

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

**PIGMENTOS CERÂMICOS NANOMÉTRICOS A BASE DE CeO_2
DOPADO COM Pr_6O_{11} , NiO e CoO**

GRAZIELA PEREIRA CASALI *

Tese de Doutorado apresentada como
parte dos requisitos para obtenção do
título de DOUTOR EM QUÍMICA
(área de concentração em QUÍMICA)

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo

*** Bolsista FAPESP**

SÃO CARLOS – SP

2005

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

C334pc

Casali, Graziela Pereira.

Pigmentos cerâmicos nanométricos a base de CeO_2
dopado com Pr_6O_{11} , NiO e CoO / Graziela Pereira Casali. --
São Carlos : UFSCar, 2006.

114 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2005.

1. Físico-química. 2. Pigmentos. 3. Cério. 4.
Nanomateriais. 5. Método dos precursores poliméricos I.
Título.

CDD: 541.3 (20^a)

Ficha catalográfica (verso da folha de rosto)

Deve conter a ficha catalográfica, elaborada com o auxílio de um bibliotecário da Biblioteca Central da UFSCar. Esta é a página ii, mas não deve ser numerada.

Folha de aprovação

Será fornecida pela coordenação, após a homologação da tese pela CPG. Contém as assinaturas dos membros da comissão examinadora que julgou a tese. Esta é a página iii, mas não deve ser numerada.

**Dedico este trabalho aos meus pais, marido e irmãos
pelo carinho, apoio, paciência e incentivo.**

AGRADECIMENTOS

À Deus.

À minha família pelo apoio e paciência para comigo.

Ao Patrick pela amizade, paciência e companheirismo.

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

À Dani e Ismael, pela amizade e auxílio.

Ao Rori, Michelle, Lena, Sr. João por toda ajuda.

Ao Yves da UNESP, pelas medidas de MET.

À Marcinha, Presley e Caue, pela ajuda na interpretação de alguns dados.

À Gri, Vivi Tania, Dani, Chan e Elaine pela amizade cultivada ao longo destes anos.

A todos os amigos do LIEC, pela companhia, risadas e por estenderem a mão amiga nas horas difíceis.

À FAPESP, pelo apoio financeiro.

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2.1: Materiais utilizados na síntese dos pigmentos.....	17
TABELA 3.1: Coeficientes de confiabilidade do refinamento para a amostra CeO ₂ calcinada a 1000°C/ 2h.....	45
TABELA 3.2: Parâmetro de rede e volume da célula unitária.....	46
TABELA 3.3: Posições atômicas do CeO ₂	46
TABELA 3.4: Coeficientes de confiabilidade do refinamento para as amostras dopadas com níquel calcinadas a 1000°C/ 2h.....	49
TABELA 3.5: Coeficientes de confiabilidade do refinamento para as amostras dopadas com cobalto calcinadas a 1000°C/ 2h.....	50
TABELA 3.6: Proporções das fases encontradas nas amostras dopadas com níquel, calcinadas a 1000°C/ 2h.....	50
TABELA 3.7: Proporções das fases encontradas nas amostras dopadas com cobalto, calcinadas a 1000°C/ 2h.....	50
TABELA 3.8: Parâmetro de rede e volume da célula unitária para as amostras dopadas com níquel, calcinadas a 1000°C/ 2h.....	51
TABELA 3.9: Parâmetro de rede e volume da célula unitária para as amostras dopadas com cobalto, calcinadas a 1000°C/ 2h.....	51
TABELA 3.10: Tamanho de partícula das amostras Ce _{1-x} Pr _x O ₂ calculado por diferentes métodos.....	78
TABELA 3.11: Valores dos espaços interplanares para as amostras Ce _{0,98} Pr _{0,02} O ₂ e Ce _{0,84} Pr _{0,16} O ₂ : $d_{hkl, exp}$ denota os valores que foram determinados por análises dos anéis da Figura 3.70. Os dados de referência foram obtidos de 59.....	79
TABELA 3.12: Tamanho de partícula das amostras Ce _{1-x} Ni _x O ₂ calculado por diferentes métodos.....	82
TABELA 3.13: Valores dos espaços interplanares para a amostra Ce _{0,98} Ni _{0,02} O ₂ : $d_{hkl, exp}$ denota os valores que foram determinados por análises dos anéis da Figura 3.74. Os dados de referência foram obtidos de 59.....	83
TABELA 3.14: Valores dos espaços interplanares para a amostra Ce _{0,84} Ni _{0,16} O ₂ : $d_{hkl, exp}$ denota os valores que foram determinados por análises dos anéis da Figura 3.75. Os dados de referência foram obtidos de 59.....	84

TABELA 3.15: Tamanho de partícula das amostras $Ce_{1-x}Co_xO_2$ calculado por diferentes métodos.....86

TABELA 3.16: Valores dos espaços interplanares para as amostras $Ce_{0,98}Co_{0,02}O_2$ e $Ce_{0,84}Co_{0,16}O_2$: $d_{hkl, exp}$ denota os valores que foram determinados por análises dos anéis da Figura 3.79. Os dados de referência foram obtidos de 59.87

TABELA 3.17: Valores dos espaços interplanares para a amostra $Ce_{0,84}Co_{0,16}O_2$: $d_{hkl, exp}$ denota os valores que foram determinados por análises dos anéis da Figura 3.80. Os dados de referência foram obtidos de 74.88

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1: Célula unitária da fluorita ilustrando (a) posição dos íons e (b) íons sítio ocupados.	3
FIGURA 1.2: Esquema genérico da obtenção de materiais pelo método dos precursores poliméricos.	15
FIGURA 2.1: Fluxograma utilizado na obtenção dos pós em estudo.....	19
FIGURA 2.2: Gráfico CIELab.	25
FIGURA 3.1: Curvas de análise térmica (TG/DSC) da amostra $Ce_{0,99}Pr_{0,01}O_2$	28
FIGURA 3.2: Curvas de análise térmica (TG/DSC) da amostra $Ce_{0,84}Pr_{0,16}O_2$	29
FIGURA 3.3: Curvas de análise térmica (TG/DSC) da amostra $Ce_{0,99}Ni_{0,01}O_2$	29
FIGURA 3.4: Curvas de análise térmica (TG/DSC) da amostra $Ce_{0,84}Ni_{0,16}O_2$	30
FIGURA 3.5: Curvas de análise térmica (TG/DSC) da amostra $Ce_{0,99}Co_{0,01}O_2$	30
FIGURA 3.6: Curvas de análise térmica (TG/DSC) da amostra $Ce_{0,84}Co_{0,16}O_2$	31
FIGURA 3.7: Difrátograma de raios X da amostra $Ce_{0,84}Pr_{0,16}O_2$, calcinada a $360^{\circ}C/2h$	31
FIGURA 3.8: Difrátograma de raios X da amostra $Ce_{0,84}Ni_{0,16}O_2$, calcinada a $320^{\circ}C/2h$	32
FIGURA 3.9: Difrátograma de raios X da amostra $Ce_{0,84}Co_{0,16}O_2$, calcinada a $340^{\circ}C/2h$	32
FIGURA 3.10: Difrátograma de raios X das amostras $Ce_{0,99}Pr_{0,01}O_2$, calcinadas por duas horas.	33
FIGURA 3.11: Difrátograma de raios X das amostras $Ce_{0,98}Pr_{0,02}O_2$, calcinadas por duas horas.	34
FIGURA 3.12: Difrátograma de raios X das amostras $Ce_{0,96}Pr_{0,04}O_2$, calcinadas por duas horas.	34

FIGURA 3.13: Difratoograma de raios X das amostras $Ce_{0,92}Pr_{0,08}O_2$, calcinadas por duas horas.	35
FIGURA 3.14: Difratoograma de raios X das amostras $Ce_{0,84}Pr_{0,16}O_2$, calcinadas por duas horas.	35
FIGURA 3.15: Gráfico do tamanho de cristalito (t) para amostras de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ (x = 0,01; 0,02; 0,04; 0,08 e 0,16), calcinadas por duas horas.....	36
FIGURA 3.16: Difratoograma de raios X das amostras $Ce_{0,99}Ni_{0,01}O_2$, calcinadas por duas horas.	37
FIGURA 3.17: Difratoograma de raios X das amostras $Ce_{0,98}Ni_{0,02}O_2$, calcinadas por duas horas.	38
FIGURA 3.18: Difratoograma de raios X das amostras $Ce_{0,96}Ni_{0,04}O_2$, calcinadas por duas horas. (* - NiO)	38
FIGURA 3.19: Difratoograma de raios X das amostras $Ce_{0,92}Ni_{0,08}O_2$, calcinadas por duas horas. (* - NiO).....	39
FIGURA 3.20: Difratoograma de raios X das amostras $Ce_{0,84}Ni_{0,16}O_2$, calcinadas por duas horas. (* - NiO)	39
FIGURA 3.21: Gráfico do tamanho de cristalito (t) para amostras de $Ce_{1-x}Ni_xO_2$ (x = 0,01; 0,02; 0,04; 0,08 e 0,16), calcinadas por duas horas.....	40
FIGURA 3.22: Difratoograma de raios X das amostras $Ce_{0,99}Co_{0,01}O_2$, calcinadas por duas horas.	41
FIGURA 3.23: Difratoograma de raios X das amostras $Ce_{0,98}Co_{0,02}O_2$, calcinadas por duas horas.	42
FIGURA 3.24: Difratoograma de raios X das amostras $Ce_{0,96}Co_{0,04}O_2$, calcinadas por duas horas. (* - Co_3O_4).....	42
FIGURA 3.25: Difratoograma de raios X das amostras $Ce_{0,92}Co_{0,08}O_2$, calcinadas por duas horas. (* - Co_3O_4).....	43
FIGURA 3.26: Difratoograma de raios X das amostras $Ce_{0,84}Co_{0,16}O_2$, calcinadas por duas horas. (* - Co_3O_4).....	43
FIGURA 3.27: Gráfico do tamanho de cristalito (t) para amostras de $Ce_{1-x}Co_xO_2$ (x = 0,01; 0,02; 0,04; 0,08 e 0,16), calcinadas por duas horas.....	44
FIGURA 3.28: Difratoograma observado e calculado por refinamento de Rietveld da amostra CeO_2 , calcinada a 1000°C/ 2h.....	45

FIGURA 3.29: Estrutura cristalina do CeO_2 .	47
FIGURA 3.30: Difratoograma observado e calculado por refinamento de Rietveld da amostra $\text{Ce}_{0,84}\text{Ni}_{0,16}\text{O}_2$, calcinada a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$ (* - Segunda fase NiO).	48
FIGURA 3.31: Difratoograma observado e calculado por refinamento de Rietveld da amostra $\text{Ce}_{0,84}\text{Co}_{0,16}\text{O}_2$, calcinada a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$ (* - Segunda fase Co_3O_4).	49
FIGURA 3.32: Espectro Raman para as amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$, calcinadas à 1000°C por duas horas.	53
FIGURA 3.33: Espectro Raman para as amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$, calcinadas à 1000°C por duas horas.	53
FIGURA 3.34: Espectro Raman para as amostras de $\text{Ce}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, calcinadas à 1000°C por duas horas.	54
FIGURA 3.35: Fotomicrografias de MEV das amostras $\text{Ce}_{0,98}\text{Pr}_{0,02}\text{O}_2$ (a) 600°C ; (b) 1000°C com aumento de 10000 vezes.	55
FIGURA 3.36: Fotomicrografias de MEV das amostras $\text{Ce}_{0,84}\text{Pr}_{0,16}\text{O}_2$ (a) 600°C ; (b) 1000°C com aumento de 10000 vezes.	56
FIGURA 3.37: Fotomicrografias de MEV das amostras $\text{Ce}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_2$ (a) 600°C ; (b) 1000°C com aumento de 10000 vezes.	56
FIGURA 3.38: Fotomicrografias de MEV das amostras $\text{Ce}_{0,84}\text{Ni}_{0,16}\text{O}_2$ (a) 600°C ; (b) 1000°C com aumento de 10000 vezes.	57
FIGURA 3.39: Fotomicrografias de MEV das amostras $\text{Ce}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_2$ (a) 600°C ; (b) 1000°C com aumento de 10000 vezes.	57
FIGURA 3.40: Fotomicrografias de MEV das amostras $\text{Ce}_{0,84}\text{Co}_{0,16}\text{O}_2$ (a) e (b) 600°C ; (c) 1000°C com aumento de 10000 vezes.	58
FIGURA 3.41: Espectro de UV-vis da amostra $\text{Ce}_{0,99}\text{Pr}_{0,01}\text{O}_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.	59
FIGURA 3.42: Espectro de UV-vis da amostra $\text{Ce}_{0,98}\text{Pr}_{0,02}\text{O}_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.	60
FIGURA 3.43: Espectro de UV-vis da amostra $\text{Ce}_{0,96}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.	60
FIGURA 3.44: Espectro de UV-vis da amostra $\text{Ce}_{0,92}\text{Pr}_{0,08}\text{O}_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.	61

FIGURA 3.45: Espectro de UV-vis da amostra $Ce_{0,84}Pr_{0,16}O_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.	61
FIGURA 3.46: Espectro de UV-vis das amostras de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$, calcinadas à 1000°C por duas horas.....	62
FIGURA 3.47: Espectro de UV-vis da amostra $Ce_{0,99}Ni_{0,01}O_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.	63
FIGURA 3.48: Espectro de UV-vis da amostra $Ce_{0,98}Ni_{0,02}O_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.	64
FIGURA 3.49: Espectro de UV-vis da amostra $Ce_{0,96}Ni_{0,04}O_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.	64
FIGURA 3.50: Espectro de UV-vis da amostra $Ce_{0,92}Ni_{0,08}O_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.	65
FIGURA 3.51: Espectro de UV-vis da amostra $Ce_{0,84}Ni_{0,16}O_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.	65
FIGURA 3.52: Espectro de UV-vis das amostras de $Ce_{1-x}Ni_xO_2$, calcinadas à 1000°C por duas horas.....	66
FIGURA 3.53: Espectro de UV-vis da amostra $Ce_{0,99}Co_{0,01}O_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.	67
FIGURA 3.54: Espectro de UV-vis da amostra $Ce_{0,98}Co_{0,02}O_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.	67
FIGURA 3.55: Espectro de UV-vis da amostra $Ce_{0,96}Co_{0,04}O_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.	68
FIGURA 3.56: Espectro de UV-vis da amostra $Ce_{0,92}Co_{0,08}O_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.	68
FIGURA 3.57: Espectro de UV-vis da amostra $Ce_{0,84}Co_{0,16}O_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.	69
FIGURA 3.58: Espectro de UV-vis das amostras de $Ce_{1-x}Co_xO_2$, calcinadas à 1000°C por duas horas.....	70
FIGURA 3.59: Gráfico de colorimetria L^* ilustrando o efeito da temperatura na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$	71
FIGURA 3.60: Gráfico de colorimetria a^* ilustrando o efeito da temperatura na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$	71

FIGURA 3.61: Gráfico de colorimetria b^* ilustrando o efeito da temperatura na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$	72
FIGURA 3.62: Gráfico de colorimetria L^* ilustrando o efeito da temperatura na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{1-x}Ni_xO_2$	73
FIGURA 3.63: Gráfico de colorimetria a^* ilustrando o efeito da temperatura na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{1-x}Ni_xO_2$	73
FIGURA 3.64: Gráfico de colorimetria b^* ilustrando o efeito da temperatura na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{1-x}Ni_xO_2$	74
FIGURA 3.65: Gráfico de colorimetria L^* ilustrando o efeito da temperatura na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{1-x}Co_xO_2$	75
FIGURA 3.66: Gráfico de colorimetria a^* ilustrando o efeito da temperatura na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{1-x}Co_xO_2$	75
FIGURA 3.67: Gráfico de colorimetria b^* ilustrando o efeito da temperatura na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{1-x}Co_xO_2$	76
FIGURA 3.68: Imagem de MET das amostras (a) $Ce_{0,98}Pr_{0,02}O_2$ e (b) $Ce_{0,84}Pr_{0,16}O_2$, calcinadas à 600°C por duas horas.....	77
FIGURA 3.69: Imagem de MET das amostras (a) $Ce_{0,98}Pr_{0,02}O_2$ e (b) $Ce_{0,84}Pr_{0,16}O_2$, calcinadas à 1000°C por duas horas.....	78
FIGURA 3.70: Difração de elétrons da amostra $Ce_{0,98}Pr_{0,02}O_2$ calcinada à (a) 600°C e (b) 1000°C e da amostra (c) $Ce_{0,84}Pr_{0,16}O_2$, calcinada à 600°C por duas horas.....	79
FIGURA 3.71: Micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução de um cristal para as amostras (a) $Ce_{0,98}Pr_{0,02}O_2$ e (b) $Ce_{0,84}Pr_{0,16}O_2$, calcinadas à 600°C por duas horas.....	80
FIGURA 3.72: Imagem de MET das amostras (a) $Ce_{0,98}Ni_{0,02}O_2$ e (b) $Ce_{0,84}Ni_{0,16}O_2$, calcinadas à 600°C por duas horas.....	81
FIGURA 3.73: Imagem de MET das amostras (a) $Ce_{0,98}Ni_{0,02}O_2$ e (b) $Ce_{0,84}Ni_{0,16}O_2$, calcinadas à 1000°C por duas horas.....	81
FIGURA 3.74: Difração de elétrons da amostra $Ce_{0,98}Ni_{0,02}O_2$ calcinada à (a) 600°C e (b) 1000°C por duas horas.....	82
FIGURA 3.75: Difração de elétrons da amostra $Ce_{0,84}Ni_{0,16}O_2$, calcinada à (a) 600°C e (b) 1000°C por duas horas.....	83

FIGURA 3.76: Micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução de um cristal para as amostras (a) $Ce_{0,98}Ni_{0,02}O_2$ e (b) $Ce_{0,84}Ni_{0,16}O_2$, calcinadas à 600°C por duas horas.	84
FIGURA 3.77: Imagem de MET das amostras (a) $Ce_{0,98}Co_{0,02}O_2$ e (b) $Ce_{0,84}Co_{0,16}O_2$, calcinadas à 600°C por duas horas.	85
FIGURA 3.78: Imagem de MET das amostras (a) $Ce_{0,98}Co_{0,02}O_2$ e (b) $Ce_{0,84}Co_{0,16}O_2$, calcinadas à 1000°C por duas horas.	86
FIGURA 3.79: Difração de elétrons da amostra (a) $Ce_{0,98}Co_{0,02}O_2$ e da amostra (b) $Ce_{0,84}Co_{0,16}O_2$, ambas calcinada à 600°C por duas horas.	87
FIGURA 3.80: Difração de elétrons da amostra $Ce_{0,84}Co_{0,16}O_2$, calcinada à 1000°C por duas horas (anéis referentes a fase adicional Co_3O_4).	88
FIGURA 3.81: Micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução de um cristal para as amostras (a) $Ce_{0,98}Ni_{0,02}O_2$ e (b) $Ce_{0,84}Ni_{0,16}O_2$, calcinadas à 600°C por duas horas.	89
FIGURA 3.82: Difratoograma de raios X das amostras $Ce_{0,84}Pr_{0,16}O_2$, calcinadas por duas horas em atmosfera oxidante.	90
FIGURA 3.83: Difratoograma de raios X das amostras $Ce_{0,84}Pr_{0,16}O_2$, calcinadas por duas horas em atmosfera inerte.	90
FIGURA 3.84: Difratoograma de raios X das amostras $Ce_{0,84}Ni_{0,16}O_2$, calcinadas por duas horas em atmosfera oxidante.	91
FIGURA 3.85: Difratoograma de raios X das amostras $Ce_{0,84}Ni_{0,16}O_2$, calcinadas por duas horas em atmosfera inerte.	92
FIGURA 3.86: Difratoograma de raios X das amostras $Ce_{0,84}Co_{0,16}O_2$, calcinadas por duas horas em atmosfera oxidante.	93
FIGURA 3.87: Difratoograma de raios X das amostras $Ce_{0,84}Co_{0,16}O_2$, calcinadas por duas horas em atmosfera inerte.	93
FIGURA 3.88: Espectro de UV-vis da amostra $Ce_{0,84}Pr_{0,16}O_2$, calcinada sob atmosfera oxidante.	95
FIGURA 3.89: Espectro de UV-vis da amostra $Ce_{0,84}Pr_{0,16}O_2$, calcinada sob atmosfera inerte.	95
FIGURA 3.90: Espectro de UV-vis das amostras $Ce_{0,84}Pr_{0,16}O_2$, calcinada a 1000°C/2h.	96

FIGURA 3.91: Espectro de UV-vis da amostra $Ce_{0,84}Ni_{0,16}O_2$, calcinada sob atmosfera oxidante.....	97
FIGURA 3.92: Espectro de UV-vis da amostra $Ce_{0,84}Ni_{0,16}O_2$, calcinada sob atmosfera inerte.	97
FIGURA 3.93: Espectro de UV-vis das amostras $Ce_{0,84}Ni_{0,16}O_2$, calcinada a $1000^{\circ}C/2h$	98
FIGURA 3.94: Espectro de UV-vis da amostra $Ce_{0,84}Co_{0,16}O_2$, calcinada sob atmosfera oxidante.....	99
FIGURA 3.95: Espectro de UV-vis da amostra $Ce_{0,84}Co_{0,16}O_2$, calcinada sob atmosfera inerte.	99
FIGURA 3.96: Espectro de UV-vis das amostras $Ce_{0,84}Co_{0,16}O_2$, calcinada a $1000^{\circ}C/2h$	100
FIGURA 3.97: Gráfico de colorimetria L^* ilustrando o efeito da atmosfera na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{0,84}Pr_{0,16}O_2$, calcinada a $1000^{\circ}C/2h$	101
FIGURA 3.98: Gráfico de colorimetria a^* ilustrando o efeito da atmosfera na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{0,84}Pr_{0,16}O_2$, calcinada a $1000^{\circ}C/2h$	101
FIGURA 3.99: Gráfico de colorimetria b^* ilustrando o efeito da atmosfera na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{0,84}Pr_{0,16}O_2$, calcinada a $1000^{\circ}C/2h$	102
FIGURA 3.100: Gráfico de colorimetria L^* ilustrando o efeito da atmosfera na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{0,84}Ni_{0,16}O_2$, calcinada a $1000^{\circ}C/2h$	103
FIGURA 3.101: Gráfico de colorimetria a^* ilustrando o efeito da atmosfera na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{0,84}Ni_{0,16}O_2$, calcinada a $1000^{\circ}C/2h$	103
FIGURA 3.102: Gráfico de colorimetria b^* ilustrando o efeito da atmosfera na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{0,84}Ni_{0,16}O_2$, calcinada a $1000^{\circ}C/2h$	104
FIGURA 3.103: Gráfico de colorimetria L^* ilustrando o efeito da atmosfera na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{0,84}Co_{0,16}O_2$, calcinada a $1000^{\circ}C/2h$	105
FIGURA 3.104: Gráfico de colorimetria a^* ilustrando o efeito da atmosfera na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{0,84}Co_{0,16}O_2$, calcinada a $1000^{\circ}C/2h$	105
FIGURA 3.105: Gráfico de colorimetria b^* ilustrando o efeito da atmosfera na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{0,84}Co_{0,16}O_2$, calcinada a $1000^{\circ}C/2h$	106

RESUMO

PIGMENTOS CERÂMICOS NANOMÉTRICOS A BASE DE CeO_2 DOPADO COM Pr_6O_{11} , NiO e CoO . Nos últimos anos, o estudo de materiais cerâmicos vem evoluindo muito rapidamente, principalmente os estudos relacionados com cerâmicas avançadas. As diversas aplicações envolvendo estes materiais, tal como pigmentos cerâmicos com partículas nanométricas, justificam cada vez mais a necessidade de uma melhor compreensão da influência da adição de dopantes nas propriedades finais. No presente trabalho propõe-se analisar e estudar as propriedades estruturais e morfológicas de pigmentos cerâmicos a base de CeO_2 dopado com diferentes porcentagens molares de praseodímio, níquel e cobalto. Estas propriedades, também foram analisadas sob a influência da adição de atmosfera oxidante (O_2) e inerte (N_2) nas diferentes temperaturas de calcinação. Um dos principais objetivos foi o de obter pigmentos cerâmicos com tamanho de partícula nanométrica. O processo químico adotado para a obtenção dos pós foi o método dos precursores poliméricos. Foram obtidos pigmentos nanométricos estáveis, observando-se a predominância das cores vermelho marrom e cinza escuro para os sistemas de céria dopados com praseodímio, níquel e cobalto, respectivamente.

ABSTRACT

NANOMETRIC CERAMIC PIGMENTS BASED ON Pr_6O_{11} , NiO and CoO DOPED CeO_2 . In the last few years, the study of ceramic materials has increased very fast, mainly studies related to advanced ceramics. The several applications of these materials as ceramic pigments in nanometric scale justify more and more the need for a better understanding of the influence of the dopant addition on the final properties. In this present work, it was studied structural and morphological properties of ceramic pigments based on CeO_2 doped with different molar percentages of praseodymium, nickel and cobalt. These properties were also analyzed under the influence of oxidizer (O_2) and inert (N_2) atmospheres applying different calcination temperatures. The goal of this work was to obtain nanosized ceramic pigments with. The chemical route adopted to obtain materials was the polymeric precursor method. It was obtained stable nanosized pigments, being observed the predominance of the dark red, brown and gray colors for systems doped with praseodymium, nickel and cobalt, respectively.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1. Pigmentos Cerâmicos	2
1.1.1. Dióxido de cério (CeO ₂).....	3
1.1.2. Metais de transição	4
1.1.2.1. Céria e os metais de transição	5
1.1.3. Pigmentos dopados com metais de transição	6
1.1.3.1. Pigmentos dopados com praseodímio	6
1.1.3.2. Pigmentos dopados com cobalto ou níquel	8
1.2. Métodos de obtenção de pigmentos	9
1.2.1. Método Cerâmico (Mistura de Óxidos).....	10
1.2.2. Método de coprecipitação	10
1.2.3. Método Sol-gel	12
1.2.4. Método dos Precursores Poliméricos	12
1.3. Objetivos	16
CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
2.1. Preparação dos pós de Ce _{1-x} M _x O ₂	17
2.2. Técnica de caracterização.....	20
2.2.1. Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	20
2.2.2. Difração de raios X (DRX).....	20
2.2.3. Método de Rietveld.....	21
2.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	23
2.2.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	23
2.2.6. Espectroscopia Raman com Transformada de Fourier (FT-Raman).....	24
2.2.7. Espectroscopia Ultravioleta e visível (UV - vis) e Coordenadas Colorimétricas (CIE - Lab).....	24
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
3.1. Análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos “puffs”	27
3.2. Caracterização dos pigmentos obtidos.....	33

3.2.1. Difração de raios X (DRX).....	33
3.2.2. Método de Rietveld.....	44
3.2.3. Espectroscopia FT - Raman.....	51
3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	54
3.2.5. Espectroscopia UV-vis	58
3.2.6. Coordenadas Colorimétricas (CIE – Lab).....	70
3.2.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	76
3.3. Efeito da utilização de atmosferas controladas oxidante (O ₂) e inerte (N ₂) nos pigmentos obtidos.	89
3.3.1. Difração de raios X.....	89
3.3.2. UV-Visível (UV-vis).....	94
3.3.3. Coordenadas colorimétricas.....	100
CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES.....	107
CAPÍTULO 5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Os pigmentos cerâmicos constituem uma das linhas de investigação em que o nível de conhecimento técnico e científico tem evoluído muito rapidamente, tanto em nível de pesquisa como em aplicações industriais. Uma das lacunas que vem sendo preenchidas é a falta de coordenação dos centros de pesquisas com a indústria. Apesar destes centros terem se estruturado em relação aos pigmentos cerâmicos avançados e desenvolvido linhas muito interessantes de síntese e processo, eles não relacionavam estas investigações com possíveis aplicações industriais, com o intuito de melhorar o processo, ou oferecer alternativas a produção atual. Por outro lado, do ponto de vista industrial, não existia um interesse pronunciado com relação ao campo dos pigmentos cerâmicos, devido à falta de infra-estrutura, pessoal especializado para pesquisas básicas e pelo uso, na fabricação, de uma fórmula de composição para a obtenção da cor. Modernamente, centros de pesquisa, universidades, produtores e usuários vêm desenvolvendo um trabalho conjunto que visa entrelaçar todos os aspectos levantados acima.

Devido, porém, a condicionantes como aspectos sócio-econômicos, normas sanitárias, legislação do meio-ambiente e a necessidade tecnológica de se aumentar o poder pigmentante das estruturas atualmente conhecidas, a investigação no campo dos pigmentos cerâmicos tem sido de grande enfoque nos dias atuais.

Nos últimos anos, o estudo de materiais cerâmicos vem evoluindo muito rapidamente, principalmente os estudos relacionados com cerâmicas avançadas. As diversas aplicações envolvendo estes materiais, tal como pigmentos cerâmicos com partículas nanométricas, justificam cada vez mais a necessidade de uma melhor compreensão da influência da adição de dopantes nas propriedades finais.

Neste trabalho serão estudadas as propriedades estruturais, morfológicas e as aplicações de pigmentos cerâmicos a base de CeO_2 dopado com diferentes porcentagens molares de praseodímio, níquel e cobalto. Estas propriedades, também serão analisadas sob a influência da adição de atmosfera oxidante (O_2) e redutora (N_2) nas diferentes temperaturas de calcinação. Um dos principais objetivos será o de obter pigmentos cerâmicos com tamanho de partícula nanométrica. O processo químico adotado para a obtenção dos pós será o método dos precursores poliméricos.

1.1. Pigmentos Cerâmicos

A maior parte dos pigmentos cerâmicos constituem de substâncias que possuem uma estrutura cristalina determinada. Em linhas gerais, estruturalmente, um pigmento cerâmico 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) ¹⁻⁶. Do ponto de vista químico, a cor em cerâmica é proveniente de um íon cromóforo (metais de transição ou transição interna), que absorve radiação visível de forma seletiva e é estabilizado por mecanismos químicos apropriados para conseguir manter sua ação pigmentante sob condições químicas e de temperatura desfavoráveis⁷.

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:

1. Pigmento cerâmico propriamente dito: É um composto do íon cromóforo estável frente à temperatura e a agressão dos esmaltes cerâmicos;
2. Pigmentos encapsulados ou de oclusão: O íon cromóforo não faz parte da estrutura cristalina da matriz, onde a matriz atua como uma partícula cristalina protetora que o envolve e protege;
3. Soluções sólidas: O íon cromóforo faz parte da estrutura cristalina da matriz, substituindo algum íon da rede. Como a rede cristalina é altamente estável, protege o cromóforo em seu seio frente às agressões dos esmaltes cerâmicos;
4. Pigmentos mordentes: Neste tipo de pigmento o íon cromóforo se deposita na forma de partícula coloidal sobre as partículas de uma matriz que apresenta cargas superficiais sem compensar e tende a adsorver sobre sua superfície gases líquidos ou sólidos mediante forças de van der Waals (forças fracas de curto alcance) ⁸.

Na literatura encontra-se poucos trabalhos a respeito de pigmentos cerâmicos, bem como sobre os métodos de obtenção. Os pigmentos podem apresentar diferentes cores e tonalidades de acordo com a matriz, tipo e quantidade de dopantes e

ainda do método utilizado para a obtenção dos mesmos. O que justifica o estudo detalhado destes fatores na obtenção de um pigmento cerâmico.

1.1.1. Dióxido de cério (CeO_2)

O dióxido de cério (CeO_2) possui estrutura do tipo fluorita, Figura 1, assim como um número importante de estruturas cerâmicas com fórmula química MX_2 . A fluorita é construída em uma rede cúbica de face centrada (cfc), com três íons (um Ce^{4+} e dois O^{2-}) associados com cada ponto de rede. Existem 12 íons (quatro Ce^{4+} e oito O^{2-}) por unidade de célula ⁹.

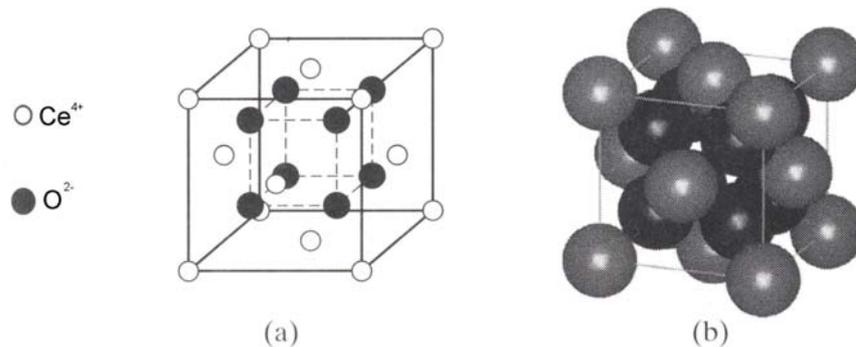


FIGURA 1.1: Célula unitária da fluorita ilustrando (a) posição dos íons e (b) íons sítio ocupados ⁹.

A céria é utilizada para polimento de lentes e prismas, tubos de televisão em cores, eletrodos, capacitores, semicondutores ¹⁰ e, também, como um componente catalítico de escapamento de automóvel. Isto porque entre as várias funções do CeO_2 , a capacidade de armazenamento de oxigênio é sua propriedade mais importante. Esta função inevitavelmente afeta o estado de oxidação dos elementos que são combinados com o CeO_2 provendo ou retirando oxigênio dele; conseqüentemente, CeO_2 modifica o desempenho catalítico deles ¹¹⁻¹³.

1.1.2. Metais de transição

A expressão “metais de transição” aplica-se a um elemento que contém uma subcamada *d* ou *f* parcialmente preenchida.

As propriedades dos elementos de transição são exploradas em uma variedade de aplicações. Alguns metais são empregados em grandes quantidades nos materiais estruturados, ao passo que outros são utilizados em pequenas quantidades em aplicações especializadas.

Além de apresentarem condutividade elétrica, os elementos de transição podem ser utilizados na produção de energia, tirando proveito da sua reatividade química. Talvez o exemplo mais conhecido seja o da pilha de Leclanché. As propriedades magnéticas dos metais de transição também são de enorme importância comercial. Um exemplo trivial é o dos meios de gravação magnética como os disquetes e discos rígidos e as fitas magnéticas de gravação, cujo revestimento contém óxidos metálicos. As cores de alguns dos metais de transição tornam-os pigmentos bastante úteis. Exemplos de pigmentos incluem o violeta – manganês, o amarelo – cromo, o azul – cobalto, o amarelo – cádmio, e o azul da Prússia. Em outros casos, a utilidade de um íon metálico deve-se a sua capacidade de emitir radiação em uma frequência específica. Os lantanídeos, em especial, exibem forte luminescência e são empregados nos tubos de raios catódicos e nos televisores em cores. A atividade química especial dos metais de transição pode ser explorada em uma variedade de processos catalíticos. Um exemplo bem conhecido é o do catalisador heterogêneo utilizado no escapamento dos carros (liga platina/ródio suportada em uma matriz cerâmica, que converte a mistura oxigênio, monóxido de carbono, hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio, presentes nos gases do escapamento, em água, dióxido de carbono e nitrogênio). Um outro que pode ser encontrado em residências é o CeO_2 , um dos componentes do revestimento da parede de alguns fornos autolimpantes e sua função é promover a oxidação pelo ar dos depósitos orgânicos formados no forno durante o processo de cozimento ¹⁴.

1.1.2.1. Céria e os metais de transição

Compostos intermetálicos como precursores catalíticos têm sido grandemente explorados. Eles são essencialmente baseados em elementos terras raras e um metal de transição, e são conhecidos por absorver grande quantidade de hidrogênio e hidretos ¹⁵. As propriedades redox da céria (CeO_2) são bem conhecidas por ser fortemente influenciada pela presença de metais de transição como Pd, Pt, Cu, Ni, Rh e Ir. Esta rica variedade de fases tem criado grande interesse nos compostos de céria em numerosos processos catalíticos. Catálise baseada em céria na presença de metais de transição tem sido grandemente investigada nos últimos anos, com aplicações no tratamento de gases do escapamento de automóveis para seu uso na formação de metanol, hidrogenação da acetona, hidrogenação de alcadienos e oxidação catalítica de CO e hidrocarbonetos leves. Na literatura, é freqüente admitir que o parâmetro comum nestas aplicações seja a participação de espécies oxigênio superficial e vacâncias aniônicas nas reações catalíticas ¹⁶.

Nesse sentido, as soluções sólidas de fórmula geral $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ têm sido estudadas extensivamente por suas possíveis aplicações em células combustíveis eletroquímicas, em janelas eletrocromáticas e sensores de gás. Esta mesma solução sólida também tem sido estudada, embora não extensivamente, para suas possíveis aplicações em células combustíveis de óxido sólido e como pigmentos inorgânicos ¹⁷⁻¹⁸.

Jalowieccki *et al.* ¹⁵ tem estudado a interação de hidrogênio com uma série de óxidos mistos CeM_xO_y ($M = \text{Cu}, \text{Ni}; 0 \leq x \leq 1$), na faixa de temperatura de 300 – 1073 K, utilizando um método dinâmico de titulação para comprovar a evidência da reatividade de hidrogênio H^* presente em sólidos. Já Ponchel *et al.* ¹⁶ estudaram óxidos mistos baseados em níquel, cério e alumínio, efetivos na hidrogenação catalítica de compostos insaturados preparados pela rota de coprecipitação.

Zhu *et al.* ¹⁹ pesquisaram sobre a oxidação parcial do metano, estudando sobre a catálise de céria contendo Ni, com a quantidade de níquel de 5, 10 e 20 at. % à pressão atmosférica. Todas as catálises mostram atividades similares e seletividade de Co à temperatura maior ou igual a 550°C.

Finalizando, Haugsrud ²⁰ estudou o efeito de camadas de CeO_2 a altas temperaturas de oxidação de Co, Ni e Cu, como uma função da temperatura a pressões

de oxigênio de 1×10^{-4} a 1 atm, e concluiu que o mecanismo de oxidação do Co e Cu são essencialmente inalteradas pelas camadas de CeO_2 , ao passo que a taxa de oxidação de Ni diminui em aproximadamente uma ordem de magnitude.

1.1.3. Pigmentos dopados com metais de transição

O aumento da necessidade de pigmentos, o desejo de novas cores e o fato de que muitos pigmentos contêm elementos tóxicos (isto é Pb, Cr, Sb, Cd, Se) tem aberto a porta para o desenvolvimento de novos pigmentos ambientalmente amistosos²¹.

Íons de interesse para pigmentação são aqueles com sua própria cor. Cor iônica é devido às camadas d e f parcialmente ocupadas, permitindo a transição entre seus níveis de energia. Deste modo, os íons de coloração mais comuns são aqueles da primeira série de transição: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu. Além dos cátions terras raras, como Ce, Pr e Nd que são ocasionalmente utilizados²².

1.1.3.1. Pigmentos dopados com praseodímio

Atualmente, as indústrias encontram problemas para a produção de um pigmento de cor vermelho estável a altas temperaturas. Estes pigmentos são, em sua maioria, instáveis a altas temperaturas e bastante tóxicos, como é o caso do sulfoseleneto de cádmio ($\text{CdS}_x\text{Se}_{x-1}$), utilizado desde 1910, os uranatos de sódio e óxido de chumbo (Pb_3O_4) em matriz de óxido de estanho à 1150°C . Em todos eles ocorre uma perda na intensidade de cor em altas temperaturas, devido à mudança de valência dos cátions²³.

Recentemente, um estudo de perovskita $\text{Ln}_x(\text{Al}_{2-x-y}\text{Cr}_y)\text{O}_3$ (Ln = elemento lantanídeo) tem sido relatado utilizando óxido de cromo(III) ou alguns sais de cromo(VI). Mas apesar dos compostos de cromo (III) não apresentarem toxicidade inerente seu uso está sendo controlado, por exemplo, decisão 2001/118/CE (CEJ 2001-2-16) da

Comissão Europeia relacionada aos desperdícios perigosos, devido à possibilidade de oxidação para Cr (VI) que é provado ser uma substância de carcinógena ²⁴.

A utilização industrial de lantanídeos está crescendo muito rapidamente por causa de sua conhecida baixa toxicidade. O uso de matérias-primas com baixa toxicidade está se tornando crescentemente favorecido para prevenir ambos, riscos a saúde no local de trabalho e/ou danos ao meio ambiente ²⁵. Para satisfazer estas exigências, pesquisas na utilização de compostos de lantanídeos vêm sendo encorajadas, porque como já citado acima estes tem a sua baixa toxicidade comprovada.

Desde 1960, o pigmento vermelho baseado em uma rede de CeO₂ dopado com praseodímio foi conhecido. Porém, a cor vermelha é perdida quando trabalhado a temperaturas relativamente altas (1200°C) empregada durante a queima do esmalte dos corpos cerâmicos ²⁵.

Para a síntese cerâmica do sistema CeO₂-PrO₂ tem se utilizado o método convencional de mistura de óxidos, no qual o CeO₂ e Pr₆O₁₁ são misturados para reagir no estado sólido, formando o sistema cerâmico Ce_{1-x}Pr_xO₂ por meio da interdifusão de íons a elevadas temperaturas de calcinação (faixa de 1250-1350°C) ^{26,27}. A alta temperatura de sinterização, a falta de homogeneidade do sistema, bem como as operações de moagem necessárias para a redução do tamanho das partículas, que introduzem impurezas no material, constituem desvantagens deste método. Utilizando o mesmo método de síntese foram estudados os sistemas Ce_{1-(x+y)}Pr_xLn_yO_{2-y/2} (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Y, Eu Er e Tb). Estes pigmentos não prejudicam o meio ambiente e suas cores podem complementar a faixa atual de pigmentos cerâmicos ²⁸.

Um estudo mais aprofundado sobre pigmentos de Ce_{1-(x+y)}Pr_xLn_yO_{2-y/2}, obtidos por mistura de óxidos, onde Ln = lantânio (La) ²⁹ e neodímio (Nd) ³⁰, apresentou a tonalidade alaranjado-rosa em esmalte cerâmico. Já quando neste mesmo sistema dopado com gadolínio (Gd) os pigmentos revelaram uma cor laranja escuro a amarelo dependendo da quantidade de dopante utilizada no sistema ³¹.

Os pigmentos de Ce_{1-x}Pr_xO₂ foram ainda sintetizados por coprecipitação ^{25,32}, método de fluxo ³³ e método sol-gel ³⁴. As vantagens destes métodos frente ao método de misturas de óxidos convencional é a diminuição da temperatura de calcinação.

1.1.3.2. Pigmentos dopados com cobalto ou níquel

Na literatura não foi encontrado nenhum relato de estudos de pigmentos de CeO_2 dopado com cobalto ou níquel, embora estes metais sejam muito utilizados como pigmentos. Então se fez uma breve revisão bibliográfica de pigmentos dopados com estes metais (Ni ou Co).

Trojan *et al.*²¹ investigou a síntese de novos pigmentos inorgânicos, com o objetivo de preparar pigmentos altamente estáveis e anticorrosivos. Ciclos - tetrafosfatos do tipo $\text{Zn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ foram sintetizados como novos pigmentos. O produto binário contendo altas quantidades de níquel tem cor amarela ou verde amarelada.

A proposta do trabalho de Pishch e Radion³⁵ foi pesquisar a possibilidade de produzir pigmentos cerâmicos com uma estrutura tipo perovskita baseado no sistema $\text{TiO}_2 - \text{NiO}$ pela precipitação das soluções das sais aquosa. Os pigmentos sintetizados tiveram bons parâmetros cromóforos e são estáveis em temperaturas acima de 1200°C .

O objetivo de Sales *et al.*³⁶ é estudar a síntese e caracterização de compostos mulita – espinélio, utilizando a técnica sol – gel. Vários geles foram preparados, com composições nominais de $3(\text{Al}_{2-2x}\text{M}_x\text{Ti}_x\text{O}_3) \cdot 2\text{SiO}_2$ e $3(\text{Al}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3) \cdot 2\text{SiO}_2$, onde $\text{M} = \text{Ni}^{2+}$ ou Co^{2+} e $0 \leq x \leq 0,2$. Os autores concluíram que as propriedades ópticas de ambos os tipos de compostos, espinélios Ni ou Co embutidos em mulita, foram similares aqueles da fase espinélio correspondente.

Chandrappa *et al.*³⁷ tentaram obter o pigmento azul de wilemita ($\alpha - \text{Zn}_2\text{SiO}_4$) pela substituição isomorfa dos íons Ni^{2+} e Co^{2+} pelo Zn^{2+} , pelo método de combustão. O pigmento azul foi obtido em menos de cinco minutos e com coloração homogênea.

Já Laczka e Cholewa³⁸, pesquisaram sobre a aplicação do método sol – gel para se obter camadas coloridas em vidro plano. Em seus estudos investigaram a produção de vidros coloridos (“bulk” e filmes) do sistema $\text{R}_n\text{O}_m - \text{SiO}_2$, onde R é Cr, Co, Ni ou Cu, com o objetivo de se determinar a valência e o estado de coordenação dos metais de transição nos geles “bulk” e filmes como dependentes das condições de

tratamento térmico e o mecanismo de coloração. O grau de oxidação e o estado de coordenação dos metais de transição nas camadas depois do tratamento térmico e nos vidros são na prática os mesmos, e foram obtidos filmes e vidros coloridos de $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (amarelo e laranja, respectivamente), $\text{CoO} - \text{SiO}_2$ (azul para ambos), $\text{NiO} - \text{SiO}_2$ (marrom e amarelo - marrom, respectivamente) e $\text{CuO} - \text{SiO}_2$ (verde azulado para ambos).

Gouveia *et al.*²² com o objetivo de obter materiais com aplicações em pigmentos, sintetizou o espinélio $\text{Co}_x\text{Zn}_{7-x}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ utilizando o método Pechini, com dois tipos de álcoois (etilglicol e etilenoglicol). Eles obtiveram uma melhor polimerização com etilenoglicol.

Sulcova e Trojan³⁹ estudaram pigmentos de óxido de zinco com adição de cobalto, como um novo pigmento verde para colorir plásticos e tintas. E chegaram à conclusão de que este tipo de pigmento, de cor verde intensa, pode potencialmente substituir os pigmentos verdes baseados em cromo com estado de oxidação 3+, como o óxido de cromo e óxido de cromo hidratado (tóxicos!).

Finalizando, Stangar e Orel⁴⁰ tinham como propósito produzir filmes finos opticamente seletivos de CoAl_2O_4 com uma estrutura espinélio, para aplicação em lâmpadas automotivas, pelo processo sol – gel. As camadas de CoAl_2O_4 , de cor azul e opticamente seletivas foram obtidas a 700°C . As excelentes propriedades mecânicas, estabilidade térmica e coordenadas de cor satisfatórias deste material tornam-o apropriado para o uso como filtro de luz em lâmpadas halógenas automotivas.

1.2. Métodos de obtenção de pigmentos

Os pigmentos cerâmicos podem ser obtidos por diferentes métodos de síntese, podendo ser classificados de acordo com o estado físico dos materiais envolvidos na reação e são conhecidos como: preparação por reações no estado sólido (método cerâmico ou mistura de óxidos) e preparação por método químico (sol-gel, coprecipitação e método dos precursores poliméricos)⁴¹. Segundo KWON *et al.*⁴² os métodos de via úmida são mais apreciados que o método de reação no estado sólido por apresentarem melhores características como: uma mistura mais homogênea entre os reagentes, alta pureza dos produtos e baixa temperatura de processamento. Dentre

os métodos de síntese por via úmida, o método dos precursores poliméricos apresenta-se em destaque por ser simples, ter um custo efetivo e utilizar uma rota de queima com baixas temperaturas e versátil.

1.2.1. Método Cerâmico (Mistura de Óxidos)

No método cerâmico, óxidos metálicos ou carbonatos (ou outros sais apropriados) são misturados, freqüentemente são moídos para intensificar a homogeneidade e reduzir o tamanho de partículas, então esta mistura é calcinada à alta temperatura para permitir a interdifusão dos cátions.

A princípio, é mais difícil obter uma mistura homogênea e ela é constituída, em geral, de partículas grosseiras na faixa de 1-50 μm . O princípio da reação é rápido porque os caminhos de difusão são curtos, mas à medida que cresce a camada do produto, os caminhos de difusão dos íons se tornam mais longos e a reação fica cada vez mais lenta.

Entretanto, mesmo depois de várias repetições dessas etapas citadas acima, o pó obtido por este método, em geral, ainda tem várias desvantagens que podem ser observadas pela sinterização pobre, tamanho e forma de partículas não uniforme, falta de reprodutividade, caráter multifásico e, em alguns casos, perda de estequiometria devido à volatilização de reagente a altas temperaturas⁴³.

Apesar disto, industrialmente, o processamento convencional de mistura de óxidos é o mais empregado por ser o de mais baixo custo.

1.2.2. Método de coprecipitação

A precipitação é um processo em que se forma um sólido insolúvel a partir de uma solução. É uma técnica convencional para a preparação de pigmentos cerâmicos. Parâmetros como pH da solução, temperatura e concentração dos reagentes devem ser controlados para que sejam obtidos pós com características adequadas ao processamento cerâmico.

A precipitação de um sistema multicomponente é denominada coprecipitação, que é utilizada para a obtenção de óxidos mistos, pois, permite a preparação de pós altamente reativos e com altos graus de homogeneidade química. A coprecipitação de uma solução de alcóxidos permite controlar a nucleação e possibilita, assim, a obtenção de aglomerados de tamanhos pequenos ($1\mu\text{m}$) com partículas primárias muitas vezes esféricas. Neste processo obtém-se um precipitado que pode ser gelatinoso ou não.

Após a etapa de precipitação, propriamente dita, os precipitados devem ser filtrados e lavados para serem posteriormente secos e calcinados. As forças capilares, que aparecem durante a secagem, causam uma retração significativa do precipitado, principalmente, quando este é gelatinoso, resultando na formação de aglomerados difíceis de desaglomerar. Para evitar a formação deste tipo de aglomerados os precipitados devem ser submetidos a tratamentos específicos entre os quais se destacam: lavagem com líquidos orgânicos, processo de congelamento-secagem (“*freeze-drying*”) ou tratamento hidrotérmico.

A lavagem dos precipitados com líquidos orgânicos impede a formação de aglomerados, pois estes solventes apresentam uma tensão superficial menor que a da água, reduzindo assim, as forças capilares presentes nos precipitados durante a secagem. Uma redução drástica destas forças capilares também pode ser obtida quando se utiliza o processo de congelamento-secagem. Neste caso, as partículas do gel são fixadas em suas posições por congelamento. O sólido “congelado” é submetido, em seguida, a uma secagem a vácuo de maneira a sublimar o gelo, assim o pó obtido é formado de aglomerados com alta porosidade e baixa resistência mecânica. O tratamento hidrotérmico é um processamento que envolve pressões da ordem de 100 MPa e temperaturas entre 200 a 250°C. A utilização desse procedimento tem como principal vantagem a obtenção de um material cristalino em temperaturas relativamente baixas, sem que seja necessária uma etapa de calcinação; outro aspecto importante é que esse processo também permite a obtenção de uma distribuição granulométrica estreita com partículas desaglomeradas ⁴⁴.

1.2.3. Método Sol-gel

O processo sol-gel é, basicamente, uma 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 de gelificação: soluções de sais metálicos, sóis coloidais e soluções de classe polimerizante. Embora, um estado intermediário em todos os três casos 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 coloidal se 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.

Com a relativa facilidade de controlar o crescimento da rede inorgânica utilizando o pH da solução (ou seja, pelo controle da carga superficial da rede) é possível preparar pós com formas esféricas e com uma faixa estreita de distribuição granulométrica e poros de pequeno tamanho utilizando a defloculação do sol. Uma outra maneira de se obter pó por este processo é por moagem do gel seco. Em ambos os casos, as temperaturas de sinterização são mais baixas que aquelas dos processos convencionais citados anteriormente ⁴⁴.

1.2.4. 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.

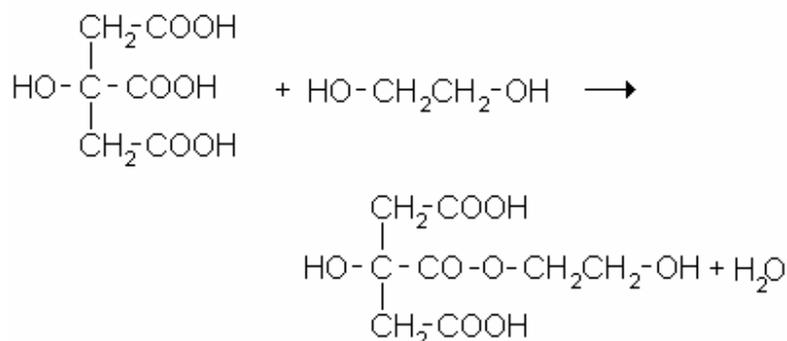
Uma das características apresentadas no método de polimerização de orgânicos “in situ” é que inclui um processo combinado de formação de complexo-metal e polimerização de orgânicos “in situ”. Um exemplo representativo desta aproximação é o método patenteado por Pechini em 1967 ⁴⁵. A patente expõe a formação de uma

resina polimérica produzida pela poliesterificação entre o complexo-metal utilizando um ácido α -hidroxicarboxílico como o ácido cítrico e um álcool polihidróxido como o etilenoglicol. A resina polimérica é, então, calcinada para produzir o óxido desejado. A idéia básica do método Pechini é reduzir as individualidades dos diferentes íons metálicos, que podem ser obtidos cercado o complexo-metálico estável com o crescimento de redes poliméricas. A imobilização do complexo-metal em tal rede rígida de polímero orgânico pode reduzir a segregação do metal particular, desta maneira assegurando a homogeneidade composicional. Esta homogeneidade é de vital importância para a síntese de óxidos multicomponentes com composições complicadas, desde que a homogeneidade química referente à distribuição de cátions em um sistema inteiro de gel freqüentemente está relacionada à homogeneidade composicional do óxido final.

A química básica envolvida no método dos precursores poliméricos é relatada para a formação de complexos metálicos, como também, na reação de desidratação de um ácido α -hidroxicarboxílico e um álcool polihidróxido, isto é, esterificação. Ácido cítrico (AC) e etilenoglicol (EG) são o par mais amplamente utilizado neste processo. Sob aquecimento, AC com EG sofrem esterificação para produzir uma resina poliéster, assegurando a distribuição homogênea dos íons metálicos constituintes.

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 ácido carboxílico e um grupo alcoólico na molécula. A habilidade potencial do AC para solubilizar 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 hidrolizados na forma de precipitados insolúveis na presença de água, como no caso dos compostos de cério.

A esterificação do AC ocorre facilmente na presença de EG a temperaturas moderadas (100-150°C), um exemplo desta esterificação é dado abaixo:



O produto resultante, entretanto, contém dois grupos hidroxil alcoólicos (-OH) e dois grupos ácido carboxílico (-OOH), de forma que ele pode reagir de novo com outro AC ou EG para formar uma estrutura maior.

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 preservado durante a polimerização. O princípio do método dos precursores poliméricos é obter uma resina polimérica que inclui, casualmente, polímeros ramificados, ao longo da qual os cátions são distribuídos uniformemente como é ilustrado esquematicamente na Figura 1.2. Aquecendo a resina polimérica a altas temperaturas (acima de 300°C) ocorre uma quebra do polímero, e um tratamento térmico adicional apropriado produz um pó fino de óxido. Apesar da termoplasticidade do polímero, acredita-se que a segregação menos pronunciada de vários cátions aconteceria durante a pirólise por causa da baixa mobilidade dos cátions. Devido a este caráter notável, a rota dos precursores poliméricos tem uma vantagem com relação às outras técnicas baseadas em soluções, em particular na síntese de óxidos multicomponentes complicados, em que é crucial para se obter um precursor homogêneo com elementos bem intercalados para um bom resultado.

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 orgânicos e grande redução do volume durante o tratamento térmico ⁴⁵. Um outro problema citado por KAKIHANA e YOSHIMURA ⁴⁵ neste estudo, é a tendência a formar aglomerados duros durante a calcinação da resina, mas foi

solucionada no CMDMC/LIEC/UFSCar¹ com um tratamento térmico anterior a calcinação da resina, resultando um carvão que em seguida é moído e calcinado.

TAI e LESSING⁴⁶ investigaram detalhadamente o comportamento do poliéster do método dos precursores poliméricos por mudanças na relação da massa orgânica do AC/EG, baseado principalmente em análises reológicas e térmicas e concluíram que uma resina altamente porosa é formada pela desidratação de uma mistura AC/EG em razão apropriada. CHO *et al.*⁴⁷ reportaram 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. O excesso de EG ou de AC resultam em pós-aglomerados duros e multifásicos. O AC pode realizar uma reação de autocondensação, porém 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, além de que retarda a calcinação e a ruptura das ligações químicas no poliéster durante a sua queima, resultando também um polímero de aspecto vítreo e duro⁴⁷⁻⁴⁹.

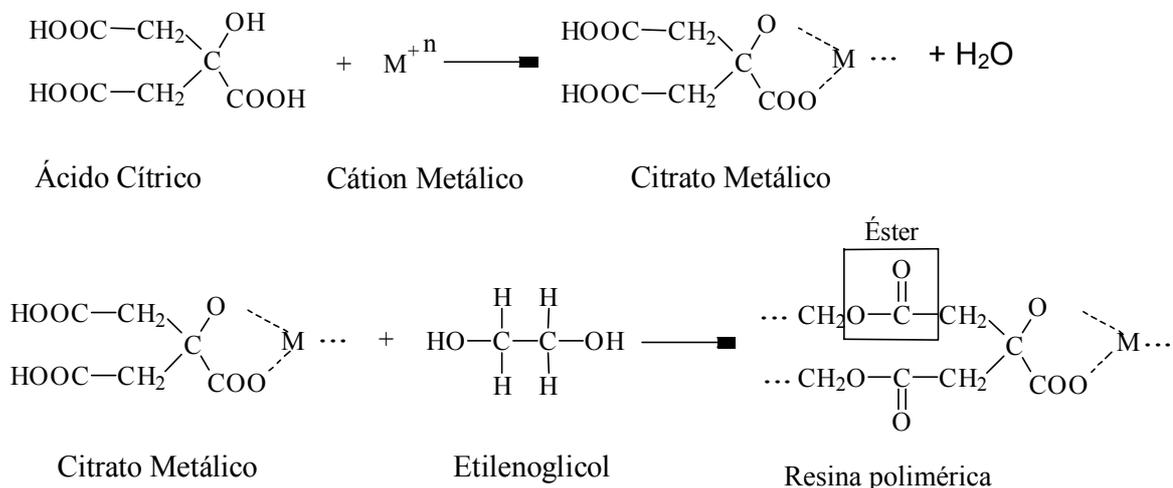


FIGURA 1.2: Esquema genérico da obtenção de materiais pelo método dos precursores poliméricos.

¹ Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos, Universidade Federal de São Carlos.

1.3. Objetivos

Dentro do que foi exposto anteriormente este trabalho tem como objetivos:

- Sintetizar pelo método dos precursores poliméricos e caracterizar por diferentes técnicas os compostos obtidos na síntese do CeO_2 com adição de metais de transição como Pr_6O_{11} , NiO_2 e CoO ;
 - Investigar a influência do tratamento térmico e das diferentes concentrações de dopante, no desenvolvimento da cor e sua estabilidade;
 - Determinar o efeito da utilização de atmosferas controladas oxidante (alta concentração de O_2) e inerte (alta concentração de N_2) sobre as características estruturais e morfológicas, estabilidade térmica e química e sobre os aspectos de cor e tonalidades.
-

CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação dos pós de $Ce_{1-x}M_xO_2$ ²

Os reagentes utilizados para a síntese do CeO_2 dopado ora com praseodímio, ora com níquel ou cobalto, bem como suas fórmulas e origem estão descritas na Tabela 2.1.

TABELA 2.1: Materiais utilizados na síntese dos pigmentos.

Reagentes	Fórmulas	Fornecedores
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	Synth
Nitrato de cério (IV) e amônio	$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	Aldrich
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$	Merck
Nitrato de praseodímio (III) hexaidratado	$Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Aldrich
Nitrato de níquel (II) hexaidratado	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Aldrich
Nitrato de cobalto (II) hexaidratado	$Co(NiO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Mallinckrodt

O ácido cítrico foi dissolvido em água, sob agitação constante, e aquecido à aproximadamente 70°C. Nesta solução aquosa de ácido cítrico dissolveu-se lentamente o nitrato de cério (IV) e amônio, mantendo-se as mesmas condições de agitação e temperatura, para a formação do citrato de cério. A quantidade de Ce (IV) na solução (em massa) foi gravimetricamente determinada como 5,57% de Ce (IV). Adicionou-se a esta solução de citrato de cério concentrações de 1, 2, 4, 8 e 16% em mol do dopante. Etilenoglicol foi adicionado, sob agitação constante e temperatura igual à 90°C, para promover a polimerização da mistura de citrato de cério e metal, havendo a reação de poliesterificação entre o poliálcool e as carboxilas livres dos sais complexos. Quando as soluções atingiram aproximadamente 50% de perda de volume, formou-se uma resina viscosa.

² M – Pr, Ni ou Co

A razão molar entre ácido cítrico/metálico foi fixada como 3/1 e a razão ácido cítrico/etilenoglicol utilizada foi de 60/40 (razão em massa). A Figura 2.1 ilustra um fluxograma para preparação da solução precursora do CeO_2 dopado com metal.

As resinas foram polimerizadas no patamar de 200°C por 4h, com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera ambiente, em forno MAITEC tipo mufla, obtendo-se o “puff”.

Os “puffs” foram moídos em almofariz e pistilo de ágata e peneirados em malha “mesh” 100. O material foi então calcinado em placas de alumina à temperatura de $350^\circ\text{C}/1\text{h}$ e depois na faixa de temperatura de 500 à $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$, ambos os tratamentos térmicos a taxa de aquecimento foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera ambiente em forno MAITEC.

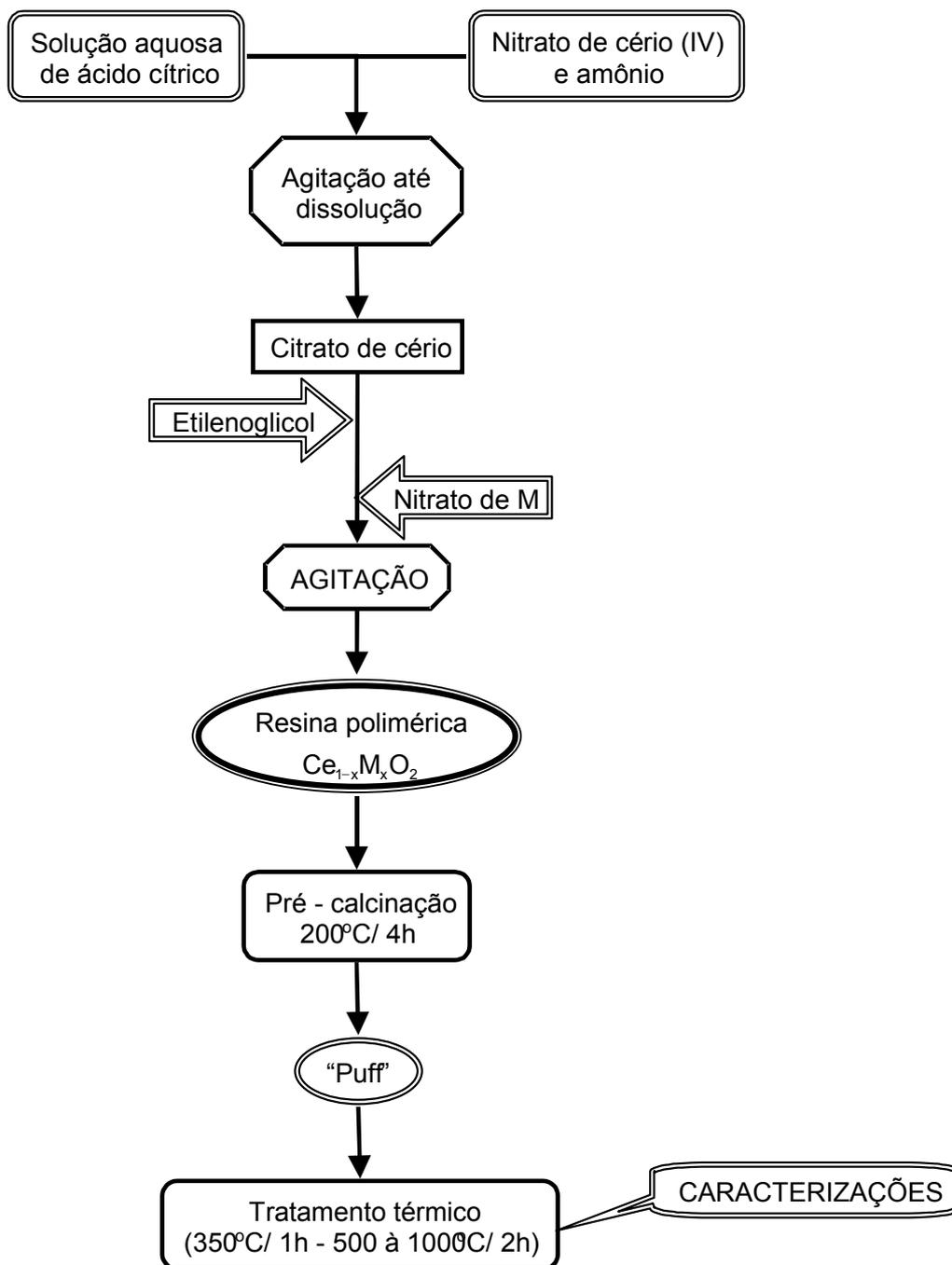


FIGURA 2.1: Fluxograma utilizado na obtenção dos pós em estudo.

2.2. Técnica de caracterização

Nesta seção serão discutidas as técnicas de caracterização utilizadas para o estudo das resinas e pigmentos obtidos.

2.2.1. Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise termogravimétrica é uma técnica na qual a massa da amostra é monitorada como função do tempo ou da temperatura, enquanto a variação de temperatura da amostra, em uma atmosfera específica, é programada. Já a calorimetria exploratória diferencial é uma técnica na qual a diferença no fluxo de calor para uma amostra e para uma referência é monitorada versus o tempo ou temperatura, enquanto a variação de temperatura da amostra, em uma atmosfera específica, é programada⁵⁰.

O comportamento térmico dos “puffs” foi estudado por análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial. As curvas de TG/DSC foram obtidas simultaneamente em um equipamento Netzsch STA 409, com razão de aquecimento e resfriamento de 10°C/min. Como material de referência foi utilizado α -alumina. A atmosfera utilizada foi de ar sintético com fluxo de 30 cm³/min e massa da amostra de aproximadamente 9 mg.

2.2.2. 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 θ e deve obedecer a relação de Bragg:

$$n_i \lambda = 2d \sin \theta, \quad \text{equação 2.1}$$

em que: n_i é um número inteiro, λ o comprimento de onda da radiação eletromagnética, d a distância entre os planos hkl e θ o ângulo de Bragg formado com a direção do feixe de raios X e o espaçamento d ⁵¹.

As fases cristalinas foram identificadas por meio dos difratogramas de raios X (DRX). Os equipamentos utilizados foram: um difratômetro Siemens modelo D-5000 e Rigaku Dmax 2500PC. Em ambos utilizou-se a radiação K_{α} do cobre à 40kV e 40mA (Siemens) e à 40kV e 150mA (Rigaku), e monocromador de grafite. Os difratogramas das amostras foram comparados e analisados com as fichas JCPDS. Todos os dados foram coletados de 5 a 75° na taxa de 2θ por passo de varredura aumentando de 0,03°/s.

Os raios X podem ser usados não somente para informações sobre as fases cristalinas presentes na amostra, mas também para se obter o tamanho do cristal em uma amostra. Os tamanhos de cristalito foram calculados pela equação de Scherrer:

$$\text{tamanho de cristalito} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad \text{equação 2.2}$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios X utilizados, θ é o ângulo de Bragg, β é $\sqrt{(\text{largura meia altura}_{\text{amostra}})^2 - (\text{largura meia altura}_{\text{padrão}})^2}$ e k é uma constante (0,0174).

2.2.3. Método de Rietveld

O método de Rietveld utiliza a técnica de mínimos quadrados para ajustar o perfil de uma difração de raios X. A partir do difratograma obtido experimentalmente os dados estruturais são refinados de modo que a diferença entre o difratograma teórico e observado seja a menor possível ⁵². Esta diferença pode ser verificada pelos índices de confiabilidade R_F , R_{wp} e R_{exp} , em que:

– R_F^2 é definido para análise da estrutura de cristais únicos. Pode ser utilizado da mesma maneira que o R_{Bragg} . Nenhum é estatisticamente relacionado ao processo de minimização em um refinamento de mínimo quadrado de Rietveld, mas pode ser um diagnóstico útil para a qualidade do ajuste estrutural da intensidade de reflexão.

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

– R_{wp} : é descrito como função da média ponderada das intensidades calculadas e experimentais, e indica o quão bom ficou o refinamento.

– R_{exp} : é uma análise estatística dos dados, que pode prever o valor final do refinamento, ou seja, o valor esperado para o parâmetro R_{wp} .

Em geral, considera-se um bom refinamento quando os valores de R_F variam de 2 a 3 e a razão $R_{\text{wp}}/R_{\text{exp}}$ (S) seja da ordem de 1 a 1,5.

Alguns aspectos devem ser considerados para um bom refinamento:

1. O difratograma observado deve ser bem resolvido, portanto deve ser obtido por um processo de varredura passo a passo com um incremento $\Delta 2\theta$ constante e deve apresentar pelo menos 10 pontos acima da largura a meia altura (FWHM) do pico máximo.

2. Devem ser conhecidos os grupos espaciais das amostras.

3. É necessário que se tenham as seguintes informações iniciais: ângulo inicial e final da medida, valores de 2θ e intensidades experimentais, número de fases cristalinas, grupo espacial e o tipo de função que se ajusta aos picos de difração. Estes parâmetros listados são chamados fixos, há também os parâmetros que são ajustados: os parâmetros de rede a , b e c , α , β e δ e os valores das posições atômicas.

O método de Rietveld é uma ferramenta importante no estudo de pós-cristalinos, pois permite refinar simultaneamente a cela unitária, a estrutura cristalina, analisar a microestrutura, analisar as fases quantitativamente e determinar a orientação preferencial com grande precisão. O programa utilizado para o refinamento pelo método de Rietveld foi o GSAS para microcomputador. As condições utilizadas para a obtenção dos difratogramas para o refinamento foram: varredura de 10 a 110°, tempo de

exposição de 8,0 s, passo angular de $0,020^\circ$ e a função que melhor se ajustou aos picos de difração foi a pseudo-Voigt.

2.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Microscópio Eletrônico de Varredura é um instrumento muito versátil e utilizado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra, os elétrons vão interagindo com a superfície e espalhando elétrons secundários retroespalhados e outras formas de radiação de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem superficial em maior profundidade e da variação de composição da amostra ⁵³.

Quando se estuda pós cerâmicos por meio de micrografias é possível observar a forma das partículas, assim como detectar a presença de aglomerados, o que auxilia no estudo da formação das partículas ⁵⁴. Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura ZEISS - DSM modelo 940A. As micrografias foram obtidas utilizando-se um sensor de elétrons retroespalhados, com potencial de 20kV, corrente de 80 mA e 50.000 ampliações. As imagens foram geradas por elétrons secundários possibilitando uma análise topográfica, sendo possível verificar sua morfologia.

2.2.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O microscópio eletrônico de transmissão (MET) 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 ⁵⁵.

Foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão Philips - CM 200, com potencial de 200 kV. As amostras foram diluídas em álcool e gotejadas em grade de carbono, se esperou 20s e as mesmas foram secas em ar. Para o cálculo do tamanho das partículas foi realizada uma contagem de aproximadamente 100 partículas de cada imagem obtida.

2.2.6. Espectroscopia Raman com Transformada de Fourier (FT-Raman)

Na espectroscopia Raman os átomos em sólidos vibram a frequência de aproximadamente 10^{12} a 10^{13} Hz. Os modos vibracionais podem ser excitados a estados de alta energia por absorção de radiação frequência apropriada. O espectro Raman é plotado como função de frequência ou número de onda. Nesta técnica a amostra é iluminada com luz monocromática geralmente gerada por um laser. Há dois tipos de espalhamento que são produzidos pela amostra: o espalhamento Rayleigh, que aparece com a mesma energia e comprimento de onda que a luz incidente; e o espalhamento Raman, o qual emerge tanto em comprimento de onda menores quanto maiores que a luz incidente ⁵⁶.

Os pigmentos obtidos foram analisados por espectroscopia Raman para auxiliar na determinação estrutural dos mesmos. Para a espectroscopia Raman foi utilizado um espectrômetro Raman com transformada de Fourier (FT – Raman) Bruker RF - 1000, laser Nd-YAG (1064 nm), usando uma potência de 1000 mW.

2.2.7. Espectroscopia Ultravioleta e visível (UV - vis) e Coordenadas Colorimétricas (CIE - Lab)

Por reflectância difusa se estudou a evolução das bandas e suas características no desenvolvimento da cor com a temperatura.

Em 1976 o modelo de notação de cor foi aperfeiçoado e chamado de CIE Lab. Este modelo é composto por um fator de luminosidade dos eixos de cores. O Lab é útil para mudar apenas a luminosidade de uma cor ⁵⁷.

CIE-Lab é um sistema de coordenadas onde: **L** = coordenada de luminosidade (escala de cinza); **a**, **b** = coordenada de cromaticidade; **C** = intensidade; **H** = tonalidade. Este sistema é representado graficamente na Figura 2.2.

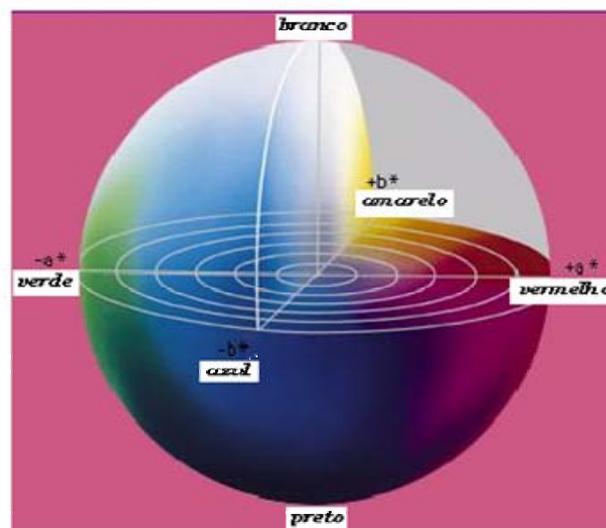


FIGURA 2.2: Gráfico CIE-Lab.

O eixo vermelho e verde é designado pelo termo **a**. Quando o valor for positivo mostrará o desvio no sentido de tonalidade vermelha, quando o valor for negativo mostrará o desvio no sentido do verde. O eixo amarelo e azul é designado pelo termo **b**. Quando o valor for positivo, mostrará o desvio no sentido da tonalidade amarela, quando o valor for negativo mostrará o desvio para a tonalidade azul. A escala de luminosidade está situada no centro, perpendicularmente aos eixos **a** e **b**.

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.) ⁵⁸.

A análise da intensidade de cor de cada pigmento foi medida pelo espectrofotômetro Gretac Macbeth color-eye 2180/2180UV, na faixa de 300 a 800nm, utilizando uma iluminação padrão C, seguindo o método colorimétrico CIE-Lab, onde **L**

= coordenada de luminosidade (escala de cinza); **a**, **b** = coordenada de cromaticidade. L^* é o eixo de [preto (0) → branco (100)], b^* é o eixo do azul (-) → amarelo (+), e a^* é o eixo do verde (-) → vermelho (+).

CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados inicialmente os resultados de análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) realizadas nos “puffs” dos compostos $Ce_{1-x}M_xO_2$ (em que $M = Pr, Ni$ ou Co e $x = 0,01$ e $0,16\%$ em mol). Em seguida, serão mostradas e discutidas as caracterizações de difração de raios X (DRX), método de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET), espectroscopia FT - Raman e UV-vis e as análises de coordenadas colorimétricas.

3.1. Análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos “puffs”.

As Figuras 3.1 a 3.6 ilustram as curvas de TG e DSC das amostras obtidas, todas com um comportamento muito semelhante. A curva de TG para as amostras obtidas ilustra uma pequena perda de massa entre 6 e 8% (eliminação de água), e uma grande perda de massa na faixa de aproximadamente 54 a 63% atribuída a eliminação de material orgânico.

Observa-se um pico endotérmico em torno de $89^\circ C$, para as curvas de DSC, que representa a evaporação de água residual que é provavelmente produzida pela reação de polimerização. Observa-se também na faixa de aproximadamente 300 a $500^\circ C$ uma banda larga exotérmica indicando a eliminação do material orgânico. Esta banda apresenta um pico mais acentuado, o qual a temperatura está indicada nas Figuras 3.1 a 3.6 para cada amostra, que pode ser atribuído a uma maior ordenação do sistema. Para comprovar estes dados foi realizada uma análise comparativa com dados de difração de raios X, que são mostrados nas Figuras 3.7 a 3.9. Uma comparação entre as curvas de TG/ DSC e estas mostra que nestas temperaturas realmente está ocorrendo uma ordenação periódica no sistema. Então se adotou a temperatura de $350^\circ C$, que é uma média das temperaturas obtidas, como a temperatura de pré-calcinação das amostras e a temperatura de $500^\circ C$ como a temperatura inicial para a

calcinação, pois esta temperatura mostra o término da banda exotérmica, indicando uma menor quantidade de material orgânico nas amostras obtidas.

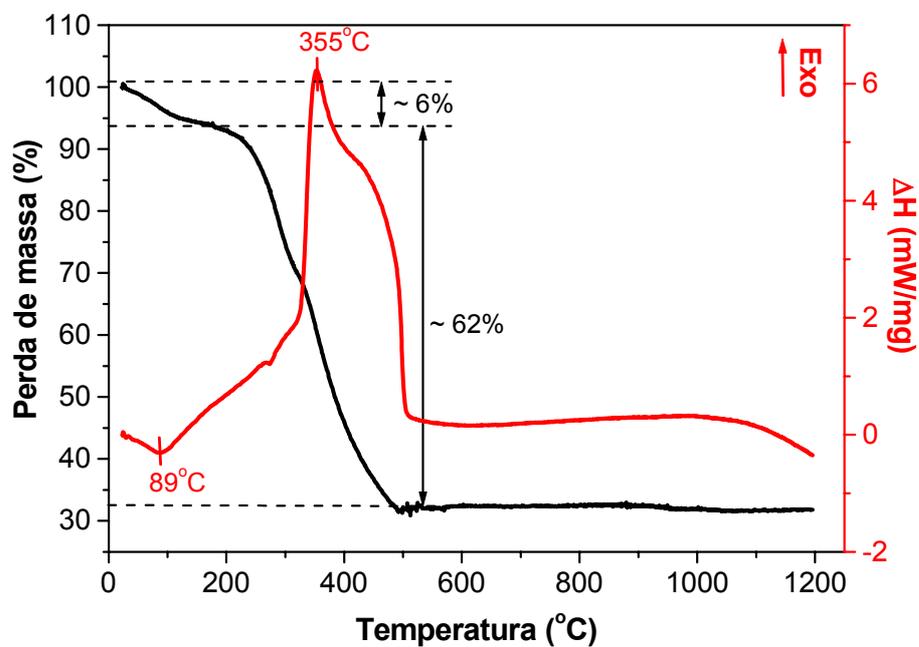


FIGURA 3.1: Curvas de análise térmica (TG/DSC) da amostra $\text{Ce}_{0,99}\text{Pr}_{0,01}\text{O}_2$.

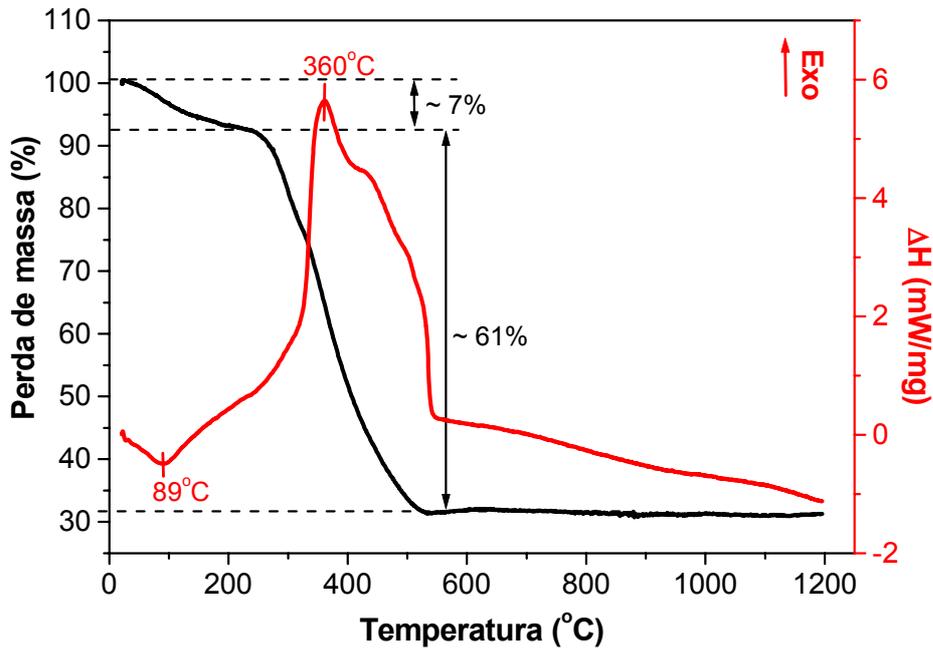


FIGURA 3.2: Curvas de análise térmica (TG/DSC) da amostra $Ce_{0,84}Pr_{0,16}O_2$.

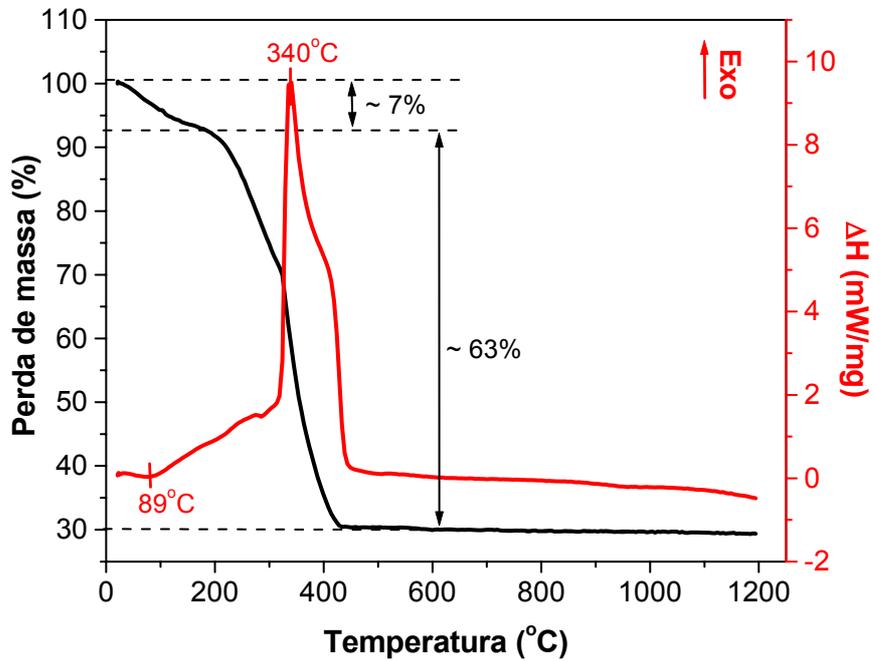


FIGURA 3.3: Curvas de análise térmica (TG/DSC) da amostra $Ce_{0,99}Ni_{0,01}O_2$.

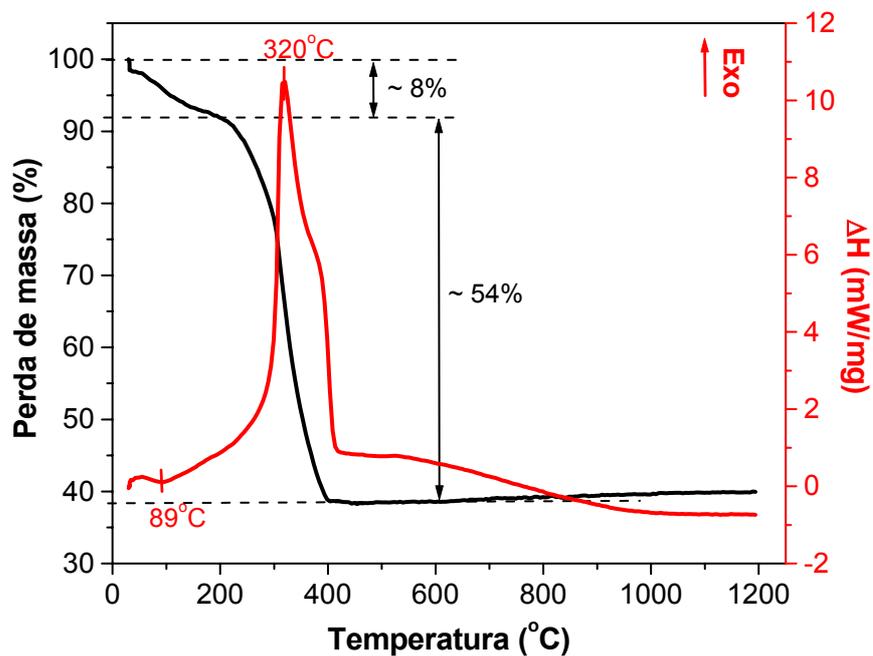


FIGURA 3.4: Curvas de análise térmica (TG/DSC) da amostra $\text{Ce}_{0.84}\text{Ni}_{0.16}\text{O}_2$.

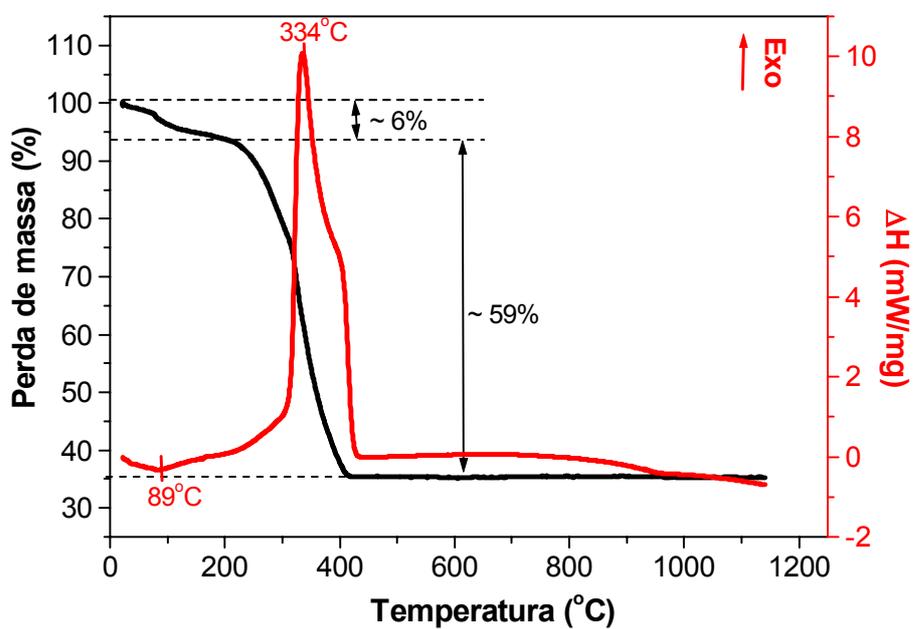


FIGURA 3.5: Curvas de análise térmica (TG/DSC) da amostra $\text{Ce}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_2$.

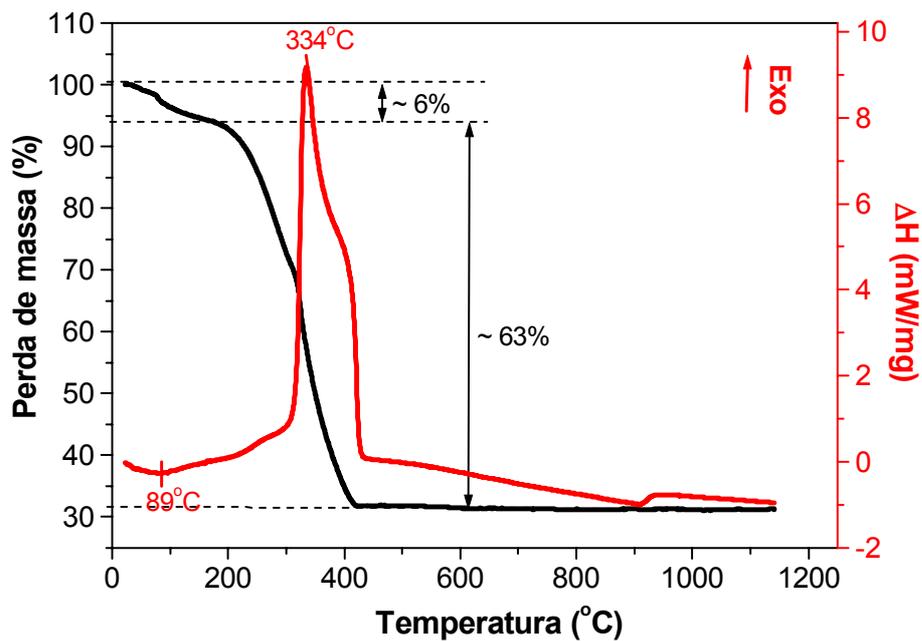


FIGURA 3.6: Curvas de análise térmica (TG/DSC) da amostra $Ce_{0,84}Co_{0,16}O_2$.

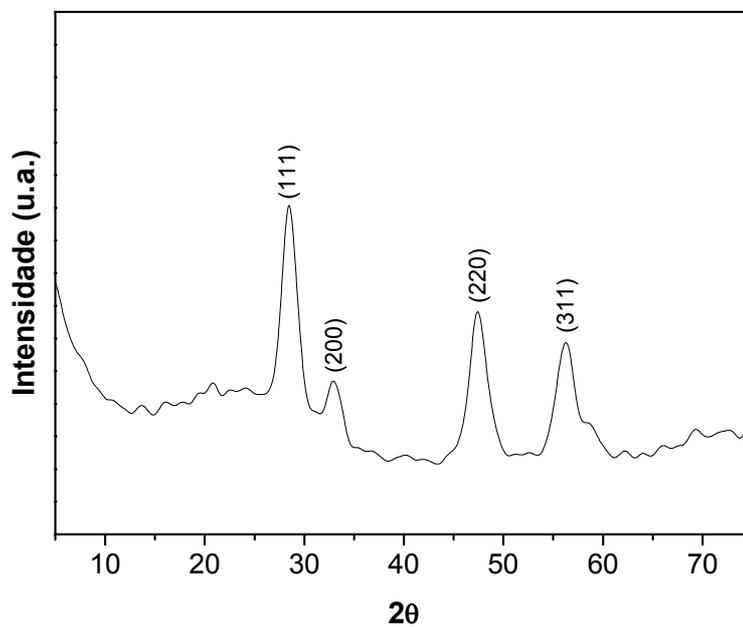


FIGURA 3.7: Difratoograma de raios X da amostra $Ce_{0,84}Pr_{0,16}O_2$, calcinada a 360°C/2h.

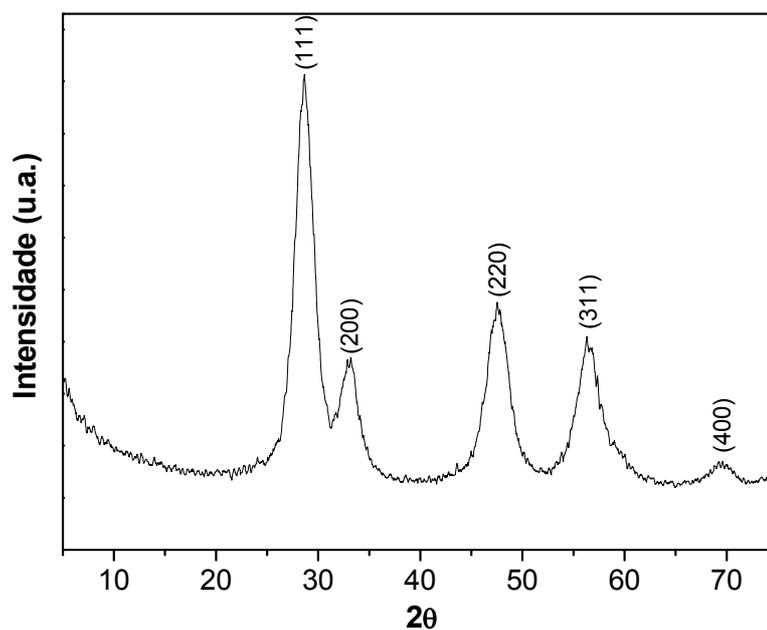


FIGURA 3.8: Difratoograma de raios X da amostra $\text{Ce}_{0,84}\text{Ni}_{0,16}\text{O}_2$, calcinada a $320^\circ\text{C}/2\text{h}$.

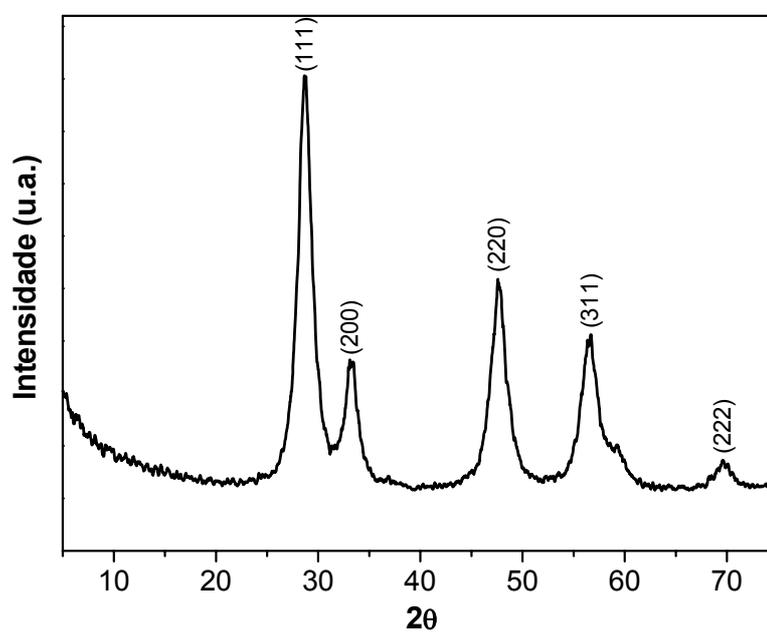


FIGURA 3.9: Difratoograma de raios X da amostra $\text{Ce}_{0,84}\text{Co}_{0,16}\text{O}_2$, calcinada a $340^\circ\text{C}/2\text{h}$.

3.2. Caracterização dos pigmentos obtidos

3.2.1. Difração de raios X (DRX)

As amostras de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($x = 0,01; 0,02; 0,04; 0,08$ e $0,16$) obtidas foram analisadas por difração de raios X, Figuras 3.10 a 3.14. Os picos de difração de raios X observados em todas as amostras foram identificados como pertencentes à estrutura fluorita do dióxido de cério (ficha JCPDF 34-394, estrutura cúbica), o que sugere a formação de solução sólida $Ce_{1-x}Pr_xO_2$. À medida que a temperatura do tratamento térmico das amostras aumenta, reflexões do padrão de DRX tornam-se mais estreitas. Este comportamento é, em geral, associado a um aumento na cristalinidade destas amostras com o aumento da temperatura de tratamento térmico (o material se torna mais ordenado).

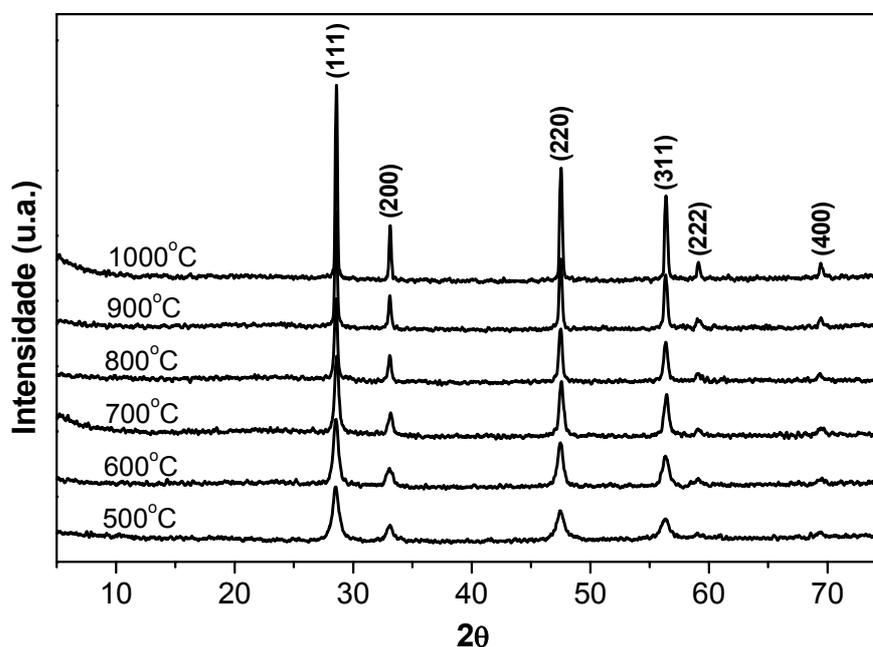


FIGURA 3.10: Difratograma de raios X das amostras $Ce_{0,99}Pr_{0,01}O_2$, calcinadas por duas horas.

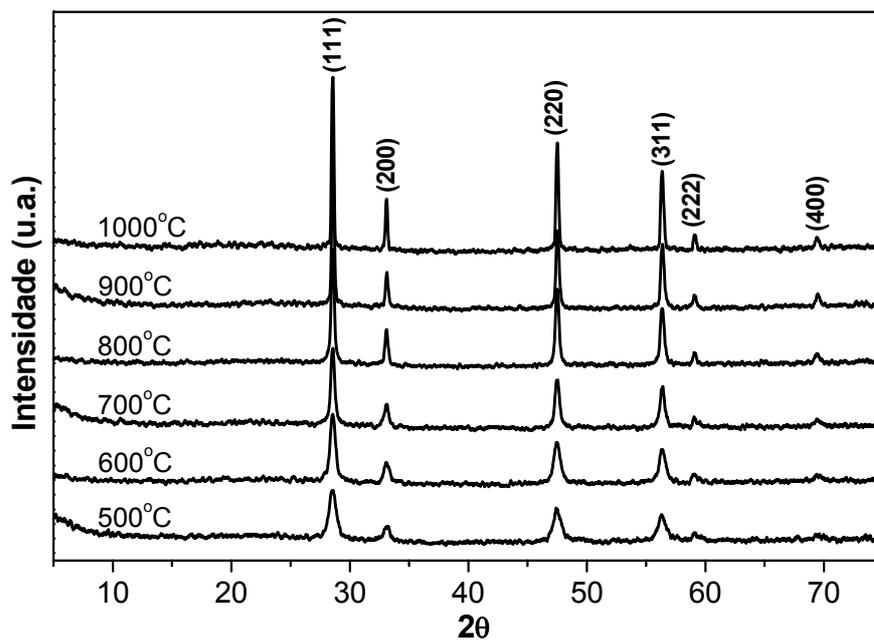


FIGURA 3.11: Difratoograma de raios X das amostras $\text{Ce}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{O}_2$, calcinadas por duas horas.

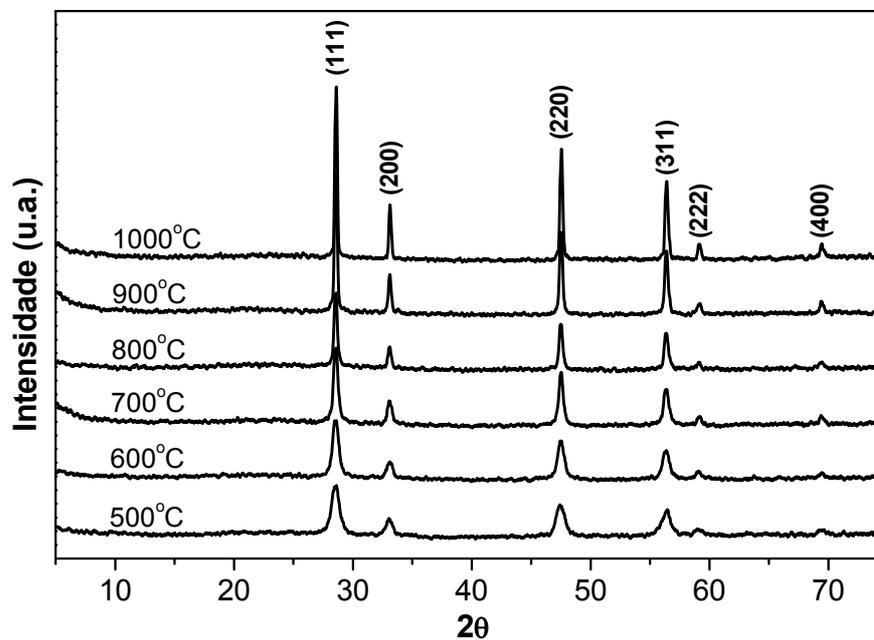


FIGURA 3.12: Difratoograma de raios X das amostras $\text{Ce}_{0.96}\text{Pr}_{0.04}\text{O}_2$, calcinadas por duas horas.

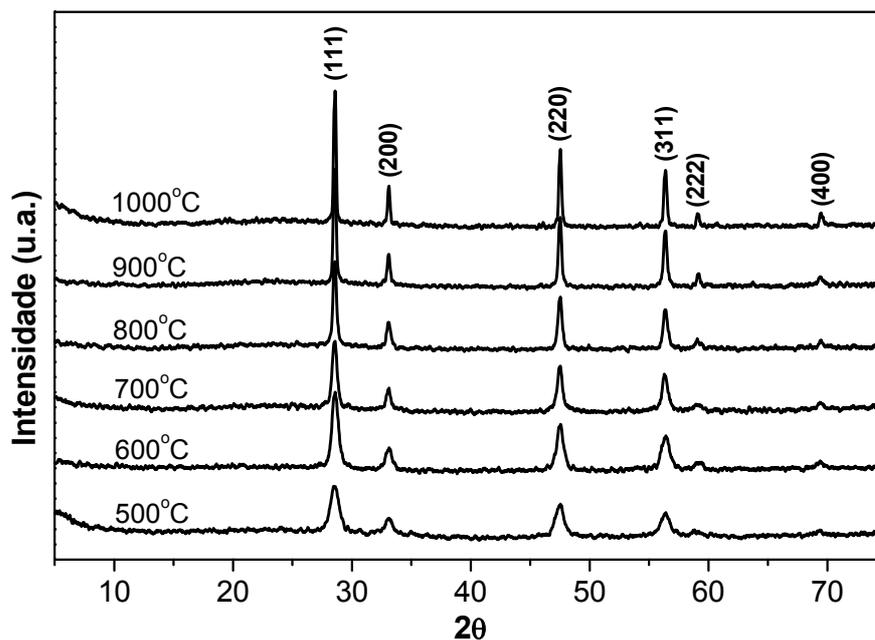


FIGURA 3.13: Difratoograma de raios X das amostras $\text{Ce}_{0.92}\text{Pr}_{0.08}\text{O}_2$, calcinadas por duas horas.

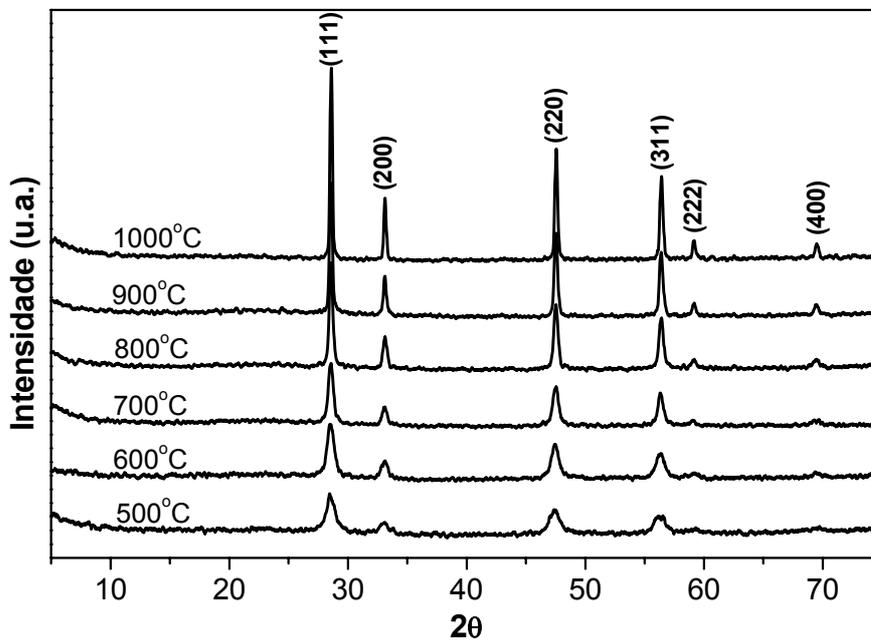


FIGURA 3.14: Difratoograma de raios X das amostras $\text{Ce}_{0.84}\text{Pr}_{0.16}\text{O}_2$, calcinadas por duas horas.

Observa-se na Figura 3.15 que o tamanho de cristalito (t) aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Este comportamento é observado para todas as porcentagens de dopante. É observado que a evolução do tamanho de cristalito é monoclinicamente crescente (coeficiente correlacional regressão linear = 0,99 para todas as amostras), o que é um indicativo que não há nenhuma mudança no mecanismo de crescimento do cristal. Considerando o tratamento térmico a temperatura de 1000°C, pode-se observar que o tamanho de cristalito fica em torno de 40 a 50nm, possivelmente existe formação de partículas nanométricas.

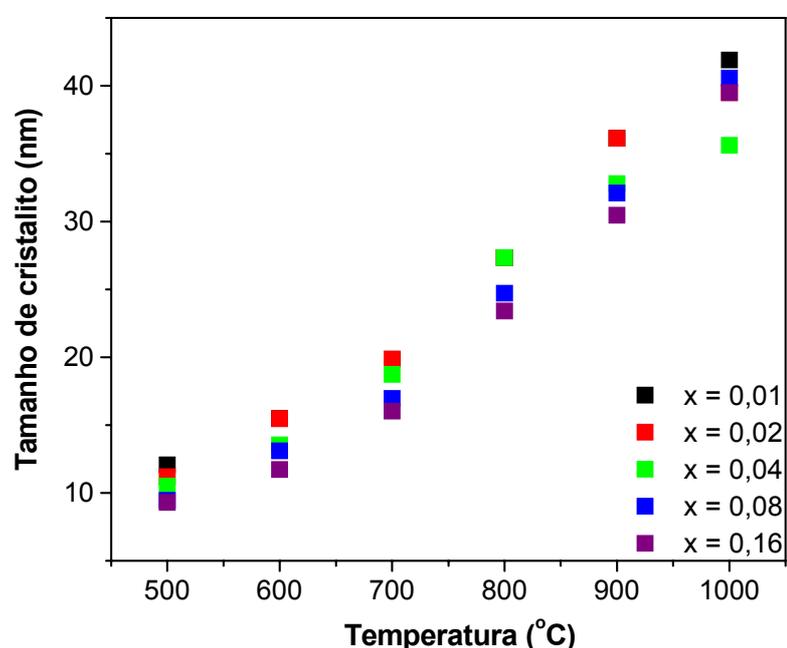


FIGURA 3.15: Gráfico do tamanho de cristalito (t) para amostras de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($x = 0,01; 0,02; 0,04; 0,08$ e $0,16$), calcinadas por duas horas.

As Figuras 3.16 a 3.20 ilustram os difratogramas de raios X para as amostras $Ce_{1-x}Ni_xO_2$ ($x = 0,01; 0,02; 0,04; 0,08$ e $0,16$). Enquanto os picos de difração característicos da estrutura fluorita da céria (ficha JCPDF 34-394, estrutura cúbica) aparecem em todas as amostras analisadas, as figuras revelam também picos de difração da fase NiO (ficha JCPDF 04-0835, estrutura cúbica) nas amostras com porcentagem de níquel acima de 4%. Isto é um indicativo que nem todo Ni^{2+} substituiu o Ce na estrutura fluorita. O estreitamento dos picos de difração com o aumento da

temperatura de calcinação está relacionado ao aumento da cristalinidade destas amostras (aumento na organização do material).

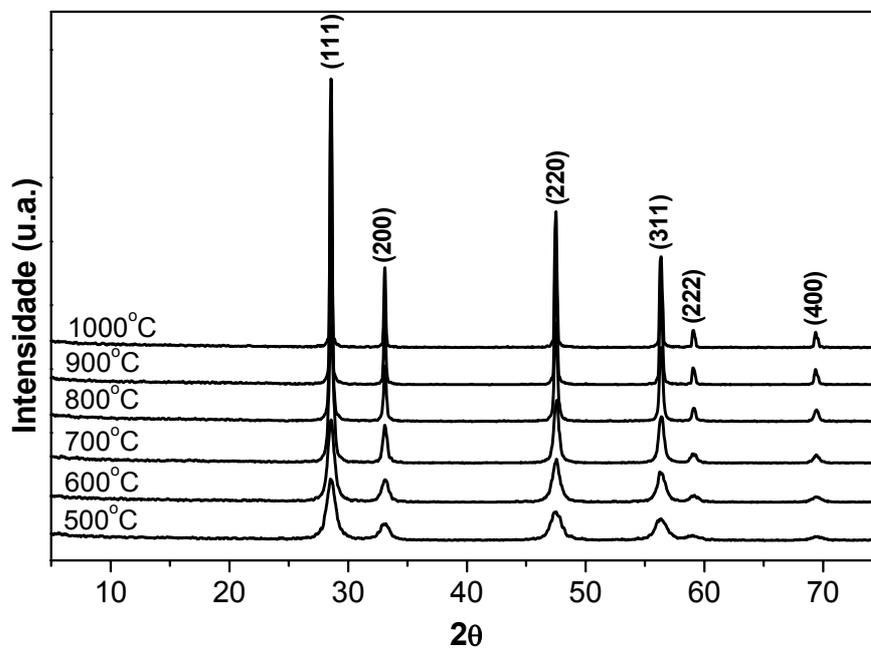


FIGURA 3.16: Difratoograma de raios X das amostras $\text{Ce}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_2$, calcinadas por duas horas.

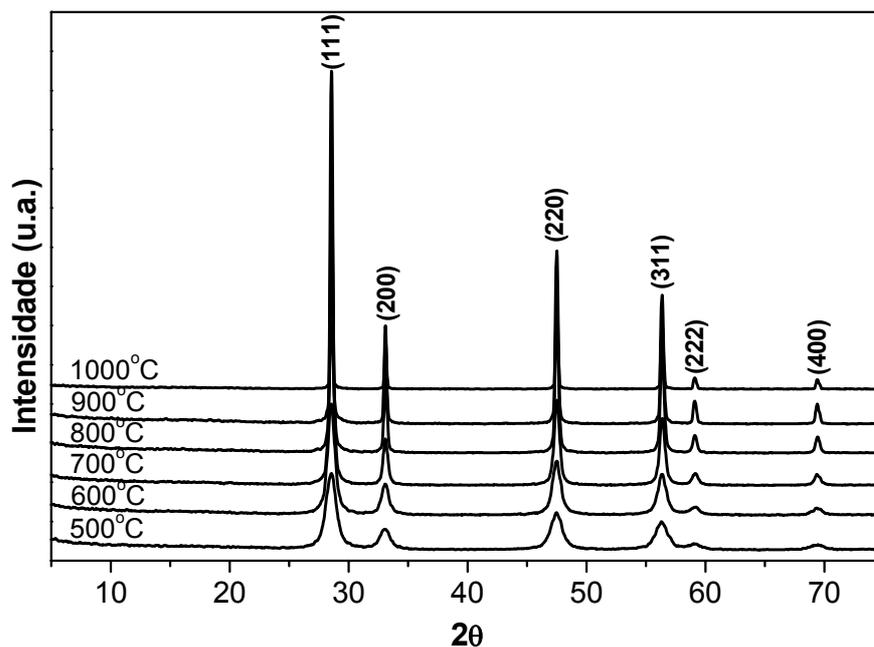


FIGURA 3.17: Difratoograma de raios X das amostras $\text{Ce}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_2$, calcinadas por duas horas.

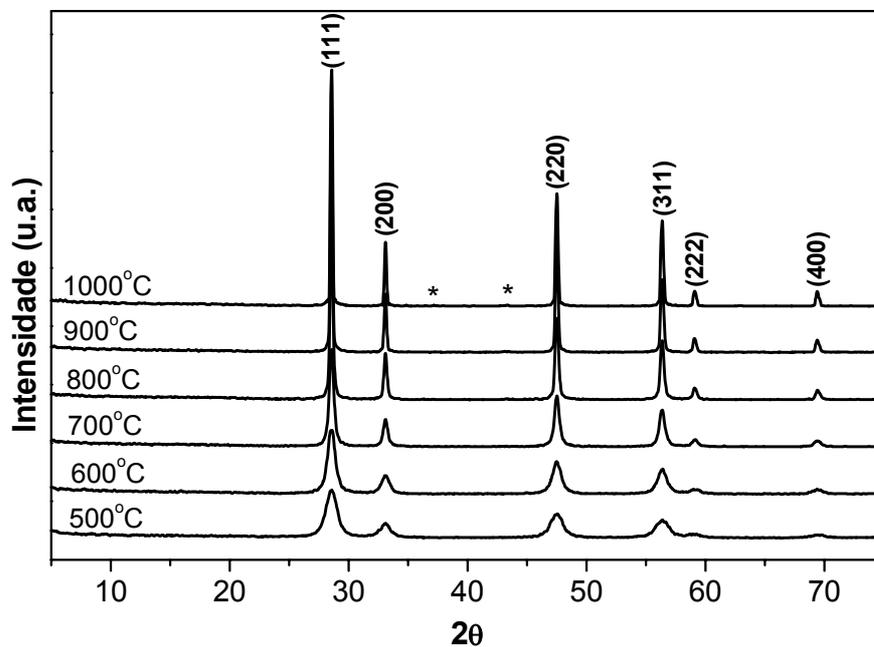


FIGURA 3.18: Difratoograma de raios X das amostras $\text{Ce}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{O}_2$, calcinadas por duas horas. (* - NiO)

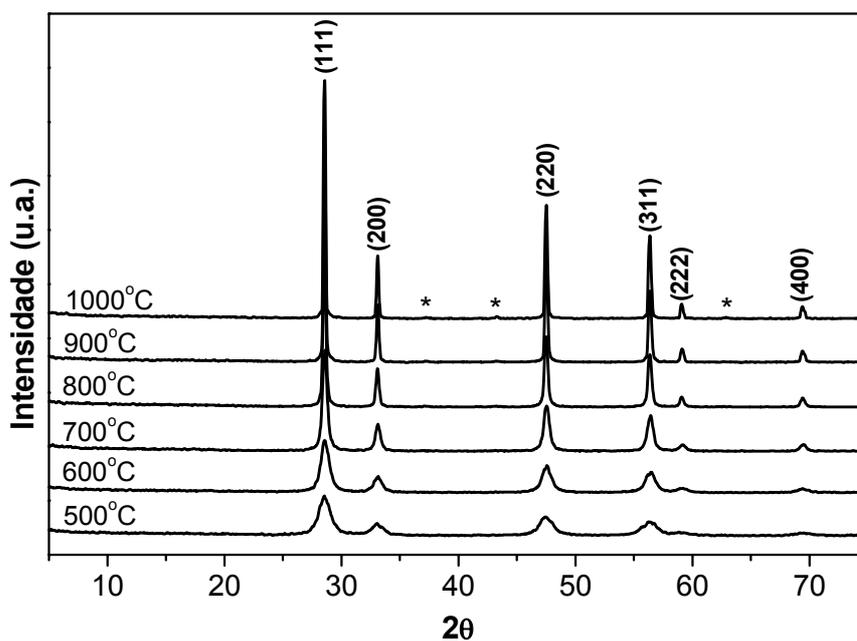


FIGURA 3.19: Difratoograma de raios X das amostras $\text{Ce}_{0.92}\text{Ni}_{0.08}\text{O}_2$, calcinadas por duas horas. (* - NiO)

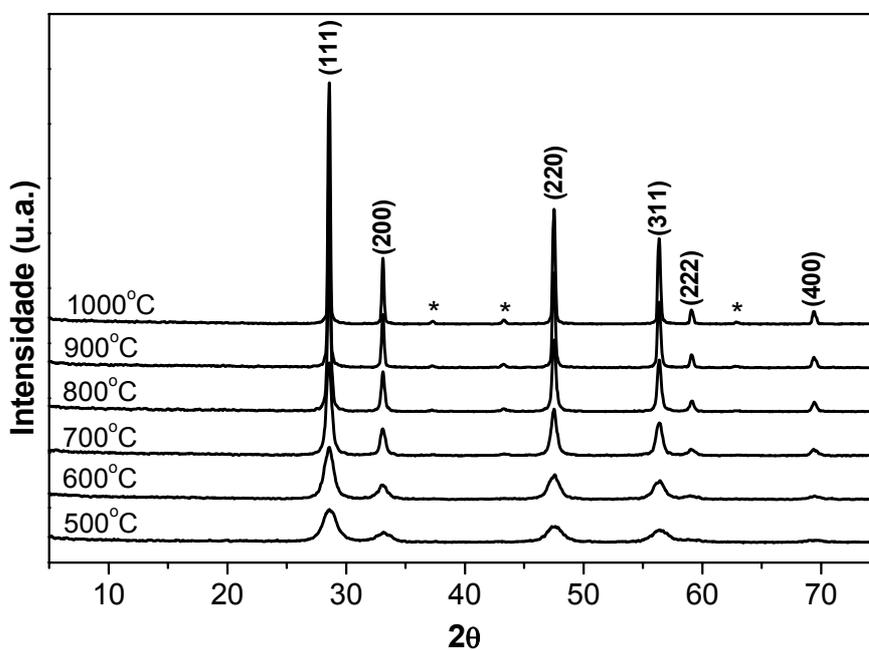


FIGURA 3.20: Difratoograma de raios X das amostras $\text{Ce}_{0.84}\text{Ni}_{0.16}\text{O}_2$, calcinadas por duas horas. (* - NiO)

Observa-se na Figura 3.21, como anteriormente, que o tamanho de cristalito (t) aumenta com o aumento da temperatura, este comportamento é observado para todas as porcentagens de dopante. É observado que a evolução do tamanho de cristalito é monoclinicamente crescente (coeficiente correlacional regressão linear = 0,99 para todas as amostras), o que é um indicativo que não há nenhuma mudança no mecanismo de crescimento do cristal. Considerando a temperatura de 1000°C, pode-se observar que o tamanho de cristalito fica em torno de 35 a 40nm, possivelmente existe formação de partículas nanométricas.

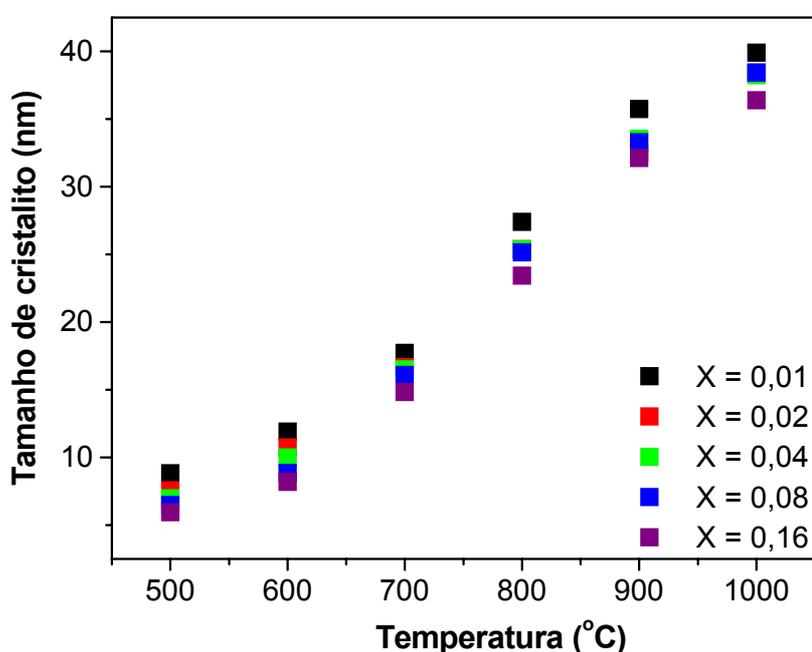


FIGURA 3.21: Gráfico do tamanho de cristalito (t) para amostras de $Ce_{1-x}Ni_xO_2$ ($x = 0,01; 0,02; 0,04; 0,08$ e $0,16$), calcinadas por duas horas.

As Figuras 3.22 a 3.26 ilustram os difratogramas de raios X para as amostras $Ce_{1-x}Co_xO_2$ ($x = 0,01; 0,02; 0,04; 0,08$ e $0,16$). Observa-se que os picos de difração característicos da estrutura fluorita da céria (ficha JCPDF 34-394, estrutura cúbica) aparecem em todas as amostras analisadas. A formação de segunda fase é observada para amostras as com porcentagem de dopante acima de 4%, picos de difração da fase Co_3O_4 (ficha JCPDF 09-0418, estrutura cúbica). E também é observado que estes picos de difração se tornam mais estreitos com o aumento da

temperatura de calcinação, porque há um aumento da cristalinidade destas amostras (aumento na organização do material).

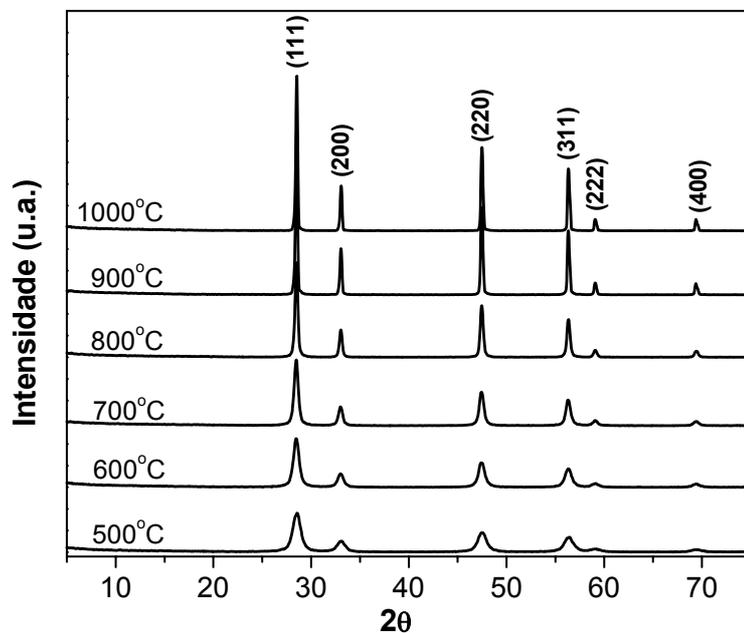


FIGURA 3.22: Difratoograma de raios X das amostras $\text{Ce}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_2$, calcinadas por duas horas.

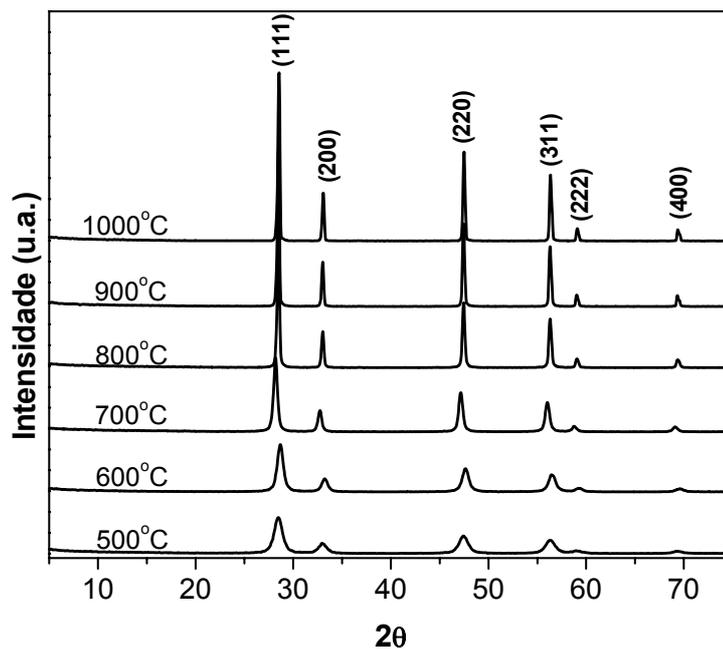


FIGURA 3.23: Difratoograma de raios X das amostras $\text{Ce}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_2$, calcinadas por duas horas.

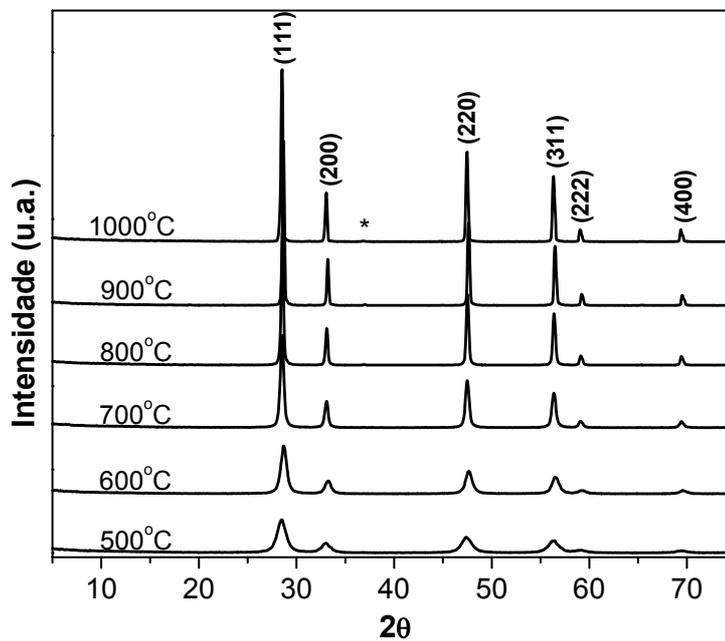


FIGURA 3.24: Difratoograma de raios X das amostras $\text{Ce}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}_2$, calcinadas por duas horas. (* - CO_3O_4)

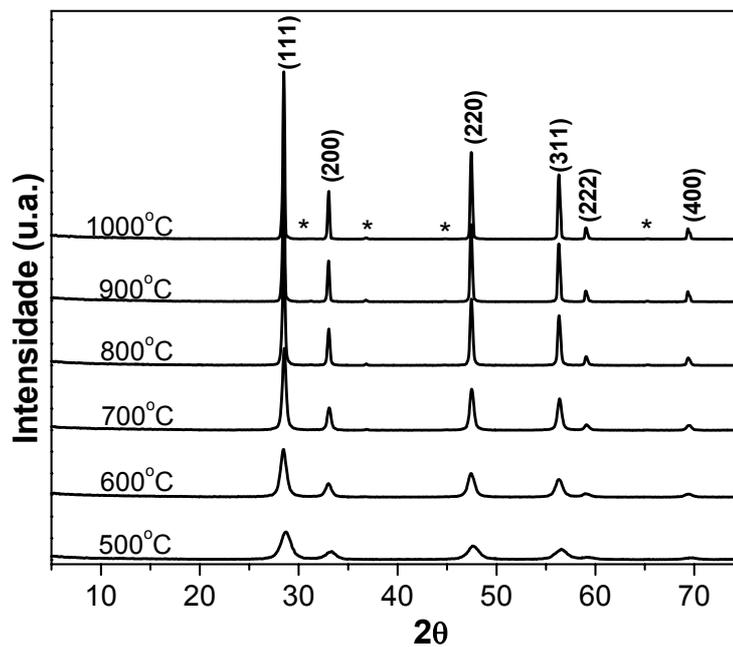


FIGURA 3.25: Difratoograma de raios X das amostras $\text{Ce}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$, calcinadas por duas horas. (* - Co_3O_4)

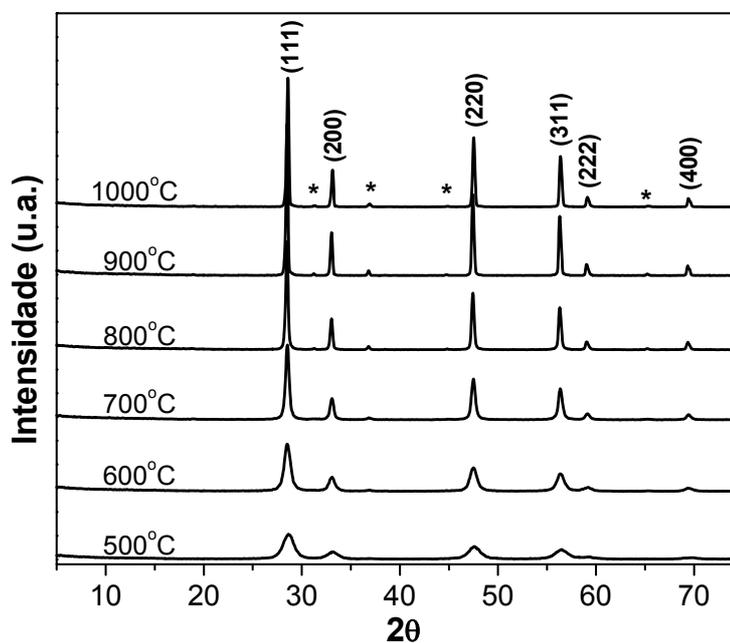


FIGURA 3.26: Difratoograma de raios X das amostras $\text{Ce}_{0.84}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$, calcinadas por duas horas. (* - Co_3O_4)

Observa-se na Figura 3.27, como já citado, que o tamanho de cristalito (t) aumenta com o aumento da temperatura, este comportamento é observado para todas as porcentagens de dopante. É observado que a evolução do tamanho de cristalito é monoclinicamente crescente (coeficiente correlacional regressão linear = 0,95 para todas as amostras), o que é um indicativo que não há nenhuma mudança no mecanismo de crescimento do cristal. Considerando a temperatura de 1000°C, pode-se observar que o tamanho de cristalito fica na faixa de 54 a 99nm, possivelmente existe formação de partículas nanométricas.

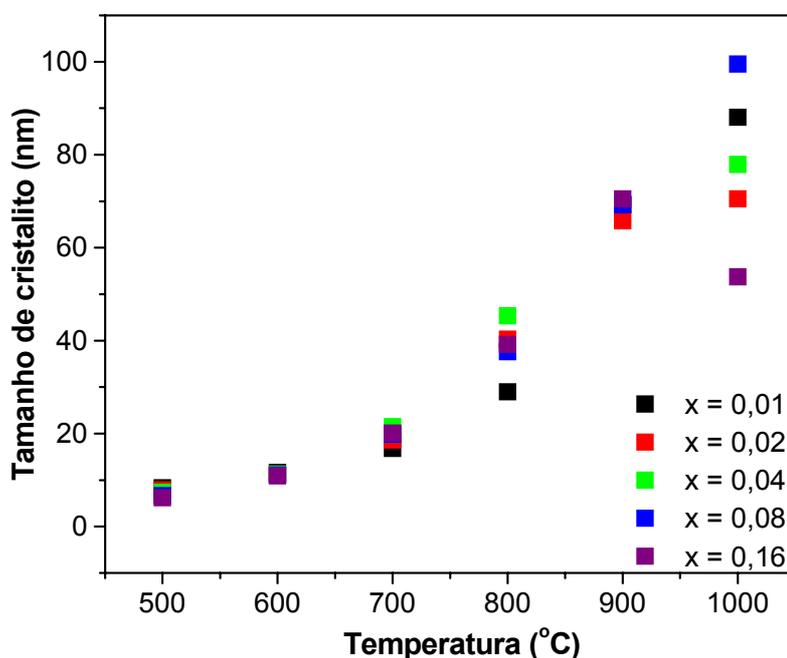


FIGURA 3.27: Gráfico do tamanho de cristalito (t) para amostras de $Ce_{1-x}Co_xO_2$ ($x = 0,01; 0,02; 0,04; 0,08$ e $0,16$), calcinadas por duas horas.

3.2.2. Método de Rietveld

O difratograma da amostra CeO_2 calcinada a 1000°C por 2h foi analisado por refinamento pelo método de Rietveld, Figura 3.28, em que se nota o perfil de difração calculado pelo programa (linha preta), o obtido experimentalmente (em vermelho) e a diferença entre os dois (em azul). Os parâmetros iniciais utilizados para o

refinamento estrutural desta amostra podem ser observados na ficha JCPDF 34-394⁵⁹. A estrutura cristalina do CeO_2 pertence ao grupo espacial O_h^5 ($Fm\bar{3}m$), com as seguintes posições para os átomos pertencentes à cela unitária: Ce 4a, O 8c. Os principais parâmetros refinados foram o fator de escala, o “background”, os parâmetros de rede e a forma e as larguras dos picos. Com estes resultados observa-se que a fase cristalina desejada foi obtida.

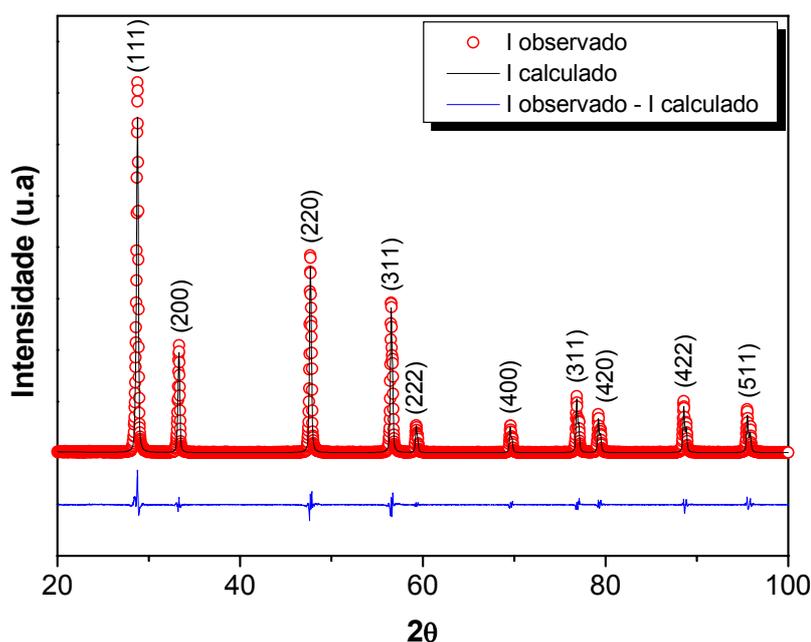


FIGURA 3.28: Difratograma observado e calculado por refinamento de Rietveld da amostra CeO_2 , calcinada a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Os coeficientes de confiabilidade R_{wp} , R_{exp} , R_F e S que são os indicadores de qualidade do refinamento podem ser analisados pela Tabela 3.1. O valor de S (R_{wp}/R_{exp}) está próximo a 1,5 e o valor de R_F um pouco acima de 3 caracterizando um bom ajuste dos padrões de difração de raios X.

TABELA 3.1: Coeficientes de confiabilidade do refinamento para a amostra CeO_2 calcinada a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$.

R_{wp} %	R_{exp}	R_F	S
15,7	11,46	3,33	1,37

Os principais parâmetros estruturais obtidos no refinamento de Rietveld para a amostra CeO_2 , bem como os resultados da literatura⁵⁹ são observados a seguir, onde os parâmetros de rede e o volume da célula unitária podem ser vistos na Tabela 3.2, já as posições atômicas são descritas na Tabela 3.3. De modo geral, os dados refinados observados na Tabela 3.2 revelam que estes estão próximos àqueles citados na referência 59, a diferença observada pode estar relacionada a diferença no método de preparação da céria da referência e a amostra em questão.

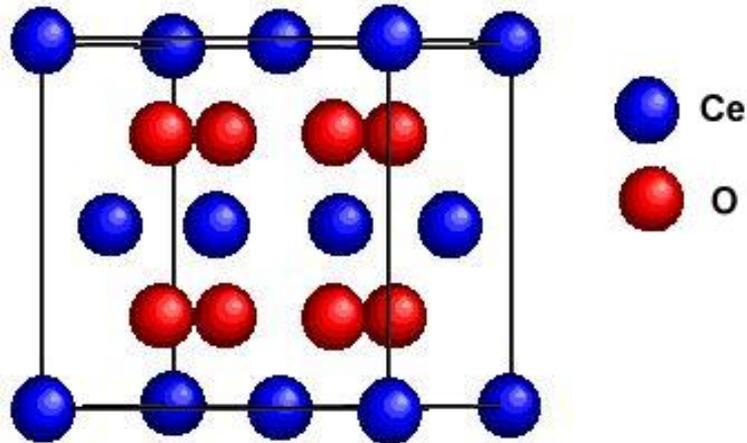
TABELA 3.2: Parâmetro de rede e volume da célula unitária.

	Referência (59)	CeO_2
a (Å)	5,411	5,4140(1)
V (Å³)	158,43	158,688(7)

TABELA 3.3: Posições atômicas do CeO_2 .

	Ce	O
x	0.000	0.250
y	0.000	0.250
z	0.000	0.250

Com a utilização destes resultados (Tabela 3.2 e 3.3) foram realizadas simulações da estrutura cristalina e a distância de ligação Ce-O foi calculada com o auxílio do software CaRIne Crystallography 3.1. A Figura 3.29 ilustra a simulação da estrutura cristalina do CeO_2 obtida com o auxílio do software e o valor calculado para a ligação Ce-O é igual a 2,344(2) Å.

FIGURA 3.29: Estrutura cristalina do CeO₂.

Um outro estudo que pode ser feito, utilizando os dados provenientes da análise da estrutura cristalina, é o cálculo da valência formal do átomo de cério. Uma maneira empírica e macroscópica de proceder este cálculo é utilizando o método denominado “bond-valence”⁶⁰. Este método utiliza medidas experimentais dos comprimentos das ligações para calcular as valências dos átomos V_i . O valor de V_i é definido como:

$$V_i = \sum v_{ij} \quad \text{Equação 3.1}$$

Sendo que v_{ij} é a valência de uma ligação entre um átomo i e um átomo j . Relacionando v_{ij} com o comprimento de ligação, denominado d_{ij} se tem a seguinte expressão:

$$v_{ij} = \exp\left[\frac{R_{ij} - d_{ij}}{b}\right] \quad \text{Equação 3.2,}$$

Em que b é uma constante universal ($b = 0,37$) e R_{ij} é o parâmetro de ligação-valência, que corresponde a uma constante característica do par cátion-ânion. No caso da ligação Ce-O considerou-se $R = 2,028$. O valor da distância de ligação utilizado foi citado anteriormente ($d_{\text{Ce-O}} = 2,344(2) \text{ \AA}$) e os átomos de Ce foram considerados ter oito ligações com o oxigênio. Desta maneira, utilizaram-se as equações acima (Equações

3.1 e 3.2) para calcular a valência (v_{ij}) do Ce na amostra CeO_2 e este valor foi igual a 3,40(2).

Para os pigmentos dopados com níquel e cobalto o refinamento pelo método de Rietveld foi realizado para as amostras dopadas com 4, 8 e 16% em mol, Figuras 3.30 e 3.31, para a quantificação da fase adicional observada nestes pigmentos nos difratogramas de raios X. Observa –se o perfil de difração calculado pelo programa (linha preta), o obtido experimentalmente (em vermelho) e a diferença entre os dois (em azul).

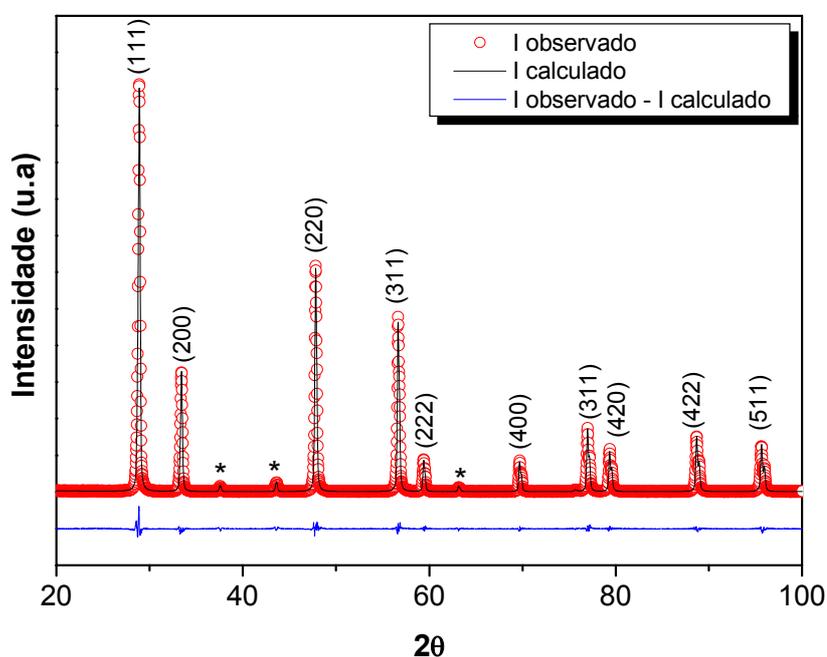


FIGURA 3.30: Difratograma observado e calculado por refinamento de Rietveld da amostra $\text{Ce}_{0.84}\text{Ni}_{0.16}\text{O}_2$, calcinada a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$ (* - Segunda fase NiO).

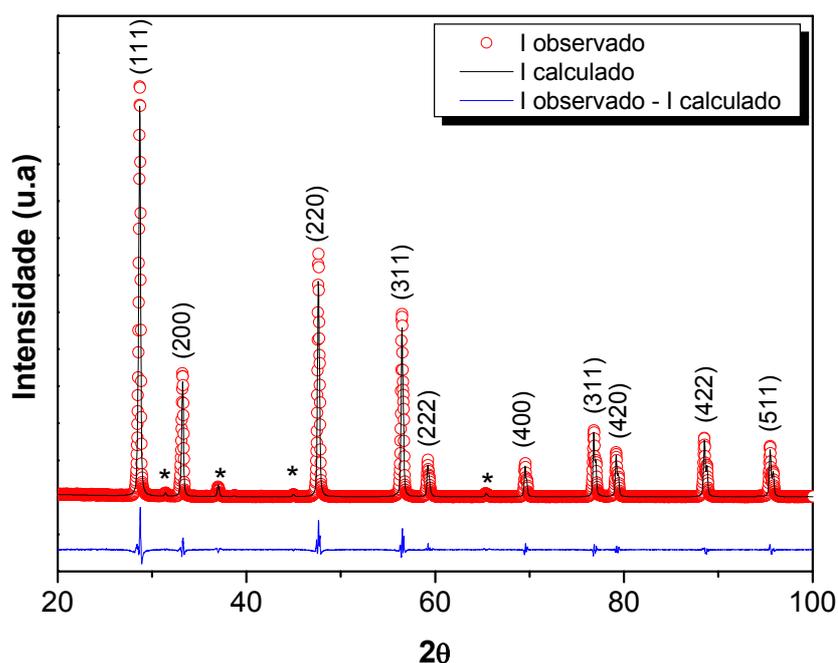


FIGURA 3.31: Difratoograma observado e calculado por refinamento de Rietveld da amostra $\text{Ce}_{0,84}\text{Co}_{0,16}\text{O}_2$, calcinada a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$ (* - Segunda fase Co_3O_4).

Os coeficientes de confiabilidade R_{wp} , R_{exp} , R_{F} e S para estas amostras podem ser analisados pelas Tabelas 3.4 e 3.5. Os valores de S ($R_{\text{wp}}/R_{\text{exp}}$) estão entre 1 e 1,5. E os valores de R_{F} estão próximos a 3 caracterizando um bom ajuste dos padrões de difração de raios X.

TABELA 3.4: Coeficientes de confiabilidade do refinamento para as amostras dopadas com níquel calcinadas a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Amostra	R_{wp} %	R_{exp}	R_{F}	S
$\text{Ce}_{0,96}\text{Ni}_{0,04}\text{O}_2$	12,8	8,89	3,24	1,44
$\text{Ce}_{0,92}\text{Ni}_{0,08}\text{O}_2$	12,5	8,74	3,06	1,43
$\text{Ce}_{0,84}\text{Ni}_{0,16}\text{O}_2$	11,1	8,81	2,50	1,26

TABELA 3.5: Coeficientes de confiabilidade do refinamento para as amostras dopadas com cobalto calcinadas a 1000°C/ 2h.

Amostra	R_{wp} %	R_{exp}	R_F	S
Ce _{0,96} Co _{0,04} O ₂	17,0	8,90	3,12	1,91
Ce _{0,92} Co _{0,08} O ₂	15,3	8,23	3,12	1,86
Ce _{0,84} Co _{0,16} O ₂	14,2	8,61	2,94	1,65

O refinamento também fornece, para as amostras dados para a quantificação da fase principal CeO₂, assim como para as fases secundárias, NiO e Co₃O₄. Nas Tabelas 3.6 e 3.7 pode-se observar a estimativa das porcentagens de fases presentes nestas amostras estimadas pelo refinamento de Rietveld.

TABELA 3.6: Proporções das fases encontradas nas amostras dopadas com níquel, calcinadas a 1000°C/ 2h.

Amostra	% CeO₂	% NiO
Ce _{0,96} Ni _{0,04} O ₂	98,69(3)	1,31(6)
Ce _{0,92} Ni _{0,08} O ₂	96,98(6)	3,02(7)
Ce _{0,84} Ni _{0,16} O ₂	93,95(3)	6,05(2)

TABELA 3.7: Proporções das fases encontradas nas amostras dopadas com cobalto, calcinadas a 1000°C/ 2h.

Amostra	% CeO₂	% CoO
Ce _{0,96} Co _{0,04} O ₂	98,40(4)	1,60(1)
Ce _{0,92} Co _{0,08} O ₂	95,58(2)	4,42(2)
Ce _{0,84} Co _{0,16} O ₂	90,94(3)	9,06(3)

Na Tabelas 3.8 e 3.9 estão ilustrados os parâmetros de rede e o volume da célula unitária. Observa-se que os valores de parâmetro de rede (a) e volume de célula (V) são bem próximos aos obtidos para a céria pura. Para as posições atômicas não se observa nenhuma alteração.

TABELA 3.8: Parâmetro de rede e volume da célula unitária para as amostras dopadas com níquel, calcinadas a 1000°C/ 2h.

	Ce_{0,96}Ni_{0,04}O₂	Ce_{0,92}Ni_{0,08}O₂	Ce_{0,84}Ni_{0,16}O₂
a (Å)	5,41322(5)	5,41459(6)	5,41290(4)
V (Å³)	158,624(4)	158,744(5)	158,595(4)

TABELA 3.9: Parâmetro de rede e volume da célula unitária para as amostras dopadas com cobalto, calcinadas a 1000°C/ 2h.

	Ce_{0,96}Co_{0,04}O₂	Ce_{0,92}Co_{0,08}O₂	Ce_{0,84}Co_{0,16}O₂
a (Å)	5,41280(9)	5,41315(7)	5,41326(6)
V (Å³)	158,587(8)	158,617(6)	158,627(6)

Para esta amostra as simulações da estrutura cristalina e a distância de ligação Ce-O foram realizadas e as mesmas apresentaram resultados muito próximos ao obtido para a distância de ligação da céria. Portanto, foi obtido o mesmo resultado (para o cálculo da valência formal do átomo de cério foi obtido o mesmo resultado ($v_{ij} = 3,40(2)$) para todos os pigmentos.

Pode-se concluir que as pequenas diferenças existentes entre as amostras dopadas com níquel e cobalto comparadas a amostra de céria pode ser explicada pela técnica utilizada, que interpreta as distorções da rede cristalina à longa distância, dando o valor médio destas distorções. A saída foi fazer espectroscopia FT - Raman.

3.2.3. Espectroscopia FT - Raman

Como já citado anteriormente, o dióxido de cério tem uma rede cúbica tipo fluorita e pertence ao grupo espacial O_h^5 ($Fm3m$). Segundo a literatura^{61 - 64}, a teoria de grupo prediz um fónon óptico ativo Raman triplamente degenerado de simetria Γ_{25} (F_{2g}) e dois fónons ativos infravermelho de simetria Γ_{15} (F_{1u}). Então o espectro Raman de primeira ordem do CeO₂ é muito simples e consiste de uma única linha Raman. No

espectro Raman de segunda ordem da fase fluorita registra-se quatro ou cinco linhas Raman.

As Figuras 3.32 a 3.34 ilustram os espectros Raman do CeO_2 e das amostras dopadas dentro da faixa de 200 a 1900 cm^{-1} . Pode ser observado, para o CeO_2 , o pico de primeira ordem (F_{2g}) a 465 cm^{-1} e os picos de segunda ordem e suas designações em 548 , 610 , 1015 , 1115 e 1145 cm^{-1} para $\omega_{\text{TO}}(\text{X}) + \text{LA}(\text{X})$, $\omega_{\text{R}}(\text{X}) + \text{LA}(\text{X})$, $\omega_{\text{LO}} + \omega_{\text{TO}}$, $2\omega_{\text{R}}(\text{X})$ e $2\omega_{\text{LO}}(\text{X})$, respectivamente. Quando se compara o espectro Raman do CeO_2 ao das amostras dopadas com praseodímio, níquel e cobalto observa-se que os picos de segunda ordem praticamente desaparecem e o pico de primeira ordem se torna menos intenso com o aumento da porcentagem de dopante. Isto pode ser atribuído à desordem que o íon dopante causa a rede da céria, quando ocorre a formação da solução sólida $\text{Ce}_{1-x}\text{M}^3_x\text{O}_2$. Observa-se também que o dopante interfere na altura do pico de primeira ordem, sendo que, a influência é menor para o praseodímio e maior para o cobalto. Corroborando estes dados com os obtidos pelo método de Rietveld conclui-se que há uma interferência maior na desordenação da rede da céria com a formação e a porcentagem de fase adicional formada nas amostras dopadas com níquel e cobalto.

O padrão de difração obtido pelo CeO_2 mostrou que este material apresenta uma estrutura cúbica. Entretanto, na espectroscopia FT – Raman, que é uma técnica que observa a ordem da estrutura a curta distância, notou-se que podem existir distorções na estrutura da céria.

³ M – Pr, Ni ou Co

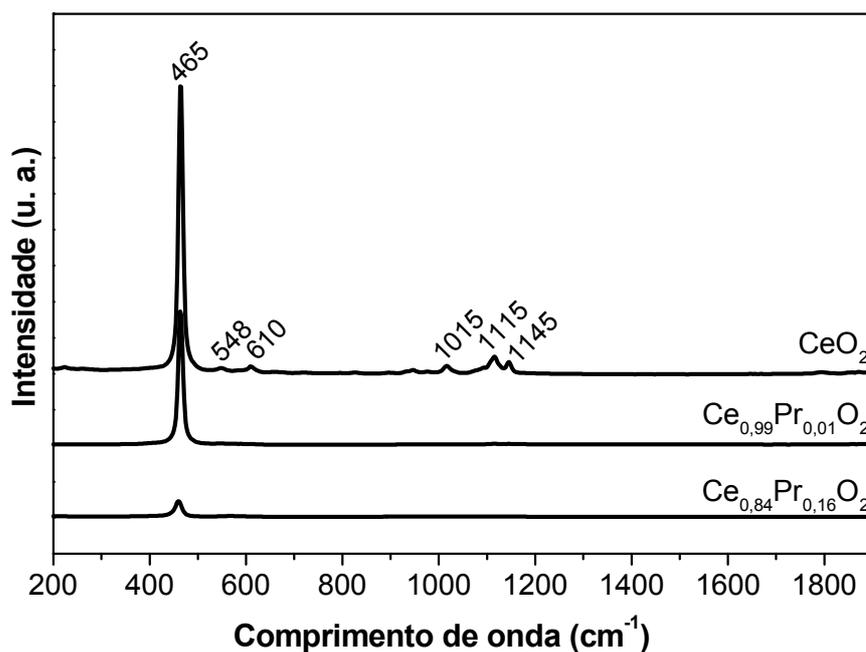


FIGURA 3.32: Espectro Raman para as amostras de Ce_{1-x}Pr_xO₂, calcinadas à 1000°C por duas horas.

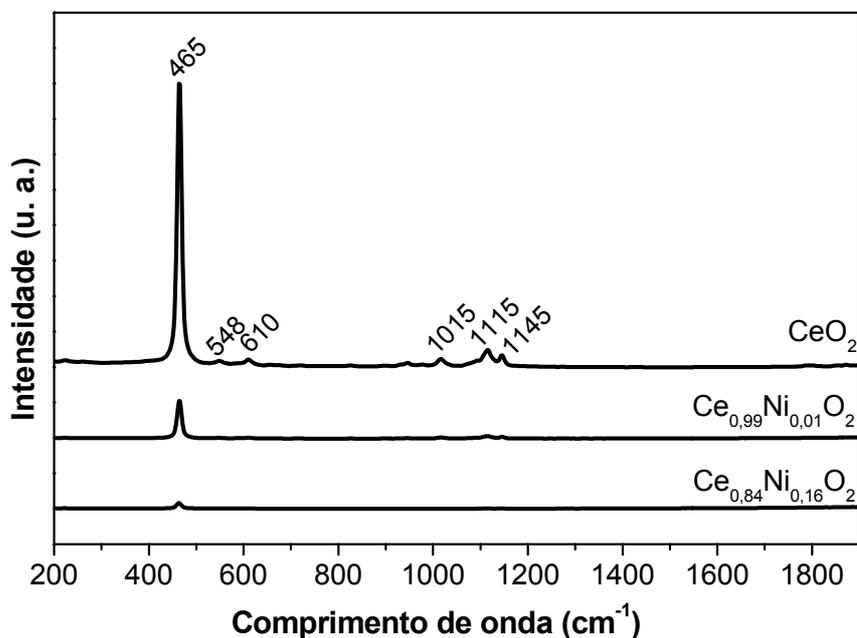


FIGURA 3.33: Espectro Raman para as amostras de Ce_{1-x}Ni_xO₂, calcinadas à 1000°C por duas horas.

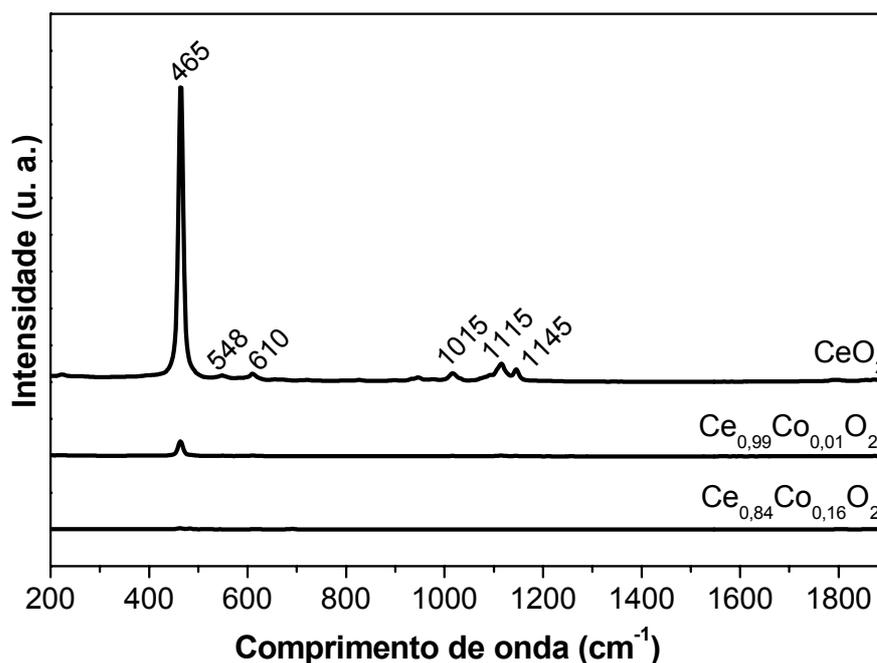


FIGURA 3.34: Espectro Raman para as amostras de $Ce_{1-x}Co_xO_2$, calcinadas à 1000°C por duas horas.

3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Observando-se cuidadosamente as fotomicrografias, Figuras 3.35 a 3.40, verifica-se que em todas as amostras sintetizadas existem aglomerações. Entretanto, isto é característico do método de síntese adotado, como foi observado por Leite *et al.*⁶⁵. Analisando as fotomicrografias das amostras dopadas com praseodímio (Figura 3.35 e 3.36) e níquel (Figura 3.37 e 3.38) observa-se um comportamento muito parecido, ou seja, um aumento na coalescência com o aumento da temperatura de tratamento térmico. E não há diferença significativa na morfologia entre as diferentes porcentagens de dopantes.

Já as fotomicrografias das amostras dopadas com cobalto mostraram um resultado muito interessante. As amostras dopadas com 2% de cobalto apresentam um aumento da coalescência (Figura 3.39), com o aumento da temperatura. Entretanto, quando se analisa as fotomicrografias das amostras dopadas com 16% observa-se que existem dois tipos de morfologia distintos, uma esférica (Figura 3.40(a)) e outra em

forma de bastão (Figura 3.40(b)). Com o aumento da temperatura pode-se notar que há uma maior coalescência entre os grãos, mas os mesmos ainda mantêm duas morfologias distintas (Figura 3.40(c)). As diferentes morfologias observadas podem ser atribuídas a formação de uma fase adicional para dopagens maiores que 2%, como já discutido anteriormente. Por associação, atribuiu-se a forma esférica à formação da solução sólida $Ce_{0,84}Co_{0,16}O_2$ e os grãos em forma de bastão podem ser associados à formação da segunda fase Co_3O_4 .

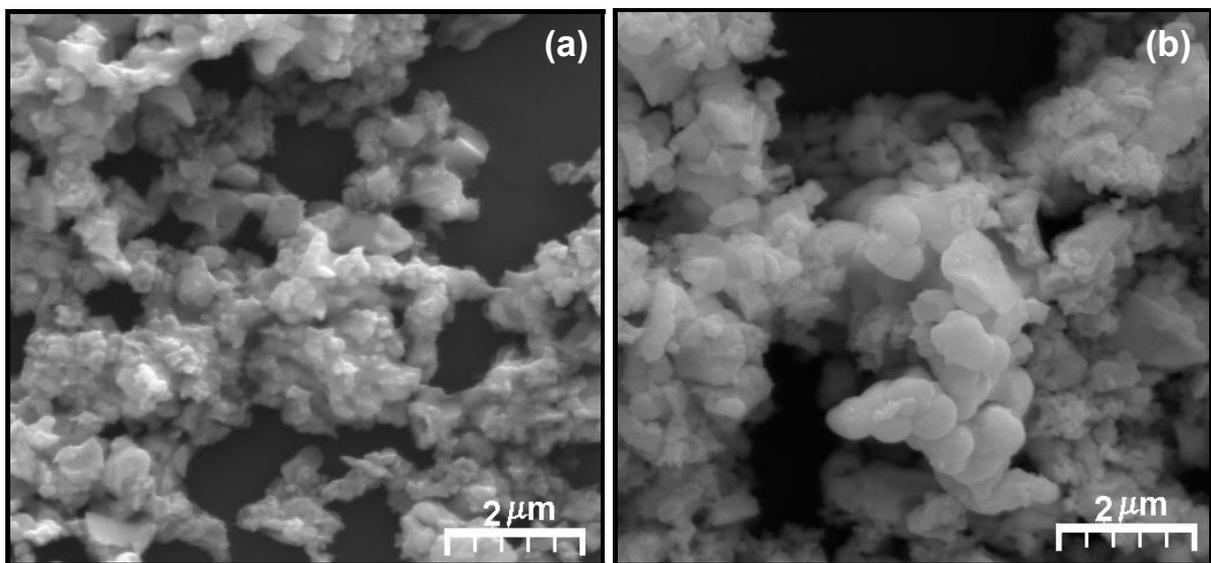


FIGURA 3.35: Fotomicrografias de MEV das amostras $Ce_{0,98}Pr_{0,02}O_2$ (a) 600°C; (b) 1000°C com aumento de 10000 vezes.

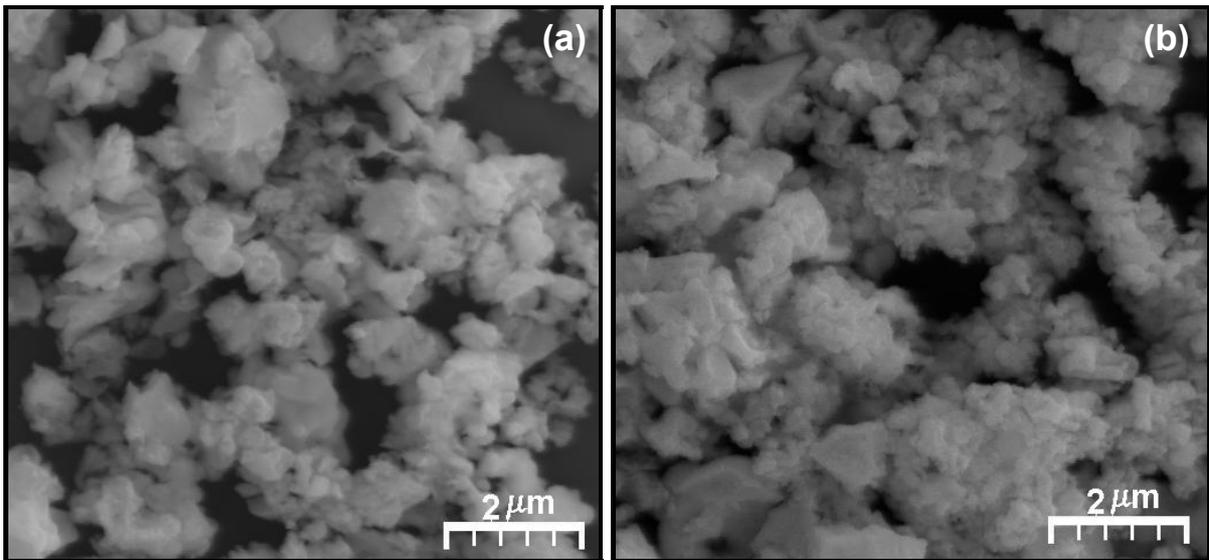


FIGURA 3.36: Fotomicrografias de MEV das amostras $\text{Ce}_{0,84}\text{Pr}_{0,16}\text{O}_2$ (a) 600°C; (b) 1000°C com aumento de 10000 vezes.

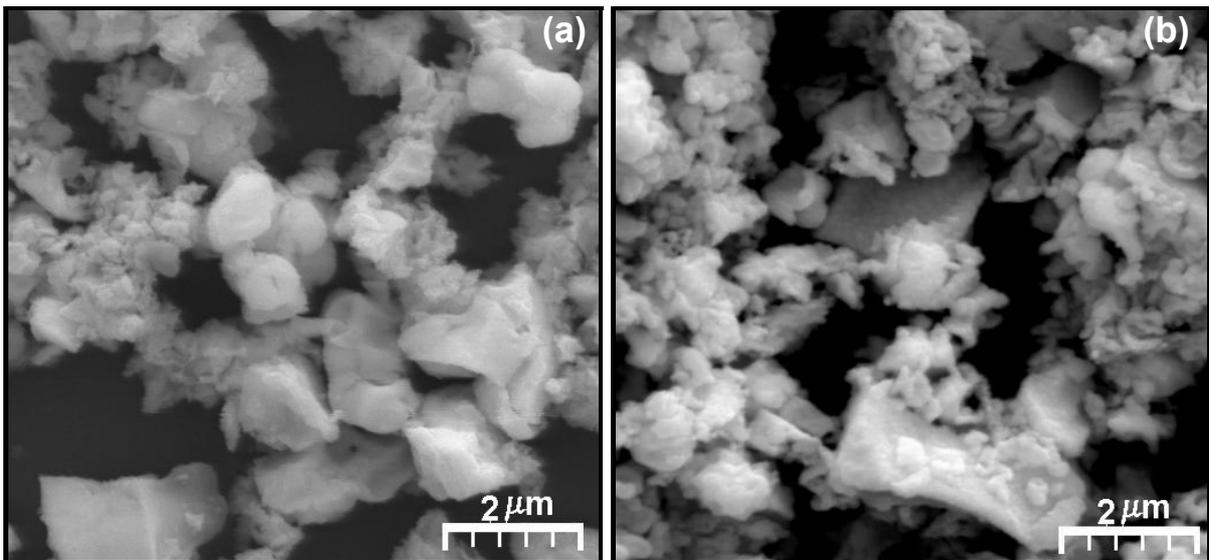


FIGURA 3.37: Fotomicrografias de MEV das amostras $\text{Ce}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_2$ (a) 600°C; (b) 1000°C com aumento de 10000 vezes.

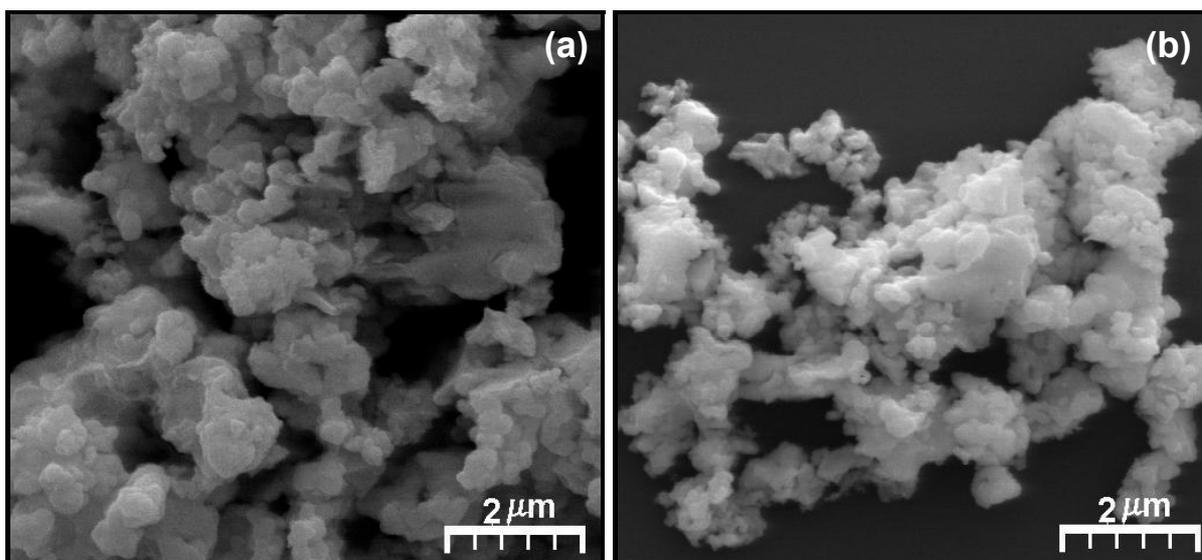


FIGURA 3.38: Fotomicrografias de MEV das amostras $\text{Ce}_{0,84}\text{Ni}_{0,16}\text{O}_2$ (a) 600°C; (b) 1000°C com aumento de 10000 vezes.

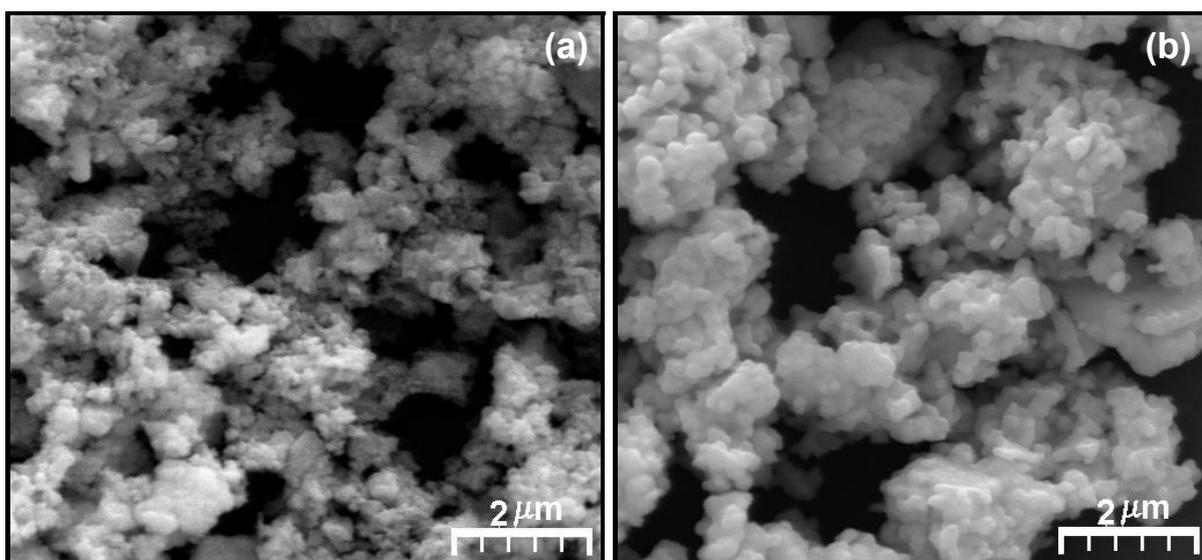


FIGURA 3.39: Fotomicrografias de MEV das amostras $\text{Ce}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_2$ (a) 600°C; (b) 1000°C com aumento de 10000 vezes.

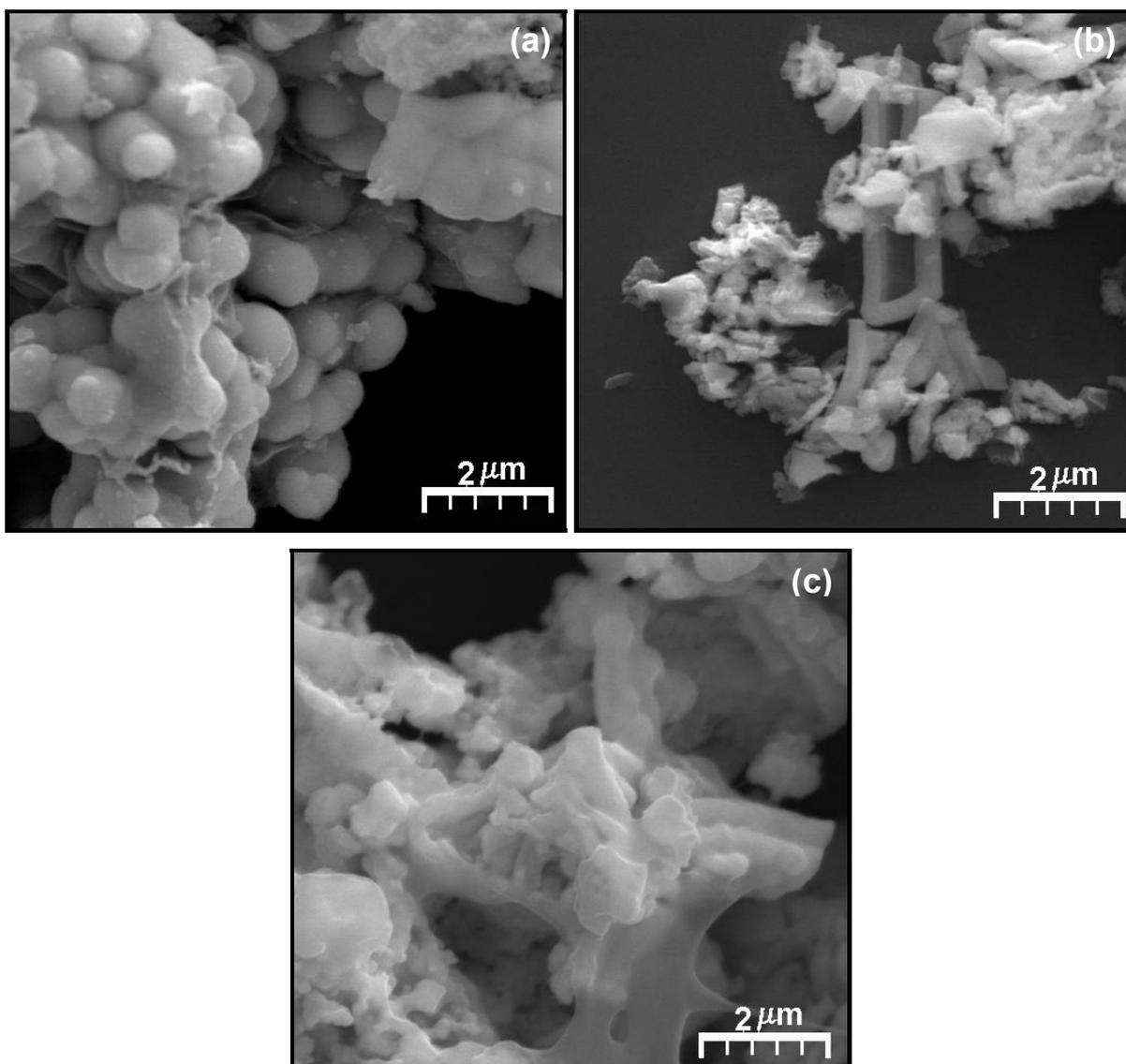


FIGURA 3.40: Fotomicrografias de MEV das amostras $\text{Ce}_{0,84}\text{Co}_{0,16}\text{O}_2$ (a) e (b) 600°C ; (c) 1000°C com aumento de 10000 vezes.

3.2.5. Espectroscopia UV-vis

Os espectros de reflectância de UV-vis para dos pós $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ estão ilustrados nas Figuras 3.41 a 3.45. Em todas as amostras observa-se que são obtidas cores mais intensas, para os pigmentos de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$, com o aumento da temperatura de calcinação. A cor vermelha obtida corresponde a pós com uma forte absorção em λ

na faixa de 550 a 650nm, que no espectro eletromagnético da luz visível aborda a faixa de cor do amarelo ou vermelho.

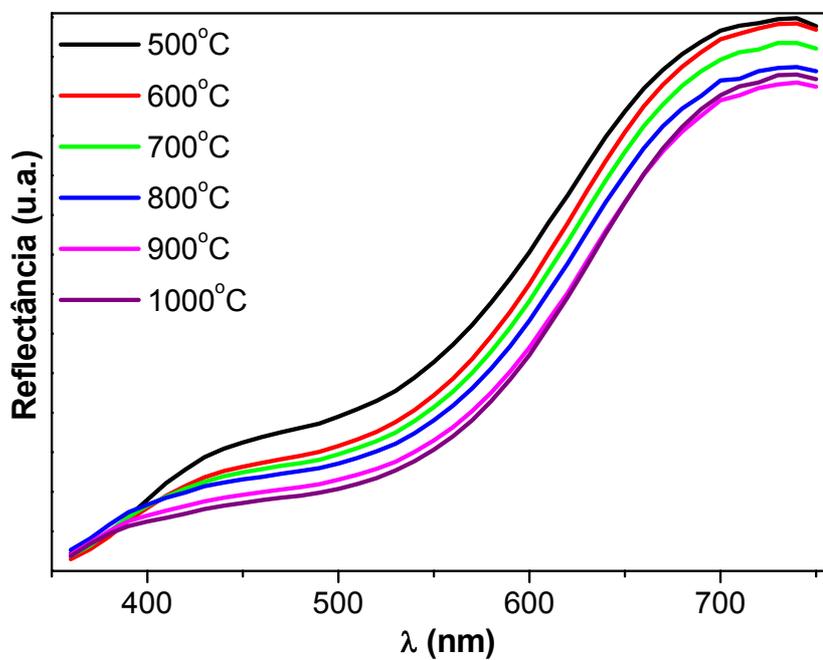


FIGURA 3.41: Espectro de UV-vis da amostra $Ce_{0,99}Pr_{0,01}O_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.

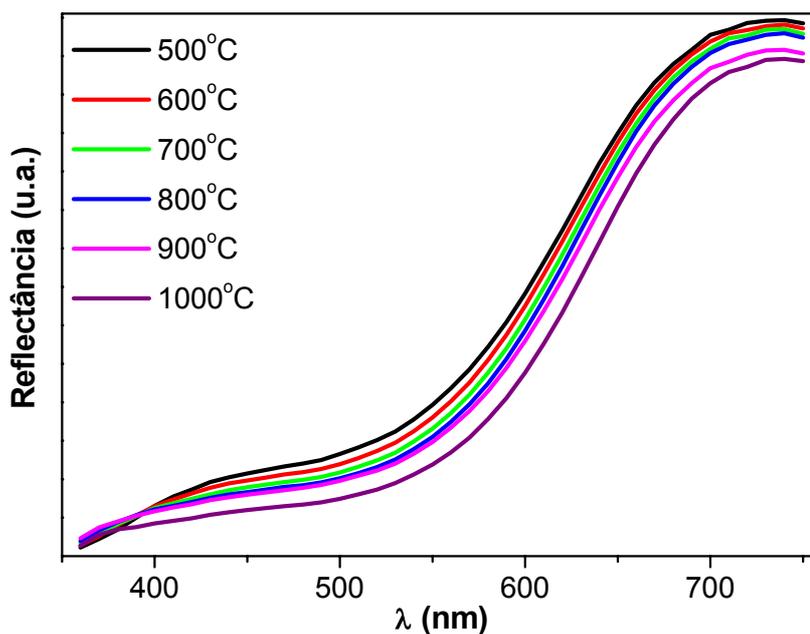


FIGURA 3.42: Espectro de UV-vis da amostra $\text{Ce}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{O}_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.

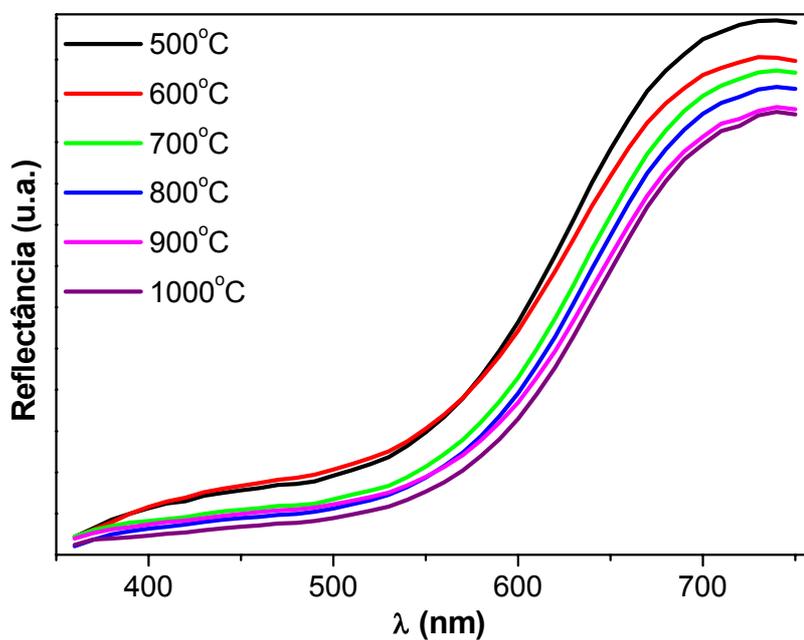


FIGURA 3.43: Espectro de UV-vis da amostra $\text{Ce}_{0.96}\text{Pr}_{0.04}\text{O}_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.

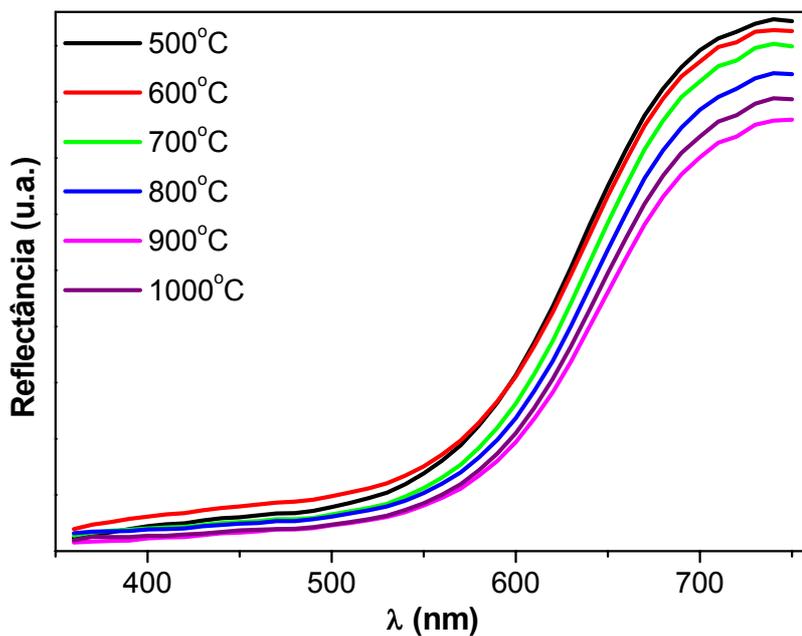


FIGURA 3.44: Espectro de UV-vis da amostra $\text{Ce}_{0.92}\text{Pr}_{0.08}\text{O}_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.

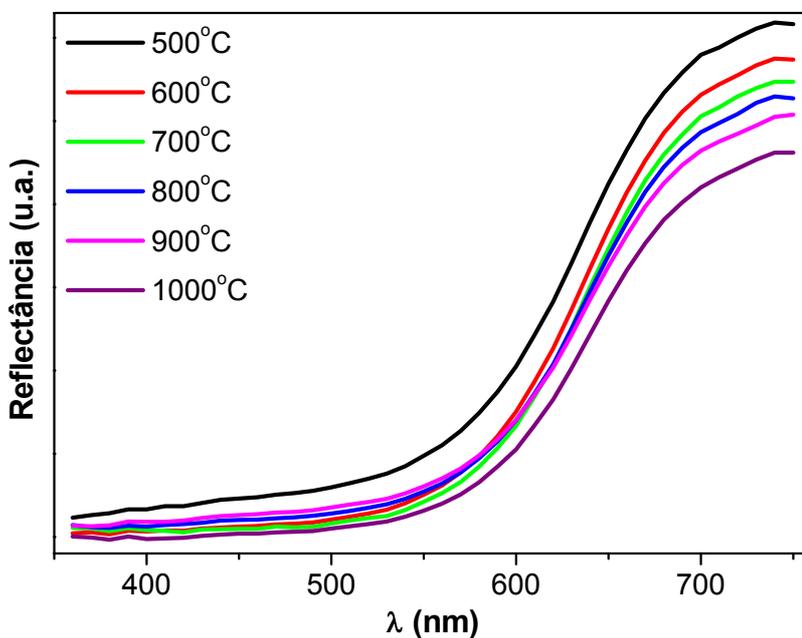


FIGURA 3.45: Espectro de UV-vis da amostra $\text{Ce}_{0.84}\text{Pr}_{0.16}\text{O}_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.

O efeito da quantidade de praseodímio na tonalidade da cor destes pigmentos está ilustrado na Figura 3.46. O aumento da quantidade de praseodímio intensifica a tonalidade vermelha característica destes pigmentos. A presença do íon praseodímio tetravalente na rede hospedeira resulta na ocorrência de bandas de absorção largas no espectro. De acordo com Bondioli *et al*⁶⁶, Jorgensen e Rittershaus explicam que a cor vermelha das amostras dopadas com praseodímio está relacionada a uma banda de transferência de carga, devido à transferência de um elétron do orbital ligante para o cátion praseodímio

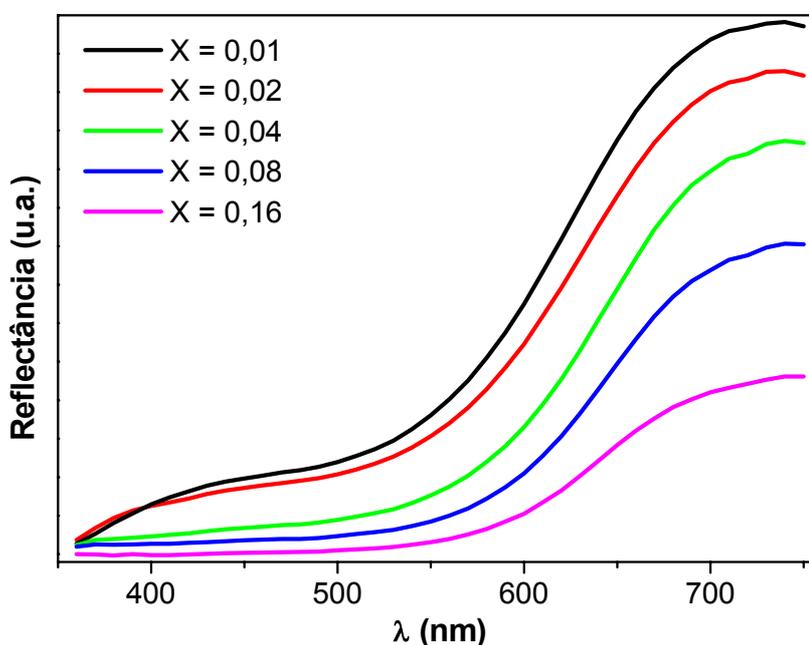


FIGURA 3.46: Espectro de UV-vis das amostras de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$, calcinadas à $1000^{\circ}C$ por duas horas.

Em todas as amostras de $Ce_{1-x}Ni_xO_2$ (Figuras 3.47 a 3.51) observa-se que são obtidas cores menos intensas com o aumento da temperatura de calcinação, comportamento inverso ao observado para os pigmentos de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ discutido anteriormente. Este comportamento pode ser explicado devido ao fato de no caso do primeiro a transição estar ocorrendo entre um metal de transição interna (Ni^{2+}) e um metal de transição externa (Ce^{4+}), e no segundo caso a transição estar ocorrendo entre dois metais de transição externa (Ce^{4+} e Pr^{4+}). O espectro de reflectância de $Ce_{1-x}Ni_xO_2$

exibe três transições d-d a 750, 620 e 560nm atribuídas à transição eletrônica de spin permitido ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$, ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$, que são características de Ni^{2+} em um sítio octaédrico ⁶⁷; e uma banda em aproximadamente 650nm que corresponde à transição d-d dos íons Ni^{2+} em coordenação tetraédrica ⁶⁸.

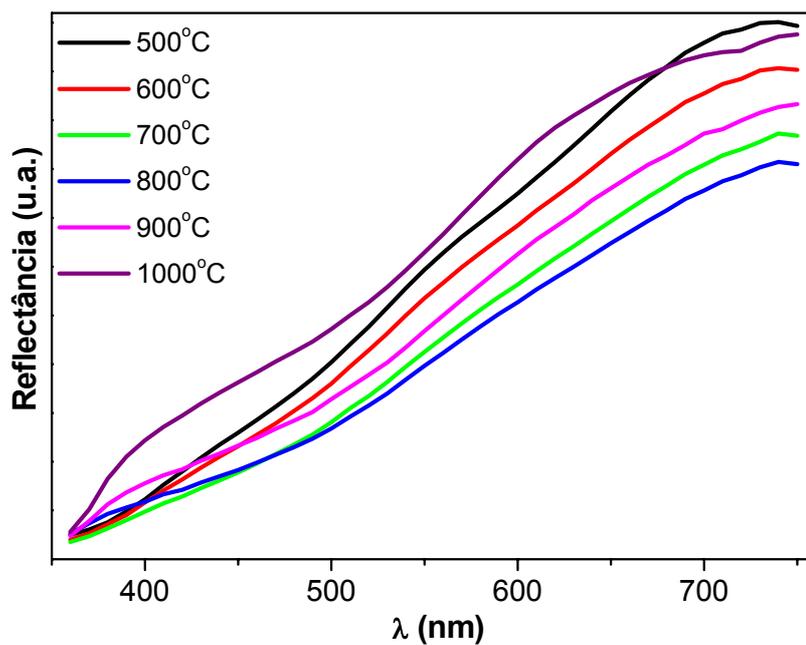


FIGURA 3.47: Espectro de UV-vis da amostra $Ce_{0,99}Ni_{0,01}O_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.

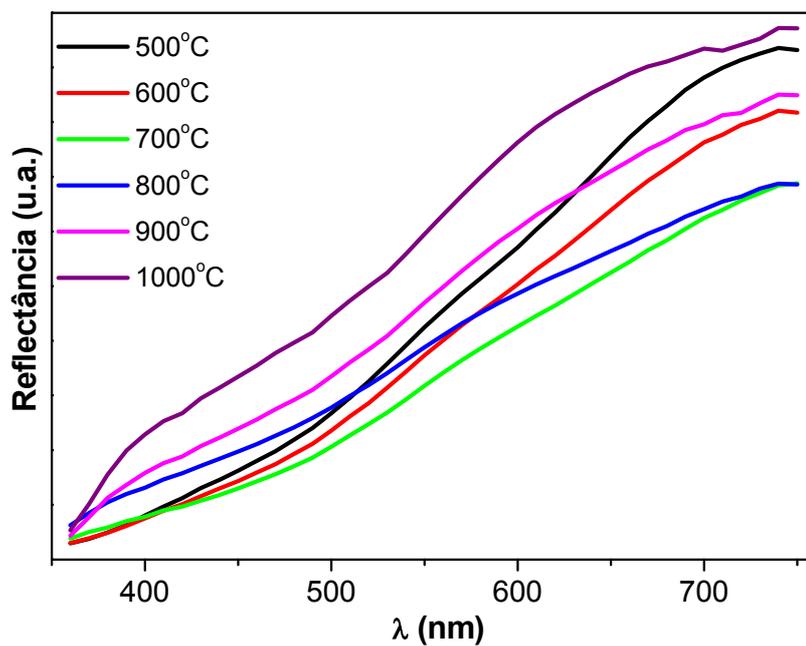


FIGURA 3.48: Espectro de UV-vis da amostra Ce_{0.98}Ni_{0.02}O₂, calcinadas a diferentes temperaturas.

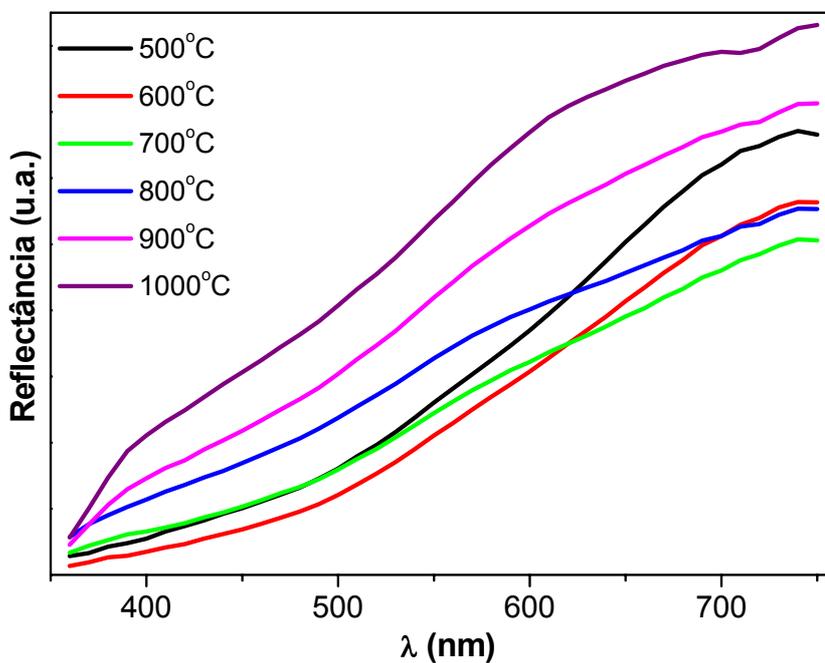


FIGURA 3.49: Espectro de UV-vis da amostra Ce_{0.96}Ni_{0.04}O₂, calcinadas a diferentes temperaturas.

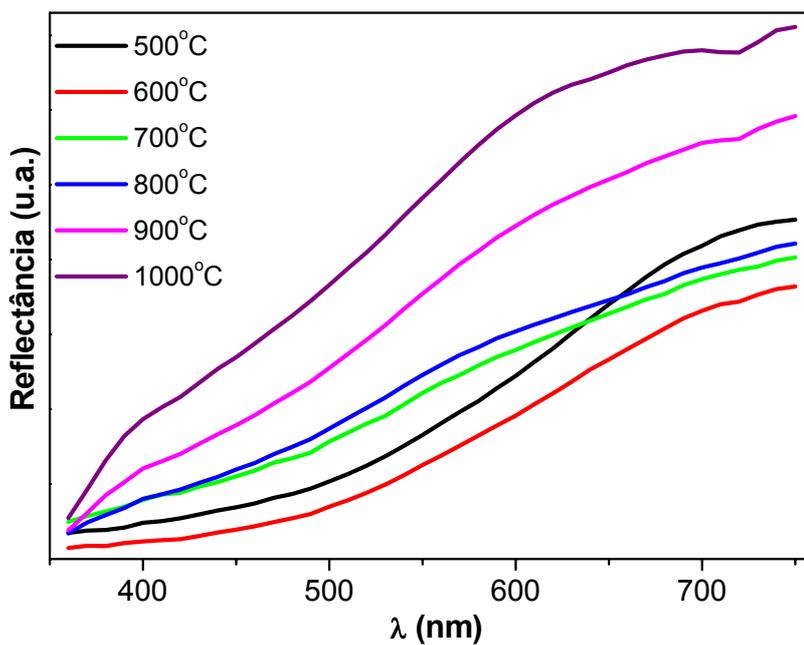


FIGURA 3.50: Espectro de UV-vis da amostra $\text{Ce}_{0.92}\text{Ni}_{0.08}\text{O}_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.

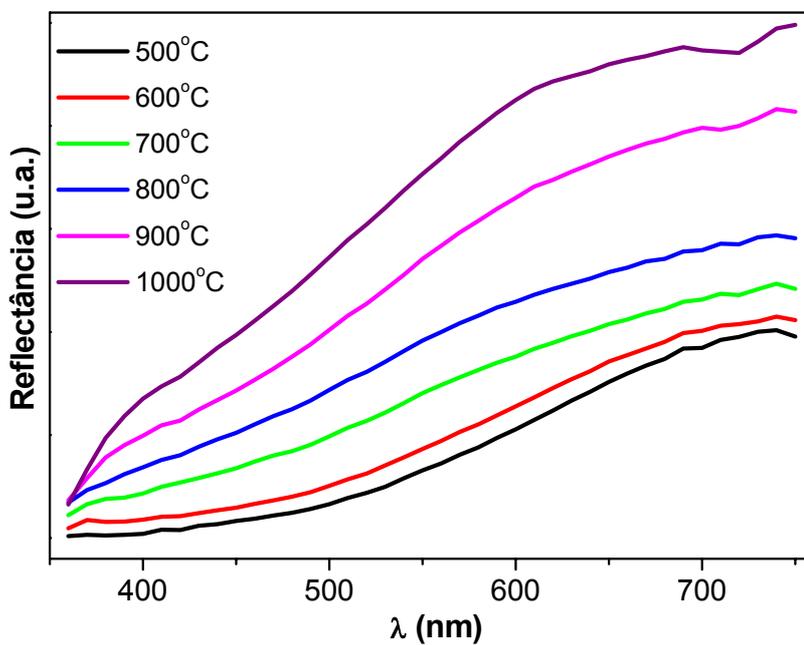


FIGURA 3.51: Espectro de UV-vis da amostra $\text{Ce}_{0.84}\text{Ni}_{0.16}\text{O}_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.

O efeito da quantidade de níquel na tonalidade da cor destes pigmentos é ilustrado na Figura 3.52. O aumento da quantidade de níquel intensifica a tonalidade marrom característica destes pigmentos.

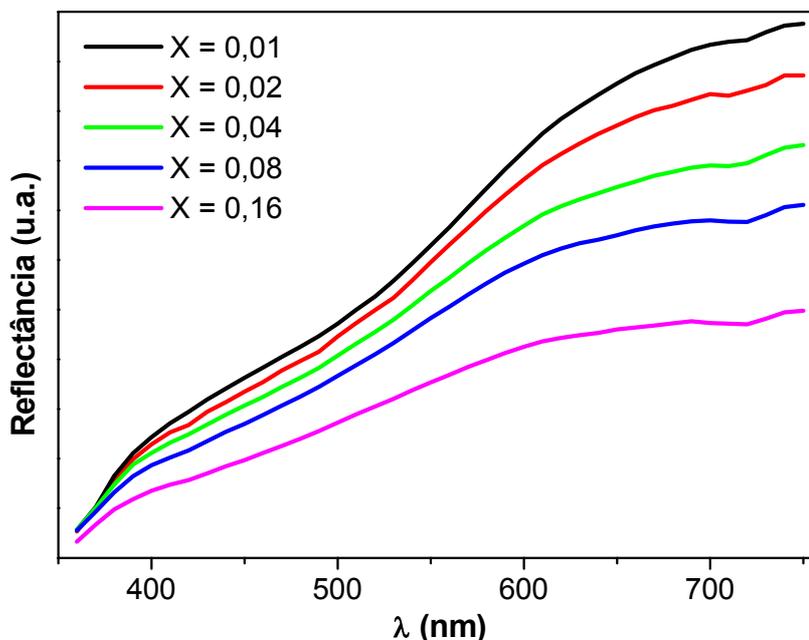


FIGURA 3.52: Espectro de UV-vis das amostras de $Ce_{1-x}Ni_xO_2$, calcinadas à $1000^{\circ}C$ por duas horas.

Os espectros de reflectância de UV-vis para os pós dopados com cobalto tratados termicamente estão ilustrados nas Figuras 3.53 a 3.57. Observam-se dois comportamentos distintos, o primeiro das amostras calcinadas na faixa de temperatura de 500 a $700^{\circ}C$, que exibem bandas características para a transição de spin permitido de elétrons $3d^7$ de íons Co^{2+} em configuração octaédrica: ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ e ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$, em 690, 710 e 740nm^{69, 70, 71}. Acima desta temperatura o segundo comportamento pode ser observado, uma banda larga na faixa de 550 a 650nm, com máximo em 620nm, que é atribuída a transição ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ dos íons Co^{2+} em uma configuração tetraédrica^{69, 71, 72}. Todavia, a banda característica observada a aproximadamente 390nm pode ser assinalada para Co^{3+} em um comportamento tetraédrico distorcido ou para uma quantidade de cobalto fora da rede da céria⁷³.

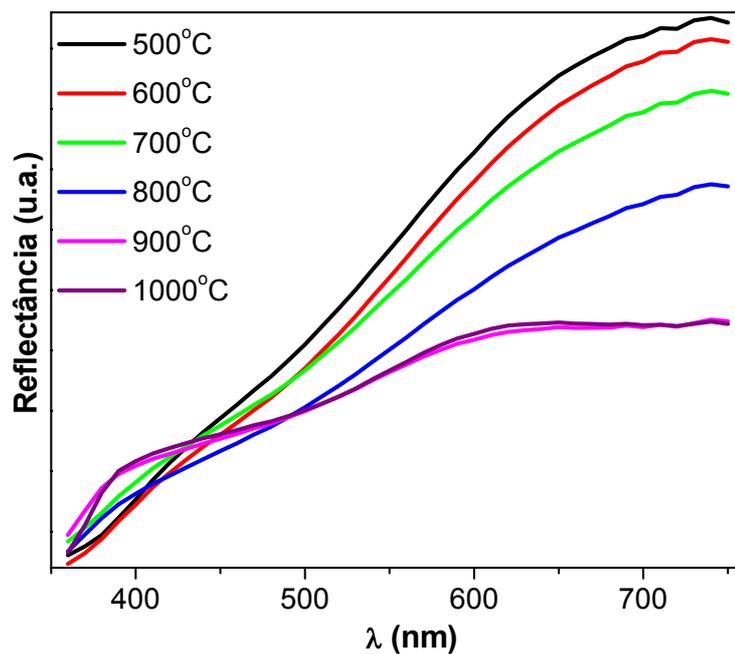


FIGURA 3.53: Espectro de UV-vis da amostra $\text{Ce}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.

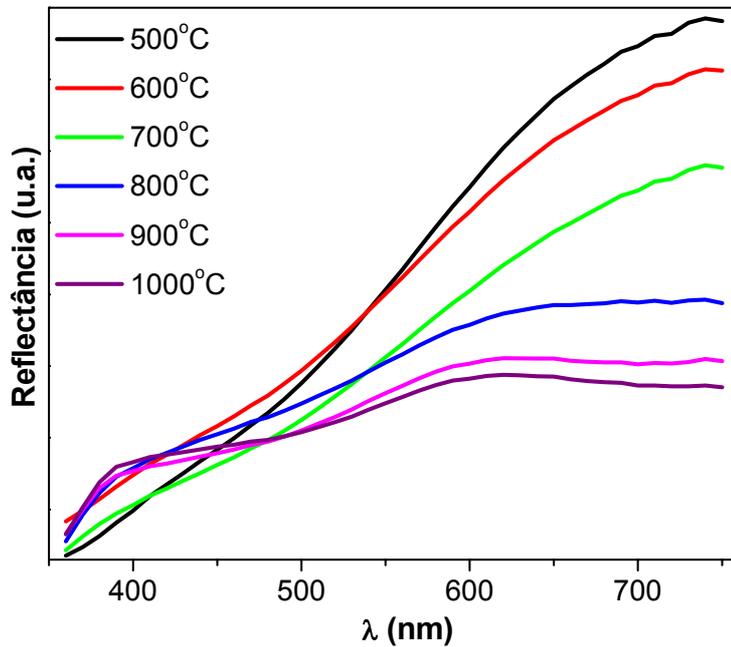


FIGURA 3.54: Espectro de UV-vis da amostra $\text{Ce}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.

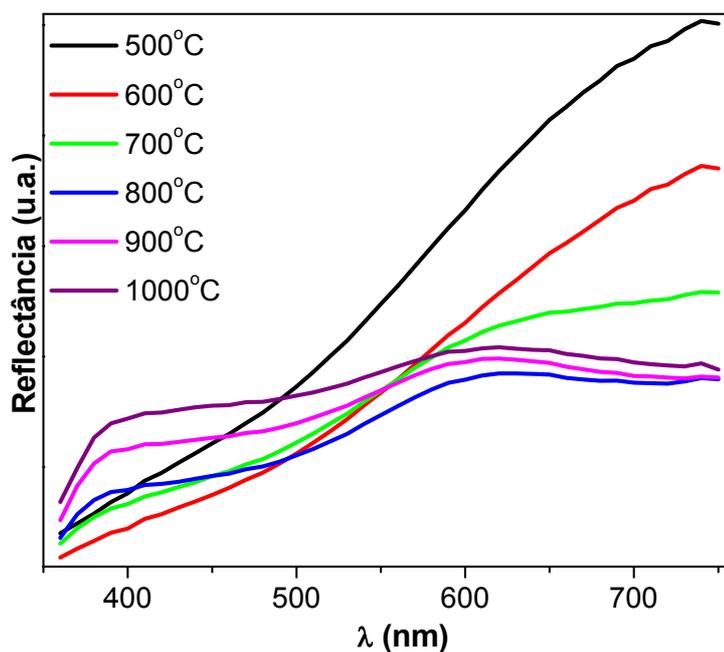


FIGURA 3.55: Espectro de UV-vis da amostra $Ce_{0.96}Co_{0.04}O_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.

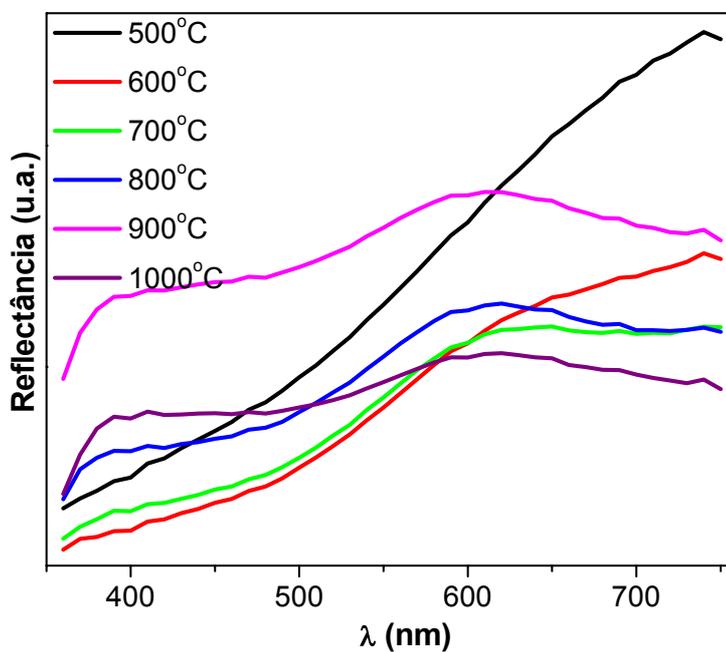


FIGURA 3.56: Espectro de UV-vis da amostra $Ce_{0.92}Co_{0.08}O_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.

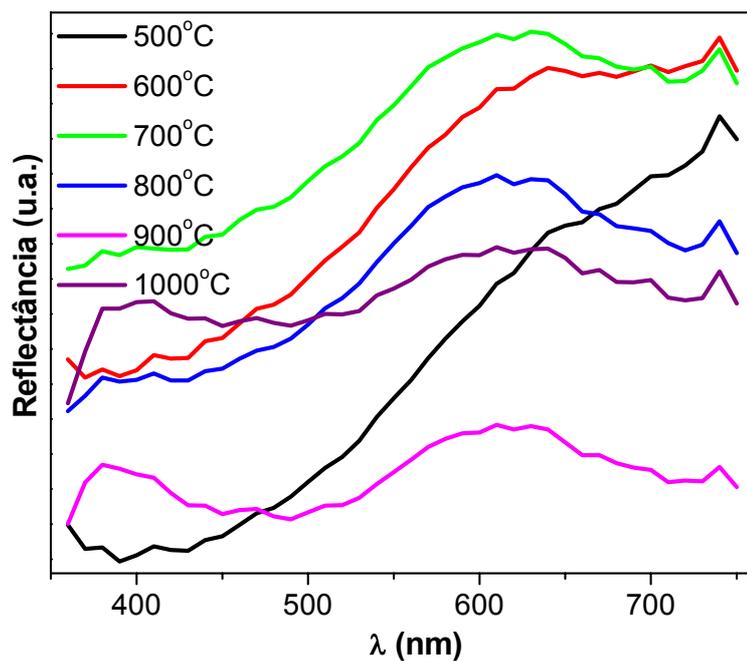


FIGURA 3.57: Espectro de UV-vis da amostra $\text{Ce}_{0,84}\text{Co}_{0,16}\text{O}_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.

O efeito da quantidade de cobalto na tonalidade da cor destes pigmentos é ilustrada na Figura 3.58. O aumento da quantidade de cobalto intensifica a tonalidade cinza escuro característica destes pigmentos.

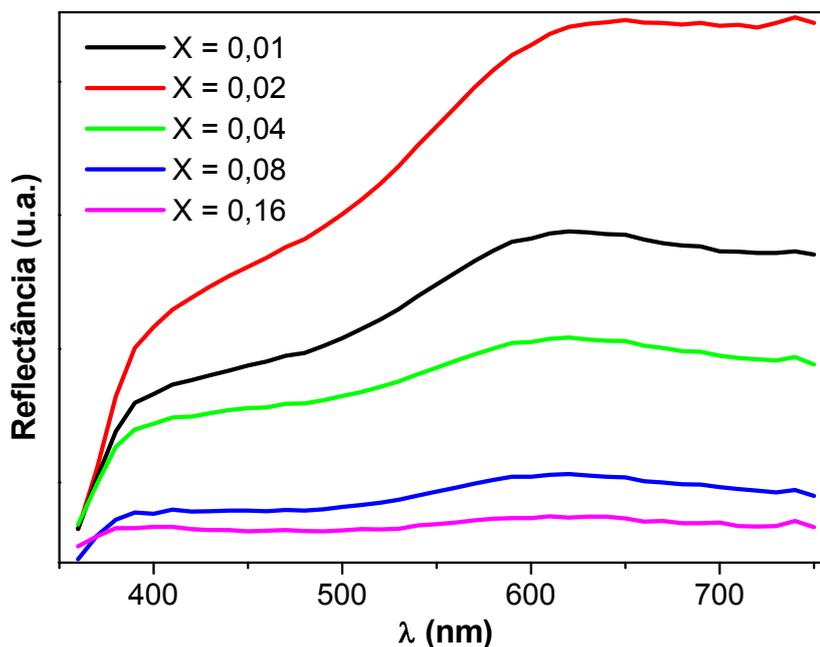


FIGURA 3.58: Espectro de UV-vis das amostras de $Ce_{1-x}Co_xO_2$, calcinadas à $1000^\circ C$ por duas horas.

3.2.6. Coordenadas Colorimétricas (CIE – Lab)

Uma mudança contínua na cor dos pigmentos dopados com praseodímio foi medida por valores comparativos de Lab. Na Figura 3.59, observa-se que é evidente a diminuição dos valores de L^* nas amostras com maiores porcentagens de dopante, indicando uma intensificação na cor dos pigmentos, já que L^* é o eixo de [preto (0) → branco (100)].

Os valores de a^* obtidos pela escala estendida de verde (-a) a vermelho (+a), Figura 3.60, observa-se a predominância da cor vermelha na verde para todos os pigmentos estudados. Nota-se que com o aumento da quantidade de praseodímio os valores a^* tendem a diminuir apreciavelmente. Já os valores de b^* obtidos pela escala estendida de azul (-b) a amarelo (+b), Figura 3.61, observa-se a predominância da cor amarela na azul para todos os pigmentos estudados. Nota-se que com o aumento da quantidade de praseodímio os valores b^* também tendem a diminuir.

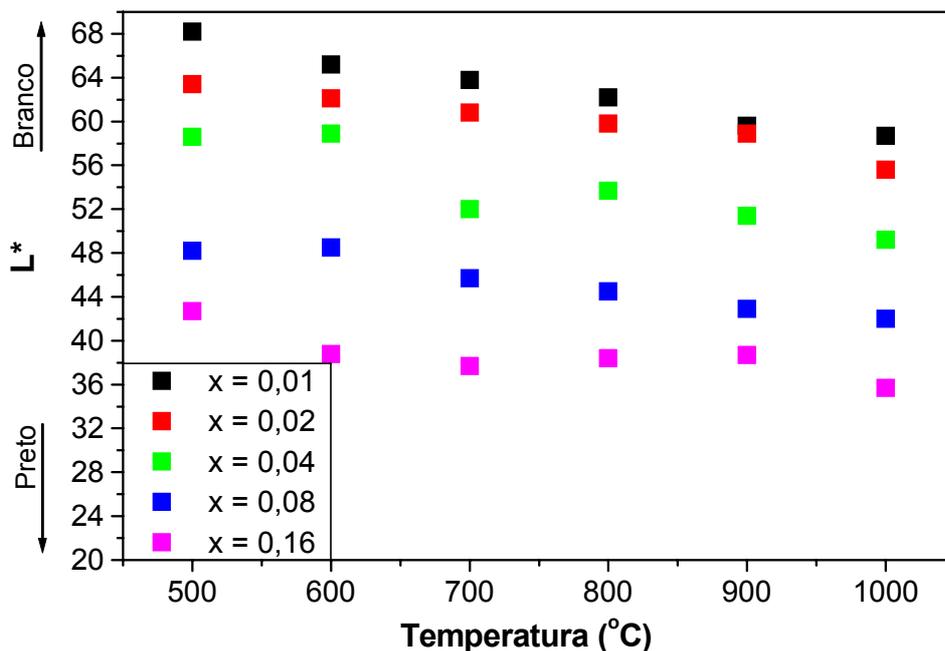


FIGURA 3.59: Gráfico de colorimetria L* ilustrando o efeito da temperatura na tonalidade da cor dos pigmentos de Ce_{1-x}Pr_xO₂.

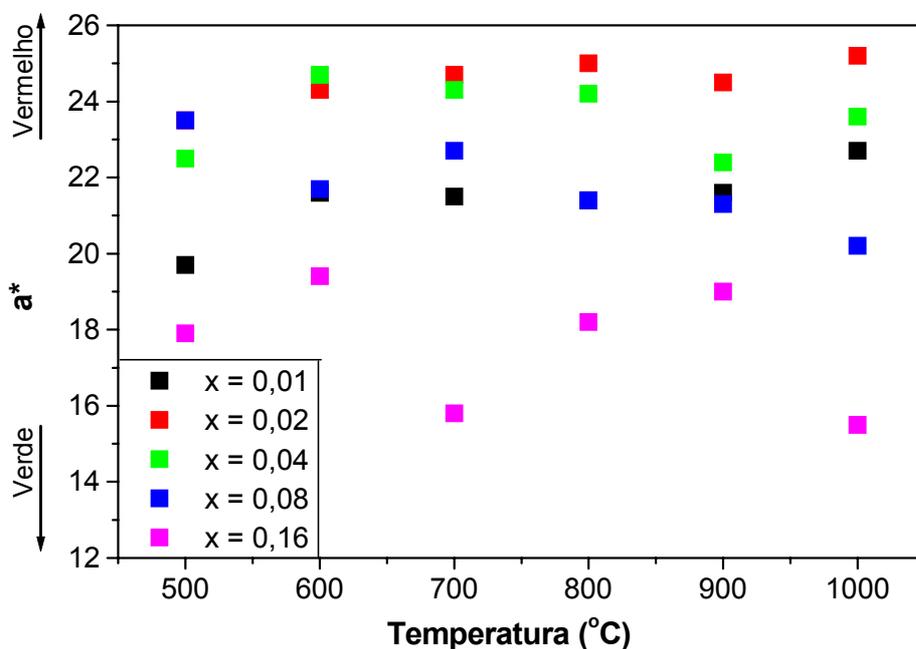


FIGURA 3.60: Gráfico de colorimetria a* ilustrando o efeito da temperatura na tonalidade da cor dos pigmentos de Ce_{1-x}Pr_xO₂.

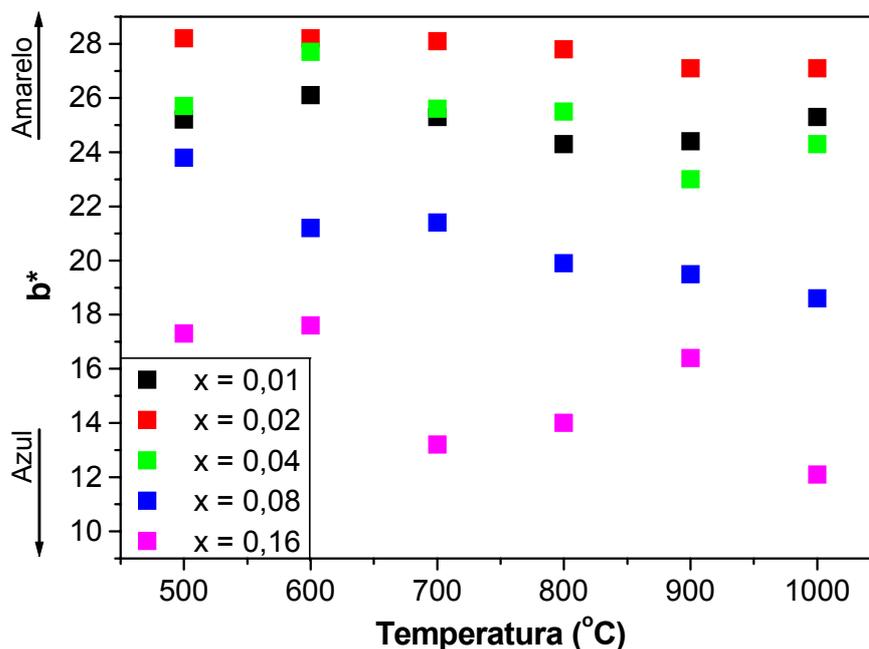


FIGURA 3.61: Gráfico de colorimetria b^* ilustrando o efeito da temperatura na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$.

Observa-se para os pigmentos dopados com níquel, Figura 3.62, que é evidente a diminuição dos valores de L^* nas amostras com maiores porcentagens de dopante, indicando tonalidades mais escuras na cor dos pigmentos, já que L^* é o eixo de [preto (0) → branco (100)].

Os valores de a^* obtidos pela escala estendida de verde (-a) a vermelho (+a), Figura 3.63, observa-se a predominância da cor vermelha na verde para todos os pigmentos estudados. Nota-se que com o aumento da quantidade de níquel os valores a^* tendem a diminuir. Já os valores de b^* obtidos pela escala estendida de azul (-b) a amarelo (+b), Figura 3.64, observa-se a predominância da cor amarela na azul para todos os pigmentos estudados. Nota-se que com o aumento da quantidade de dopante os valores b^* também tendem a diminuir.

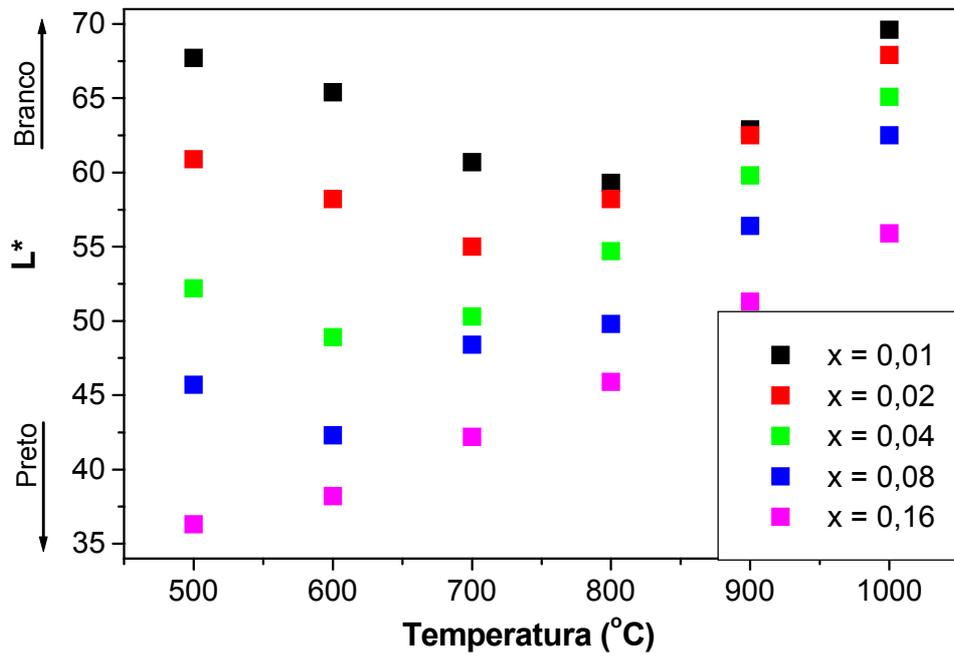


FIGURA 3.62: Gráfico de colorimetria L* ilustrando o efeito da temperatura na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{1-x}Ni_xO_2$.

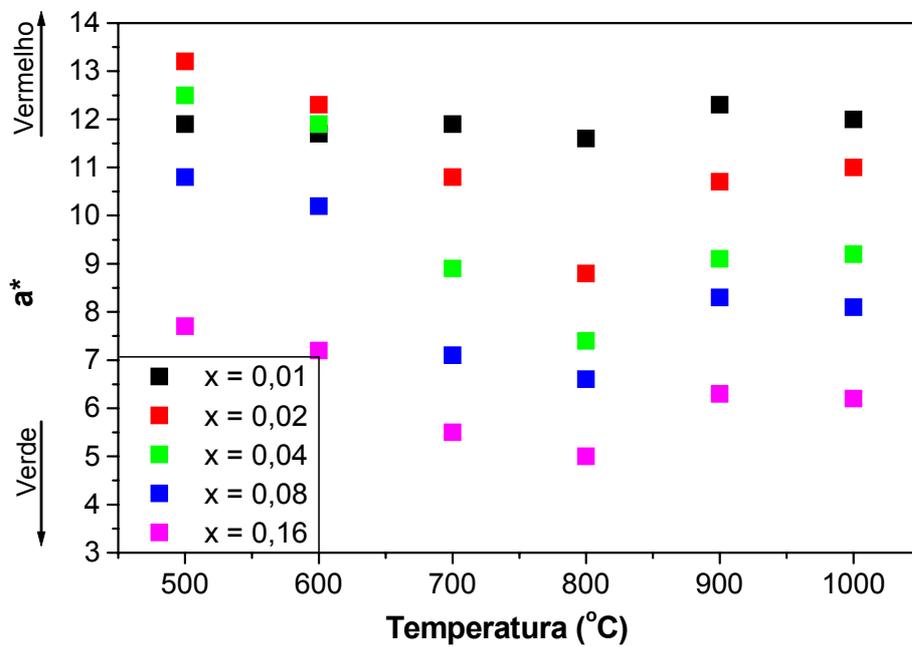


FIGURA 3.63: Gráfico de colorimetria a* ilustrando o efeito da temperatura na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{1-x}Ni_xO_2$.

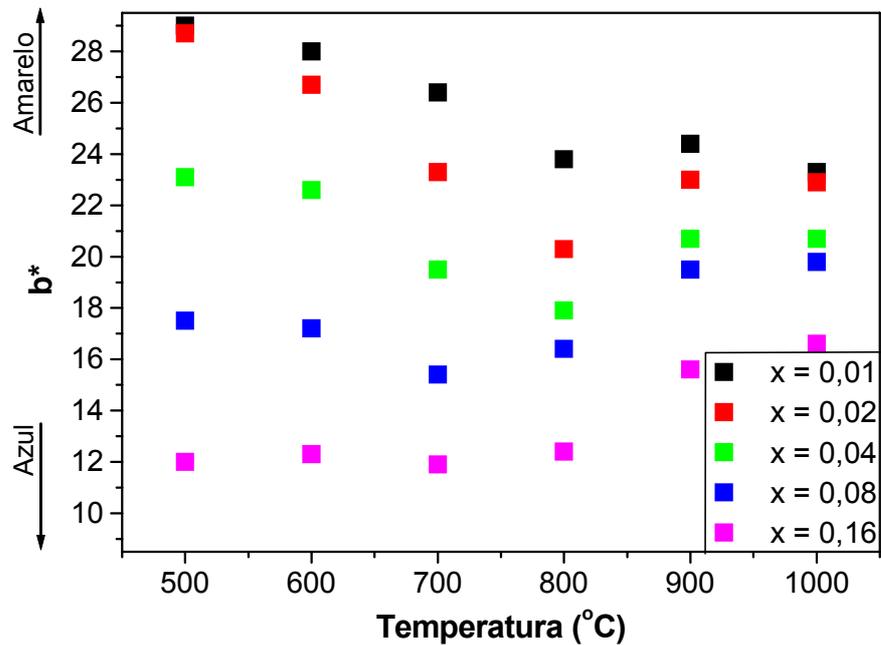


FIGURA 3.64: Gráfico de colorimetria b^* ilustrando o efeito da temperatura na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{1-x}Ni_xO_2$.

A cor muda continuamente como pode ser observado nas medidas comparativas dos valores de Lab para as amostras dopadas com cobalto. Na Figura 3.65 observa-se que é evidente a diminuição dos valores de L^* nas amostras com maiores porcentagens de dopante, indicando uma intensificação na cor dos pigmentos, já que L^* é o eixo de [preto (0) → branco (100)].

Os valores de a^* (verde (-a) → vermelho (+a)) e b^* (azul (-b) → amarelo (+b)) diminuem com o aumento da porcentagem de dopante, Figuras 3.66 e 3.67, o que também caracteriza um escurecimento da cor.

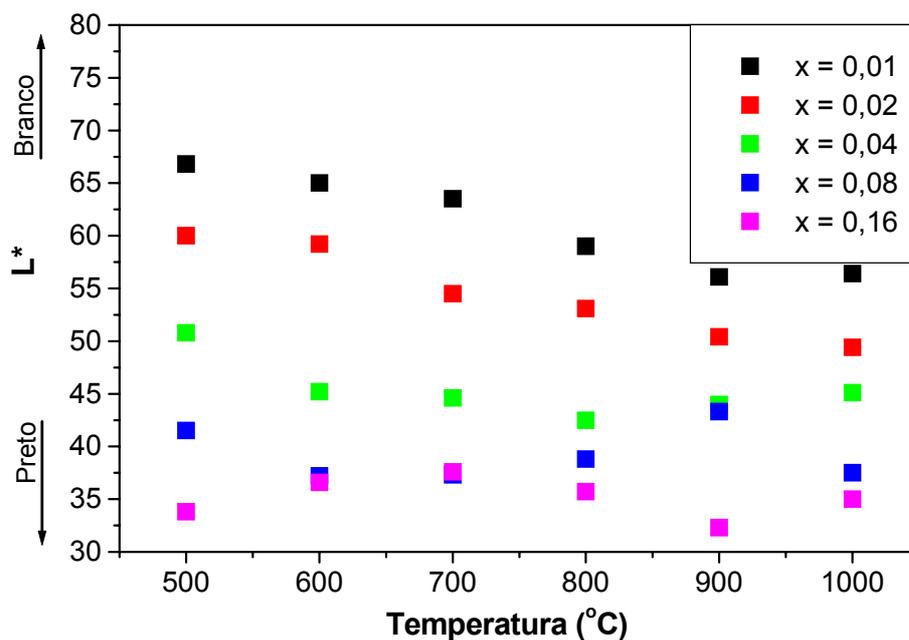


FIGURA 3.65: Gráfico de colorimetria L* ilustrando o efeito da temperatura na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{1-x}Co_xO_2$.

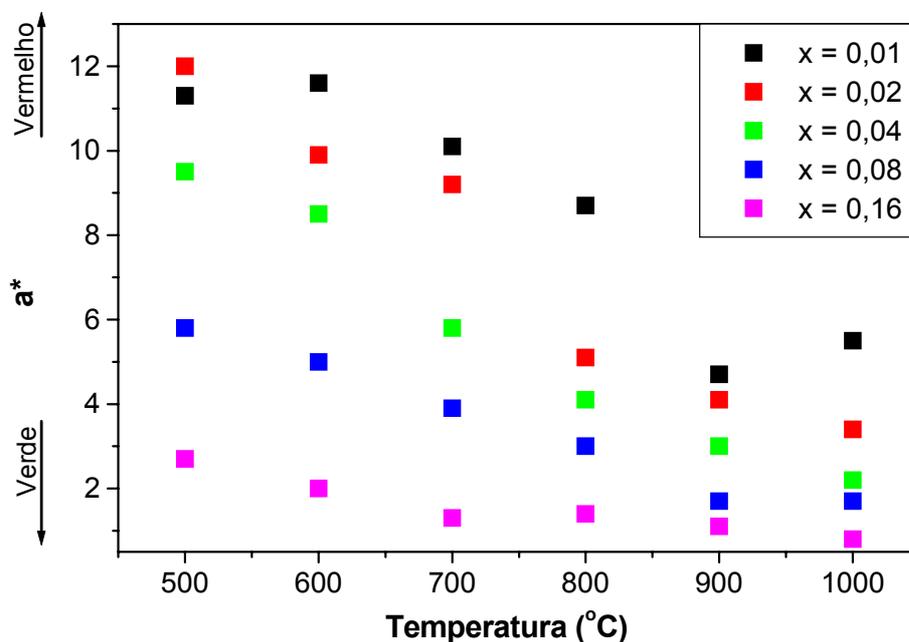


FIGURA 3.66: Gráfico de colorimetria a* ilustrando o efeito da temperatura na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{1-x}Co_xO_2$.

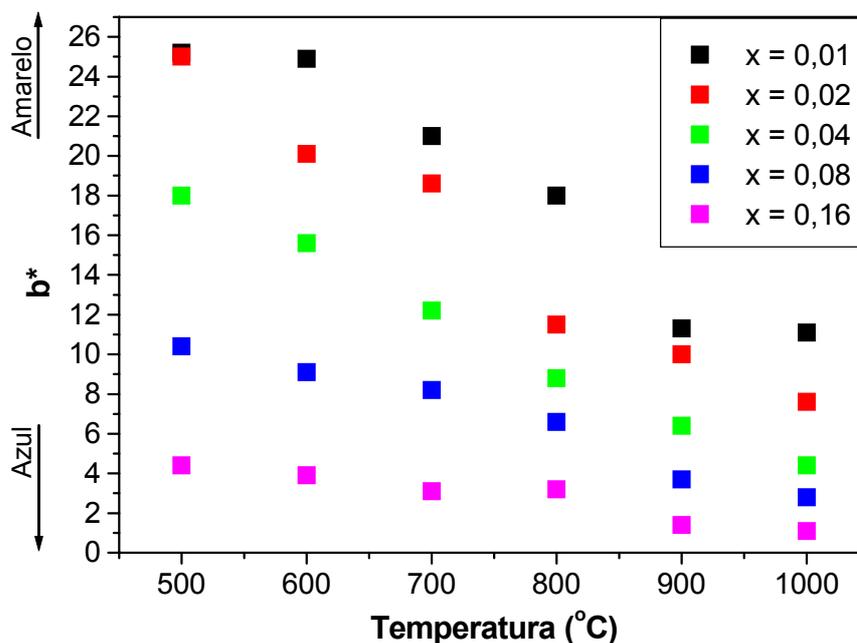


FIGURA 3.67: Gráfico de colorimetria b^* ilustrando o efeito da temperatura na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{1-x}Co_xO_2$.

3.2.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de MET ilustram que os pigmentos dopados com 2 e 16% em mol de praseodímio calcinados à 600°C, Figura 3.68, tem uma morfologia um tanto irregular, delimitada por bordas arredondadas. O tamanho médio de partículas foi calculado na faixa de 12,9 e 10,8nm, respectivamente. Observa-se que estes mesmos pigmentos dopados com 2 e 16% em mol de praseodímio, calcinados à 1000°C, ilustrados na Figura 3.69 apresentam partículas grandes e facetadas, com tamanho médio de aproximadamente 63,9 e 47,4nm, respectivamente

Os valores de tamanho médio de partícula calculados por MET e os valores de tamanho de cristalito calculado por DRX para os pigmentos citados acima estão ilustrados na Tabela 3.10. Observa-se que para as amostras calcinadas à 600°C os valores de tamanho médio de partícula e tamanho de cristalito estão bem próximos, isto associado à morfologia esférica destas partículas pode ser um indicativo de que não esta ocorrendo sinterização neste sistema. Já para as amostras calcinadas à

1000°C os valores de tamanho médio de partículas e tamanho de cristalito é bastante diferente. Corroborando estes resultados com a morfologia facetada destas partículas são indícios de que está ocorrendo sinterização neste sistema.

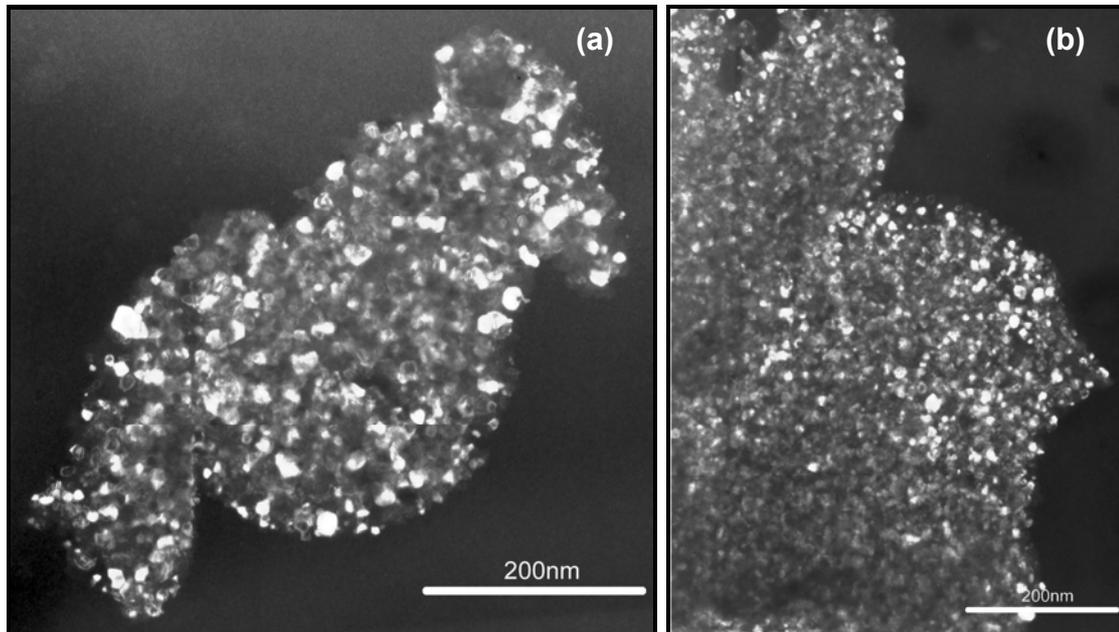


FIGURA 3.68: Imagem de MET das amostras (a) $\text{Ce}_{0,98}\text{Pr}_{0,02}\text{O}_2$ e (b) $\text{Ce}_{0,84}\text{Pr}_{0,16}\text{O}_2$, calcinadas à 600°C por duas horas.

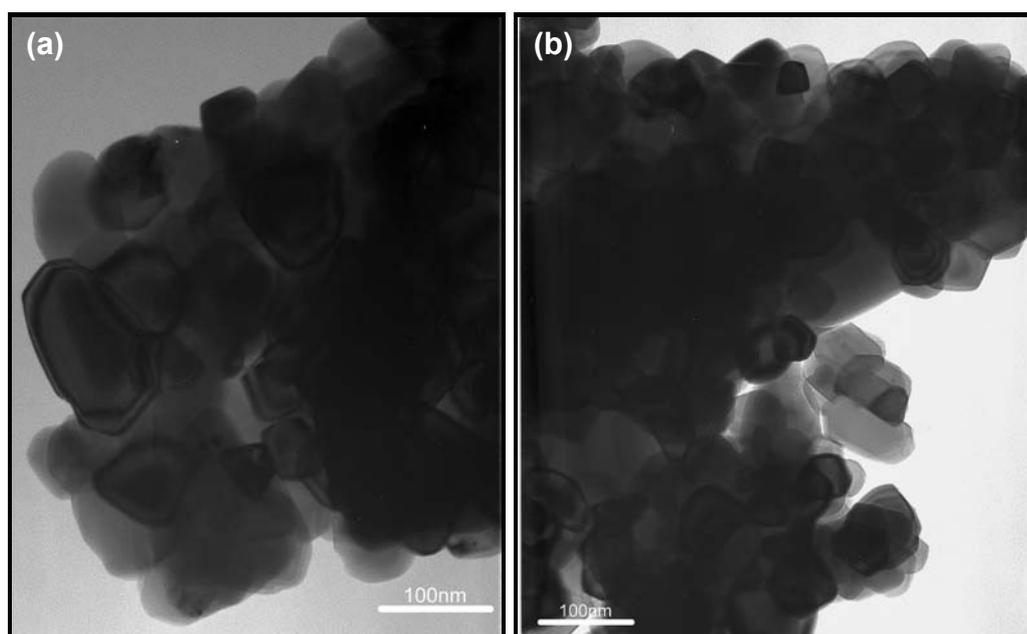


FIGURA 3.69: Imagem de MET das amostras (a) $\text{Ce}_{0,98}\text{Pr}_{0,02}\text{O}_2$ e (b) $\text{Ce}_{0,84}\text{Pr}_{0,16}\text{O}_2$, calcinadas à 1000°C por duas horas.

TABELA 3.10: Tamanho de partícula das amostras $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ calculado por diferentes métodos.

Métodos	$\text{Ce}_{0,98}\text{Pr}_{0,02}\text{O}_2$		$\text{Ce}_{0,84}\text{Pr}_{0,16}\text{O}_2$	
	600°C	1000°C	600°C	1000°C
MET (nm)	12,9	69,3	10,8	47,4
DRX (nm)	15,5	39,5	11,7	39,5

A análise dos anéis ilustrados na Figura 3.70 possibilita calcular os valores de $d_{hkl, \text{exp}}$ para a céria dados na Tabela 3.11. Os valores obtidos estão em boa concordância quando comparados aos da referência 59.

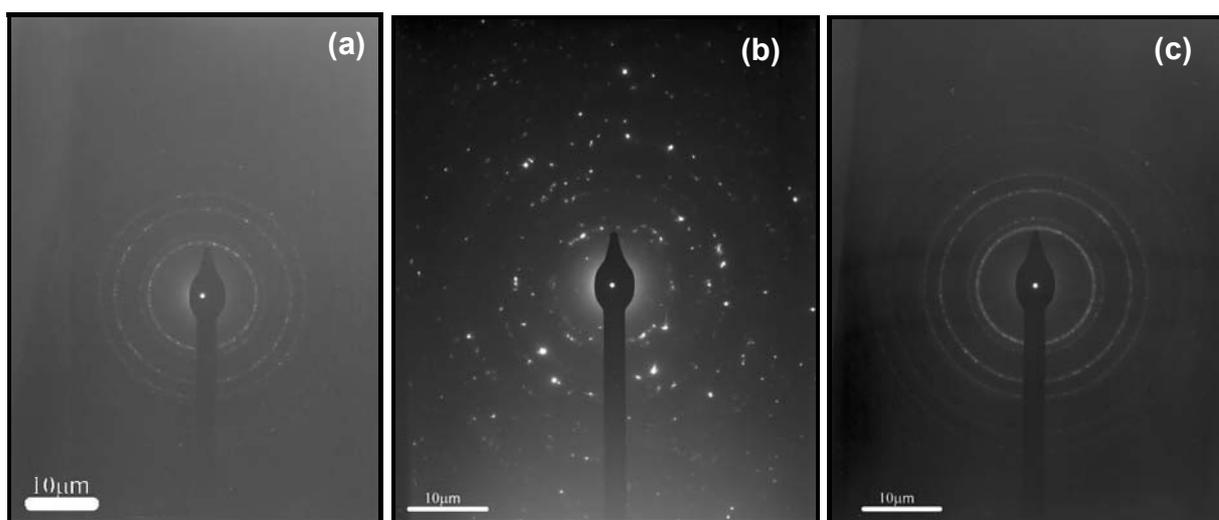


FIGURA 3.70: Difração de elétrons da amostra $\text{Ce}_{0,98}\text{Pr}_{0,02}\text{O}_2$ calcinada à (a) 600°C e (b) 1000°C e da amostra (c) $\text{Ce}_{0,84}\text{Pr}_{0,16}\text{O}_2$, calcinada à 600°C por duas horas.

TABELA 3.11: Valores dos espaços interplanares para as amostras $\text{Ce}_{0,98}\text{Pr}_{0,02}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,84}\text{Pr}_{0,16}\text{O}_2$: $d_{hkl, \text{exp}}$ denota os valores que foram determinados por análises dos anéis da Figura 3.70. Os dados de referência foram obtidos de 59.

Anel	hkl	$d_{hkl, \text{exp}}$ (Å) Figura 3.70 (a)	$d_{hkl, \text{exp}}$ (Å) Figura 3.70 (b)	$d_{hkl, \text{exp}}$ (Å) Figura 3.70 (c)	$d_{hkl, \text{ref}}$ (Å)
1	200	2,65	2,65	2,65	2,71
2	220	2,39	2,39	2,39	1,91
3	311	1,64	1,64	1,64	1,63
4	400	1,40	1,40	1,40	1,35

Para as amostras $\text{Ce}_{0,98}\text{Pr}_{0,02}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,84}\text{Pr}_{0,16}\text{O}_2$, calcinadas à 600°C por duas horas, também foram feitas imagens de alta resolução para identificar os planos cristalinos presentes. A distância entre as franjas mais freqüente foi de aproximadamente $0,32\text{nm}$, que é fixado para os planos (111) da céria.

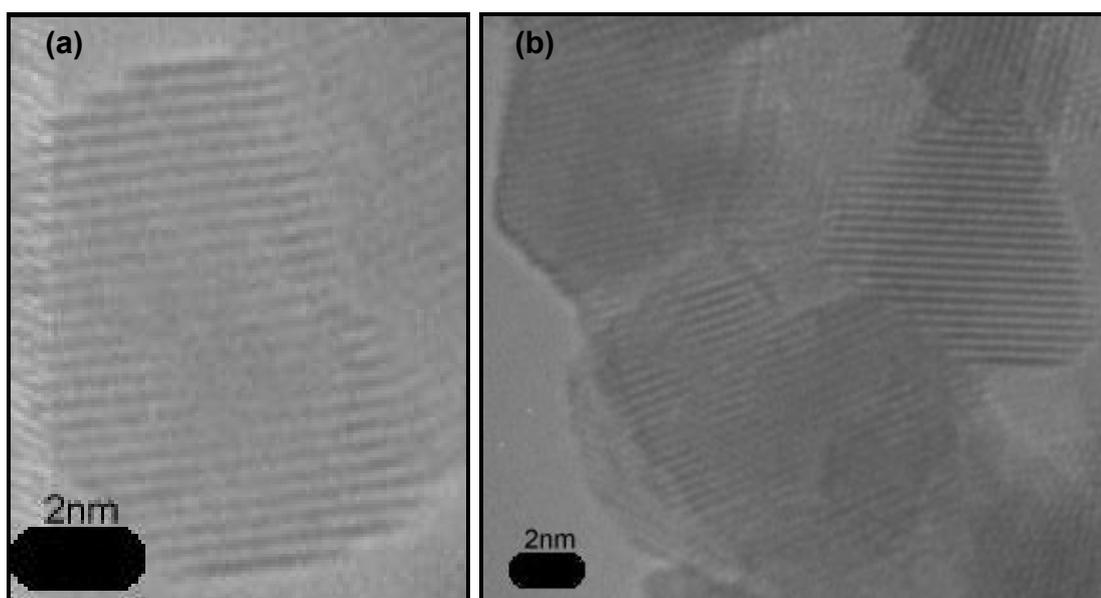


FIGURA 3.71: Micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução de um cristal para as amostras (a) $\text{Ce}_{0,98}\text{Pr}_{0,02}\text{O}_2$ e (b) $\text{Ce}_{0,84}\text{Pr}_{0,16}\text{O}_2$, calcinadas à 600°C por duas horas.

Os pigmentos dopados com 2 e 16% em mol de níquel calcinados à 600°C , Figura 3.72, foram analisados por MET e observou-se um comportamento muito semelhante ao dos pigmentos dopados com praseodímio, ou seja, uma morfologia um tanto irregular, delimitada por bordas arredondadas e o tamanho médio de partículas foi calculado na faixa de 7,0nm para ambos.

A Figura 3.73 ilustra os pigmentos dopados com 2 e 16% em mol de níquel, calcinados à 1000°C . Estes pigmentos têm partículas grandes e facetadas, com tamanho médio de aproximadamente 82,2 e 63,0nm, respectivamente

Os valores de tamanho médio de partícula calculados por MET e os valores de tamanho de cristalito calculado por DRX para os pigmentos citados acima também foram comparados e estão ilustrados na Tabela 3.12. Analisando a tabela observa-se que para as amostras calcinadas à 600°C os valores de tamanho médio de partícula e tamanho de cristalito estão bem próximos, isto associado à morfologia esférica destas partículas pode ser um indicativo de que não está ocorrendo sinterização neste sistema, como já citado anteriormente. E para as amostras calcinadas à 1000°C os valores de tamanho médio de partículas e tamanho de cristalito

é bastante diferente. A análise associativa destes resultados com a morfologia facetada destas partículas são indícios de que está ocorrendo sinterização neste sistema.

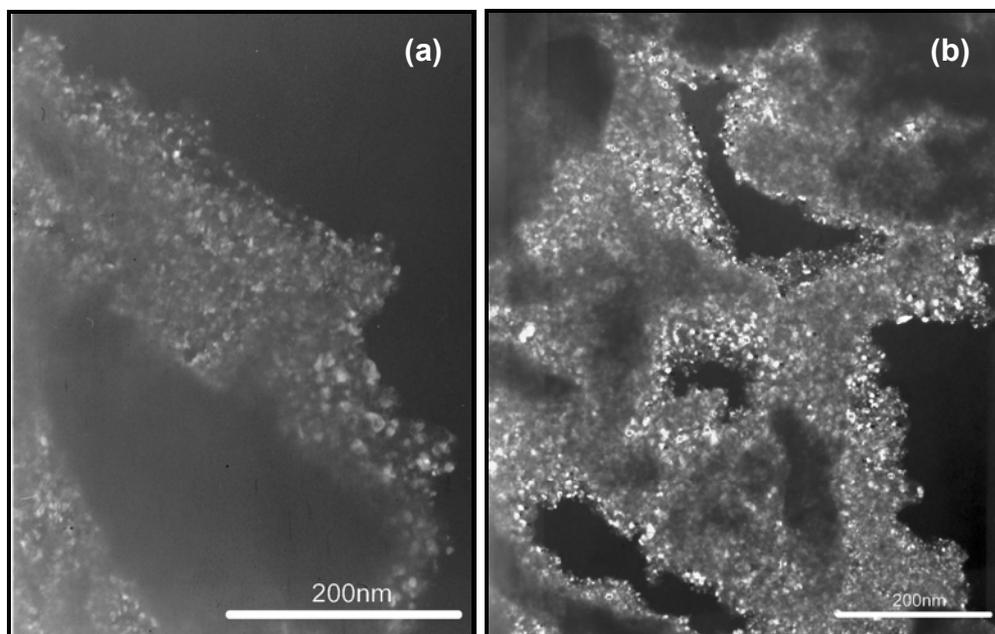


FIGURA 3.72: Imagem de MET das amostras (a) $\text{Ce}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_2$ e (b) $\text{Ce}_{0,84}\text{Ni}_{0,16}\text{O}_2$, calcinadas à 600°C por duas horas.

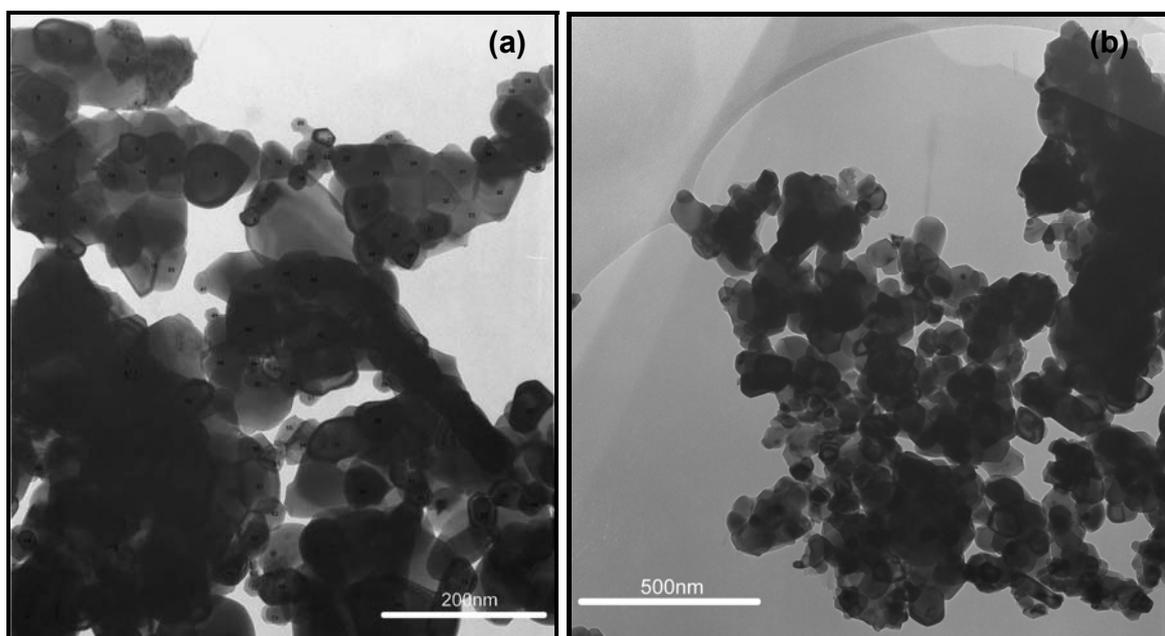


FIGURA 3.73: Imagem de MET das amostras (a) $\text{Ce}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_2$ e (b) $\text{Ce}_{0,84}\text{Ni}_{0,16}\text{O}_2$, calcinadas à 1000°C por duas horas.

TABELA 3.12: Tamanho de partícula das amostras $Ce_{1-x}Ni_xO_2$ calculado por diferentes métodos.

Métodos	$Ce_{0,98}Ni_{0,02}O_2$		$Ce_{0,84}Ni_{0,16}O_2$	
	600°C	1000°C	600°C	1000°C
MET (nm)	7,0	82,2	7,0	63,0
DRX (nm)	10,7	38,4	8,2	36,4

Novamente a análise dos anéis ilustrados na Figura 3.74 e 3.75 possibilitam calcular os valores de $d_{hkl, exp}$ para a céria, dados nas Tabelas 3.13 e 3.14. Os valores obtidos estão em boa concordância quando comparados aos da referência 59.

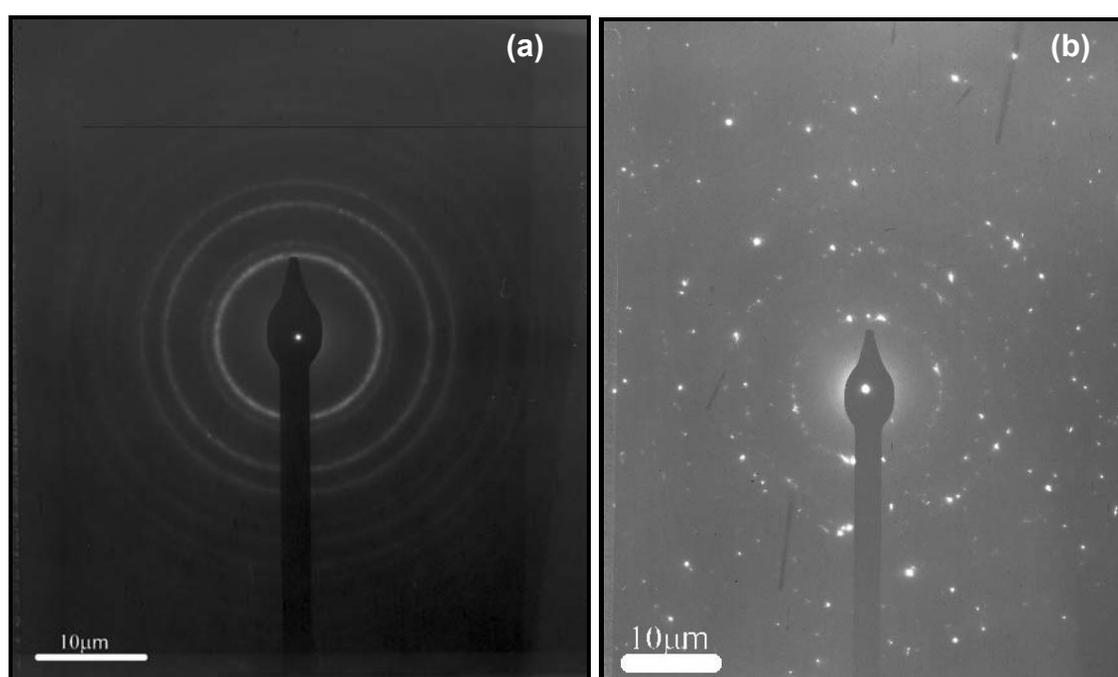


FIGURA 3.74: Difração de elétrons da amostra $Ce_{0,98}Ni_{0,02}O_2$ calcinada à (a) 600°C e (b) 1000°C por duas horas.

TABELA 3.13: Valores dos espaços interplanares para a amostra $\text{Ce}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_2$: $d_{hkl, \text{exp}}$ denota os valores que foram determinados por análises dos anéis da Figura 3.74. Os dados de referência foram obtidos de 59.

Anel	hkl	$d_{hkl, \text{exp}}$ (Å) Figura 3.74 (a)	$d_{hkl, \text{exp}}$ (Å) Figura 3.74 (b)	$d_{hkl, \text{ref}}$ (Å)
1	200	2,65	2,65	2,71
2	220	2,39	2,39	1,91
3	311	1,64	1,64	1,63
4	400	1,40	1,40	1,35

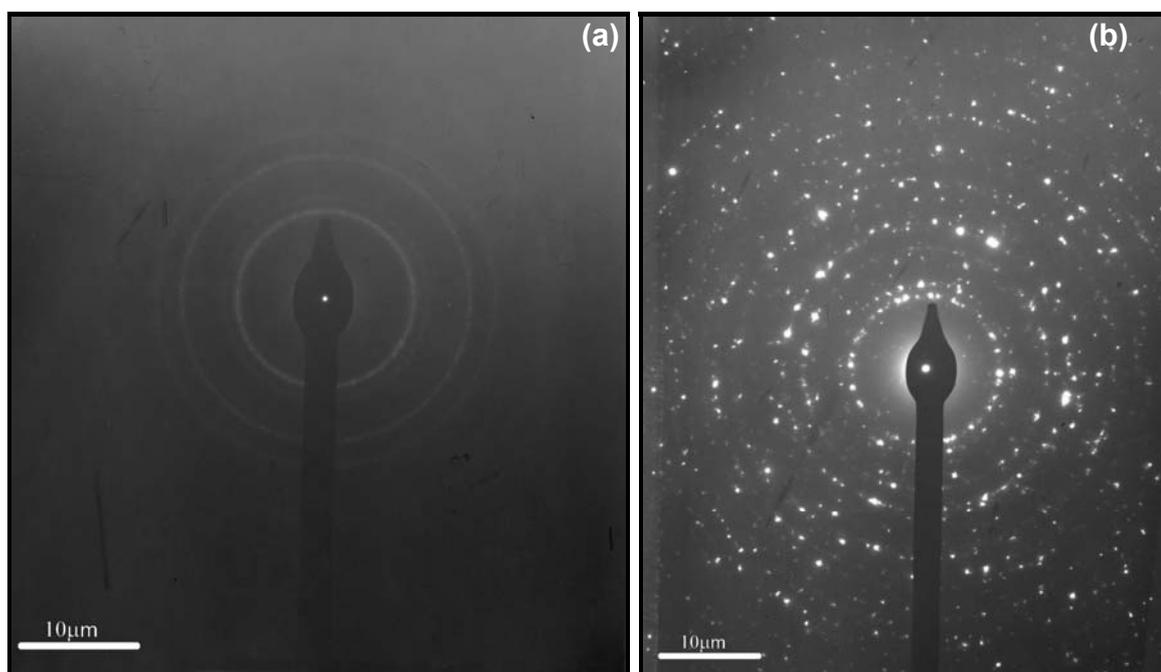


FIGURA 3.75: Difração de elétrons da amostra $\text{Ce}_{0,84}\text{Ni}_{0,16}\text{O}_2$, calcinada à (a) 600°C e (b) 1000°C por duas horas.

TABELA 3.14: Valores dos espaços interplanares para a amostra $\text{Ce}_{0,84}\text{Ni}_{0,16}\text{O}_2$: $d_{hkl, \text{exp}}$ denota os valores que foram determinados por análises dos anéis da Figura 3.75. Os dados de referência foram obtidos de 59.

Anel	hkl	$d_{hkl, \text{exp}}$ (Å) Figura 3.75 (a)	$d_{hkl, \text{exp}}$ (Å) Figura 3.75 (b)	$d_{hkl, \text{ref}}$ (Å)
1	200	2,65	2,65	2,71
2	220	2,39	2,39	1,91
3	311	1,64	1,64	1,63
4	400	1,40	1,40	1,35

Para as amostras $\text{Ce}_{0,98}\text{Pr}_{0,02}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,84}\text{Pr}_{0,16}\text{O}_2$, calcinadas à 600°C por duas horas, também foram feitas imagens de alta resolução para identificar os planos cristalinos presentes. A distância entre as franjas mais freqüente foi de aproximadamente 0,34nm, que é fixado para os planos (111) da céria.

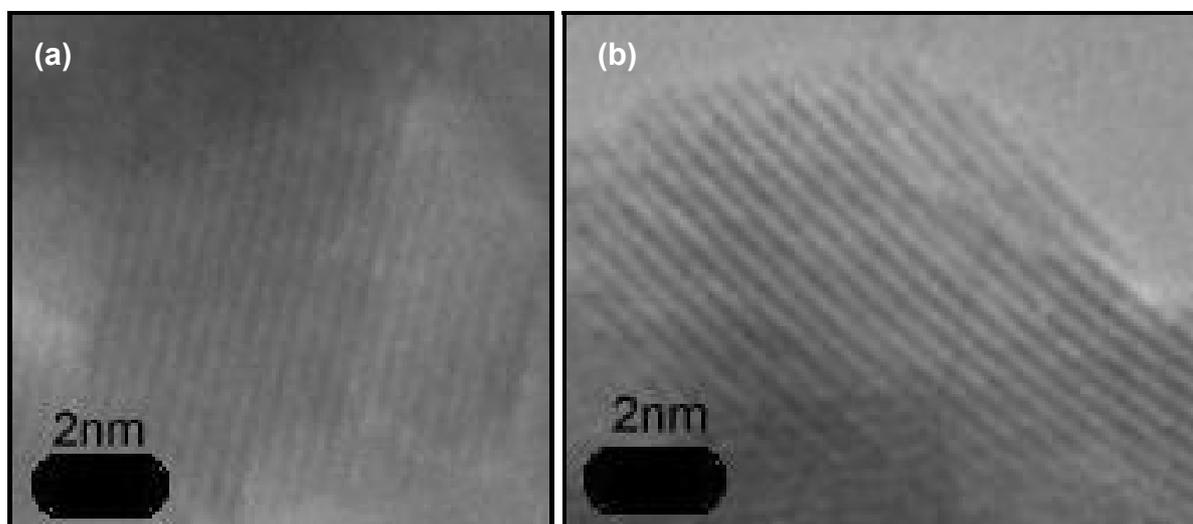


FIGURA 3.76: Micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução de um cristal para as amostras (a) $\text{Ce}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_2$ e (b) $\text{Ce}_{0,84}\text{Ni}_{0,16}\text{O}_2$, calcinadas à 600°C por duas horas.

Para os pigmentos dopados com 2 e 16% em mol de cobalto os resultados obtidos foram semelhantes àqueles obtidos para os pigmentos dopados com

praseodímio e níquel. Analisando a Figura 3.77 observa-se que os pigmentos dopados com cobalto calcinados à 600°C têm uma morfologia um tanto irregular, delimitada por bordas arredondadas. O tamanho médio de partículas calculado foi de aproximadamente 10,8 e 11,1nm para os pigmentos $Ce_{0,98}Co_{0,02}O_2$ e $Ce_{0,84}Co_{0,16}O_2$, respectivamente. Para estes mesmos pigmentos $Ce_{0,98}Co_{0,02}O_2$ e $Ce_{0,84}Co_{0,16}O_2$, calcinados à 1000°C observa-se na Figura 3.78 que apresentam partículas grandes e facetadas, com tamanho médio de partícula na faixa de 166,8 e 160,2nm, respectivamente

Na Tabela 3.15 observa-se os valores de tamanho médio de partícula calculados por MET e os valores de tamanho de cristalito calculado por DRX para os pigmentos dopados com cobalto. Nota-se que para as amostras calcinadas à 600°C os valores de tamanho médio de partícula e tamanho de cristalito estão bem próximos, isto associado à morfologia esférica destas partículas pode ser um indicativo de que não está ocorrendo sinterização neste sistema. Já para as amostras calcinadas à 1000°C os valores de tamanho médio de partículas e tamanho de cristalito é bastante diferente. Corroborando estes resultados com a morfologia facetada destas partículas são indícios de que está ocorrendo sinterização neste sistema.

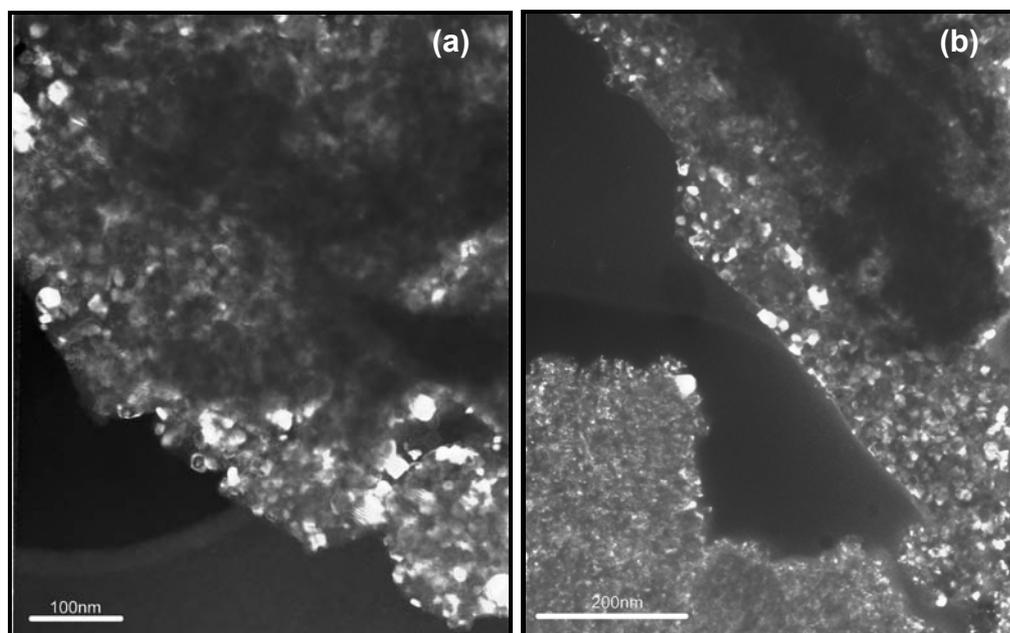


FIGURA 3.77: Imagem de MET das amostras (a) $Ce_{0,98}Co_{0,02}O_2$ e (b) $Ce_{0,84}Co_{0,16}O_2$, calcinadas à 600°C por duas horas.

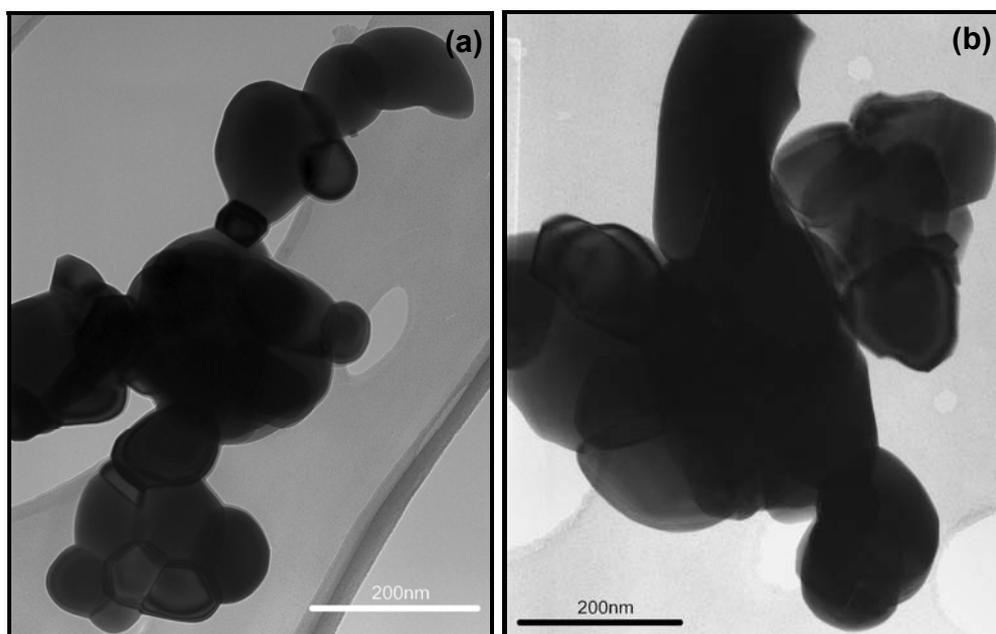


FIGURA 3.78: Imagem de MET das amostras (a) $\text{Ce}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_2$ e (b) $\text{Ce}_{0,84}\text{Co}_{0,16}\text{O}_2$, calcinadas à 1000°C por duas horas.

TABELA 3.15: Tamanho de partícula das amostras $\text{Ce}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ calculado por diferentes métodos.

Métodos	$\text{Ce}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_2$		$\text{Ce}_{0,84}\text{Co}_{0,16}\text{O}_2$	
	600°C	1000°C	600°C	1000°C
MET (nm)	10,8	166,8	11,1	160,2
DRX (nm)	11,3	70,5	10,7	53,7

A análise dos anéis ilustrados na Figura 3.79 possibilita calcular os valores de $d_{hkl, \text{exp}}$, dados na Tabela 3.16. Os valores obtidos estão em boa concordância quando comparados aos das referências 59. Para o pigmento $\text{Ce}_{0,84}\text{Co}_{0,16}\text{O}_2$ foi possível observar os anéis referentes a fase adicional Co_3O_4 , Figura 3.80. E os valores de $d_{hkl, \text{exp}}$ foram calculados e comparados ao da literatura ⁷⁴, Tabela 3.17, apresentando uma boa concordância.

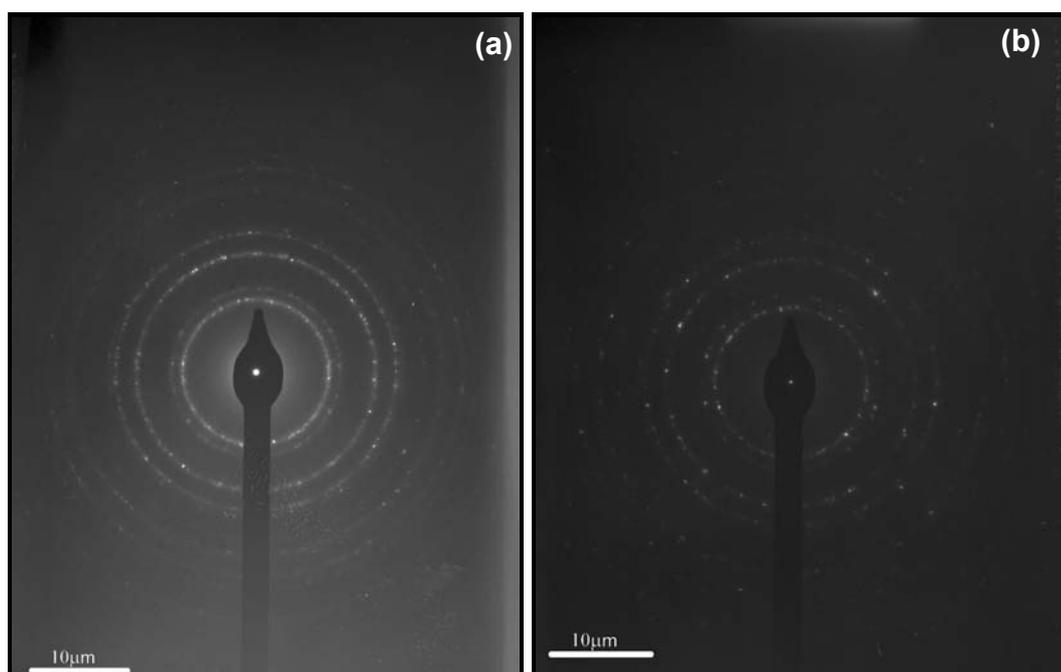


FIGURA 3.79: Difração de elétrons da amostra (a) $\text{Ce}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_2$ e da amostra (b) $\text{Ce}_{0,84}\text{Co}_{0,16}\text{O}_2$, ambas calcinada à 600°C por duas horas.

TABELA 3.16: Valores dos espaços interplanares para as amostras $\text{Ce}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,84}\text{Co}_{0,16}\text{O}_2$: $d_{hkl, \text{exp}}$ denota os valores que foram determinados por análises dos anéis da Figura 3.79. Os dados de referência foram obtidos de 59.

Anel	hkl	$d_{hkl, \text{exp}}$ (Å) Figura 3.79 (a)	$d_{hkl, \text{exp}}$ (Å) Figura 3.79 (b)	$d_{hkl, \text{ref}}$ (Å)
1	200	2,65	2,65	2,71
2	220	2,39	2,39	1,91
3	311	1,64	1,64	1,63
4	400	1,40	1,40	1,35



FIGURA 3.80: Difração de elétrons da amostra $\text{Ce}_{0,84}\text{Co}_{0,16}\text{O}_2$, calcinada à 1000°C por duas horas (anéis referentes a fase adicional Co_3O_4).

TABELA 3.17: Valores dos espaços interplanares para a amostra $\text{Ce}_{0,84}\text{Co}_{0,16}\text{O}_2$: $d_{hkl, \text{exp}}$ denota os valores que foram determinados por análises dos anéis da Figura 3.80. Os dados de referência foram obtidos de 74.

Anel	hkl	$d_{hkl, \text{exp}}$ (Å) Figura 3.80	$d_{hkl, \text{ref}}$ (Å)
1	220	2,65	2,86
2	222	2,17	2,33
3	422	1,70	1,65
4	622	1,19	1,22

As imagens alta resolução também foram feitas para as amostras $\text{Ce}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_2$ e $\text{Ce}_{0,84}\text{Co}_{0,16}\text{O}_2$, calcinadas à 600°C por duas horas. A distância entre as franjas mais freqüente foi de aproximadamente 0,33nm, que é fixado para os planos (111) da céria.

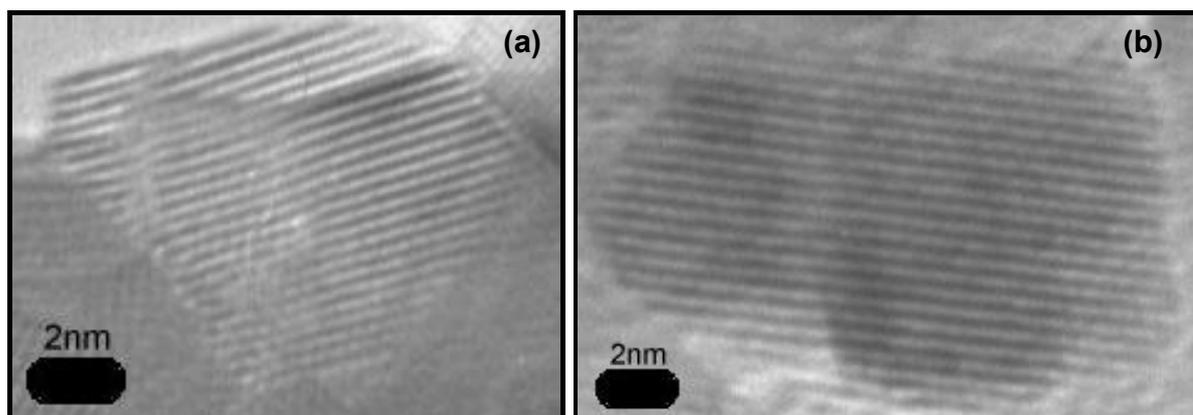


FIGURA 3.81: Micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução de um cristal para as amostras (a) $\text{Ce}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{O}_2$ e (b) $\text{Ce}_{0,84}\text{Co}_{0,16}\text{O}_2$, calcinadas à 600°C por duas horas.

3.3. Efeito da utilização de atmosferas controladas oxidante (O_2) e inerte (N_2) nos pigmentos obtidos.

3.3.1. Difração de raios X

As amostras de pigmento obtidas em atmosfera oxidante e inerte foram estudadas por difração de raios X. A atmosfera oxidante e inerte não influenciou a estrutura dos pigmentos dopados com praseodímio, Figuras 3.82 e 3.83, os picos de difração observados em todas as amostras correspondem aos picos característicos da estrutura fluorita do dióxido de cério (ficha JCPDF 34-394, estrutura cúbica), a mesma estrutura que foi observada para o pigmento calcinado a atmosfera ambiente, sugerindo a formação de solução sólida. E estes picos de difração se tornam mais estreitos com o aumento da temperatura de calcinação porque há um aumento da cristalinidade destas amostras.

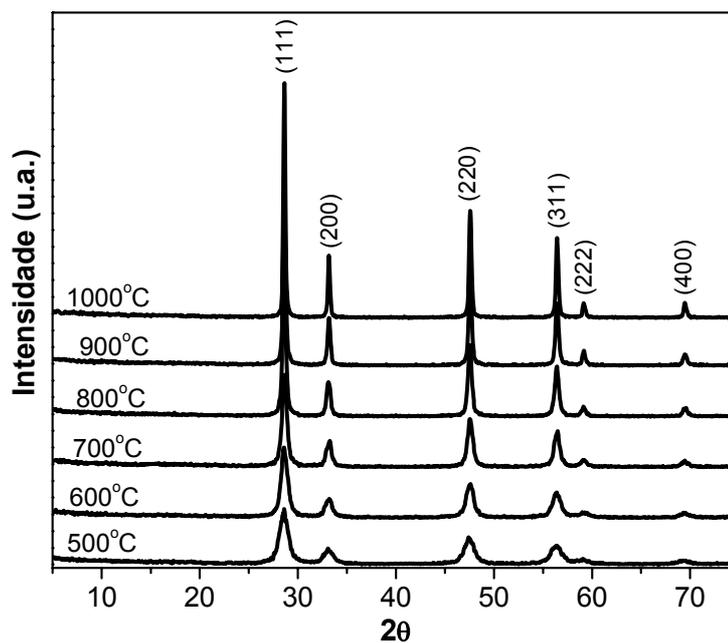


FIGURA 3.82: Difratoograma de raios X das amostras $\text{Ce}_{0.84}\text{Pr}_{0.16}\text{O}_2$, calcinadas por duas horas em atmosfera oxidante.

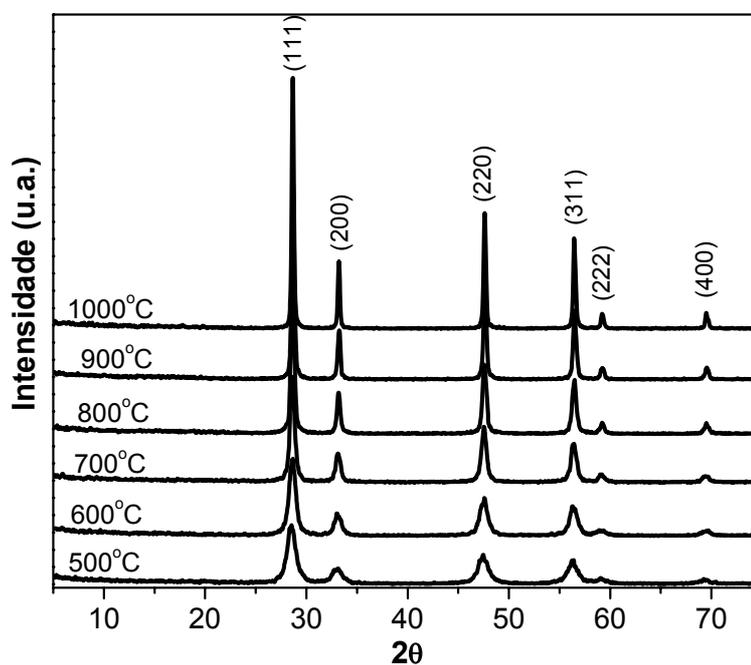


FIGURA 3.83: Difratoograma de raios X das amostras $\text{Ce}_{0.84}\text{Pr}_{0.16}\text{O}_2$, calcinadas por duas horas em atmosfera inerte.

As amostras de pigmento dopadas com níquel, Figura 3.84 e 3.85, também não sofreram influência das atmosferas oxidante e inerte, sendo que se observa os mesmos picos de difração para as amostras calcinadas a atmosfera ambiente, ou seja, picos característicos da estrutura fluorita da céria (ficha JCPDF 34-394, estrutura cúbica), e ainda os picos de difração da fase adicional NiO (ficha JCPDF 04-0835, estrutura cúbica) aparecem para as amostras com porcentagem de níquel acima de 0,04%.

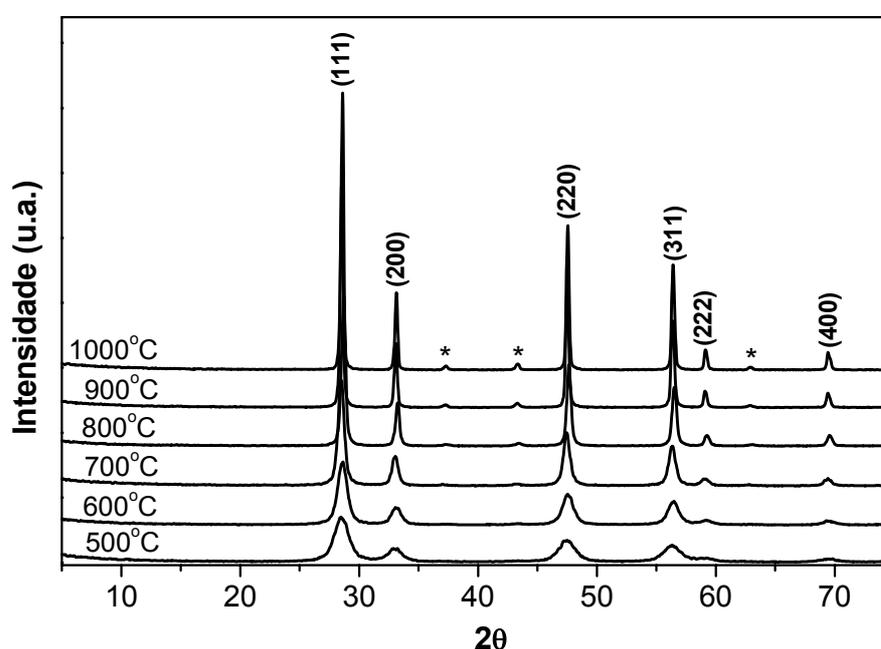


FIGURA 3.84: Difratoograma de raios X das amostras $Ce_{0.84}Ni_{0.16}O_2$, calcinadas por duas horas em atmosfera oxidante.

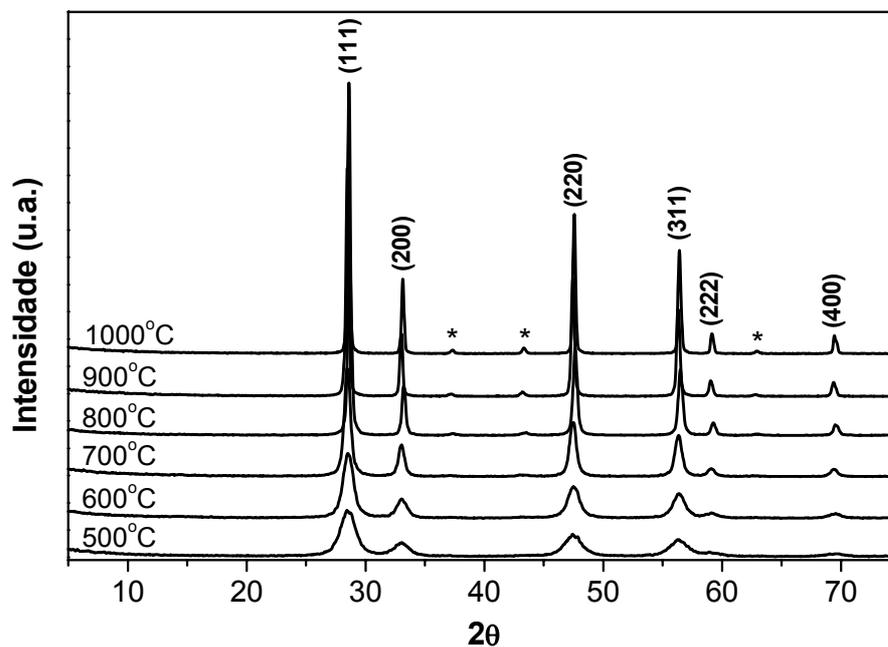


FIGURA 3.85: Difratoograma de raios X das amostras $\text{Ce}_{0.84}\text{Ni}_{0.16}\text{O}_2$, calcinadas por duas horas em atmosfera inerte.

Os pigmentos dopados com cobalto, Figura 3.86 e 3.87, não apresentaram nenhuma influência das atmosferas oxidante e inerte, sendo que se observa os mesmos picos de difração para as amostras calcinadas a atmosfera ambiente. Os picos observados foram os picos característicos da estrutura fluorita da céria (ficha JCPDF 34-394, estrutura cúbica), e ainda os picos de difração da fase adicional Co_3O_4 (ficha JCPDF 09-0418, estrutura cúbica) para as amostras com porcentagem de cobalto acima de 0,04%.

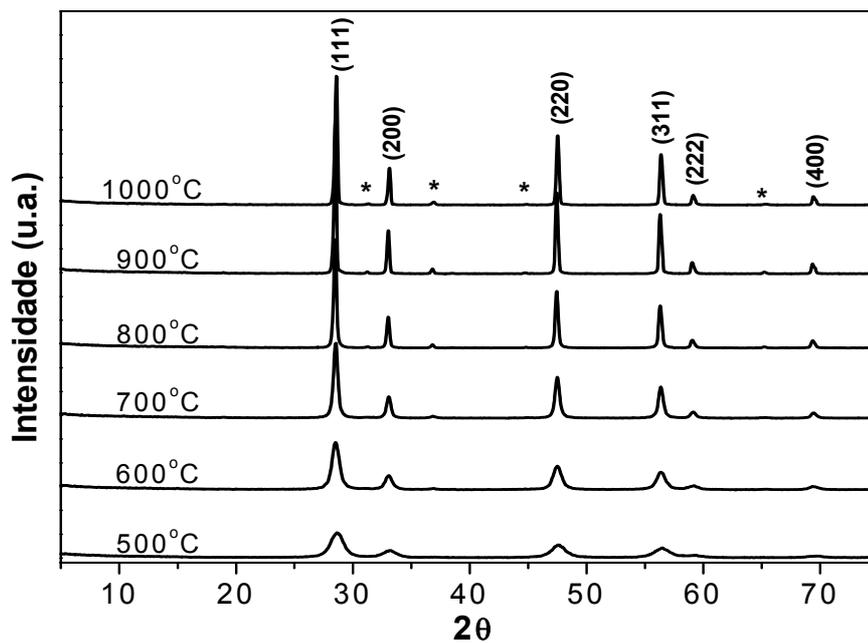


FIGURA 3.86: Difratoograma de raios X das amostras $\text{Ce}_{0.84}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$, calcinadas por duas horas em atmosfera oxidante.

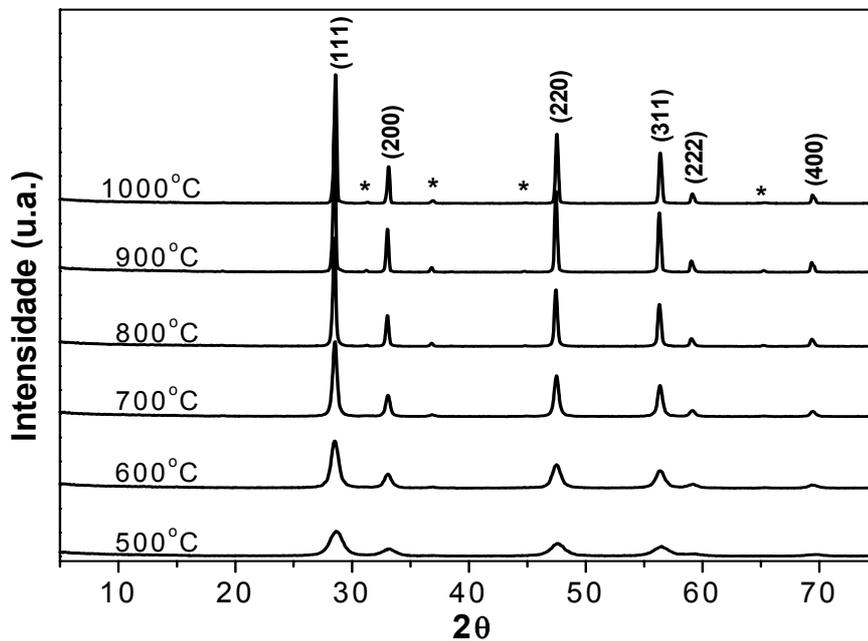


FIGURA 3.87: Difratoograma de raios X das amostras $\text{Ce}_{0.84}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$, calcinadas por duas horas em atmosfera inerte.

3.3.2. UV-Visível (UV-vis)

Os espectros de reflectância de UV-vis para os pós tratados termicamente em atmosfera oxidante e redutora estão ilustrados nas Figuras 3.88 e 3.89.

Para todas as amostras dopadas com praseodímio, para ambos os tratamentos atmosféricos, observa-se o mesmo comportamento da amostra tratada a atmosfera ambiente, são obtidas cores mais intensas para os pigmentos com o aumento da temperatura de calcinação, e a cor obtida corresponde a pós com uma forte absorção na faixa de 550 a 650nm, que no espectro eletromagnético da luz visível abrange a faixa de cor do amarelo ou vermelho.

E ainda o efeito da atmosfera nos pigmentos de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ causa um aumento na reflectância quando comparado com os pigmentos calcinados a atmosfera ambiente (Figura 3.90), o que é um indicativo de que a tonalidade de cor destes pigmentos torna-se menos intensa com o efeito das atmosferas com alta concentração de oxigênio ou nitrogênio. Esta diferença pode estar associada ao fato da céria apresentar propriedades sensoras, portanto os gases devem estar sendo adsorvidos pelas amostras obtidas, causando uma diminuição nos defeitos destes materiais.

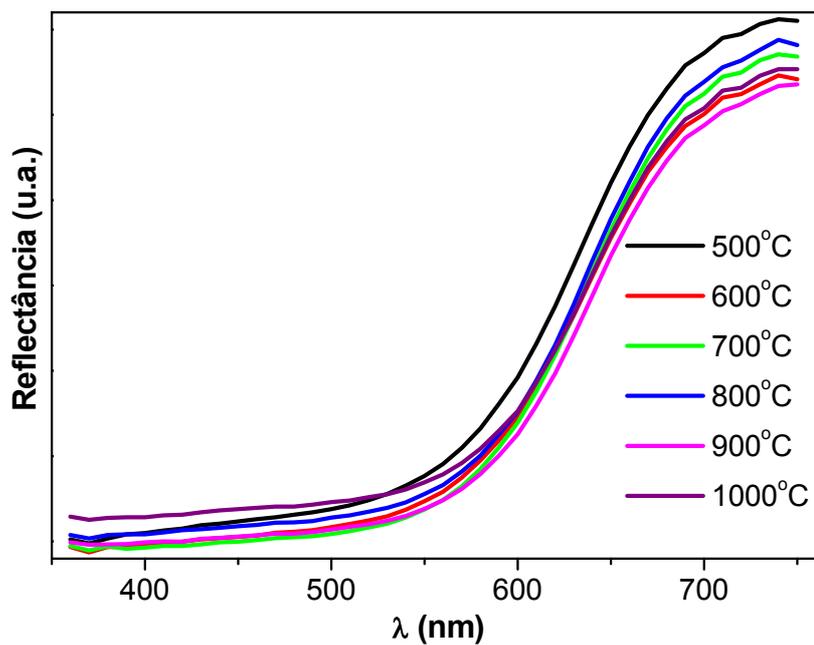


FIGURA 3.88: Espectro de UV-vis da amostra Ce_{0,84}Pr_{0,16}O₂, calcinada sob atmosfera oxidante.

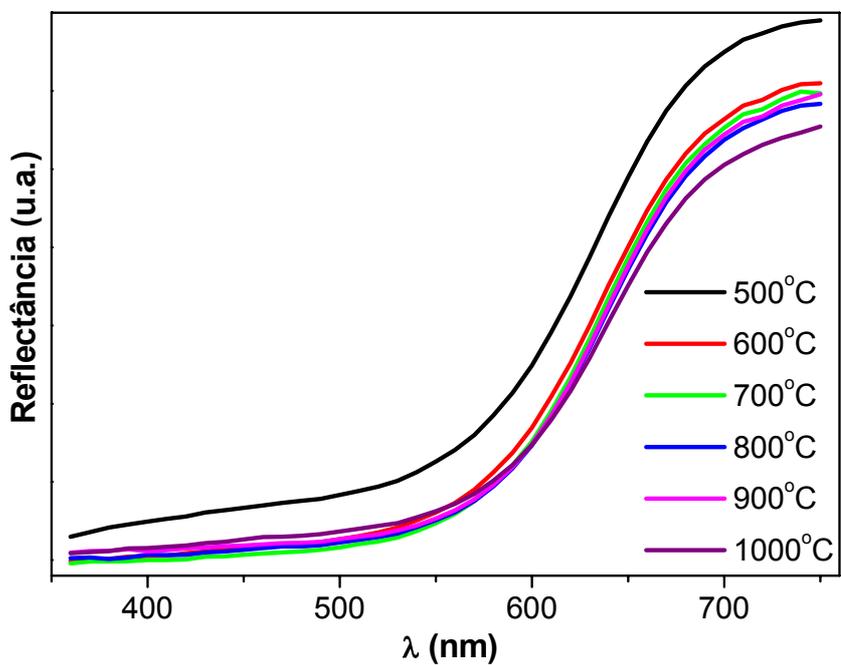


FIGURA 3.89: Espectro de UV-vis da amostra Ce_{0,84}Pr_{0,16}O₂, calcinada sob atmosfera inerte.

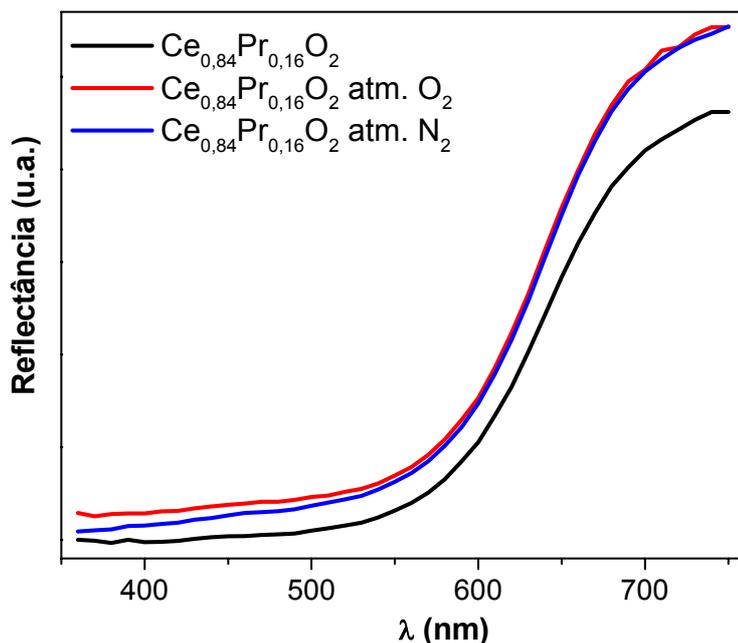


FIGURA 3.90: Espectro de UV-vis das amostras $\text{Ce}_{0,84}\text{Pr}_{0,16}\text{O}_2$, calcinada a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Para todas as amostras, tratadas a atmosfera oxidante e inerte (Figuras 3.91 e 3.92), observa-se o mesmo comportamento citado no item 3.2.5 para os pigmentos dopados com níquel, são obtidas cores menos intensas com o aumento da temperatura de calcinação e com absorção em λ em aproximadamente 750, 620 e 560nm atribuídas a transição eletrônica de spin permitido ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$, ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$, ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$, que são características de Ni^{2+} em um sítio octaédrico e uma banda em aproximadamente 650nm (transição d-d dos íons Ni^{2+} em coordenação tetraédrica).

E ainda o efeito da atmosfera nos pigmentos de $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ gera um aumento na reflectância quando comparado com os pigmento calcinados a atmosfera ambiente (Figura 3.93). Este comportamento pode ser atribuído as propriedades sensoras da céria, como já citado anteriormente.

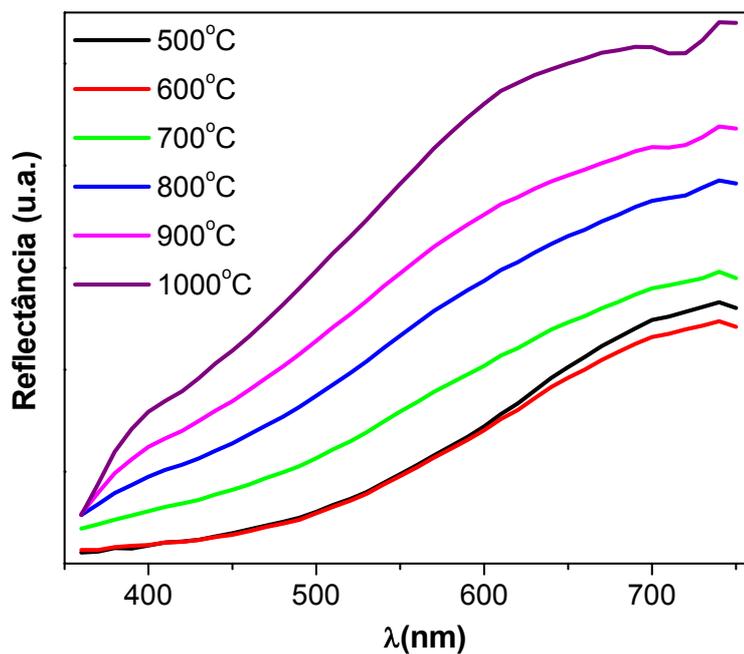


FIGURA 3.91: Espectro de UV-vis da amostra $\text{Ce}_{0.84}\text{Ni}_{0.16}\text{O}_2$, calcinada sob atmosfera oxidante.

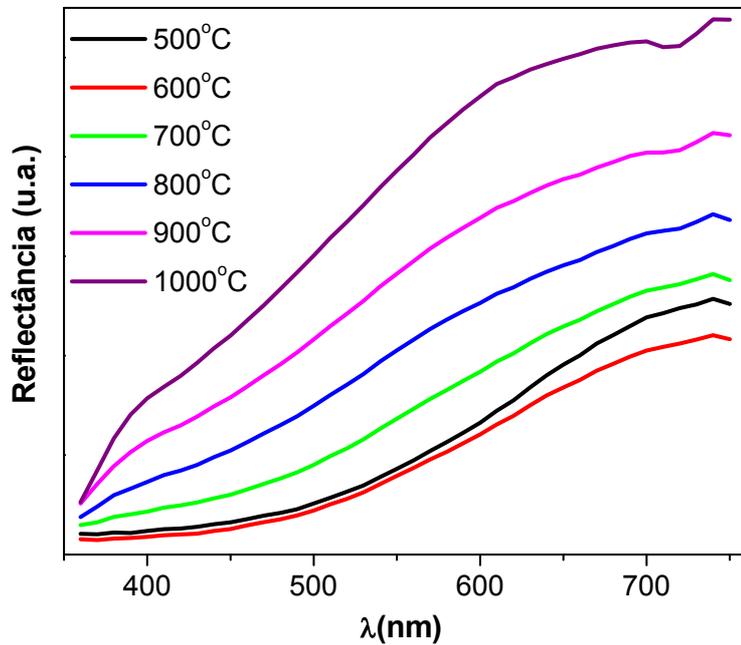


FIGURA 3.92: Espectro de UV-vis da amostra $\text{Ce}_{0.84}\text{Ni}_{0.16}\text{O}_2$, calcinada sob atmosfera inerte.

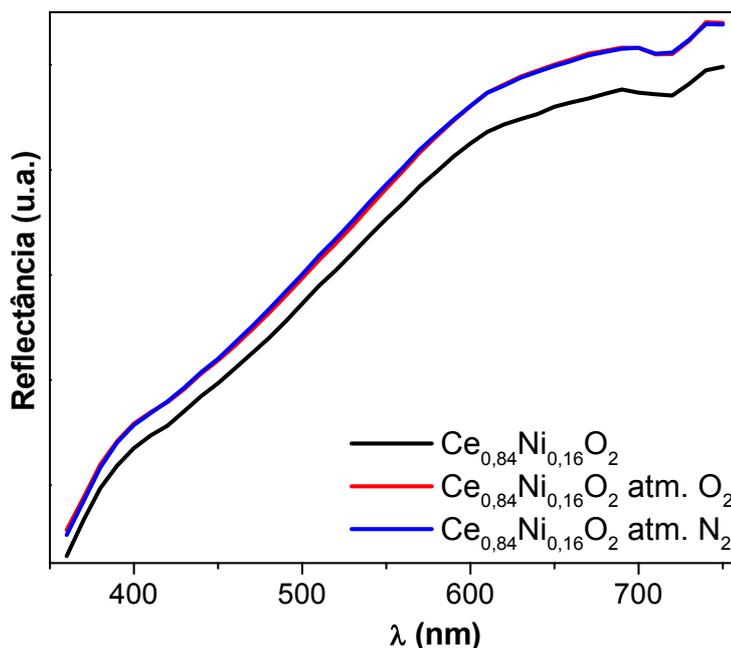


FIGURA 3.93: Espectro de UV-vis das amostras $\text{Ce}_{0,84}\text{Ni}_{0,16}\text{O}_2$, calcinada a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$.

As amostras que receberam tratamento atmosférico, Figuras 3.94 e 3.95, tiveram o mesmo comportamento citado no item 3.2.5 para os pigmentos dopados com cobalto. Obteve-se cores menos intensas com o aumento da temperatura de calcinação e bandas características para a transição de spin permitido de elétrons $3d^7$ de íons Co^{2+} em configuração octaédrica: ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$ e ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$, em 690, 710 e 740nm na faixa de temperatura de 500 a 700°C . Acima desta temperatura o segundo comportamento observado foi uma banda larga na faixa de 550 a 650nm, com máximo em 620nm, que é atribuída a transição ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ dos íons Co^{2+} em uma configuração tetraédrica. E uma banda característica observada a aproximadamente 390nm pode ser assinalada para Co^{3+} em um comportamento tetraédrico distorcido ou para uma quantidade de cobalto fora da rede da céria.

E ainda o efeito da atmosfera nos pigmentos de $\text{Ce}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ gera um aumento na reflectância quando comparado com os pigmentos calcinados a atmosfera ambiente (Figura 3.96). Este comportamento pode ser atribuído as propriedades sensoras da céria, como já citado anteriormente.

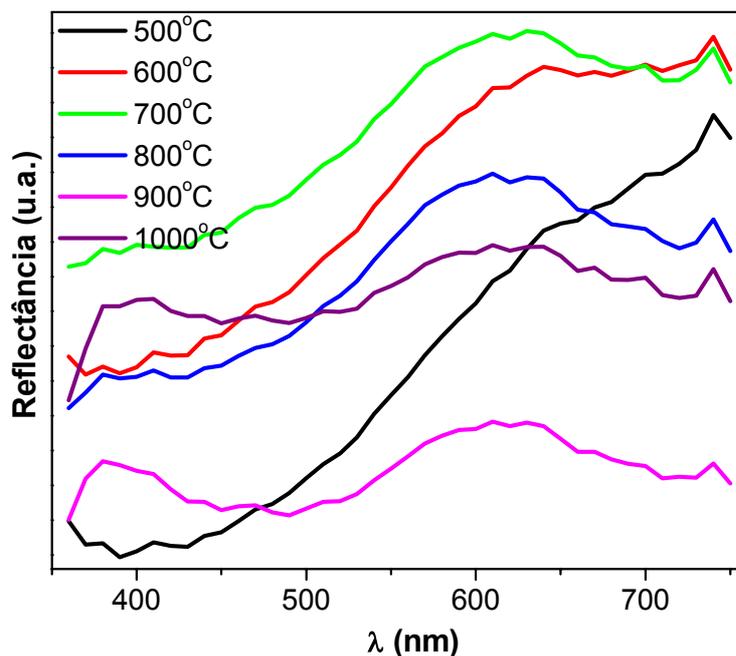


FIGURA 3.94: Espectro de UV-vis da amostra $\text{Ce}_{0.84}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$, calcinada sob atmosfera oxidante.

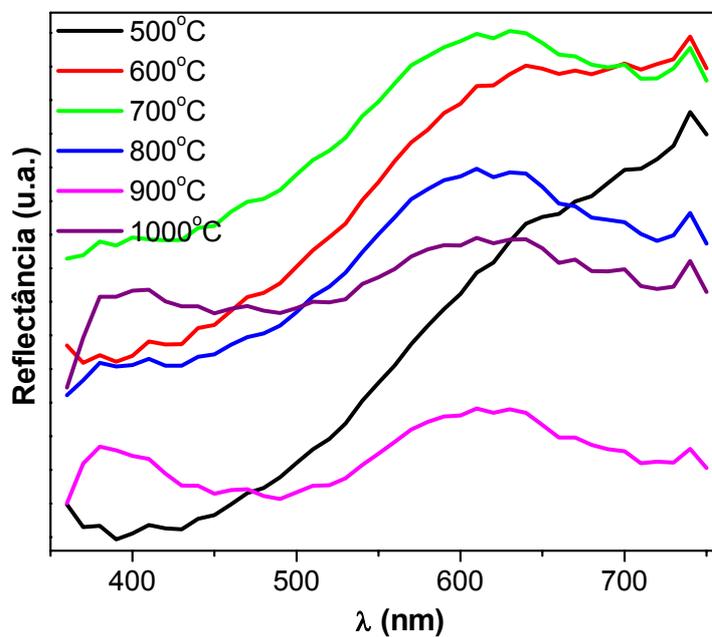


FIGURA 3.95: Espectro de UV-vis da amostra $\text{Ce}_{0.84}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$, calcinada sob atmosfera inerte.

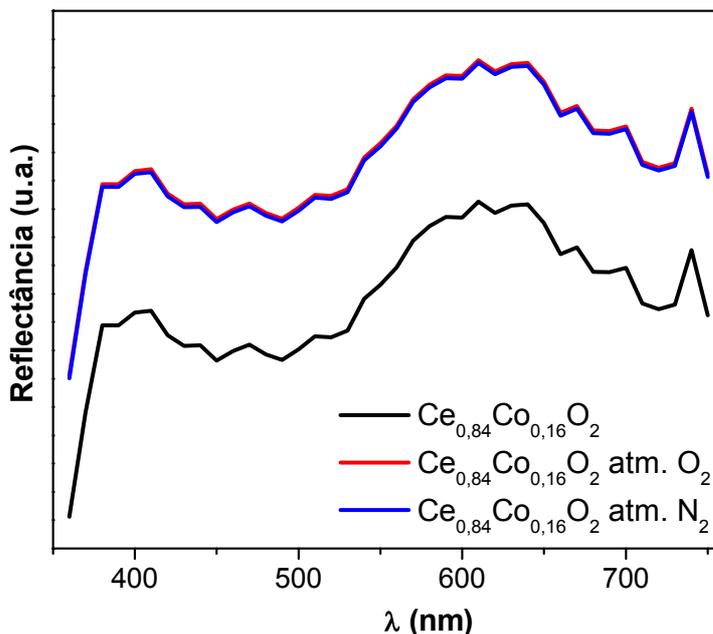


FIGURA 3.96: Espectro de UV-vis das amostras $\text{Ce}_{0,84}\text{Co}_{0,16}\text{O}_2$, calcinada a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$.

3.3.3. Coordenadas colorimétricas

O efeito da atmosfera nos pigmentos de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ causa um aumento no valor da coordenada L^* (coordenada de luminosidade), quando comparado com os pigmentos calcinados a atmosfera ambiente (Figura 3.97), o que é um indicativo de que a tonalidade de cor destes pigmentos torna-se menos intensa com o efeito das atmosferas com alta concentração de oxigênio ou nitrogênio.

Nos valores das coordenadas a^* e b^* (coordenadas cromáticas), Figuras 3.98 e 3.99, não são observadas alterações significativas, o que é um indicativo de que a cor vermelha deste pigmento não é alterada por influência das atmosferas oxidante ou redutora.

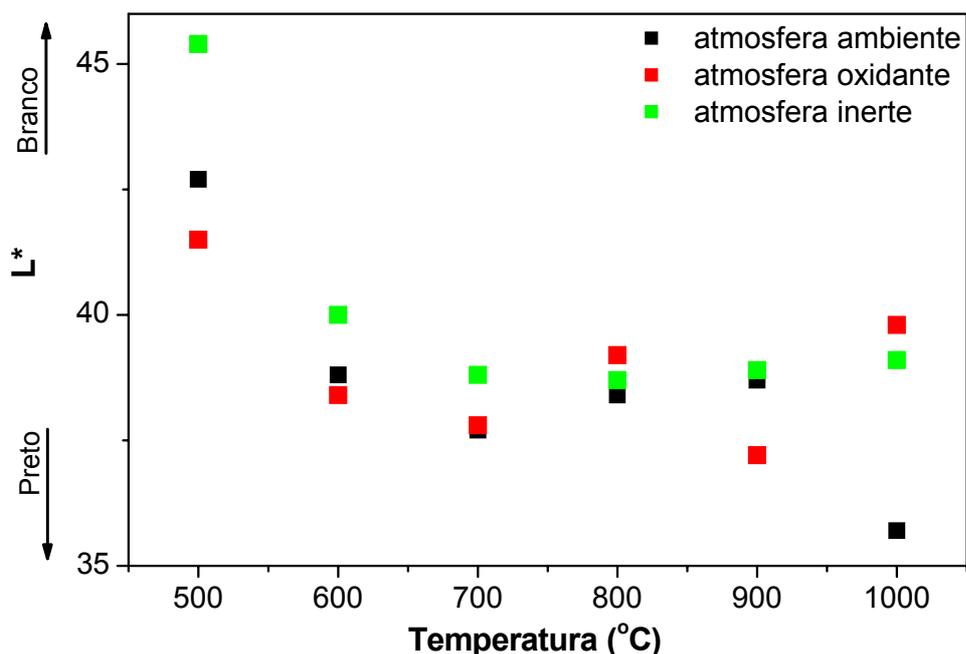


FIGURA 3.97: Gráfico de colorimetria L* ilustrando o efeito da atmosfera na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{0,84}Pr_{0,16}O_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.

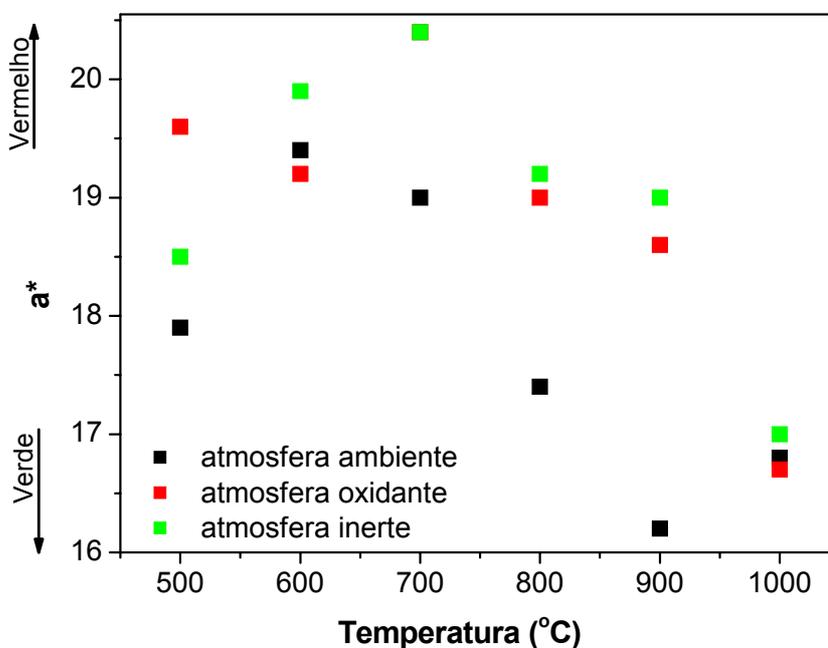


FIGURA 3.98: Gráfico de colorimetria a* ilustrando o efeito da atmosfera na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{0,84}Pr_{0,16}O_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.

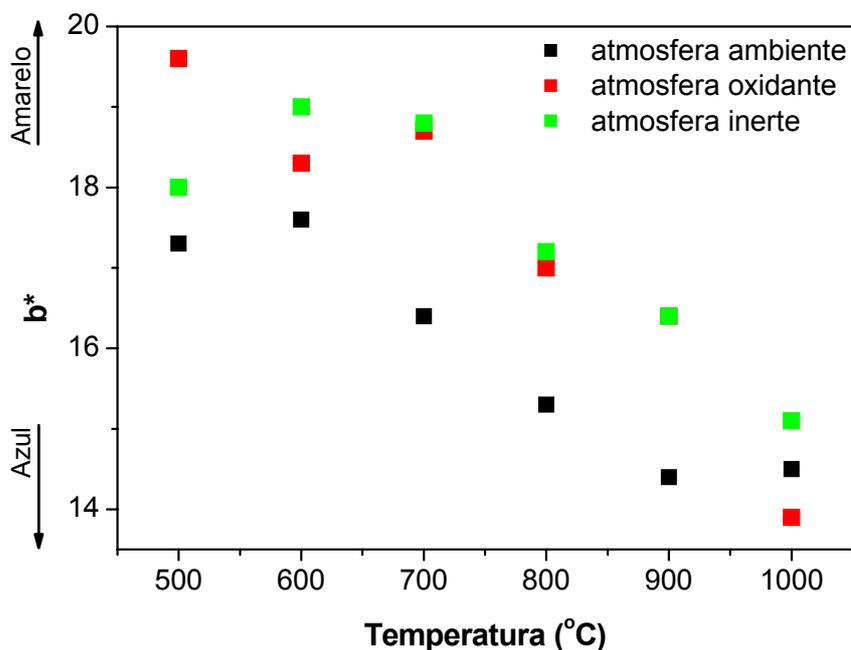


FIGURA 3.99: Gráfico de colorimetria b^* ilustrando o efeito da atmosfera na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{0,84}Pr_{0,16}O_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.

Nos pigmentos de $Ce_{1-x}Ni_xO_2$ o efeito da atmosfera causa um aumento no valor da coordenada L^* (coordenada de luminosidade), quando comparado com os pigmentos calcinados a atmosfera ambiente (Figura 3.100), o que é um indicativo de que a tonalidade de cor destes pigmentos torna-se menos intensa com o efeito das atmosferas com alta concentração de oxigênio ou nitrogênio. Esta diferença pode estar associada ao fato da céria apresentar propriedades sensoras, como já citado anteriormente.

Nos valores das coordenadas a^* e b^* (coordenadas cromáticas), Figuras 3.101 e 3.102, não são observadas alterações significativas, o que é um indicativo de que a cor destes pigmentos não é alterada por influência das atmosferas oxidante ou redutora.

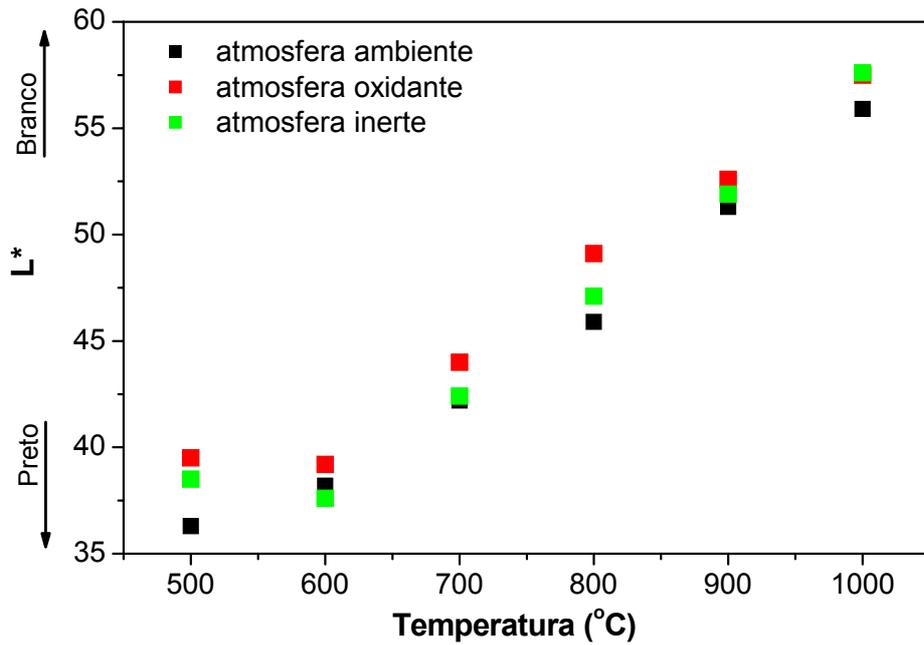


FIGURA 3.100: Gráfico de colorimetria L* ilustrando o efeito da atmosfera na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{0,84}Ni_{0,16}O_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.

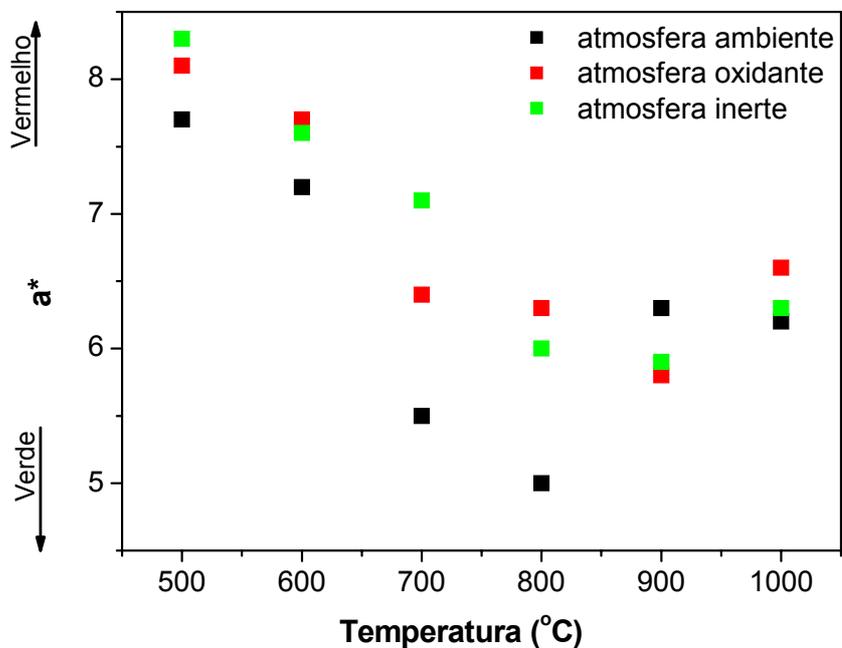


FIGURA 3.101: Gráfico de colorimetria a* ilustrando o efeito da atmosfera na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{0,84}Ni_{0,16}O_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.

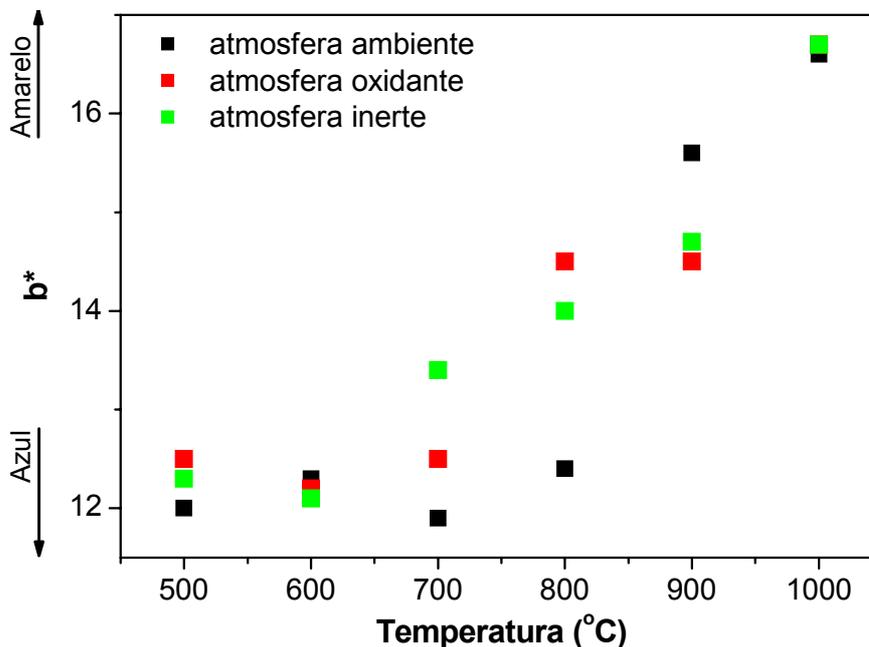


FIGURA 3.102: Gráfico de colorimetria b^* ilustrando o efeito da atmosfera na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{0,84}Ni_{0,16}O_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.

Nos pigmentos de céria dopado com cobalto observa-se um aumento no valor da coordenada L^* (coordenada de luminosidade) quando se compara os pigmentos calcinados em atmosfera oxidante e inerte e os calcinados a atmosfera ambiente (Figura 3.103), o que é um indicativo de que a tonalidade de cor destes pigmentos torna-se menos intensa com o efeito das atmosferas com alta concentração de oxigênio ou nitrogênio. Esta diferença pode estar associada ao fato da céria apresentar propriedades sensoras, como já citado anteriormente.

Nos valores das coordenadas a^* e b^* (coordenadas cromáticas), Figuras 3.104 e 3.105, não são observadas alterações significativas, o que é um indicativo de que a cor destes pigmentos não é alterada por influência das atmosferas oxidante ou redutora.

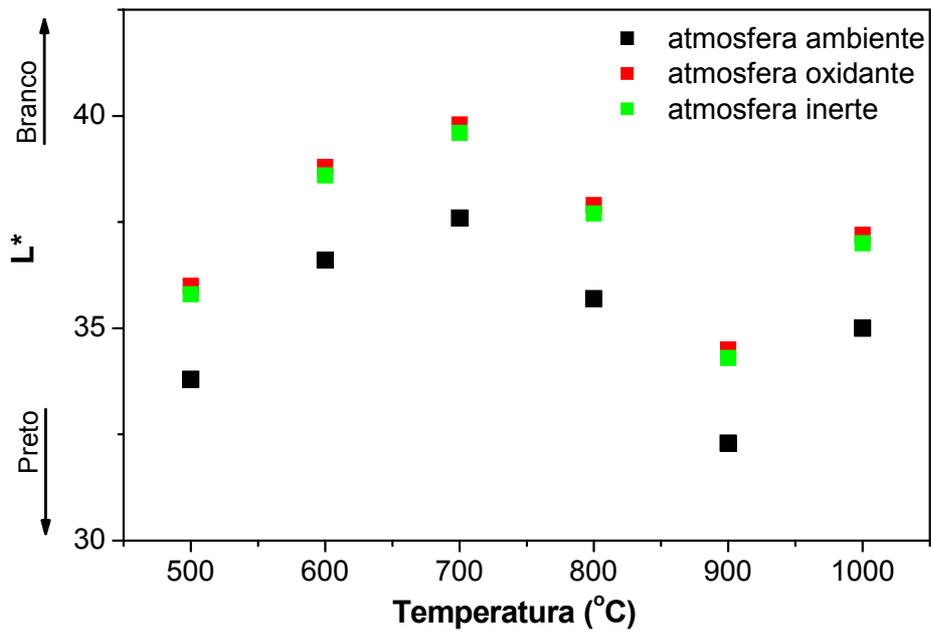


FIGURA 3.103: Gráfico de colorimetria L* ilustrando o efeito da atmosfera na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{0,84}Co_{0,16}O_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.

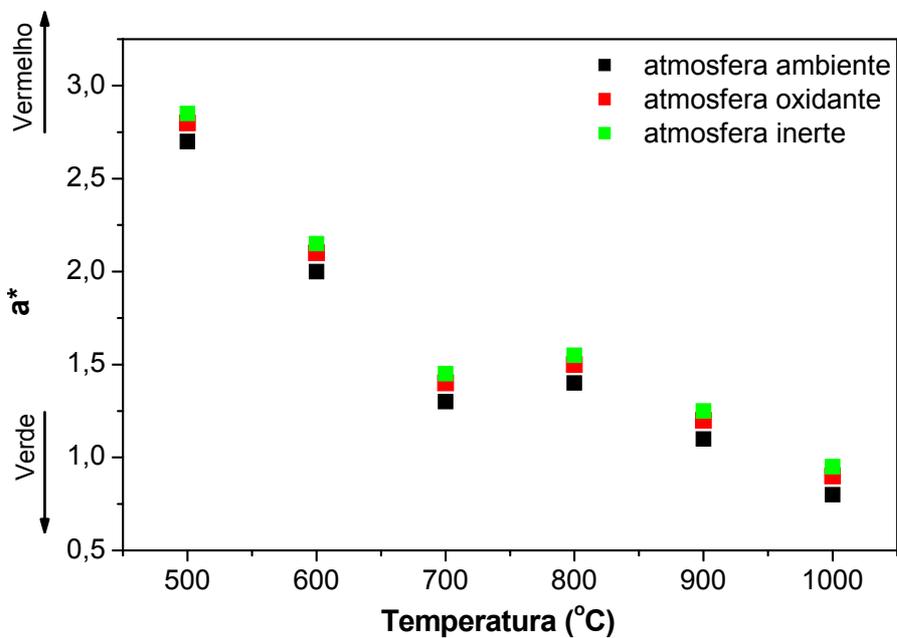


FIGURA 3.104: Gráfico de colorimetria a* ilustrando o efeito da atmosfera na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{0,84}Co_{0,16}O_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.

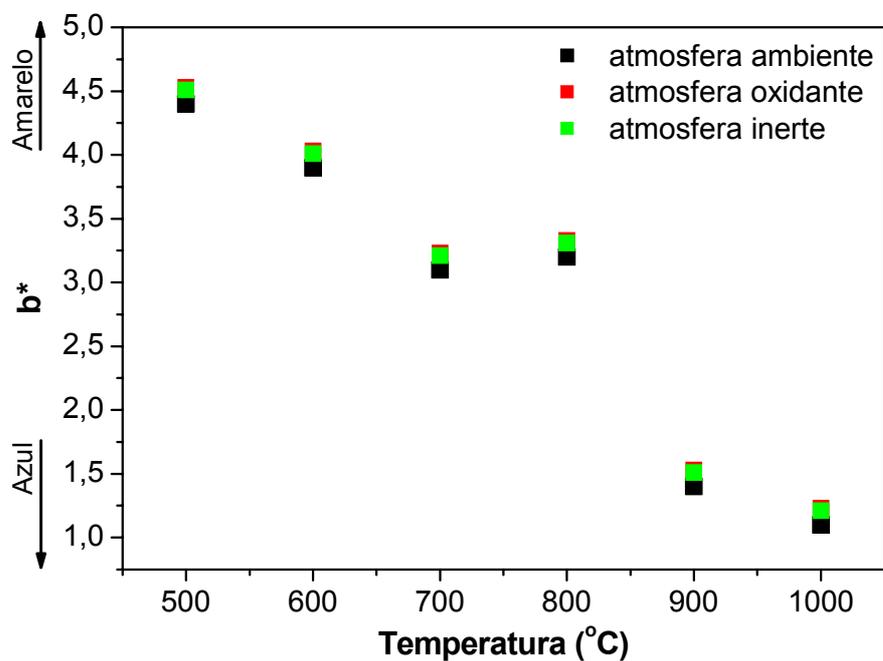


FIGURA 3.105: Gráfico de colorimetria b^* ilustrando o efeito da atmosfera na tonalidade da cor dos pigmentos de $Ce_{0,84}Co_{0,16}O_2$, calcinadas a diferentes temperaturas.

CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES

Com as caracterizações realizadas nos “puffs” por TG/DSC foi possível obter a porcentagem de material orgânico eliminado, além da definição da temperatura de pré-calcinação e das temperaturas de calcinação.

Os difratogramas de raios X para todas as amostras de $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ ($x = 0,01; 0,02; 0,04; 0,08$ e $0,16$) apresentaram picos característicos da estrutura fluorita da céria. Já as amostras dopadas com níquel e cobalto apresentaram formação de fase adicional para as amostras com porcentagem de dopantes acima de 4%, sendo as fases adicionais NiO e Co_3O_4 , respectivamente. As reflexões do padrão de DRX se tornaram mais estreitas com o aumento da temperatura de tratamento térmico para todos os dopantes, indicando um aumento na cristalinidade destas amostras (o material se torna mais ordenado). Observa-se também para todos os casos que a evolução do tamanho de cristalito é monoclinicamente crescente, o que é um indicativo que não há nenhuma mudança no mecanismo de crescimento do cristal.

Os refinamentos de Rietveld para as amostras analisadas mostraram concordância de fases com as obtidas por difração de raios X e para os coeficientes de confiabilidade do refinamento foram obtidos valores que caracterizam um bom ajuste dos padrões de difração de raios X. Também foi possível quantificar as fases adicionais NiO (1, 3 e 6%) e Co_3O_4 (2, 4 e 9%) para as amostras dopadas com 4, 8 e 16%, respectivamente. Além disto, foi possível conhecer os valores de parâmetro de rede e volume da célula unitária das amostras refinadas. Assim como foram calculadas as distâncias de ligação Ce-O para estas amostras e o valor da carga formal.

Os dados de Raman ilustraram que os dopantes, assim como suas diferentes porcentagens interferem na intensidade do pico de primeira ordem, o que é causado pela desordem que o íon dopante causa a rede da céria quando ocorre a formação da solução sólida. Observou-se ainda que os diferentes dopantes também interferem de forma significativa na altura do pico de primeira ordem, sendo que aqueles que apresentam formação de fase adicional têm maior influência na desordem do sistema.

As fotomicrografias ilustraram que em todas as amostras sintetizadas o aumento da temperatura gera um aumento na coalescência. Observou-se que as

amostras dopadas com praseodímio e níquel apresentaram um comportamento muito parecido, ou seja, não há diferença significativa na morfologia entre as diferentes porcentagens de dopantes. Já as amostras dopadas com 16% de cobalto apresentam duas morfologias distintas: uma associada à formação da solução sólida $Ce_{0,84}Co_{0,16}O_2$ e a outra referente à fase adicional Co_3O_4 .

Os dados referentes a UV – vis e coordenadas colorimétricas nos possibilitaram uma melhor caracterização da evolução das bandas características para a transição de elétrons e caracterização das cores obtidas

As análises de MET mostram que os pigmentos obtidos dopados com praseodímio, níquel e cobalto têm partículas nanométricas. A partir de uma análise conjunta dos valores de tamanho médio de partículas calculados por MET, tamanho de cristalito calculado por DRX e da morfologia destes pigmentos conclui-se que, para as amostras calcinadas à $600^{\circ}C$, os valores de tamanho médio de partícula e tamanho de cristalito estão bem próximos; ademais, a morfologia esférica destas partículas pode ser um indicativo de que não está ocorrendo sinterização neste sistema. Já para as amostras calcinadas à $1000^{\circ}C$ os valores de tamanho médio de partículas e tamanho de cristalito é bastante diferente. Corroborando estes resultados com a morfologia facetada destas partículas são indícios de que está ocorrendo sinterização neste sistema.

A atmosfera oxidante e inerte não influenciaram a estrutura dos pigmentos dopados com praseodímio e níquel estudados por difração de raios X.

Os espectros de reflectância de UV-vis para os pigmentos tratados termicamente em atmosfera oxidante e inerte ilustraram um aumento na reflectância quando comparado com os pigmento calcinados a atmosfera ambiente, o que é um indicativo de que a tonalidade de cor destes pigmentos torna-se menos intensa com o efeito das atmosferas com alta concentração de oxigênio ou nitrogênio. Esta diferença pode estar associada ao fato da céria apresentar propriedades sensoras, portanto os gases devem estar sendo adsorvidos pelas amostras obtidas, causando uma diminuição nos defeitos destes materiais.

Nos pigmentos dopados com praseodímio e níquel o efeito da atmosfera causa um aumento no valor da coordenada L^* (coordenada de luminosidade), quando comparado com os pigmento calcinados a atmosfera ambiente, o que é um indicativo

de que a tonalidade de cor destes pigmentos torna-se menos intensa com o efeito das atmosferas com alta concentração de oxigênio ou nitrogênio. Esta diferença pode estar associada ao fato da céria apresentar propriedades sensoras, como já citado anteriormente. E os valores das coordenadas a^* e b^* (coordenadas cromáticas) não são observadas alterações significativas, o que é um indicativo de que a cor destes pigmentos não é alterada por influência das atmosferas oxidante ou redutora.

Finalizando nota-se que método de síntese proposto mostrou-se eficiente na obtenção de pigmentos cerâmicos de $Ce_{1-x}M_xO_2$ ⁴ com baixas quantidades de dopantes, baixas temperaturas de calcinação e excelente estabilidade térmica e química. O grande interesse na síntese deste pigmento envolve também a sua baixa toxicidade, prevenindo riscos a saúde no local de trabalho e danos ao meio ambiente.

⁴ M – Pr_6O_{11} , NiO ou CoO

CAPÍTULO 5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALLEN, G.C.; PAUL, M. "Chemical characterization of transition metal spinel-type oxides by infrared spectroscopy". *Appl. Spectrosc.*, **49**(4):451-458, 1995.
2. ANDERSON, H.U.; PENNELL, M.J.; GUHA, J.P. "Polymeric synthesis of lead magnesium niobate powders". *Adv. Ceram.*, **21**:91-98, 1987.
3. BORASCHI, E.; CUNHA, L.J.V.; VIVINA, D. "Engobes: características e aplicações- Parte I - Um método simples para avaliar a variação do grau de impermeabilidade com a temperatura de queima". *Ceram. Ind.*, **1**(1):31-33, 1996.
4. BURGYN, A.; EPPLER, R.A.; "Classification of mixed-metal-oxide inorganic pigments". *Ceram. Bull.*, **62**(9):1001-1003, 1983.
5. CARDA, J.B.; ALARCON, J; RINCÓN, J.M.. "Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos. su fabricación y utilización". Faenza Igitrice Ibérica – Soc. Esp. Ceram. V., Castellón de la Plana, 1992.
6. ESTRIBANO, L.P.; LAMBIES, L.V.; GUILLEM, M.C. "Estudio y formación de los pigmentos del sistema NiO - Nd₂O₃ - Al₂O₃". *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, **18**(3):167-170, 1979.
7. NUNEZ, L.; PORE, I.V.; CORDONCILLO, E.; ESCRIBANO, P.; KOZHUKHAROV, V.; CARDA, J.B "Study of the synthesis conditions of the ceramic pigment pink coral, Fe-ZrSiO₄". *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, **37**(4):299-305, 1998.
8. NÚÑES, I.; PORÉ, J.V.; ESCRIBANO, P.; CORDONCILLO, E., CARDA, J.B. "Una experiencia docente en el estudio de le síntesis y aplicación de pigmento cerámico Fe-ZrSiO₄." *Ceram. Inform.*, **221**:3-18, 1996.
9. SHACKELFORD, J.F. "Crystalline structure-perfection." IN: *Introduction to Materials Science for Engineers*. 5.ed. California, Prentice-Hall, Inc., 1999. p.70-71.
10. Cério [http://www.scipione.com.br/sceduca/tabelap/058.htm, 15/05/2002].
11. IMAMURA, S.; TADANI, J.; SAITO, Y.; OKAMOTO, Y.; JINDAI, H.; KAITO, C. "Decomposition of N₂O on Rh-loaded Pr/Ce composites oxides." *Appl. Catal. A - General*, **201**:121, 2000.
12. HARTRIDGE, A.; KRISHNA, G.; BHATTACHARYA, A.K. "A study of nanocrystalline CeO₂/PrO_x optoionic thin films: temperature and oxygen vacancy dependence." *Mat. Sci. Eng. B - Solid*, **57**:173, 1999.
13. KNAUTH, P.; TULLER, H.L. "Solute segregation, electrical properties and defect thermodynamics of nanocrystalline TiO₂ and CeO₂." *Solid State Ionics*, **136-137**:1216, 2000. p.
14. JONES, C.J. *A Química dos Elementos dos Blocos d e f*. Porto Alegre, Bookman, 2002. p. 159
15. JALOWIECKI-DUHAMEL, L.; PONCHEL, A.; LAMONIER, C. "Storage of reactive hydrogen species in CeM_xO_y (M = Cu, Ni; 0 ≤ x ≤ 1) mixed oxides." *Int. J. Hydrogen Energ.*, **24**:1083-92, 1999.
16. PONCHEL, A.; D'HUYSSER, A.; LAMONIER, C.; JALOWIECKI-DUHAMEL, L. "CeNi_xO_y and CeAl₂Ni_xO_y solids studied by electron microscopy, XRD, XPS and depth sputtering techniques." *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**:303-312, 2000.

17. HARTRIDGE, A.; KRISHNA, G.; BHATTACHARYA, A.K. "A study of nanocrystalline $\text{CeO}_2/\text{PrO}_x$ optoionic thin films: temperature and oxygen vacancy dependence." *Mat. Sci. Eng. B - Solid*, **57**:173, 1999.
18. KNAUTH, P.; TULLER, H.L. "Solute segregation, electrical properties and defect thermodynamics of nanocrystalline TiO_2 and CeO_2 ." *Solid State Ionics*, **136-137**:1216, 2000.
19. ZHU, T.; FLYTZANI – STEPHANOPOULOS, M. "Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni-CeO_2 ." *Appl. Catal. A - General*, **208**:403-417, 2001.
20. HAUGSRUD, R. "On the influence of sol-gel derived CeO_2 coatings on high – temperature oxidation of Co, Ni and Cu." *Corros. Sci.*, **44**:1569-82, 2002.
21. TROJAN, M.; SULCOVA, P.; MOSNER, P. "The synthesis of binary zinc(II) – nickel(II) cyclo – tetraphosphates as new special pigments." *Dyes Pigments*, **44**:161-164, 2000.
22. GOUVEIA, D.S.; ROSENHAIM, R.; de MAURERA, M.A.M.A.; LIMA, S.J.G.; PASKOCIMAS, C.A.; LONGO, E.; SOUZA, A.G.; SANTOS, I.M.G. "Thermal study of $\text{Co}_x\text{Zn}_{7-x}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ spinel obtained by Pechini method using different alcohols." *J. Therm. Anal. Calorim.*, **73**: 453-460, 2004.
23. OLAZCUAGA, R.; LEFLEM, G.; ALARCON, J. "Introducción de Tb^{+4} en CeO_2 para la obtención de pigmentos rojos estables a altas temperaturas." *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, **32**(5):307-310, 1993.
24. BALDI, G; DOLEN, N. "Synthesis of a new class of red pigments based on perovskite type lattice for use in body stain and high temperature glazes." *Int. Ceram. J. supplement of Ceramica Informazione, Faenza*, April, p.31, 2000.
25. GARCÍA, A.; LLUSAR, M.; CALBO, J.; TENA, M.A.; MONRÓS, G. "Low-toxicity red ceramic pigments for porcelainised stoneware from lanthanide-cerianite solid solutions." *Green Chem.*, **3**:238-242, 2001.
26. SULCOVÁ, P.; TROJAN, M.; SOLC, Z. "Cerium dioxide fluorite type pigments". *Dyes Pigments*, **37**(1):65-70, 1998.
27. OLAZCUAGA, R.; LEFLEM, G.; ALARCON, J. "Evolución cromática del pigmento $\text{Ce}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_2$: del rojo al amarillo". *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, **32**(4):251-254, 1993.
28. SULCOVÁ, P.; TROJAN, M. "Synthesis of $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ pigments with other lanthanides." *Dyes Pigments*, **40**:87-91, 1998.
29. SULCOVÁ, P.; TROJAN, M. "The synthesis of $\text{Ce}_{0.95-y}\text{Pr}_{0.05}\text{Ln}_y\text{O}_{2-y/2}$ pigments." *Dyes Pigments*, **44**:165-168, 2000.
30. SULCOVÁ, P. "The synthesis of $\text{Ce}_{0.95-y}\text{Pr}_{0.05}\text{Nd}_y\text{O}_{2-y/2}$ pigments." *Dyes Pigments*, **47**:285-289, 2000.
31. SULCOVÁ, P. "The synthesis of $\text{Ce}_{0.95-y}\text{Pr}_{0.05}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$ pigments." *Dyes Pigments*, **52**:89-93, 2002.
32. BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T. "The search for new red pigments." *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **79**(2):68-70, 2000.
33. BONDIOLI, F.; CORRADI, A.B.; MANFREDINI, T. "Nonconventional synthesis of praseodymium-doped ceria by flux method." *Chem. Mat.*, **12**:324-330, 2000.
34. BHATTACHARYA, A.K.; HARTRIDGE, A.; MALLICK, K.K.; WOODHEAD, J.L. "Low-temperature synthesis and characterization of ceria-based oxide ion conductors." *J. Mat. Sci.*, **31**:5005-5007, 1996.

35. PISHCH, I.V.; RADION, E.V. "Production of pigments with a perovskite – like structure based on nickel titanate by the precipitation method." *Glass Ceram.*, **60**(5-6):154-157, 2003.
36. SALES, M.; VALENTIN, C.; ALARCON, J. "Spinel – mullite composites with optical properties." *J. Sol – Gel Sc. Techn.*, **8**:871-875, 1997.
37. CHANDRAPPA, G.T.; GHOSH, S.; PATIL, K.C. "Synthesis and properties of willemite, Zn_2SiO_4 , and $M^{2+}:Zn_2SiO_4$ (M = Co and Ni)." *J. Mat. Synth. Proces.*, **7**(5):273-78, 1999.
38. LACZKA, M.; CHOLEWA, K. "Chromium, cobalt, nickel and copper as pigments of sol-gel glasses." *J. Alloy Compd.*, **218**:77-85, 1995.
39. SULCOVA, P.; TROJAN, M. "New green pigments; ZnO – CoO." *Dyes Pigment*, **4**:83-86, 1998.
40. STANGAR, U.L.; OREL, B. "Preparation and spectroscopic characterization of blue $CoAl_2O_4$ coatings." *J. Sol – Gel Sci. Techn.*, **26**:771-775, 2003.
41. CASALI, G.P. *Pigmentos de TiO_2 Dopado com os Metais de Transição Cromo e Manganês*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2001. Dissertação de Mestrado, 85p.
42. KWON, T. H.; PARK, S. H.; RYU, J. Y.; CHOI, H. H. "Zinc oxide thin film doped with Al_2O_3 , TiO_2 and V_2O_5 as sensitive sensor for trimethylamine gas." *Sensor Actuat. B-Chem.*, **46**(2):75-80, 1998.
43. KAKIHANA, M. "Sol-gel preparation of high temperature super conducting oxides." *J. Sol-gel Sci. Yech*, **6**(1):7-55, 1996.
44. BOZANO, D.F. *Preparação e Caracterização de Cerâmica Tipo Mullita ($3Al_2O_3 - 2 SiO_2$) pelo Processo Sol-gel*. IFQSC – USP, 1991. Dissertação de Mestrado, 127p.
45. KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. "Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method." *B. Chem. Soc. Jpn.* **72**:1427-1443, 1999.
46. 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**(2):511-519, 1992.
47. 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, 1990.
48. LESSING, P.A. "Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors." *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**(5):1002-1007, 1989.
49. MICHELI, A.L. "Synthesis of ceramic powders using an aqueous organic polymer precursor." *Ceram. Int.*, **15**:131-139, 1989.
50. HAINES, P.J. *Thermal Methods of Analysis*. London, Blackie, 1995.
51. SANDERSON, B.S. "Characterization of Pigment Particles". IN: *Pigment Handbook*. LEWIS, P.A. (Ed.). Ohio, Wiley-Interscience publication, 1987. p. 107-116.
52. PAIVA-SANTOS, C. O. *Aplicações do Método de Rietveld*. Instituto de Química (IQ) – UNESP/ Araraquara, 2000. Tese de Livre-Docência
53. MALISKA, A. M. *Microscópio Eletrônico de Varredura*. http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf.

54. CAMARGO, E. R. *Síntese do $Pb(Mg_{1/3}Nb_{1/3})O_3$, (PMN) utilizando niobato de magnésio preparado pelo método Pechini modificado*. Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 1998. Dissertação de Mestrado.
55. MURRAY, J.W. "The Transmission Electron Microscope." IN: *Pigment Handbook*. LEWIS, P.A. (Ed.). Ohio, Wiley-Interscience, 1987. p. 77-87.
56. WEST, A. R. *Solid State Chemistry and its Applications* John Wiley & Sons, 1989.
57. GONÇALVES, B.; PEREIRA, A.C. & ULBRICHT, V.R. Modelos Cromáticos No Design Digital: Um Módulo Hipermídia Para Percepção Dos Fundamentos Físicos Da Cor. [http://www.cce.ufsc.br/~pereira/artigos/modelos/artigo2.htm, 06/04/2001].
58. MORALES, A.R. A Cor em Três Dimensões. [http://www.cromexbrancolor.com.br/portugues/biblioteca/artigos/princip3.htm, 06/04/2001].
59. Powder Diffraction File of the Joint Committee on Powder Diffraction Data () CeO_2 , ficha n. 34-394.
60. BESSE, N. E.; O'KEEFE, M. "Bond-valence parameters for solids." *Acta Crystallogr. B*, **47**:192, 1991.
61. KOUROUKLIS, G. A.; JAYARAMAN, A.; ESPINOSA, G. P. "High-pressure Raman study of CeO_2 to 35 GPa and pressure-induced phase transformation from the fluorite structure." *Phys. Rev. B*, **37**(8):4250-4253, 1988.
62. REKHI, S.; SAXENA, S. K. "High-pressure Raman study on nanocrystalline CeO_2 ." *J. Appl. Phys.*, **89**(5):2968-2931, 2001.
63. LIN, X-M.; LI, L-P.; LI, G-S.; SU, W-H. "Transport property and Raman spectra of nanocrystalline solid solutions $Ce_{0.8}Nd_{0.2}O_{2-\delta}$ with different particle size." *Mater. Chem. Phys.*, **69**:236-240, 2001.
64. REDDY, B. M.; KHAN, A. "Raman and X-ray photoelectron spectroscopy study of CeO_2-ZrO_2 and V_2O_5/CeO_2-ZrO_2 catalysts." *Langmuir*, **19**:3025-3030, 2003.
65. LEITE, E. R.; NOBRE, M. A. L.; CERQUEIRA, M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. "Particle growth during calcination of polycation oxides synthesized by polymeric precursors method." *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**:2649, 1997.
66. BONDIOLI, F.; CORRADI, A.B.; MANFREDINI, T. "Nonconventional synthesis of praseodymium-doped ceria by flux method." *Chem. Mat.*, **12**:324-330, 2000.
67. KRISHNAPRIYA, K. R.; KANDASWAMY, M. "Coordination properties of a dicompartmental ligand with tetra- and hexadentate coordination sites towards cooper (II) and nickel (II) ions." *Polyhedron*, **24**:113, 2005.
68. SALES, M.; VALENTIN, C.; ALARCON, J. "Spinel-mullite composites with optical properties." *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **8**:871-75, 1997.
69. BRIK, Y.; KACIMI, M.; ZIYAD, M.; BOZON-VERDURAZ, F. "Tiatnia-supported cobalt and cobalt-phosphorus catalysts: characterization and performances in ethane oxidative dehydrogenation." *J. Catal.*, **202**:118-128, 2001.
70. CARP, O.; PATRON, L.; RELLER, A. "Thermal behavior of the coordination compound $[Co(urea)_6](NO_3)_2$." *J. Therm. Anal. Calorim.*, **73**:867-876, 2003.
71. LLUSAR, M.; FORES, A.; BADENES, J.A.; CALBO, J.; TENA, M.A.; MONROS, G. "Colour analysis of some cobalt-based blue pigments." *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**:1121-1130, 2001.

72. STANGAR, U.L.; OREL, B. "Preparation and spectroscopic characterization of blue CoAl_2O_4 coatings." *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **26**:771-775, 2003.
73. LIM, S.; CIUPARU, D.; PAK, C.; DOBEK, F.; CHEN, Y.; HARDING, D.; PFEFFERIE, L.; HALLER, G. "Synthesis and characterization of highly ordered Co-MCM-41 for production of aligned single walled carbon nanotubes (SWNT)." *J. Phys. Chem. B*, **107**:11048-56, 2003.
74. Powder Diffraction File of the Joint Committee on Powder Diffraction Data () Co_3O_4 , ficha n. 09-0418.