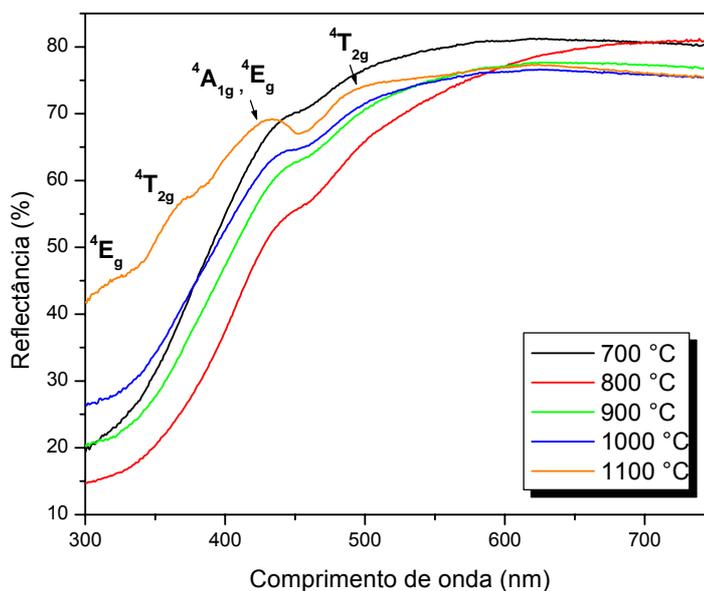


FIGURA 4.44 - Espectros na região do UV-vis das amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\%\text{Fe}$  obtidas após calcinação entre 700 e 1100 °C por 2h.

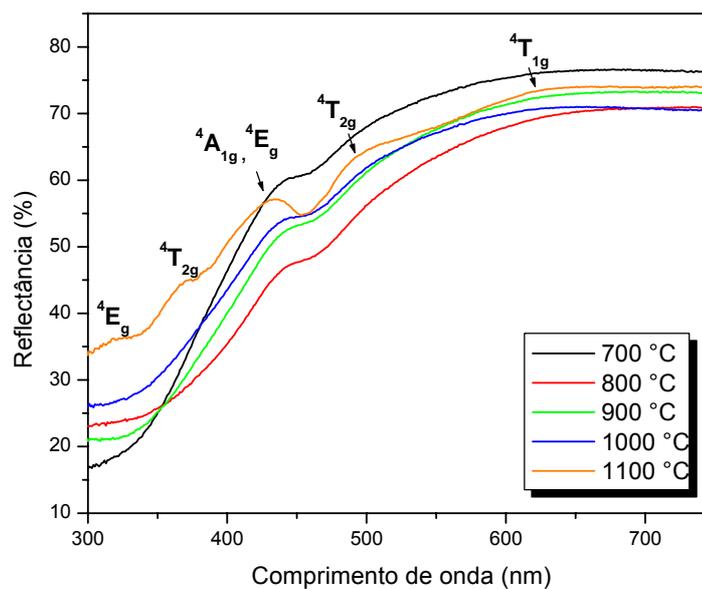


FIGURA 4.45 - Espectros na região do UV-vis das amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3/4\%\text{Fe}$  obtidas após calcinação entre 700 e 1100°C por 2h.

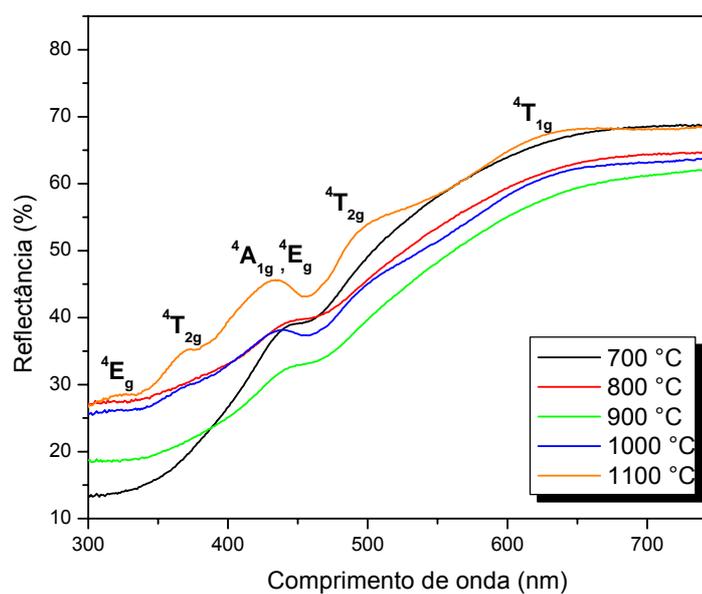


FIGURA 4.46 - Espectros na região do UV-vis das amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Fe}$  obtidas após calcinação entre 700 e 1100°C por 2h.

A cor amarela observada para os pigmentos de ferro, está relacionada às transições eletrônicas de energia dentro da configuração  $d^5$  ( $Fe^{3+}$ ), bem como a transferência de cargas do ligante para o metal (TCLM) e do metal para o ligante (TCML) (TLACZALA & BARTECKI, 1995).

Os pigmentos de  $Al_2O_3/Fe$  apresentaram um aumento da reflectância com aumento da temperatura de calcinação, ou seja, aspectos diferentes nas cores obtidas, apesar de todos possuírem coloração amarelada. Observou-se uma banda larga de reflectância na região de 450 nm para os pigmentos com 2, 4 e 8% em mol de Fe obtidos após calcinação a  $900^\circ C$ , enquanto que para os obtidos após  $1100^\circ C$  cinco bandas mais definidas estão presentes nos espectros. Estas últimas estão posicionadas em 320, 368, 432, 495 e 625 nm, referentes às transições  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g$ ,  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ,  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$ ,  ${}^4E_g$ ,  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  e  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ , respectivamente, com o  $Fe^{3+}$  em coordenação octaédrica (SHRIVER *et al.*, 1994 e TANABE & SUGANO, 1954) substituindo os íons  $Al^{3+}$  na rede.

Os pigmentos de alumina dopada com níquel apresentaram as colorações azul e verde de acordo com as fases  $\gamma$  e  $\alpha-Al_2O_3$  formadas, respectivamente. Os gráficos de reflectância são apresentados nas Figuras 4.47 a 4.50.

As espécies de  $Ni^{2+}$  no espinélio  $NiAl_2O_4$ , com configuração eletrônica  $d^8$ , podem existir nos sítios de coordenação tetraédrico e octaédrico dependendo da temperatura de calcinação. Em ambos os casos, há três transições permitidas e algumas transições proibidas, sendo que as possíveis são:  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ ,  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  (F) e  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  (P), onde (F) e (P) indicam os estados originados de  ${}^3F$  e  ${}^3P$ , respectivamente (GUSHIKEM, 2005 e TANABE & SUGANO, 1954).

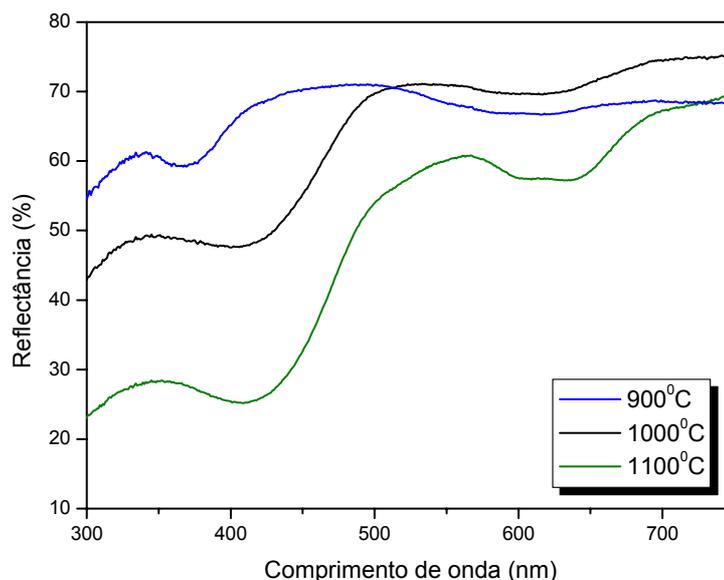


FIGURA 4.47 - Espectros na região do UV-vis das amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3/1\%\text{Ni}$  obtidas após calcinação entre 900 e 1100°C por 2h.

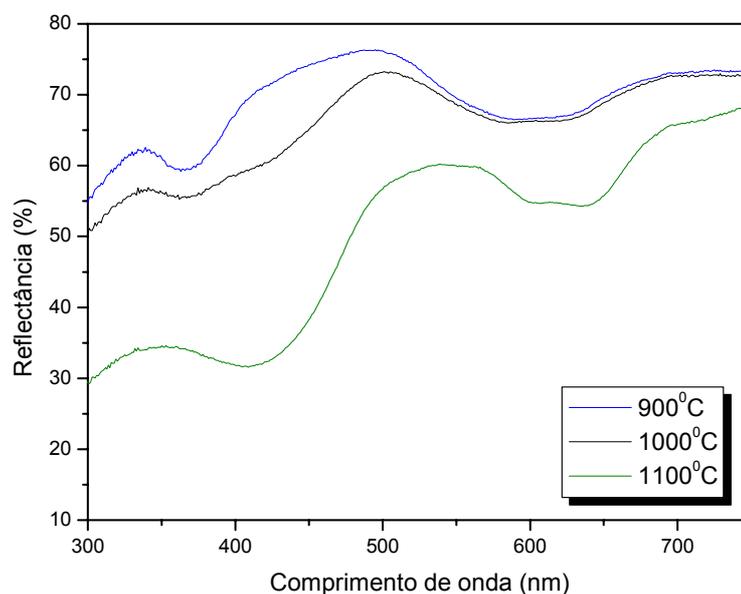


FIGURA 4.48 - Espectros na região do UV-vis das amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\%\text{Ni}$  obtidas após calcinação entre 900 e 1100°C por 2h.

Os espectros de reflectância das amostras de alumina dopadas com níquel obtidas após calcinação a 900 e 1100°C apresentaram várias bandas indicando a presença dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  em sítios de coordenação tetraédrica ( $\text{Ni(T)}$ ) e octaédrica ( $\text{Ni(O)}$ ) (AMINI & TORKIAN, 2002). Pode-se observar para a amostra de

alumina com 1% em mol de níquel obtida a 1100°C bandas em torno de 349, 534, 619 e 691 nm e para a amostra com 8% em mol de níquel obtida a 1100°C bandas em torno de 345, 516, 571, 617 e 696 nm. A banda de menor energia corresponde à transição permitida por spin  ${}^3A_2({}^3F) \rightarrow {}^3T_2({}^3F)$  e a banda de maior energia é atribuída à transição  ${}^3A_2({}^3F) \rightarrow {}^3T_1({}^3F)$ , de acordo com o diagrama de Tanabe & Sugano (TANABE & SUGANO, 1954). As bandas de reflectância em energias mais altas (345 e 349 nm) foram atribuídas ao Ni(O) e as demais atribuídas ao Ni(T) (SCHEFFER *et al.*, 1987).

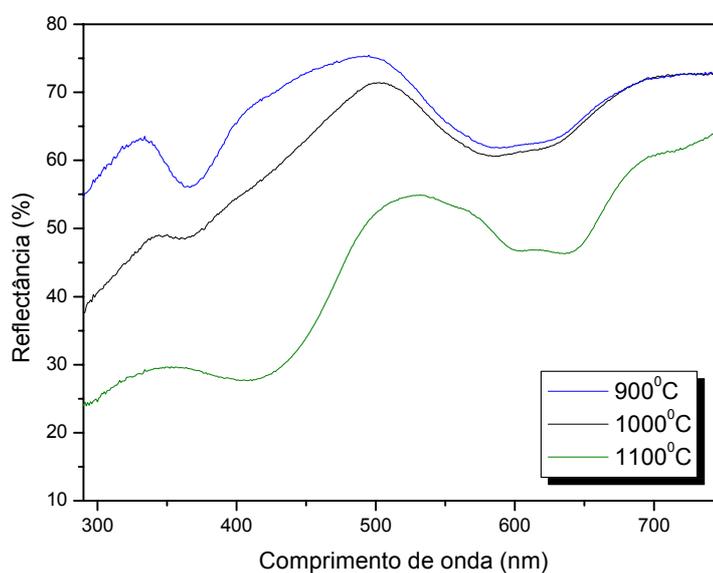


FIGURA 4.49 - Espectros na região do UV-vis das amostras de  $Al_2O_3/4\%Ni$  obtidas após calcinação entre 900 e 1100°C por 2h.

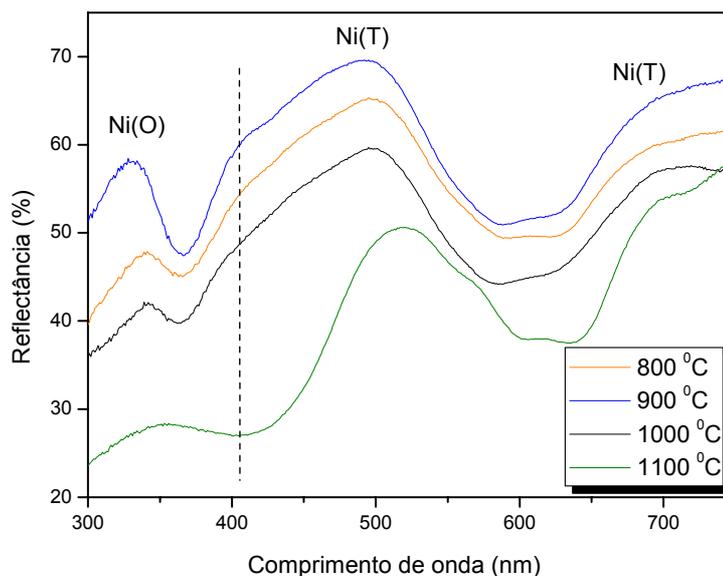


FIGURA 4.50 - Espectros na região do UV-vis das amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Ni}$  obtidas após calcinação entre 800 e 1100°C por 2h.

Observou-se também que os espectros dos materiais dopados com níquel (1, 2, 4 e 8% em mol de dopante), Figuras 4.47 a 4.50, obtidos entre 900 e 1100°C apresentaram-se similares, sugerindo que a ocupação dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  ocorre em sítios tetraédricos e octaédricos desde a fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  formada a 900°C. Estes dados estão de acordo com os resultados observados por espectroscopia vibracional no infravermelho. A distribuição preferencial dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  depende fortemente do parâmetro de rede, o qual é influenciado pela concentração de níquel adicionado. A distribuição destes íons em sítios tetraédricos não se mostra afetada em temperaturas de calcinação até 700°C (SCHEFFER *et al.*, 1987).

AMINI & TORKIAN (2002) observaram altas intensidades das bandas para os íons  $\text{Ni}^{2+}$  em sítios tetraédricos em relação à ocupação em sítios octaédricos, o que foi atribuído às baixas temperaturas de processamento via aquecimento por microondas.

Os espectros de reflectância das amostras com 2, 4 e 8% em mol de manganês são apresentados nas Figuras 4.51 a 4.53. No caso dos pigmentos com manganês as cores variaram do rosa ao marrom.

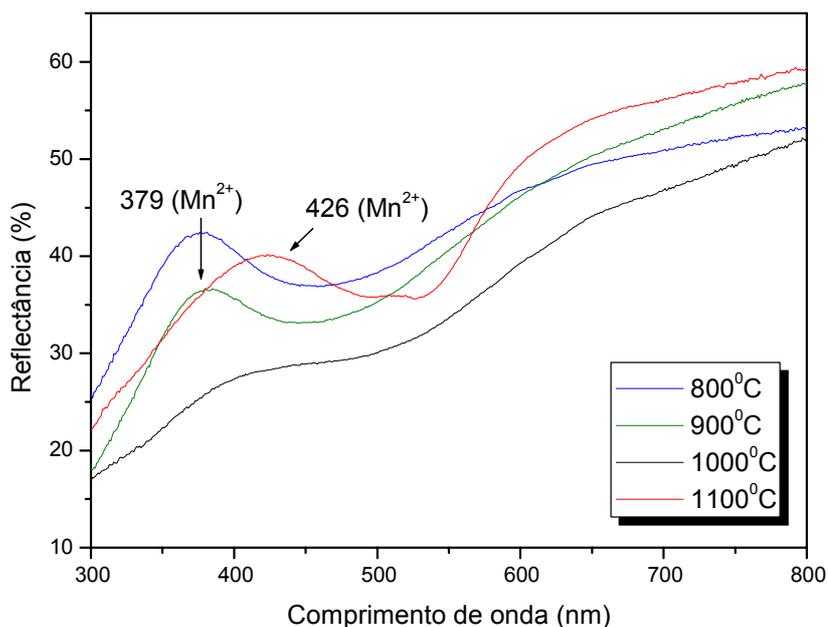


FIGURA 4.51 - Espectros na região do UV-vis das amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\%\text{Mn}$  obtidas após calcinação entre 800 e 1100°C por 2h.

O espectro do pigmento de alumina com 2% em mol de manganês obtido após calcinação a 900°C, revelou uma banda em 379 nm referente ao  $\text{Mn}^{2+}$  em sua configuração eletrônica  $d^5$ . Esta banda é provavelmente causada por duas transições  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g$  e  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$  que são indistinguíveis em energia. Tais transições podem ocorrer em ambas as coordenações (tetraédrica ou octaédrica) e, portanto não são determinantes para o número de coordenação (KEPPLER, 1992 e SHERMAN & VERGO, 1988).

Para as outras dopagens, 4 e 8% em mol nesta mesma temperatura (900°C), observou-se que a banda na região de 380-390 nm sofre um alargamento com o aumento de manganês na composição da alumina, sugerindo que íons  $\text{Mn}^{3+}$  provavelmente também estejam presentes na rede da alumina.

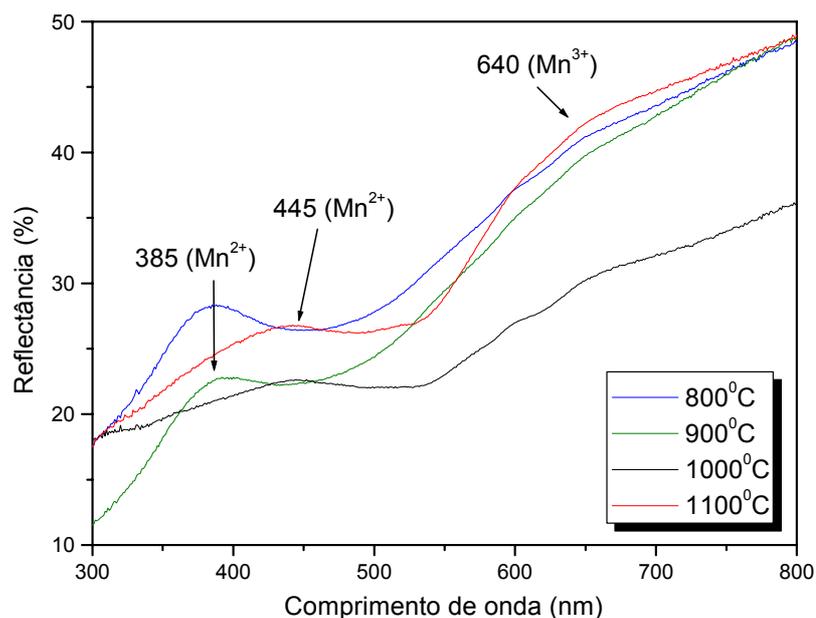


FIGURA 4.52 - Espectros na região do UV-vis das amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3/4\%\text{Mn}$  obtidas após calcinação entre 800 e 1100°C por 2h.

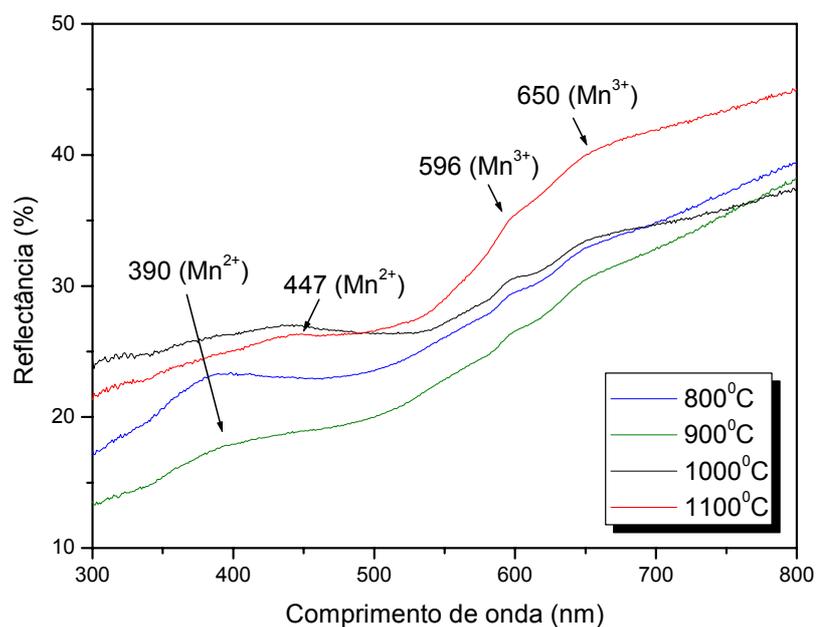


FIGURA 4.53 - Espectros na região do UV-vis das amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Mn}$  obtidas após calcinação entre 800 e 1100°C por 2h.

No caso das amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mn}$  obtidas após tratamento térmico a 1100°C, a banda referente à transição do  $\text{Mn}^{2+}$ , na região de 426 a 447 nm, se desloca para maior comprimento de onda com o aumento da quantidade de

manganês adicionado à rede da alumina. Para estes pigmentos verifica-se também bandas referentes às transições do  $Mn^{3+}$  devido à presença da fase  $Mn_3O_4$ , de acordo com os resultados de difração de raios X e refinamento Rietveld apresentados nas Seções 4.2.1 e 4.2.2.

O óxido  $Mn_3O_4$  formado a partir da dopagem com 4% em mol de manganês e calcinação de  $1100^\circ C$  é constituído de cátions  $Mn^{2+}$  e  $Mn^{3+}$  distribuídos em sítios octaédricos e tetraédricos permitindo interações de troca de elétron d-d entre os sítios destes íons (SAGHEER *et al.*, 1999). É bem conhecido, que os cátions  $Mn^{3+}$  distorcem seu sítio de coordenação via efeito Jahn Teller. Esta distorção diminui a simetria do sítio de coordenação de octaédrico ( $Oh$ ) para tetraédrico ( $D4h$ ) (SHERMAN & VERGO, 1988).

As bandas observadas na região de 596, 640 e 650 nm para as amostras com 4 e 8% em mol de manganês obtidas a  $1100^\circ C$  foram atribuídas à transição  ${}^5E_g(D) \rightarrow {}^5T_{2g}(D)$  do  $Mn^{3+}$  (configuração eletrônica  $d^4$ ) com ocupação dos íons em posições tetraédricas e octaédricas. (KEPPLER, 1992).

Por análise dos resultados de reflectância foi possível identificar as transições eletrônicas que ocorreram com adição dos íons de metais de transição ferro, níquel e manganês na rede da alumina, tendo em vista que tais transições estão relacionadas com os sítios de ocupação dos íons metálicos em questão na rede, e estes, por sua vez, influenciam diretamente nas cores obtidas para os pigmentos. Foi constatado também variações nos valores de reflectância nos espectros apresentados de acordo com os diferentes tamanhos de partículas para as composições da  $\gamma$  e  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , como revelado por MET.

Para complementar os resultados de espectroscopia de reflectância, uma descrição exata das cores dos pigmentos obtidos neste trabalho foi representada através de números, o que facilita consideravelmente a comunicação e a comparação entre as cores, permitindo inclusive um tratamento quantitativo das diferenças observadas.

#### 4.2.6 – Colorimetria

Um dos sistemas de medidas colorimétricas recomendado pelo CIE (*Comission Internationale d'Eclairage*) desde 1976 e comumente usado na indústria cerâmica é o CIELab. Este sistema fornece informações tanto sobre a cromaticidade, ( $a^*$ ,  $b^*$ ) quanto sobre a luminosidade da amostra, e reproduz bem a experiência visual.

Na Tabela 4.13, valores da coordenada  $b^*$  no sistema CIELab em relação à escala que se estende do azul ( $-b$ ) ao amarelo ( $+b$ ), mostraram a predominância da cor amarela sobre a azul para todos os pigmentos com ferro estudados, com pequena contribuição do vermelho (valores positivos da coordenada  $a$ ). Os resultados das coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  evidenciaram diferentes intensidades do amarelo o que está relacionado à quantidade de ferro adicionado à composição da alumina, temperatura de calcinação para obtenção dos pigmentos e coordenação dos íons  $Fe^{3+}$  em duas estruturas diferentes,  $\gamma-Al_2O_3$  (espinélio obtido a  $900^\circ C$ ) e  $\alpha-Al_2O_3$  (*corundum* obtido a  $1100^\circ C$ ).

TABELA 4.13. Valores das coordenadas colorimétricas  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  e ângulo de tonalidade ( $h_{ab}$ ) para os pigmentos de  $Al_2O_3/Fe$ .

Material	T (°C)	$a^*$	$b^*$	$L^*$	$h_{ab}$ (graus)
$Al_2O_3/2\%Fe$	700	0,3	12,1	90,4	88,3
	800	1,5	17,8	86,3	85,1
	900	1,0	16,7	86,9	86,4
	1000	0,8	14,0	87,3	86,7
	1100	1,2	11,9	88,9	83,8
$Al_2O_3/4\%Fe$	700	2,1	18,6	85,9	83,5
	800	4,9	25,6	78,7	79,0
	900	1,1	24,6	81,8	87,2
	1000	3,4	21,6	81,2	80,8
	1100	4,6	20,2	82,7	77,1
$Al_2O_3/8\%Fe$	700	6,5	29,1	76,0	77,3
	800	11,5	35,5	68,5	72,0
	900	10,1	32,1	69,8	72,3
	1000	9,2	28,5	71,8	72,1
	1100	8,2	24,7	75,1	71,5

Pode-se verificar variações no fator luminosidade ( $L^*$ ) com o aumento da quantidade de ferro adicionado na rede da alumina e aumento deste parâmetro para temperatura de calcinação maior, indicando menor intensidade na cor dos pigmentos (veja Tabela 4.13). Os valores da coordenada cromática  $b^*$  sofrem um aumento seguido de uma diminuição de acordo com a concentração de ferro na alumina, sendo que para a composição com 8% em mol do dopante há maior contribuição da cor vermelha em relação às demais composições (2 e 4%). O comportamento da luminosidade e da coordenada  $b^*$  frente à temperatura de obtenção dos pigmentos com ferro é ilustrado na Figura 4.54.

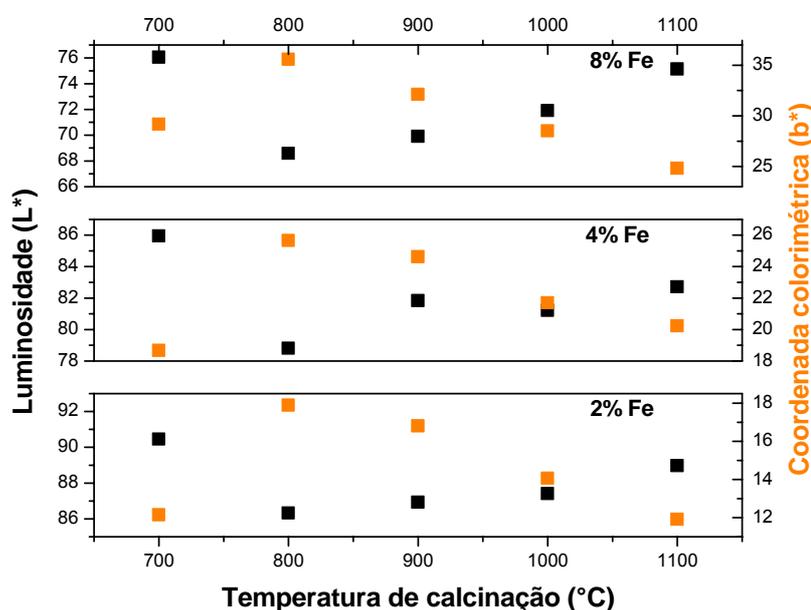


FIGURA 4.54 - Gráfico representando os parâmetros cromáticos  $L^*$ ,  $b^*$  em função da temperatura de calcinação para os pigmentos com 2, 4 e 8% em mol de ferro.

A cor também foi descrita nos planos  $a^* b^*$  em termos do seu ângulo de tonalidade,  $h^\circ$ , o qual é medido em graus numa escala de 0-360° seguindo no sentido anti-horário a partir do eixo positivo de  $a^*$ , no vermelho 0°, passando pelo eixo positivo de  $b^*$ , no amarelo 90°, contornando e passando pelo verde 180°, pelo azul 270° e retornando ao vermelho 0°-360° (MACHADO *et al.*, 1997). O ângulo de tonalidade da cor foi calculado seguindo a equação 4.1:

$$h_{ab} = \arctan (b^*/a^*)$$

equação 4.1

Diferenças no  $h_{ab}$  na região entre 70 e 88° foram encontradas para a série de pigmentos de alumina dopada com ferro que apresentaram estrutura cristalina de acordo com a técnica de DRX (obtidos entre 900 e 1100°C). O intervalo de  $h_{ab}$  calculado para os pigmentos de alumina com ferro está representado na Figura 4.55.

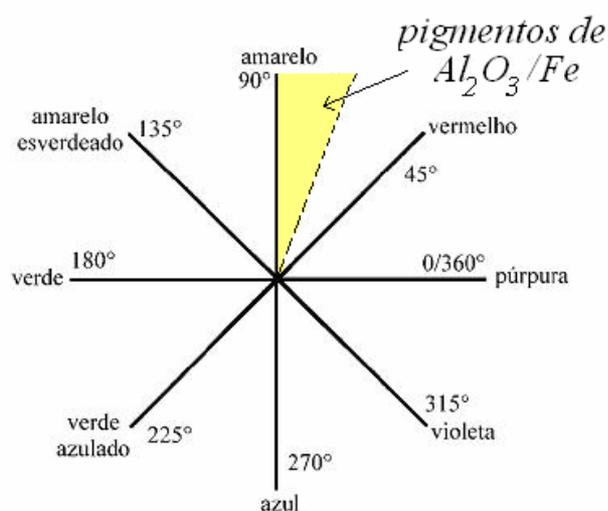


FIGURA 4.55 - Plano de tonalidade em função de  $h_{ab}$

Estes resultados indicam nuanças na cor, ou seja, diferenças na tonalidade amarela dos pigmentos, como pode ser observado pelas fotos apresentadas na Figura 4.56.



FIGURA 4.56 - Fotos dos pigmentos com 2 e 8% em mol de ferro obtidos pelo método dos precursores poliméricos no presente trabalho.

Os pigmentos de alumina dopada com níquel obtidos a 900°C desenvolveram a cor azul enquanto os obtidos a 1100°C assumiram a cor verde. Na Tabela 4.14. são apresentados os valores das coordenadas cromáticas  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  que descrevem a cor dos pigmentos segundo o sistema CIELab

TABELA 4.14 - Valores das coordenadas colorimétricas  $L$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  para os pigmentos de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ .

<b>Material</b>	<b>T (°C)</b>	<b><math>L^*</math></b>	<b><math>a^*</math></b>	<b><math>b^*</math></b>
$\text{Al}_2\text{O}_3/1\%\text{Ni}$	900	84,9	-1,3	-0,1
	1000	86,5	-3,1	13,3
	1100	80,1	-4,6	23,2
$\text{Al}_2\text{O}_3/2\%\text{Ni}$	900	86,1	-3,3	-2,4
	1000	86,4	-4,0	4,2
	1100	76,8	-6,8	22,8
$\text{Al}_2\text{O}_3/4\%\text{Ni}$	900	84,8	-4,2	-4,4
	1000	84,4	-4,9	0,9
	1100	76,4	-8,6	17,4
$\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Ni}$	900	78,4	-7,2	-7,5
	1000	79,8	-6,7	-7,2
	1100	71,5	-12,7	14,7

Em relação à escala que se estende do verde (-a) ao vermelho (+a), todos os pigmentos obtidos mostraram a predominância da cor verde sobre a vermelha, segundo os valores negativos da coordenada  $a^*$  apresentados na Tabela 4.14. No entanto, pode-se observar contribuições de diferentes cores de acordo com a temperatura de obtenção destes pigmentos. Para os pigmentos obtidos a 900°C observa-se valores negativos da coordenada cromática  $b^*$  indicando a contribuição do azul nas cores dos pigmentos, sendo que estes valores aumentam de acordo com a quantidade de dopante adicionado à composição da alumina. Já no caso dos pigmentos obtidos a 1100°C verifica-se valores positivos de  $b^*$ , revelando considerável contribuição do amarelo na cor dos mesmos, sendo que a contribuição desta cor diminui com o aumento de níquel presente na estrutura. Ou seja, os valores da coordenada  $b^*$  diminuem, intensificando a cor verde dos pigmentos

revelada pelo aumento dos valores da coordenada  $a^*$ . A Figura 4.57 representa as coordenadas  $a^*$  e  $b^*$  em função da temperatura de calcinação.

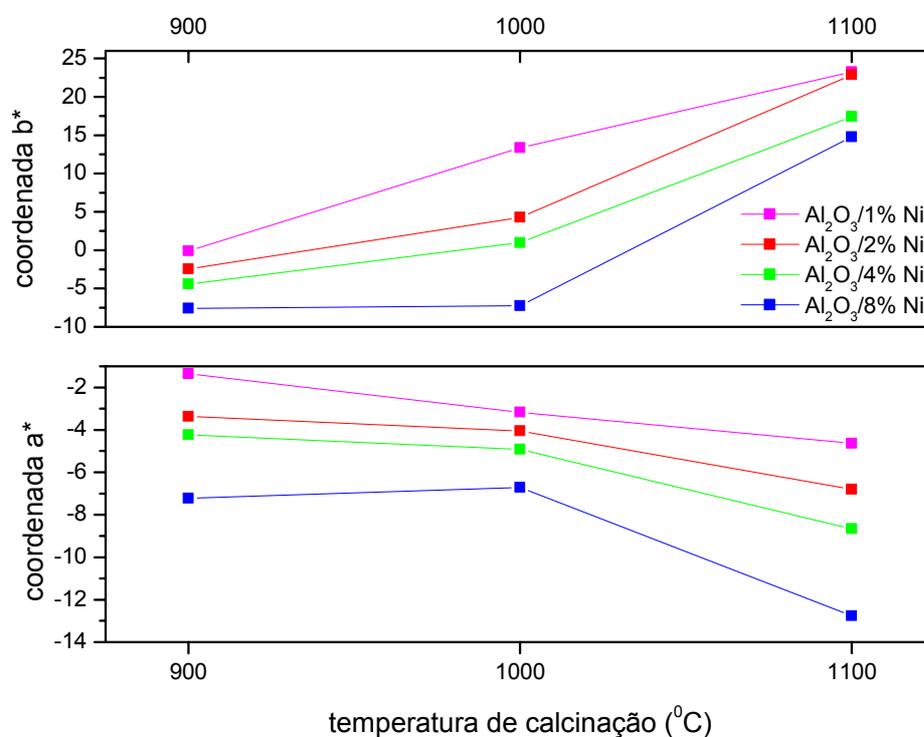


FIGURA 4.57 - Gráfico representando os parâmetros cromáticos  $a^*$ ,  $b^*$  em função da temperatura de calcinação para os pigmentos com 1, 2, 4 e 8% em mol de níquel obtidos entre 900 e 1100°C.

Tais observações significam que as cores desenvolvidas para os pigmentos obtidos a 900 e a 1100°C encontram-se em quadrantes diferentes no gráfico de coordenadas colorimétricas segundo o sistema CIElab como ilustrado na Figura 4.58. Na Figura 4.59 são apresentadas fotos dos pigmentos com 1, 2 e 8% em mol de níquel obtidos a 900 e a 1100°C.

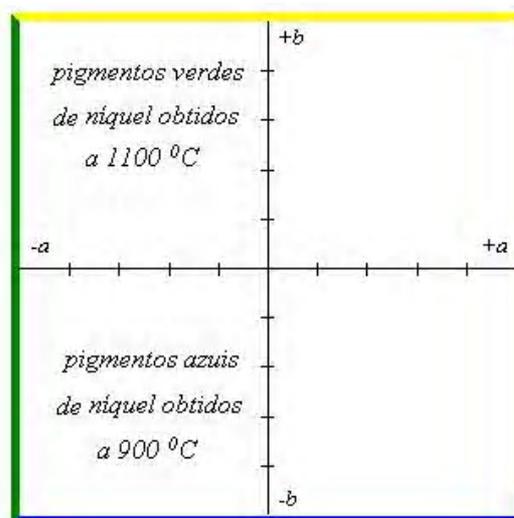


FIGURA 4.58 - Gráfico das coordenadas colorimétricas  $a^*$ ,  $b^*$  dos pigmentos de alumina dopada com níquel.

As variações nos valores de  $L$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , Tabela 4.14, indicam diferenças nas cores e intensidades observadas, que estão diretamente relacionadas aos diferentes sítios de ocupação do  $\text{Ni}^{2+}$  nas estruturas  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e à mistura de fases solução sólida de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  e  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , ocasionando uma mistura de cores nos pigmentos finais.



FIGURA 4.59 - Fotos dos pigmentos com 1, 2 e 8% em mol de níquel obtidos pelo método dos precursores poliméricos no presente trabalho.

A cor dos pigmentos de alumina dopada com manganês foi avaliada de acordo com os parâmetros  $L$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  apresentados na Tabela 4.15. Em relação à escala que se estende do azul (-b) ao amarelo (+b) no sistema CIELab, os pigmentos indicaram a predominância da cor amarela sobre a azul e a contribuição significativa da cor vermelha (valores positivos da coordenada  $a$ ), apresentando-se em variadas colorações.

TABELA 4.15 - Valores das coordenadas colorimétricas  $L$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  para os pigmentos de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ .

Material	T (°C)	$L^*$	$a^*$	$b^*$
$\text{Al}_2\text{O}_3/2\%\text{Mn}$	800	67,8	5,4	10,7
	900	69,1	6,4	12,0
	1000	61,1	7,8	11,5
	1100	66,8	11,8	6,1
$\text{Al}_2\text{O}_3/4\%\text{Mn}$	800	58,7	8,0	14,0
	900	57,6	8,5	15,0
	1000	49,6	7,8	7,3
	1100	60,3	10,2	9,7
$\text{Al}_2\text{O}_3/8\%\text{Mn}$	800	47,5	8,5	12,7
	900	46,4	8,0	13,2
	1000	48,3	7,8	8,7
	1100	49,4	9,8	12,7

A solução sólida formada a 1100°C entre os cátions  $\text{Mn}^{2+}$  e a rede *corundum* quando 2% em mol de manganês são adicionados à composição da alumina, é a responsável pela coloração rosada observada para este pigmento, ou seja, a cor está relacionada à ocupação somente em sítios octaédricos do  $\text{Mn}^{2+}$  em substituição aos cátions  $\text{Al}^{3+}$  na rede da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (WILDBLOOD, 1973 e LÓPEZ-NAVARRETE & OCAÑA, 2004). A Figura 4.60 apresenta o gráfico de coordenadas colorimétricas para o pigmento  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\%\text{Mn}$ . Pode-se observar pelos valores das coordenadas  $a^*$  e  $b^*$  uma maior contribuição da cor vermelha para o pigmento obtido a 1100°C, o que resulta na cor rosa para este pigmento.

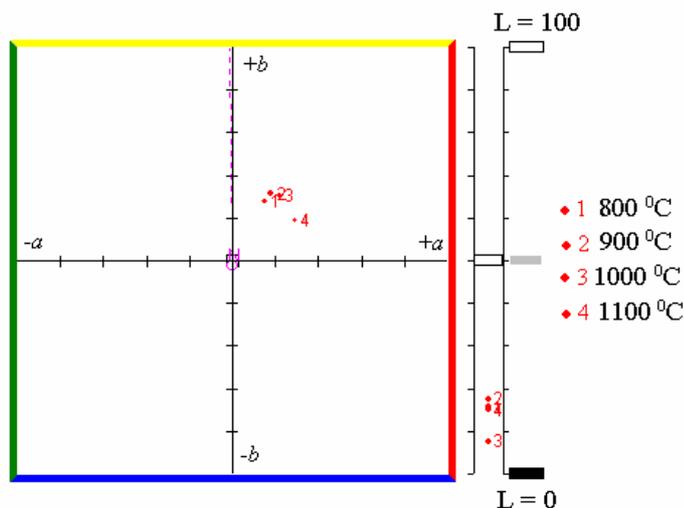


FIGURA 4.60 - Gráfico das coordenadas colorimétricas ( $L$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) dos pigmentos de  $\text{Al}_2\text{O}_3/2\%\text{Mn}$  obtidos entre 800 e 1100°C.

Os pigmentos obtidos a 900°C apresentaram cor marrom indicando que os íons  $\text{Mn}^{2+}$  estão distribuídos aleatoriamente na estrutura  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ocupando os sítios tetraédricos e octaédricos. Segundo os resultados de espectroscopia de reflectância para as dopagens com 4 e 8% em mol de manganês há presença dos íons  $\text{Mn}^{3+}$ , que também estariam contribuindo para a cor final observada dos pigmentos.

Uma maior contribuição da cor vermelha é observada para os pigmentos obtidos a 1100°C à medida que se aumenta a concentração de manganês na rede da alumina, Tabela 4.15 e Figura 4.61. Têm-se neste caso uma mistura de cores, já que a partir da composição com 4% em mol do dopante, os íons  $\text{Mn}^{3+}$  estão presentes decorrentes da formação da estrutura  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  que apresenta coloração marrom. A Figura 4.61 ilustra o decréscimo dos valores de luminosidade ( $L^*$ ) à medida que aumenta a quantidade de manganês na composição da alumina. Tais resultados indicam um escurecimento na cor destes pigmentos.

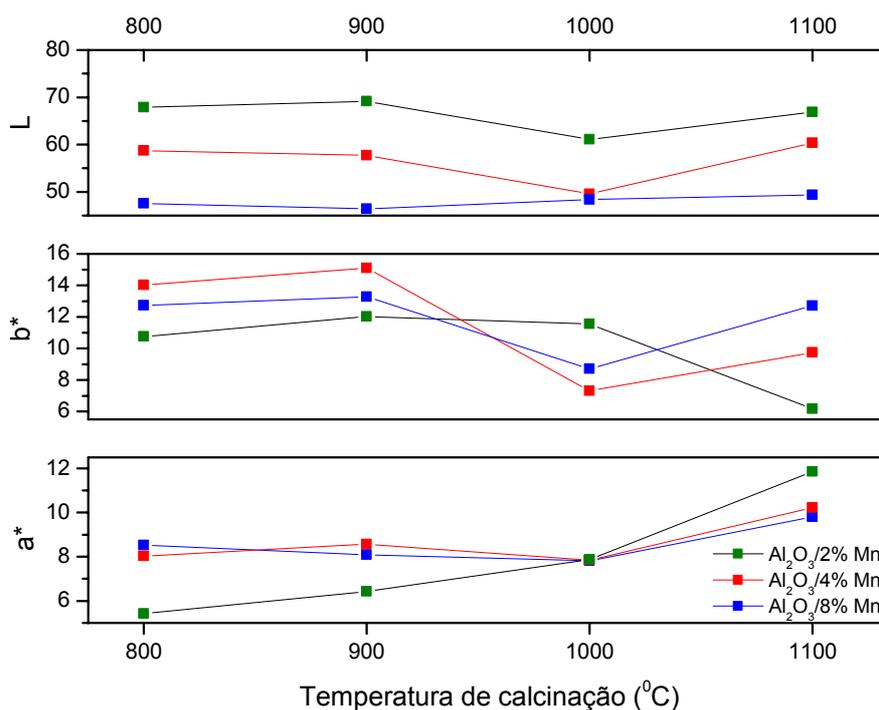


FIGURA 4.61 – Gráfico representando os parâmetros cromáticos  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  em função da temperatura de calcinação para os pigmentos com 2, 4 e 8% em mol de manganês.

As fotos dos pigmentos com 2, 4 e 8% em mol de manganês obtidos no presente trabalho, são apresentadas na Figura 4.62.

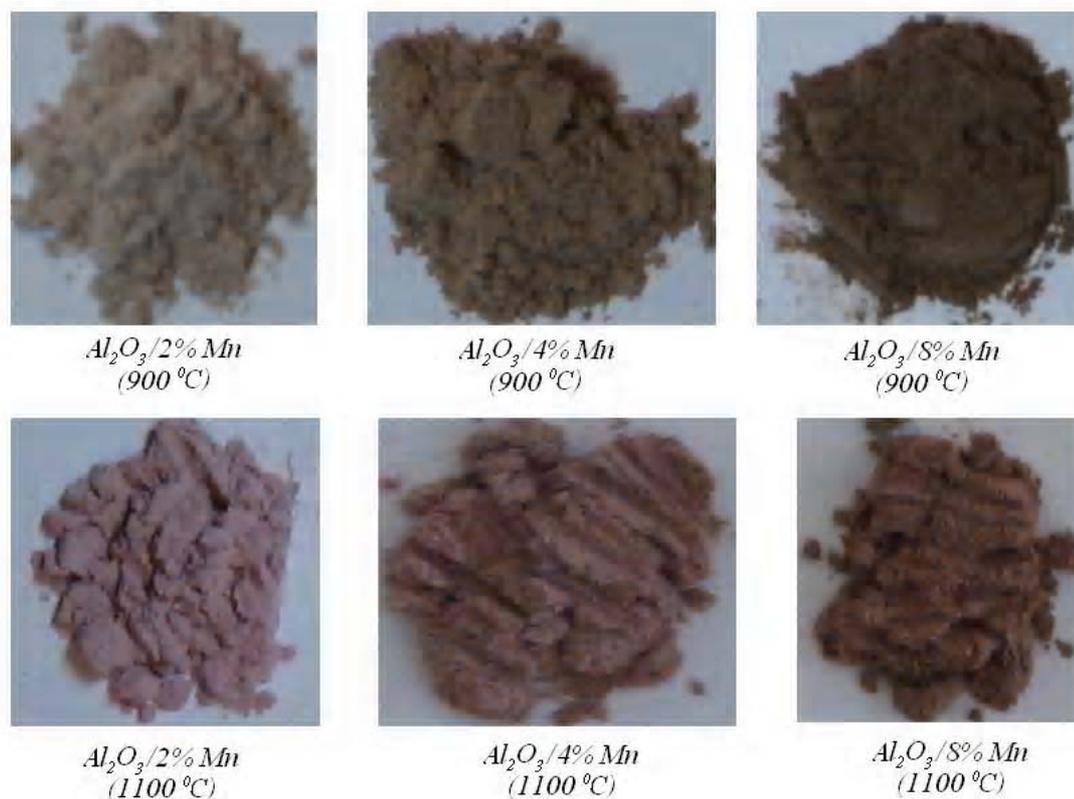


FIGURA 4.62 - Fotos dos pigmentos com 2, 4 e 8% em mol de manganês obtidos pelo método dos precursores poliméricos no presente trabalho.

Os resultados obtidos com o uso desta técnica permitiram avaliar com facilidade, precisão e rapidez, a cor dos pigmentos em estudo. Dada a descrição das cores por representações numéricas é possível reproduzir com exatidão as cores dos pigmentos de alumina dopada com ferro, níquel e manganês preparados pelo método dos precursores poliméricos.

O conjunto de resultados obtidos por intermédio das técnicas utilizadas no presente trabalho, DRX, refinamento Rietveld, espectroscopias no infravermelho e na região do UV-vis, MET e colorimetria, contribui para uma caracterização completa da estrutura, morfologia e propriedades ópticas dos pigmentos.

## 5 – CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que:

- O método escolhido para a síntese dos pigmentos, método dos precursores poliméricos (modificado), mostrou-se eficaz na obtenção de pigmentos cristalinos e nanométricos de alumina dopada com ferro, níquel e manganês.
- Por intermédio das medidas de análise térmica TG/DTA dos “puffs” verificou-se dois picos exotérmicos referentes à cristalização das estruturas  $\gamma$  e  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A partir destes resultados foi possível determinar a faixa de temperatura entre 700 e 1100°C para o tratamento térmico das amostras.
- Os difratogramas de raios X apresentaram picos de reflexões pertencentes à estrutura cúbica da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a estrutura hexagonal da  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para todas as amostras tratadas a 900 e 1100°C, respectivamente. Para os pigmentos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe foi observada a incorporação de todo o ferro na rede tanto na estrutura espinélio quanto na *corundum*, com formação de uma solução sólida. Já para os pigmentos de níquel e manganês verificou-se a formação de fases secundárias com o aumento da quantidade de dopante na rede da alumina e aumento da temperatura de calcinação.
- O refinamento pelo Método de Rietveld das amostras complementou de forma eficaz os resultados obtidos pela técnica de difração de raios X, fornecendo informações quantitativas e valiosas a respeito das fases formadas. Informações como os parâmetros de rede, volume da cela e coordenadas atômicas contribuíram para o melhor entendimento do efeito dos íons cromóforos quando incorporados na estrutura *corundum*.
- Os espectros vibracionais no infravermelho revelaram as frequências dos modos vibracionais da AlO<sub>4</sub> e AlO<sub>6</sub> bem como as bandas de contribuição dos íons cromóforos em substituição aos íons Al<sup>3+</sup>.

- Imagens de MET confirmaram a presença de nanopartículas em torno de 10 nm de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopada com os diferentes íons cromóforos estudados no trabalho. Foi observado que com o aumento da temperatura ocorreu sinterização das partículas e conseqüente aumento no tamanho e diferenças na morfologia das mesmas. As análises por MET mostraram a formação de agregados grandes para os pigmentos obtidos a 1100°C.
- Os espectros de reflectância no UV-vis revelaram bandas referentes às transições eletrônicas do  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  relacionadas aos sítios de ocupação dentro da rede da alumina. Os espectros mostraram diferentes valores de reflectância devido à maior ou menor luminosidade das amostras e aos diferentes tamanhos das partículas revelados por MET.
- As cores dos pigmentos de ferro,  $\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  - amarelo, de níquel,  $\text{Al}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  - azul e verde e de manganês,  $\text{Al}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  - vermelho e marrom foram descritas de acordo com os valores das coordenadas cromáticas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  segundo o espaço de cores CIELab. As diferentes cores foram atribuídas principalmente pelos sítios de ocupação dos íons cromóforos incorporados na rede da alumina, sendo que o efeito da temperatura, a concentração de dopante e a formação das fases secundárias,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , também contribuíram para nuances na cor final obtida para os pigmentos preparados pelo método dos precursores poliméricos. Os pigmentos de ordem nanométrica apresentam potencial aplicação em cosméticos e polímeros, enquanto os micrométricos em pisos e revestimentos.

## 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBARICI, V.C., ESCOTE, M.T., ORHAN, E., LIMA, R.C., VARELA, J.A., LONGO, E., LEITE, E.R., "Influência do método de síntese na obtenção de pós de  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ " *Cerâmica* **51**, 289-295, 2005.
- ALLEN, G.C., PAUL, M., "Chemical characterization of transition metal spinel-type oxides by infrared spectroscopy" *Appl. Spectr.* **49**, 451-458, 1995.
- AL'MYASHEVA, O.V., KORYTKOVA, E.N., MASLOV, A.V., GUSAROV, V.V., "Preparation of Nanocrystalline alumina under hydrothermal conditions" *Inorg. Mat.* **41**, 460-467, 2005.
- AL SAGHEER, F.A., HASAN, M.A., PASUPULETI, L., KAKI, M.I., "Low temperature synthesis of hausmannite  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ " *J. Mat. Sci. Lett.* **18**, 209-211, 1999.
- ANDERSON, H.U., PENNELL, M.J., GUHA, J.P., "Polymeric synthesis of lead magnesium niobate powders" *Advances in Ceramics* **21**, 91-98, 1987.
- AMINI, M.M., TORKIAN, L., "Preparation of nickel aluminate spinel by microwave heating" *Mater. Lett.* **57**, 639-642, 2002.
- BERNARDI, M.I.B., CRISPIM, S.C.L., MACIEL, A.P., SOUZA, A.G., CONCEIÇÃO, M.M., LEITE, E.R., LONGO, E., "Synthesis and characterization of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -based ceramic pigments" *J. Therm. Anal. Cal.* **75**, 475-480, 2004.
- BERNARDI, I.B., CAVA, S., PAIVA-SANTOS, C.O., LEITE, E.R., PASKOCIMAS, C.A., LONGO, E., "Comparison of blue pigments prepared by two different methods" *J. Eur. Ceram. Soc.* **22**, 2911-2919, 2002.
- BONDIOLI, F., MANFREDINI, T., PELLACANI, G.C., "Inorganic pigments for ceramic tiles: characteristics and industrial applications" *Interceram.* **48**, 414-422, 1999.
- BURGYAN, A., EPPLER, R.A., "Classification of mixed-metal-oxide inorganic pigments" *Ceramic Bulletin* **62**, 1001-1003, 1983.
- BYE, G.C., SIMPKIN, G.T., "Influence of Cr and Fe on formation of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  from  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ " *J. Am. Ceram. Soc.* **57**, 367-371, 1974.
- CANDEIA, R.A., BERNARDI, M.I.B., LONGO, E., SANTOS, I.M.G., SOUZA, A.G., "Synthesis and characterization of spinel pigment  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  obtained by the polymeric precursor method" *Mater. Lett.* **58**, 569-572, 2004.
- CARREÑO, N.L.V., LIMA, R.C., SOLEDADE, L.E.B., LONGO, E., LEITE, E.R., BARISON, A., FERREIRA, A.G., VALENTINI, A., PROBST, L.F.D., "Synthesis of metal-oxide matrix with embedded nickel nanoparticles by a bottom-up chemical process" *J. Nanosc. Nanotech.* **3**, 516-520, 2003.

CASALI, G., 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.

CASALI, G., Pigmentos cerâmicos nanométricos a base de CeO<sub>2</sub> dopado com Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, NiO e CoO. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2005. Tese de Doutorado, 114 p.

CASTRO, R.H.R., GOUVÊA, D. "Efeito do íon Mn como aditivo na transição de fase  $\gamma \rightarrow \alpha$  da alumina" *Cerâmica* **49**, 55-60, 2003.

CAVA, S., TEBCHERANI, S.M., PIANARO, S.A., PASKOCIMAS, C.A. LONGO, E., VARELA, J.A., "Structural and spectroscopic analysis of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase transition" *Mater. Chem. Phys.* **97**, 102-108, 2006.

CIE. Recommendations on uniform color spaces, color difference equations, psychometrics color terms. Supplement No.2 to CIE publication No.15. Ed. Paris, V. 2, E1-1.31, 1976.

CHO, S.G., JOHSON, P.F., CONDRATE JR., R.A. "Thermal decomposition of (Sr, Ti) organic precursors during the Pechini process." *J. Mater. Sci.* **25**, 4738-4744, 1990.

COOLEY, R.F. REED, J.S., "Equilibrium Cation Distribution in NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels" *J. Am. Ceram. Soc.* **55**, 395-398, 1972.

COSTA, C.E.F., CRISPIM, S.C.L., LIMA, S.J.G., PASKOCIMAS, C.A., LONGO, E., FERNANDES JR., V.J., ARAÚJO, A.S., SANTOS, I.M.G., SOUZA, A.G. "Synthesis and thermal characterization of zirconium titanate pigments" *J. Therm. Anal. Cal.*, **75**, 467-473, 2004.

DAMANI, R.J., MAKROCZY, P., "Heat treatment induced phase and microstructural development in bulk plasma sprayed alumina" *J. Eur. Ceram. Soc.* **20**, 867-868, 2000.

DAMYANOVA, S., SPOJAKINA, A., JIRATOVA, K., Effect of mixed titania-alumina supports on the phase composition of NiMo/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts" *Appl. Catal. A* **125**, 257-269, 1995.

DAS, R.N., BANDYOPADHYAY, A., BOSE, S., "Nanocrystalline  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using sucrose" *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 2421-2423, 2001.

DATTA, R.K., ROY, R. "Equilibrium order-disorder in spinels" *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 578-583, 1967.

FETTER, G., BOSCH, P., LÓPEZ, T., "ZrO<sub>2</sub> and Cu/ZrO<sub>2</sub> sol-gel synthesis in presence of microwave irradiation" *J. Sol-Gel Sc. Tech.* **23**, 199-203, 2002.

FINGER, L.W., COX, D.E., JEPHCOAT, A.P., "A Correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence" *J. Appl. Cryst.* **27**, 892-900, 1994.

FUMO, D.A., MORELLI, M.R., SEGADAES, A.M. "Combustion synthesis of calcium aluminates" *J. Mat. Res. Bull.* **31**, 1243-1255, 1996.

GAMA, L., VILA, C., CAMPANERI, R.L., PAIVA-SANTOS, C.O., VARELA, J.A., LONGO, E., "Correlação entre dados estruturais e bandas de vibração no infravermelho para a fase espinélio  $Zn_{7-x}Ni_xSb_2O_{12}$ " *Cerâmica* **46**, 300, 220-224, 2000.

GOUVEIA, D.S., SOUZA, A.G., MAURERA, M.A.M.A., COSTA, C.E.F., SANTOS, I.M.G., PRASAD, S., LIMA, J.B., PASKOCIMAS, C.A., LONGO, E., "Thermal study of the ceramic pigments  $Co_xZn_{(7-x)}Sb_2O_{12}$ " *J. Therm. Anal. Cal.*, **67**, 459-464, 2002.

GOUVEIA, D.S., ROSENHAIM, R., MAURERA, M.A.M.A., LIMA, J.B., PASKOCIMAS, C.A., LONGO, E., SOUZA, A.G., SANTOS, I.M.G., "Thermal study of  $Co_xZn_{7-x}Sb_2O_{12}$  spinel obtained by pechini method using different alcohols" *J. Therm. Anal. Cal.* **75**, 453-460, 2004.

GUSHIKEM, Y., "Espectros eletrônicos de alguns complexos de geometria octaédrica de  $Ni^{2+}$ : Uma introdução prática à teoria do campo cristalino no curso de graduação" *Quim. Nova* **28**, 153-156, 2005.

GUTIÉRREZ, G., TAGA, A., JOHANSSON, B., "Theoretical structure determination of  $\gamma-Al_2O_3$ " *Phys. Rev. B* **65**, 012101-1 – 012101-4, 2001.

HAN, Y.S., LI, J.B., NING, X.S., CHI, B., "Effect of preparation temperature on the lattice parameter of nickel aluminate spinel" *J. Am. Ceram. Soc.* **87**, 1347-1349, 2004.

HENCH, L.L., WEST, J.K., "The sol-gel process" *Chem. Rev.* **90**, 33-72, 1990.

HERNANDÉZ, M.T., GONZÁLEZ, M., "Synthesis of resin as alpha-alumina precursor by the Pechini method using microwave and infrared heating" *J. Eur. Ceram. Soc.* **22**, 2861-2868, 2002.

JACOB, K.T., JAYADEVAN, K.P., MALLYA, R.M., WASEDA, Y., "Nanocrystalline  $MgAl_2O_4$ : measurement of thermodynamic properties using a solid state cell" *Adv. Mater.* **12**, 440-444, 2000.

JANBEY, A., PATI, R.K., TAHIR, S., PRAMANIK, P. "A new route for the synthesis of nano-crystalline alpha- $Al_2O_3$  Powder" *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 2285-2289, 2001.

JAROSCH, D., "Crystal structure refinement and reflectance measurements of Hausmannite" *Mineralogy and Petrology* **37**, 15-23, 1987.

JEEVANANDAM, P., KOLTYPIN, Y.U., GEDANKEN, A., "Preparation of nanosized nickel aluminate spinel by a sonochemical method" *Mater. Sci. Eng. B* **90**, 125-132, 2002.

KAKIHANA, M. "Sol-gel preparation of high temperature super conducting oxides" *J. Sol-gel Sci. Yech* **6**, 7-55, 1996.

KAKIHANA, M., YOSHIMURA, M., "Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method" *Bull. Chem. Soc. Japan* **72**, 1427-1443, 1999.

KEPPLER, H., "Crystal field spectra and geochemistry of transition metal ions in silicate melts and glasses" *Am. Mineralogist* **77**, 62-75, 1992.

LARSON, A.C., VON DREELE, R.B., General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory, EUA 86-748 p, 2001.

LEE, M.H., CHENG, C.F., HEINE, V., KLINOWSKI, J., "Distribution of tetrahedral and octahedral Al sites in gamma alumina" *Chem. Phys. Lett.* **265**, 673-676, 1997.

LEITE, E.R., VARELA, J.A., LONGO, E., PASKOCIMAS, C.A., "Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO<sub>3</sub>: Part II. Particle and agglomerate morphologies" *Ceram. Intern.* **21**, 153-158, 1995.

LESSING, P.A., "Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors" *Ceram. Bull.* **68**, 1002-1007, 1989.

LEVIN, I., BRANDON, D., "Metastable alumina polymorphs: crystal structure and transition sequences", *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 1995-2012, 1998.

LI, J.G., SUN, X. "Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline  $\alpha$ -alumina powder", *Acta Mater.* **48**, 3103-3112, 2000.

LIMA, R.C., ESPINOSA, J.W.M., GURGEL, M.F.C., PARIS, E.C., LEITE, E.R., JOYA, M.R., PIZANI, P.S., VARELA, J.A., LONGO, E., "Photoluminescence in disordered Sm-doped PbTiO<sub>3</sub>: experimental and theoretical approach" *J. Appl. Phys.* **100**, 034917-1 – 034917-8, 2006.

LIU, Z., JIN, Z., LI, W., QIU, J., "Preparation of ZnO porous thin films by sol-gel method using PEG template" *Mater. Lett.* **59**, 3620-3625, 2005.

LOPES, K.P., Desenvolvimento de pigmentos nanométricos encapsulados. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2004. Dissertação de Mestrado, 94 p.

LÓPEZ-NAVARRETE, E., OCAÑA, M., "Aerosol-derived Mn-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pink pigments prepared in the absence of fluxes" *Dyes and Pigments* **61**, 279-286, 2004.

McCUSKER, L.B., VON DREELE, R.B., COX, D.E., LOUËR, D., SCARDIE, P., "Rietveld refinement guidelines" *J. Appl. Cryst.* **32**, 36-50, 1999.

MACHADO, P.P., HOTZA, D., PETTER, C., BERGMANN, C.P., "Controle de qualidade para revestimentos cerâmicos através da análise colorimétrica superfície vidrada monocromática" *Cerâmica Industrial* **2**, 51-55, 1997.

MELCHIADES, F.G., BOSCHI, A.O., "Cores e tonalidades em revestimentos cerâmicos" *Cerâmica Industrial* **4**, 11-18, 1999.

- MEYER, F., HEMPELMANN, R., MATHURB, S., VEITH, M., "Microemulsion mediated sol-gel synthesis of nano-scaled  $MAI_2O_4$  (M=Co, Ni, Cu) spinels from single-source heterobimetallic alkoxide precursors" *J. Mater. Chem.* **9**, 1755-1763, 1999.
- MILANEZ, K.W., KNISS, C.T., BERNARDIN, A. M., RIELLA, H.G., KUHNEN, N.C., "Caracterização de pigmentos inorgânicos à base de Fe, Zn e Cr utilizando resíduo de galvanoplastia como matéria-prima" *Cerâmica* **51**, 107-110, 2005.
- MILELLA, F., GALLARDO-AMORES, J.M., BALDIC, M., BUSCA, G., "A study of Mn-Ti oxide powders and their behaviour in propane oxidation catalysis" *J. Mater. Chem.*, **8**, 2525-2531, 1998.
- MIMANI, T., GHOSH, S., "Combustion synthesis of cobalt pigments: Blue and pink" *Current Sci.* **78**, 892-896, 2000.
- MORAES, R. *Revista Química e Derivados* 433, dez.2004-jan.2005.
- MULVANEY, P., "Not All That's Gold Does Glitter" *MRS Bull.* **26**, 1009-1014, 2001.
- MURRAY, J.W. The Transmission Electron Microscope. *Pigment Handbook*. LEWIS, P.A. (Ed.). Ohio, Wiley-Interscience, 77-87, 1987.
- NÚÑES, I., PORÉ, J.V., ESCRIBANO, P., CORDONCILLO, E., CARDA, J.B., "Una experiencia docente en el estudio de la síntesis y aplicación del pigmento cerámico Fe-ZrSiO<sub>4</sub>" *Cerámica Información* **221**, 3-18, 1996.
- PADILHA, A.F., AMBRÓZIO FILHO, F., Técnicas de Análise Microestrutural, Hemus Editora Ltda., São Paulo, 1985, 190 p.
- PAIVA-SANTOS, C.O. Aplicações do método de Rietveld, Tese de Livre docência, – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.
- PANG, Y. AND BAO, X., "Aluminium oxide nanoparticles prepared by water-in-oil microemulsions" *J. Mater. Chem.*, **12**, 3699-3704, 2002.
- PATI, R.K., RAY, J.C., PRAMANIK, P. "A novel chemical route for the synthesis of nanocrystalline  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" *Mater. Lett.* **44**, 299-303, 2000.
- PECHINI. M. P., U.S.pat. 3,330,697, 1967.
- J. PREUDHOMME, P. TARTE, "Infrared studies of spinels – III. The normal II-III spinels" *Spectr. Acta*, **27 A**, 817-1835, 1971.
- RICCERÌ, R., ARDIZZONE, S., BALDI, G., MATTEAZZI, P. "Ceramic pigments obtained by sol-gel techniques and by mechanochemical insertion of color centers in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> host matrix" *J. Eur. Ceram. Soc.* **22**, 629-637, 2002.
- RIETVELD, H. M. "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures" *J. Appl. Cryst.* **2**, 65-71, 1969.

RODRIGUEZ, J.C., ROMEO, E., FIERRO J.L.G., SANTAMARÍA, J., MONZÓN, A., "Deactivation by coking and poisoning of spinel-type Ni catalysts" **37**, 255-265, 1997.

SAGHEER, F.A.A.L., HASAN, M.A., PASUPULETY, L., ZAKI, M.I., "Low-temperature synthesis of hausmannite  $Mn_3O_4$ " *J. Mat. Sci. Lett.* **18**, 209-211, 1999.

SANDERSON, B.S. "Characterization of Pigment Particles". IN: *Pigment Handbook*. LEWIS, P.A. (Ed.). Ohio, Wiley-Interscience publication, 1987. p. 107-116.

SCHEFFER, B., HEIJEINGA, J.J., MOULIJN, J.A., "An electron spectroscopy and X-ray diffraction study of NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiO-WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts" *J. Phys. Chem.* **91**, 4752-4759, 1987.

SEGAL, D., "Chemical synthesis of ceramic materials" *J. Mater. Chem.* **7**, 1297-1306, 1997.

SHERMAN, D.M., VERGO, N., "Optical spectrum, site occupancy, and oxidation state of Mn in montmorillonite" *American Mineralogist* **73**, 140-144, 1988.

SHRIVER, D. F., ATKINS, P. W. E LANGFORD, C. H., *Inorganic Chemistry*, 2nd Ed. Oxford University Press, Oxford, 1994, 593-595.

SRDIC, V.V., WINTERER, M. "Aluminum-Doped Zirconia Nanopowders: Chemical Vapor Synthesis and Structural Analysis by Rietveld Refinement of X-ray Diffraction Data" *Chem. Mater.*, **15**, 2668-2674, 2003.

STEPHENS, P. W., "Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction" *J. Appl. Cryst.* **32**, 281-289, 1999.

TAI, L.W., LESSING, P.A., "Modified-intermediate processing of perovskite powders: Part II: Processing for fine, nonagglomerated Sr-doped lanthanum chromites powders" *J. Mater. Res.* **7**, 511-519, 1992.

TANABE, Y., SUGANO, S., "On the absorption spectra of ion complexes" *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 753-766, 1954.

TARTAJ, P., TARTAJ, J., "Microstructural evolution of iron-oxide-doped alumina nanoparticles synthesized from microemulsions" *Chem. Mater.*, **14**, 536-541, 2002.

TARTE, P., "Infra-Red Spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO<sub>4</sub> tetrahedra and AlO<sub>6</sub> octahedra" *Spectrochim. Acta* **23**, 2127-2143, 1967.

TLACZALA, T., BARTECKI, A., "Electronic spectroscopy and trichromaticity colorimetry of some inorganic pigments and their mixtures" *Dyes and Pigments* **28**, 47-56, 1995.

TOEBBENS, D.M., STUESSER, N., KNORR, K., MAYER, H.M., LAMPERT, G., "The new high-resolution neutron powder diffractometer at the Berlin neutron scattering center" *Mat. Sci. Forum* **378**, 288-293, 2001.

TSENG, T., CHU, H., HSU, H. "Characterization of  $\gamma$ -alumina-supported manganese oxide as an incineration catalyst for trichloroethylene" *Environ. Sci. Technol.* **37**, 171-176 2003

VERWEY, E.J.W., "The structure of the electrolytical oxide layer on alumina," *Z. Kristallogr.* **91**, 317-320, 1935.

XAVIER, C.S., COSTA, C. E. F., CRISPIM, S.C.L., BERNARDI, M.I.B., MAURERA, M.A.M.A., CONCEIÇÃO, M.M. LONGO, E., SOUZA, A.G. "Synthesis of ZrO<sub>2</sub>-based ceramic pigments" *J. Therm. Anal. Cal.* **75** 461-466, 2004.

WILDBLOOD, N.C., "Fluorine in ceramic colours" *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* **72**, 31-3, 1973.

YOUNG, R. A., DESAI, P., "Crystallite size and microstrain indicators in Rietveld Refinement" *Archiwum Nauki o Materialach*, **10**, 71-90, 1989.

YU, Z.Q., LI, C., ZHANG, N., "Size dependence of the luminescence spectra of nanocrystal alumina" *J. Lumin.* **99**, 29-34, 2002.

XIA, W.S., WAN, H.L., CHEN, Y., "Cluster model study on the surface interactions of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported metal oxides" *J. Mol. Catal. A* **138**, 185-195, 1999.

ZHOU, R.S., SNYDER, R.L., "Structures and Transformations mechanisms of the transition aluminas" *Acta Cryst.* **47**, 617-630, 1991.

ZHU, H.Y., GAO, X.P., SONG, D.Y., RINGER, S.P., XI, Y.X., FROST, R.L., "Manipulating the size and morphology of aluminum hydrous oxide nanoparticles by soft-chemistry approaches" *Microporous and Mesoporous Mat.* **85**, 226-233, 2005.