

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

RENATA CRISTINA OLEGARIO

ESTUDO DOS SISTEMAS $\text{CeO}_{2(1-x)}:\text{Pr}_6\text{O}_{11(x)}$; $\text{CeO}_{2(1-x)}:\text{Fe}_2\text{O}_{3(x)}$ E $\text{CeO}_{2(0,95-x)}:\text{Pr}_6\text{O}_{11(0,05)}:\text{Fe}_2\text{O}_{3(x)}$ PARA APLICAÇÃO COMO PIGMENTOS INORGÂNICOS DE BAIXA TOXICIDADE.

PONTA GROSSA
2012

RENATA CRISTINA OLEGARIO

ESTUDO DOS SISTEMAS $\text{CeO}_{2(1-x)}:\text{Pr}_6\text{O}_{11(x)}$; $\text{CeO}_{2(1-x)}:\text{Fe}_2\text{O}_{3(x)}$ E $\text{CeO}_{2(0,95-x)}:\text{Pr}_6\text{O}_{11(0,05)}:\text{Fe}_2\text{O}_{3(x)}$ PARA APLICAÇÃO COMO PIGMENTOS INORGÂNICOS DE BAIXA TOXICIDADE.

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Química Aplicada, no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Augusto Celso Antunes

Coorientador: Prof. Dr. André Vitor Chaves de Andrade

PONTA GROSSA

2012

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor Tratamento da Informação BICEN/UEPG

O45e

Olegario, Renata Cristina

Estudo dos sistemas $\text{CeO}_{2(1-x)} : \text{Pr}_6\text{O}_{11(x)}$; $\text{CeO}_{2(1-x)} : \text{Fe}_2\text{O}_{3(x)}$ e $\text{CeO}_{2(0,95x)} : \text{Pr}_6\text{O}_{11(0,05)} : \text{Fe}_2\text{O}_{3(x)}$ para aplicação como pigmentos inorgânicos de baixa toxicidade / Renata Cristina Olegario. Ponta Grossa, 2012.

165f.

Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade Estadual de Ponta Grossa .

Orientador : Prof. Dr. Augusto Celso Antunes

Co-orientador : Prof. Dr. André Vitor Chaves de Andrade

1. Pigmento inorgânico. 2. Óxido de cério. 3. Difração de raios X. 4. Coordenadas colorimétricas. I. Antunes, Augusto Celso. II. Andrade, André Vitor Chaves de. III.T.

CDD: 547

TERMO DE APROVAÇÃO

RENATA CRISTINA OLEGÁRIO

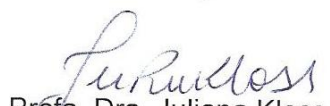
**"ESTUDO DOS SISTEMAS $\text{CeO}_2(1-x) : \text{Pr}_6\text{O}_{11}(x)$;
 $\text{CeO}_2(1-x) : \text{Fe}_2\text{O}_3(x)$ E $\text{CeO}_2(0,95-x) : \text{Pr}_6\text{O}_{11}(0,05) : \text{Fe}_2\text{O}_3(x)$
PARA APLICAÇÃO COMO PIGMENTOS INORGÂNICOS DE
BAIXA TOXICIDADE."**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:


Prof. Dr. Augusto Celso Antunes
UEPG/RR


Prof. Dr. Henrique de Santana
UEL/PR


Profa. Dra. Juliana Kloss
IOT International

Ponta Grossa, 02 de março de 2012.

DEDICATÓRIA

Dedico aos meus pais, Sergio e Susette
e aos meus irmãos, Tatiana e Roberto.

AGRADECIMENTO

A Deus, pelo dom da vida e inteligência.

Ao Prof. Dr. Augusto Celso Antunes, orientador, e Prof. Dr. André Vitor Chaves de Andrade, coorientador, pela valiosa contribuição de seus conhecimentos e sugestões na orientação desta dissertação.

A Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), aos coordenadores do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada (PPGQA), André Maurício Brinatti e Jackeline Aparecida Marques, e ao Grupo de Pesquisa em Química dos Materiais, pela oportunidade de crescimento e pela confiança em mim depositada.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e a Fundação Araucária, pelo apoio e financiamento concedidos.

A Rosana Bueno Rosa, estagiária/secretária do Mestrado em Química Aplicada, pela grande ajuda em elaboração de documentos.

Ao colega e amigo, Dr. Eder Souza, meu “co-coorientador”, pelo apoio, incentivo, correções e valiosas discussões durante a elaboração deste trabalho e ao Prof. Dr. Marco Aurélio, pelas extraordinárias discussões e ideias.

Aos professores Dr. Henrique de Santana e Dra. Juliana Kloss, por aceitarem participar da Banca de Defesa dessa Dissertação, proporcionando discussões e sugestões que servirão para crescimento e incentivo à pesquisa.

Ao Nilson Biagini Sabino e Luzia, funcionários do Laboratório Multiusuários (CIPP - UEPG), pelas análises realizadas e trocas de experiências.

Aos amigos Filipy, Ivelize (Ive), Emanuelle (Manu), Simone e Renata pela amizade e pelas contribuições com este trabalho e, em especial, a amiga Ariana Rodriguês Antonangelo (Ari), pelo grande companheirismo, incentivo, apoio, conselhos e pela valiosa amizade.

Aos meus pais, Sérgio e Susette, e aos meus irmãos, Tatiana e Roberto, pelo apoio, incentivo, amor, força e dedicação em todas as etapas da minha vida.

Ao Luiz Ronaldo Apno, namorado e amigo, pela valiosa ajuda, paciência, incentivo, carinho e apoio durante essa grande etapa de minha vida.

Ao priminho Lucas Chrestani Oliveira, pelos grandes momentos de distração e alegria que tanto nos proporciona.

A todos que participaram da apresentação de minha defesa e a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão dessa Dissertação de Mestrado.

EPÍGRAFE

Everything is determined, the beginning as well as the end, by forces over which we have no control. It is determined for the insect, as well as for the star. Human beings, vegetables, or cosmic dust, we all dance to a mysterious tune, intoned in the distance by an invisible Piper.

(Albert Einstein)

Tudo é determinado, do início ao fim, por forças sobre as quais não temos controle. Ela é determinada tanto para os insetos, como para as estrelas. Seres humanos, vegetais ou poeira cósmica, todos nós dançamos uma melodia misteriosa, entoada à distância por um Flautista invisível.
(Tradução)

Nas cores das borboletas, no perfume de uma flor, estão as provas concretas do Químico, O CRIADOR.

(Agatha Christie)

RESUMO

A presente pesquisa estudou os sistemas pigmentantes à base de óxido de cério (CeO_2) dopados com óxido de praseodímio (Pr_6O_{11}) e hematita (Fe_2O_3 - óxido de ferro), sintetizados pelo método de reação de estado sólido (mistura de óxidos - MO) e pelo método Pechini. Paralelamente foram sintetizados pelo método MO, pigmentos do sistema ternário CeO_2 - Pr_6O_{11} - Fe_2O_3 com adição de mineralizadores. As amostras sintetizadas por MO foram homogeneizadas a úmido, em álcool isopropílico, em um moinho de bolas horizontal por 18 horas e secas em estufa a 110 °C, e tratadas termicamente a 1300 °C por 3 horas. Nas amostras sintetizadas pelo método Pechini partiu-se da síntese da resina polimérica, formada pela reação de ácido cítrico, etileno glicol, água e os sais contendo os íons metálicos dos óxidos pretendidos, mantida em manta térmica a 150 °C, sob agitação constante, por 2 horas, sendo tratadas termicamente duas vezes a 300 °C por 2 horas, e, na sequência, a 900 °C por 3 horas. Após tratamento térmico os sistemas pigmentantes foram caracterizados por difração de raios X, espectroscopia de reflectância na região do UV-Vis, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman e análise térmica, sendo determinadas as fases presentes, os parâmetros colorimétricos, valores de *band gap*, aglomerações micro estruturais e a estabilidade térmica e química frente à esmaltação vítrea. Pigmentos de fase única foram obtidos no sistema binário CeO_2 - Pr_6O_{11} , com adição de até 10% de Pr_6O_{11} sintetizado por MO e com até 3% de Pr_6O_{11} sintetizado por Pechini; já no sistema binário CeO_2 - Fe_2O_3 , fase única somente em sínteses por MO, com concentrações até 2% de Fe_2O_3 . Tonalidades mais intensas foram obtidas nos pigmentos com adição de até 5% mol de óxido de praseodímio no sistema CeO_2 - Pr_6O_{11} , e com adição de até 3% mol de óxido de ferro no sistema CeO_2 - Fe_2O_3 . O sistema ternário CeO_2 - Pr_6O_{11} - Fe_2O_3 apresentou fase secundária PrFeO_3 , persistindo esta fase mesmo com adição de mineralizadores. Os pigmentos aplicados em frita de baixa temperatura (FBT) e vidro de pára-brisa (VPB) se mostraram resistentes química e termicamente a 800 °C, sem presença de defeitos superficiais nas placas cerâmicas, apresentando melhor dispersão e homogeneidade da cor.

Palavras chaves: pigmento inorgânico, óxido de cério, difração de raios X, coordenadas colorimétricas.

ABSTRACT

This study focused on the Cerium oxide (CeO_2) based pigmenting systems, doped with Praseodymium oxide (Pr_6O_{11}) and hematite (Fe_2O_3 – iron oxide) synthesized through the solid state reaction (OM – oxide mixture) and the Pechini method. Simultaneously, CeO_2 - Pr_6O_{11} - Fe_2O_3 ternary system pigments were synthesized through OM, with the addition of mineralizers. The samples synthesized through OM were wet homogenized, in isopropyl alcohol, in a horizontal ball mill for 18 hours and dried in oven at 110°C , then thermally treated at 1300°C for 3 hours. In samples synthesized through the Pechini method, the process started from the synthesis of the polymeric resin, formed by the citric acid reaction, glycol ethyl, water and the desired oxide salts, kept in thermal blanket at 150°C , under constant agitation for 2 hours, following two thermal treatments at 300°C for 2 hours, and then one at 900°C for 3 hours. After the thermal treatment the pigmenting systems were characterized through XRD, UV-Vis reflectance spectroscopy, scanning electronic microscopy, Raman spectroscopy and thermal analysis, determining the phases present, the colorimetric parameters, band gap values, micro-structural agglomerations and thermal and chemical stability to glass enamel. Single phase pigments were obtained in the binary system CeO_2 - Pr_6O_{11} , with addition of up to 10% Pr_6O_{11} synthesized through OM and up to 3% Pr_6O_{11} synthesized through the Pechini method, whereas the binary system CeO_2 - Fe_2O_3 , presented single phase only in OM synthesis, with concentrations up to 2% of Fe_2O_3 . More intense shades were obtained in pigments with addition of up to 5% mol praseodymium oxide in the CeO_2 - Pr_6O_{11} system, and with up to 3% mol iron oxide in the CeO_2 - Fe_2O_3 system. The ternary system CeO_2 - Pr_6O_{11} - Fe_2O_3 presented secondary phase PrFeO_3 , remaining this phase even with the addition of mineralizers. The pigments applied to low temperature frits (LTF) and windscreen glass (WSG) showed chemically and thermally resistant at 800°C , free of surface defects on the ceramic plates, presenting better dispersion and color homogeneity.

Key words: inorganic pigment, cerium oxide, X-ray diffraction, colorimetric coordinates.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Silicato de cobre azul, pigmento inorgânico sintético.....	20
Figura 2 - Classificação dos pigmentos inorgânicos.	22
Figura 3 – A luz visível no espectro eletromagnético.	25
Figura 4 – Esquema simplificado mostrando a localização do nível de Fermi e o band gap.	27
Figura 5 - Estruturas de bandas do CeO_2 e do $\text{Ce}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{O}_2$	29
Figura 6 – Exemplos de sítios tetraédricos e cúbicos em uma estrutura tipo fluorita.	30
Figura 7 – Combinação das três cores do modelo RGB.	31
Figura 8 – Notação hexadecimal para valores de RGB.	32
Figura 9 – Combinação das cores do modelo CMYK.....	32
Figura 10 – Diagrama cromático do sistema Yxy.....	34
Figura 11 - Sistema CIEL*a*b*, representação tridimensional.	34
Figura 12 – Ilustração da coloração do pigmento $\text{Ce}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{O}_2$	36
Figura 13 – Diagrama esquemático de aplicações dos compostos de cério.	39
Figura 14 – Estrutura tipo fluorita e antifuorita.....	40
Figura 15 – Estrutura do óxido de cério, CeO_2	40
Figura 16 – Reação no Estado Sólido entre os óxidos gerais AO e BO_2 para a formação de um composto ABO_3	47
Figura 17 – Esquema da reação de obtenção do precursor polimérico.	48
Figura 18 – Efeito do método de mistura (moagem) no estado de aglomeração de partículas.....	50
Figura 19 – Espectro eletromagnético.....	52
Figura 20 – Esquema da difração da radiação incidente por um retículo cristalino.	53
Figura 21 – Difratoograma de raios X do CeO_2	54
Figura 22 – a) Estrutura cristalina cúbica de face centrada e b) planos (111) e (200)	54
Figura 23 – Esquema de ocorrência da emissão de um fóton.	56
Figura 24 – Espectro de reflectância de diferentes cores.	57
Figura 25 – Esquematização dos processos: fenômeno Stokes (esquerda), fenômeno Rayleigh (ao centro) e fenômeno anti-Stokes (direita).	58
Figura 26 – Desenho esquemático da coluna do MEV.	59
Figura 27 – Etapas do procedimento experimental.	62
Figura 28 – Sistemas sintetizados pelo método de reação de estado sólido.	63
Figura 29 – Etapas do método de síntese por MO.....	65
Figura 30 – Sistemas sintetizados via Pechini	66
Figura 31 – Etapas do método de síntese por Pechini.....	67
Figura 32 – Técnicas utilizadas para caracterização dos pigmentos sintetizados.	68
Figura 33 – Difratoogramas de raios X dos óxidos precursores sintetizados via MO (CeO_2 , Pr_6O_{11} e Fe_2O_3), a 1300 °C, e via Pechini (PCeO_2), a 900 °C.	74

Figura 34 – Representação da cor das amostras padrões CeO_2 , PCeO_2 , Pr_6O_{11} e Fe_2O_3 segundo as coordenadas obtidas pelo método $\text{CieL}^*a^*b^*$	75
Figura 35 – Difrátogramas do CeO_2 (padrão) e do pigmento CP01, sintetizados pelo método MO, a 1300 °C.....	77
Figura 36 – Difrátogramas do CeO_2 (padrão) e do pigmento CP02, sintetizados pelo método MO, a 1300 °C.....	77
Figura 37 – Difrátogramas do CeO_2 (padrão) e do pigmento CP03, sintetizados pelo método MO, a 1300 °C.....	78
Figura 38 – Difrátogramas do CeO_2 (padrão) e do pigmento CP04, sintetizados pelo método MO, a 1300 °C.....	78
Figura 39 – Difrátogramas do CeO_2 (padrão) e do pigmento CP05, sintetizados pelo método MO, a 1300 °C.....	79
Figura 40 – Difrátogramas do CeO_2 (padrão) e do pigmento CP06, sintetizados pelo método MO, a 1300 °C.....	79
Figura 41 – Difrátogramas do CeO_2 (padrão) e do pigmento CP08, sintetizados pelo método MO, a 1300 °C.....	80
Figura 42 – Difrátogramas do CeO_2 (padrão) e do pigmento CP10, sintetizados pelo método MO, a 1300 °C.....	80
Figura 43 – Espectros de reflectância dos pigmentos pertencentes ao sistema CeO_2 - Pr_6O_{11} sintetizadas por MO.	81
Figura 44 – Tonalidades dos pigmentos do sistema CeO_2 - Pr_6O_{11} sintetizados por MO.	83
Figura 45 – Difrátogramas do PCeO_2 (padrão) e do pigmento PCP01, sintetizadas pelo método Pechini, a 900 °C.	84
Figura 46 – Difrátogramas do PCeO_2 (padrão) e do pigmento PCP02, sintetizadas pelo método Pechini a 900 °C.	85
Figura 47 – Difrátogramas do PCeO_2 (padrão) e do pigmento PCP03, sintetizadas pelo método Pechini a 900 °C.	85
Figura 48 – Difrátogramas do PCeO_2 (padrão) e do pigmento PCP05, sintetizadas pelo método Pechini a 900 °C.	86
Figura 49 – Espectros de reflectância dos pigmentos do sistema CeO_2 - Pr_6O_{11} sintetizadas pelo método Pechini.	87
Figura 50 – Tonalidades dos pigmentos do sistema CeO_2 - Pr_6O_{11} , sintetizados por Pechini.	88
Figura 51 – Espectro de reflectância dos pigmentos do sistema CeO_2 - Pr_6O_{11} , MO x Pechini.	89
Figura 52 – Tonalidade dos pigmentos do sistema CeO_2 - Pr_6O_{11} sintetizados por a) MO e b) Pechini.....	90
Figura 53 – Difrátogramas do CeO_2 (padrão) e do pigmento CF01, sintetizados pelo método MO, a 1300 °C.....	92
Figura 54 – Difrátogramas do CeO_2 (padrão) e do pigmento CF02, sintetizados pelo método MO, a 1300 °C.....	93
Figura 55 – Difrátogramas do CeO_2 (padrão) e do pigmento CF03, sintetizados pelo método MO, a 1300 °C.....	93

Figura 56 – Difractogramas do CeO_2 (padrão) e do pigmento CF04, sintetizados pelo método MO, a 1300 °C.....	94
Figura 57 – Difractogramas do CeO_2 (padrão) e do pigmento CF06, sintetizados pelo método MO, a 1300 °C.....	94
Figura 58 – Difractogramas do CeO_2 (padrão) e do pigmento CF08, sintetizados pelo método MO, a 1300 °C.....	95
Figura 59 – Difractogramas do CeO_2 (padrão) e do pigmento CF10, sintetizados pelo método MO, a 1300 °C.....	95
Figura 60 – Espectros de reflectância dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizadas pelo método MO.	96
Figura 61 – Tonalidade dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_2$ sintetizados por MO	98
Figura 62 – Difractogramas do PCeO_2 (padrão) e do pigmento PCF01, sintetizados pelo método Pechini a 900 °C.	99
Figura 63 – Difractogramas do PCeO_2 (padrão) e do pigmento PCF02, sintetizados pelo método Pechini a 900 °C.	100
Figura 64 – Difractogramas do PCeO_2 (padrão) e do pigmento PCF03, sintetizados pelo método Pechini a 900 °C.	100
Figura 65 – Espectros de reflectância das amostras do sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizado pelo método Pechini.....	101
Figura 66 – Tonalidade dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizados por Pechini.	102
Figura 67 – Espectro de reflectância dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MO x Pechini.	104
Figura 68 – Tonalidade dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizados por a) MO e b) Pechini.....	104
Figura 69 – Difractograma do CeO_2 (padrão) e do pigmento CPF01, sintetizados por MO a 1300 °C.....	107
Figura 70 – Difractograma do CeO_2 (padrão) e do pigmento CPF02, sintetizados por MO a 1300 °C.....	107
Figura 71 – Difractograma do CeO_2 (padrão) e do pigmento CPF03, sintetizados por MO a 1300 °C.....	108
Figura 72 – Difractograma do CeO_2 (padrão) e do pigmento CPF04, sintetizados por MO a 1300 °C.....	108
Figura 73 – Difractograma do CeO_2 (padrão) e do pigmento CPF06, sintetizados por MO a 1300 °C.....	109
Figura 74 – Difractograma do CeO_2 (padrão) e do pigmento CPF08, sintetizados por MO a 1300 °C.....	109
Figura 75 – Difractograma do CeO_2 (padrão) e do pigmento CPF10, sintetizados por MO a 1300 °C.....	110
Figura 76 – Espectros de reflectância dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizados pelo método MO.	111
Figura 77 – Tonalidades dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sintetizadas por MO.	112

Figura 78 – Difractogramas do PCeO_2 (padrão) e do pigmento PCPF01, sintetizados pelo método Pechini a 900 °C.	114
Figura 79 – Difractogramas do PCeO_2 (padrão) e do pigmento PCPF02, sintetizados pelo método Pechini a 900 °C.	114
Figura 80 – Difractogramas do PCeO_2 (padrão) e do pigmento PCPF03, sintetizados pelo método Pechini a 900 °C.	115
Figura 81 – Espectros de reflectância dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizadas por Pechini.	116
Figura 82 – Tonalidade dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizados por Pechini.	117
Figura 83 – Difractogramas de raios X dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$, com 01% de óxido de ferro, sintetizados via MO (CPF01), a 1300 °C, e via Pechini (PCPF01), a 900 °C.....	118
Figura 84 – Difractogramas de raios X dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$, com 02% de óxido de ferro, sintetizados via MO (CPF02), a 1300 °C, e via Pechini (PCPF02), a 900 °C.....	119
Figura 85 – Difractogramas de raios X dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$, com 03% de óxido de ferro, sintetizados via MO (CPF03), a 1300 °C, e via Pechini (PCPF03), a 900 °C.....	119
Figura 86 – Espectro de reflectância dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sintetizados por MO e Pechini.....	120
Figura 87 – Tonalidade dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizados por a) MO e b) Pechini.	121
Figura 88 – Micrografias obtidas por MEV da amostra CP05, sintetizada via MO, com aumento de 2400X.	124
Figura 89 – Micrografias obtidas por MEV da amostra CPF01, sintetizada via MO, com aumento de 2400X.	124
Figura 90 – Micrografias obtidas por MEV da amostra CPF02, sintetizada via MO, com aumento de 2400X.	125
Figura 91 – Micrografias obtidas por MEV da amostra CPF03, sintetizada via MO, com aumento de 2400X.	125
Figura 92 – Micrografias obtidas por MEV da amostra PCP05, sintetizada via MO, com aumento de 2400X.	126
Figura 93 – Micrografias obtidas por MEV da amostra PCPF01, sintetizada via MO, com aumento de 2400X.	126
Figura 94 – Micrografias obtidas por MEV da amostra PCPF02, sintetizada via MO, com aumento de 2400X.	127
Figura 95 – Micrografias obtidas por MEV da amostra PCPF03, sintetizada via MO, com aumento de 2400X.	127
Figura 96 – Comparação das micrografias obtidas por MEV entre os pigmentos do sistema ternário $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$, com 01, 02 e 03% de óxido de praseodímio, sintetizados por MO e Pechini – com aumento de 2400X.....	128

Figura 97 – Comparação das micrografias obtidas por MEV entre os pigmentos do sistema binário $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$, com 05% de óxido de praseodímio, sintetizados por MO e Pechini – com aumento de 2400X.	129
Figura 98 – Espectros Raman do CeO_2 sintetizado por MO (CeO_2), a 1300 °C e por Pechini (PCeO_2), a 900 °C; Pr_6O_{11} por MO, a 1300 °C, e Fe_2O_3 , por MO, a 1300 °C.	130
Figura 99 – Espectro Raman dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$, sintetizados por MO, 1300 °C.	131
Figura 100 – Espectro Raman dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$, sintetizados por Pechini, 900 °C.	133
Figura 101 – Espectros Raman dos pigmentos CF01, CF02 e PCF01.	134
Figura 102 – Espectro Raman dos pigmentos PCPF01, PCPF02 e PCPF03, sintetizado por Pechini, a 900 °C.	135
Figura 103 – Curva termogravimétrica do pigmento PCP05i, contendo 5% de óxido de praseodímio e 95% de óxido de cério.	137
Figura 104 – Curva termogravimétrica do pigmento PCPF03, contendo 5% de óxido de praseodímio, 3% de óxido de ferro e 92% de óxido de cério.	138
Figura 105 – Fotos da cerâmica sem esmaltes e das peças esmaltadas com fritas.	140
Figura 106 – Fotos de cerâmicas esmaltadas com pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$	141
Figura 107 – Fotos da cerâmica esmaltas com pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com diferentes fritas.	145
Figura 108 – Fotos da cerâmica esmaltada com pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e diferentes fritas.	147
Figura 109 – DRX das amostras de CeO_2 das marcas Vetec, Chemlab e Aldrich, tratadas termicamente a 1300 °C.	158
Figura 110 – Espectroscopia Raman das amostras de CeO_2 das marcas Aldrich, Chemlab e Vetec, tratadas termicamente a 1300 °C.	159
Figura 111 – DRX do pigmento sem mineralizador (CPF08) e com adição de 2% (HB2) e 5% (HB5) de ácido bórico.	160
Figura 112 – DRX do pigmento sem mineralizador (CPF08) e com adição de 2% (NC2) e 5% (NC5) de carbonato de sódio.	161
Figura 113 – DRX do pigmento sem mineralizador (CPF08) e com adição de 2% (NF2) e 5% (NF5) de fluoreto de sódio.	161

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos pigmentos baseada na cor e propriedades químicas. (continua)	22
Tabela 2 - Cores absorvidas e suas respectivas cores complementares.....	25
Tabela 3 – Coordenadas colorimétricas de pigmentos $Ce_{1-x}Pr_xO_2$	35
Tabela 4 – ΔE e percepção das diferenças de cor.....	37
Tabela 5 - Características de alguns métodos de sínteses de pigmentos inorgânicos.	46
Tabela 6 – Relação de reagentes utilizados na síntese pelo método de mistura de óxidos.....	61
Tabela 7 – Relação de reagentes a serem utilizados pelo método Pechini.	61
Tabela 8 – Relação de reagentes utilizados como mineralizadores.....	62
Tabela 9 – Percentuais utilizados para sínteses por mistura de óxidos.	64
Tabela 10 – Percentuais de mineralizadores utilizados no pigmento CPF08.....	64
Tabela 11 – Percentual utilizado para sínteses via Pechini.	67
Tabela 12 – Valores de coordenadas cromáticas para os óxidos puros tratados termicamente.....	75
Tabela 13 – Valores das coordenadas cromáticas para o sistema $CeO_2-Pr_6O_{11}$ sintetizados pelo método de MO.	82
Tabela 14 – Diferença de cor entre as amostras pertencentes ao sistema $CeO_2-Pr_6O_{11}$	83
Tabela 15 – Coordenadas cromáticas dos pigmentos do sistema $CeO_2-Pr_6O_{11}$, sintetizados pelo método Pechini.	87
Tabela 16 – Diferença de cor entre os pigmentos pertencentes ao sistema $CeO_2-Pr_6O_{11}$, sintetizados por Pechini.	88
Tabela 17 – Diferença de cor entre os pigmentos pertencentes ao sistema $CeO_2-Pr_6O_{11}$ sintetizados por MO e Pechini.	91
Tabela 18 – Valores de band gap para o sistema $CeO_2-Pr_6O_{11}$, sintetizados por MO e Pechini.....	91
Tabela 19 – Valores das coordenadas cromáticas para o sistema $CeO_2-Fe_2O_3$ sintetizados pelo método MO.....	97
Tabela 20 – Diferença de cor entre as amostras pertencentes ao sistema $CeO_2-Fe_2O_3$	98
Tabela 21 – Coordenadas cromáticas para o sistema $CeO_2-Fe_2O_3$ sintetizados pelo método Pechini.....	102
Tabela 22 – Diferença de cor entre os pigmentos do sistema $CeO_2-Fe_2O_3$ sintetizados por Pechini.	102
Tabela 23 – Diferença de cor entre os pigmentos do sistema $CeO_2-Fe_2O_3$ sintetizados por Pechini.	105
Tabela 24 – Valores de band gap para o sistema $CeO_2-Pr_6O_{11}-Fe_2O_3$, sintetizados por MO e Pechini.....	105

Tabela 25 – Coordenadas cromáticas do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizados pelo método MO.	111
Tabela 26 – Diferença de cor entre as amostras pertencentes ao sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sintetizadas por MO.	113
Tabela 27 – Coordenadas cromáticas para o sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizados por Pechini.	116
Tabela 28 – Diferença de cor entre os pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sintetizados por Pechini.	117
Tabela 29 – Diferença de cor entre os pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizados por Pechini.	121
Tabela 30 – Valores de band gap para o sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sintetizados por MO e Pechini.	122
Tabela 31 – Análise qualitativa de fases secundárias por DRX.	122
Tabela 32 – Eliminação de material dos pigmentos PCP05i e PCPF03i, pela análise térmica.	139
Tabela 33 – Coordenadas cromáticas da cerâmica e peças esmaltadas com fritas.	140
Tabela 34 – Coordenadas cromáticas das esmaltações com pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$	143
Tabela 35 – Diferença de cor da cerâmica com pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$	144
Tabela 36 – Coordenadas cromáticas do esmalte com pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$	144
Tabela 37 – Diferença de cor do pigmento do sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com variação das fritas.	146
Tabela 38 – Coordenadas cromáticas da cerâmica com pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e diferentes fritas.	147
Tabela 39 – Diferença de cor em esmaltações com pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$	148

SUMARIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 PIGMENTOS	20
2.1 HISTÓRICO	20
2.2 DEFINIÇÃO.....	20
2.3 PROPRIEDADES	23
2.4 COR	24
2.4.1 Origem da cor nos sólidos	26
2.4.2 Transição eletrônica.....	26
2.4.3 Defeitos	27
2.4.4 Posição da ocupação de cátions.....	29
2.5 SISTEMAS DE MEDIÇÃO DE COR	30
2.5.1 Modelo RGB	31
2.5.2 Modelo CMYK.....	32
2.5.3 Diagrama cromático Yxy	33
2.5.4 Espaço colorimétrico $L^*a^*b^*$ - CIEL $^*a^*b^*$	34
2.5.5 Tolerância instrumental – ΔE_{00}	36
2.6 SISTEMAS PIGMENTANTES	37
2.6.1 Óxido de cério – CeO_2	38
2.6.2 Pigmentos de CeO_2 dopados com Pr^{3+} e/ou Fe^{3+}	41
3 OBJETIVOS	45
3.1 OBJETIVO GERAL	45
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	45
4 TÉCNICAS E SEUS FUNDAMENTOS	46
4.1 SÍNTESES	46
4.1.1 Método de reação de estado sólido – Mistura de Óxidos.....	47
4.1.2 Método dos precursores poliméricos – Método Pechini	48
4.1.3 Mistura e Homogeneização	49
4.1.4 Tratamento térmico.....	50
4.1.5 Esmaltação	51
4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE PIGMENTOS CERÂMICOS	51
4.2.1 Difração de raios X (DRX).....	52
4.2.2 Espectroscopia de reflectância na região do ultravioleta e visível	55
4.2.3 Espectroscopia Raman	57
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	59
4.2.5 Análise Térmica	60
5 PARTE EXPERIMENTAL	61
5.1 INSERÇÃO	61
5.2 PROCEDIMENTOS.....	62
5.2.1 Síntese dos precursores.	63
5.2.1.1 Método de reação de estado sólido ou mistura de óxidos - MO	63
5.2.1.1.1 Preparação dos pós - reação de estado sólido.	65
5.2.1.2 Método dos precursores poliméricos – Pechini.....	66

5.2.1.2.1 Preparação da resina polimérica – Método Pechini	67
5.2.2 Caracterização.....	68
5.2.2.1 Difração de raios X.....	68
5.2.2.2 Espectroscopia de reflectância na região do ultravioleta e visível.....	69
5.2.2.3 Espectroscopia Raman	70
5.2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	71
5.2.2.5 Análise térmica Diferencial	71
5.2.2.6 Esmaltação em peças cerâmicas	72
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
6.1 ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) E ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL (UV-VIS).....	73
6.1.1 Padrões	73
6.1.2 Sistema $CeO_2-Pr_6O_{11}$	76
6.1.2.1 Método de reação de estado sólido (MO).....	76
6.1.2.2 Método Pechini.....	84
6.1.2.3 Comparativo MO e Pechini – Sistema $CeO_2-Pr_6O_{11}$	89
6.1.3 Sistema $CeO_2-Fe_2O_3$	92
6.1.3.1 Método de reação de estado sólido (MO).....	92
6.1.3.2 Método Pechini.....	99
6.1.3.3 Comparativo MO e Pechini – Sistema $CeO_2-Fe_2O_3$	103
6.1.4 Sistema $CeO_2-Pr_6O_{11}-Fe_2O_3$	106
6.1.4.1 Método de reação de estado sólido (MO).....	106
6.1.4.2 Método Pechini.....	113
6.1.4.3 Comparativo MO e Pechini - Sistema $CeO_2-Pr_6O_{11}-Fe_2O_3$	118
6.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV.....	123
6.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN	129
6.4 ANÁLISE TÉRMICA	136
6.5 ESMALTAÇÃO.....	139
7 CONCLUSÕES	149
8 REFERÊNCIAS	151
APÊNDICE A – ANÁLISES DAS AMOSTRAS DE CeO_2 DAS MARCAS CHEMLAB, VETEC E ALDRICH.	158
APÊNDICE B - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS PIGMENTOS COM ADIÇÃO DE MINERALIZADORES.....	160
APÊNDICE C - ESTUDO TEÓRICO SOBRE A FRACA TENDÊNCIA À COLORAÇÃO VERMELHA DO SISTEMA $CeO_2-Pr_6O_{11}-Fe_2O_3$.....	162
ANEXO A – SÍNTESE MATEMÁTICA DA EQUAÇÃO PARA CÁLCULOS DE TOLERÂNCIA INSTRUMENTAL (ΔE_{00}).....	164

1 INTRODUÇÃO

Pigmentos são utilizados pela humanidade há muito tempo, possuindo diversas aplicações em tintas, plásticos, borrachas, cerâmicas, esmaltes e vidros (KUMARI; RAO; REDDY, 2008).

Um pigmento completamente novo é produzido a cada 20 anos, considerando os avanços em outros campos que repercutem nesse (GOMES, 2005).

Existem, basicamente, dois tipos de pigmentos: os orgânicos, que possuem como característica tons muito brilhantes e variados, além de elevado poder de coloração; e os inorgânicos, que tendem a apresentar excelente estabilidade química e térmica e menor toxicidade tanto para o homem quanto para o meio ambiente. A aplicação final é quem determinará o emprego de um ou de outro pigmento, considerando as características de cada um e o propósito (BONDIOLI; MANFREDINI; OLIVEIRA, 1998).

Aplicações em cerâmicas, as quais passam por etapas de processamento que requerem elevadas temperaturas, de 1000 a 1300 °C, devem ser feitas por pigmentos que sejam resistentes ao possível ataque químico do esmalte e as elevadas temperaturas a que serão submetidos, sendo neste caso, o pigmento inorgânico mais empregado para esse fim.

Dentre os métodos de síntese mais comumente utilizados na indústria encontra-se o método de reação de estado sólido, ou mistura de óxidos - MO, o qual se trata de uma técnica barata e de rápida síntese, consistindo basicamente na mistura dos óxidos reagentes (BONDIOLI; MANFREDINI; OLIVEIRA, 1998), necessitando, em alguns casos, da adição de mineralizadores para diminuir a temperatura de tratamento térmico, que variam de 500 a 1400 °C. A presença de fases secundárias, comumente presentes em materiais preparados por este método, influenciam na reprodutibilidade dos pigmentos.

Em aplicações científicas, costumam-se utilizar, além da reação de estado sólido, outros métodos como sol-gel e Pechini. Estes apresentam reações químicas a baixas temperaturas (até 900 °C), sendo provável a obtenção de pigmentos mais reprodutíveis (fase única) e com coloração mais evidente, quando comparados a sínteses via reação de estado sólido, permitindo assim um melhor

estudo de composições do material, pois também tendem a apresentar elevada homogeneidade e pureza (ATKINSON et al., 1998).

O maior interesse atualmente está em desenvolver pigmentos inorgânicos estáveis, reprodutíveis, de tonalidades mais intensas e de baixa toxicidade, podendo substituir aqueles que contêm metais pesados, como por exemplo: Cd, Co, Cr, Hg e Pb (cádmio, cobalto, cromo, mercúrio e chumbo), considerados tóxicos, podendo apresentar efeitos adversos tanto ao meio ambiente, quanto a saúde do homem (KUMARI; RAO; REDDY, 2008; KUMARI, RAO, KOSHY, 2010).

SULCOVÁ e TROJAN (1998) estudaram o sistema $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$, mostrando que este produz coloração na faixa de magenta-laranja a vermelho-marrom, variando de acordo com a quantidade de praseodímio, as condições de síntese e as temperaturas de calcinação.

KUMARI e colaboradores (2008) também mostraram interesse pelo sistema cério-praseodímio, o qual chamou atenção por conter substâncias de baixa toxicidade (quando comparados a elementos como Cd, Co, V) e com alta estabilidade química e térmica, além da capacidade de coloração em plásticos, tornando este sistema uma alternativa viável para substituição dos tradicionais pigmentos vermelhos tóxicos, como o de sulfo-seleneto de cádmio, $CdSe_xS_{1-x}$.

BAN e colaboradores (1998) estudaram, por meio da técnica Mössbauer, as cargas de valência do sistema $Ce_{1-x}Pr_xFe_2$, sem mencionar aplicações em cerâmica ou polímeros.

KUMARI; RAO e REDDY (2008) sintetizaram via reação de estado sólido pigmentos do sistema $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ com a incorporação de íons ferro (Fe^{3+}), estudando sua aplicabilidade em polímeros.

Assim, a presente pesquisa teve como objetivo o estudo de pigmentos inorgânicos cerâmicos a base de óxido de cério dopados com íons ferro (Fe^{3+}) e praseodímio ($Pr^{3+/4+}$), sintetizados pelo método de reação de estado sólido e método Pechini.

2 PIGMENTOS

2.1 HISTÓRICO

O homem utiliza cores há mais de 20 mil anos. Por volta de 3.000 a.C., foram produzidos os primeiros corantes inorgânicos sintéticos, como o silicato de cobre azul ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$), ou Azul Egípcio, ilustrado na Figura 1, composto por: areia, sal, pedra calcária pulverizada e cobre (ABIQUIM, 2011; KREMER, 2011).

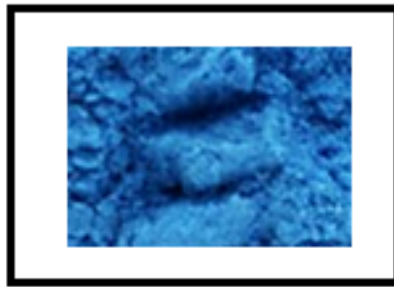


Figura 1 - Silicato de cobre azul, pigmento inorgânico sintético.
Fonte: adaptado de KREMER.

Recentemente a indústria de corantes e pigmentos obteve os maiores avanços, atribuídos a resultados de pesquisas científicas e à aplicação da engenharia moderna, sendo o Mauve (malva) o primeiro corante orgânico sintetizado com uma técnica mais apurada, obtido em 1856, por William H. Perkin. (ABIQUIM, 2011).

2.2 DEFINIÇÃO

De forma geral, pigmentos são definidos como um particulado sólido, orgânico ou inorgânico, natural ou sintético, branco, preto ou colorido, que seja insolúvel no substrato no qual venha a ser incorporado e que não reaja

quimicamente com este, fornecendo a cor através da simples dispersão mecânica no meio a ser colorido, diferentemente de corantes (ou tintas), os quais são solúveis no substrato, perdendo assim suas características estruturais e cristalinas (LEWIS, 1988).

Pigmentos orgânicos possuem como característica tons muito brilhantes e variados, além de elevado poder de coloração. Já os inorgânicos tendem a apresentar excelente estabilidade química e térmica, além de geralmente apresentarem menor toxicidade, com exceção daqueles que contêm metais pesados como Cd, Co, V, Cr. Baseando-se nas propriedades citadas, a aplicação final é quem determinará o emprego de um ou de outro pigmento (BONDIOLI; MANFREDINI; OLIVEIRA, 1998).

Pigmentos cerâmicos são formados por uma rede hospedeira, matriz, e por um componente pigmentante, cromóforo (normalmente um cátion de metal de transição), e por possíveis componentes modificadores, que irão estabilizar, conferir ou reafirmar suas propriedades pigmentantes, como os mineralizadores, por exemplo (ANDERSON; PENNELL; GUHA, 1987; BURGYAN; EPPLER, 1983; ESTRIBANO; LAMBIES; GUILLEM, 1979; OLAZCUAGA, 1992).

Os pigmentos podem ser classificados segundo diversas características: origem, cor, composição química, método de preparação e uso. A classificação mais básica divide os pigmentos em dois grupos: pigmentos orgânicos e pigmentos inorgânicos, existindo ainda uma subdivisão dos pigmentos inorgânicos em naturais e sintéticos (BONDIOLI; MANFREDINI; OLIVEIRA, 1998).

Os pigmentos naturais são aqueles encontrados na natureza, os quais foram conhecidos e utilizados por um longo tempo. Entre os mais utilizados estão os óxidos simples e, em particular, os óxidos de ferro, que dão origem a diversas colorações, que vão do amarelo ao marrom. (BONDIOLI; MANFREDINI; OLIVEIRA, 1998).

Já os pigmentos sintéticos são preparados pelo homem, mediante procedimentos químicos. A Figura 2 exibe outra possível classificação dos pigmentos inorgânicos em pretos, brancos e coloridos, com suas respectivas subdivisões.

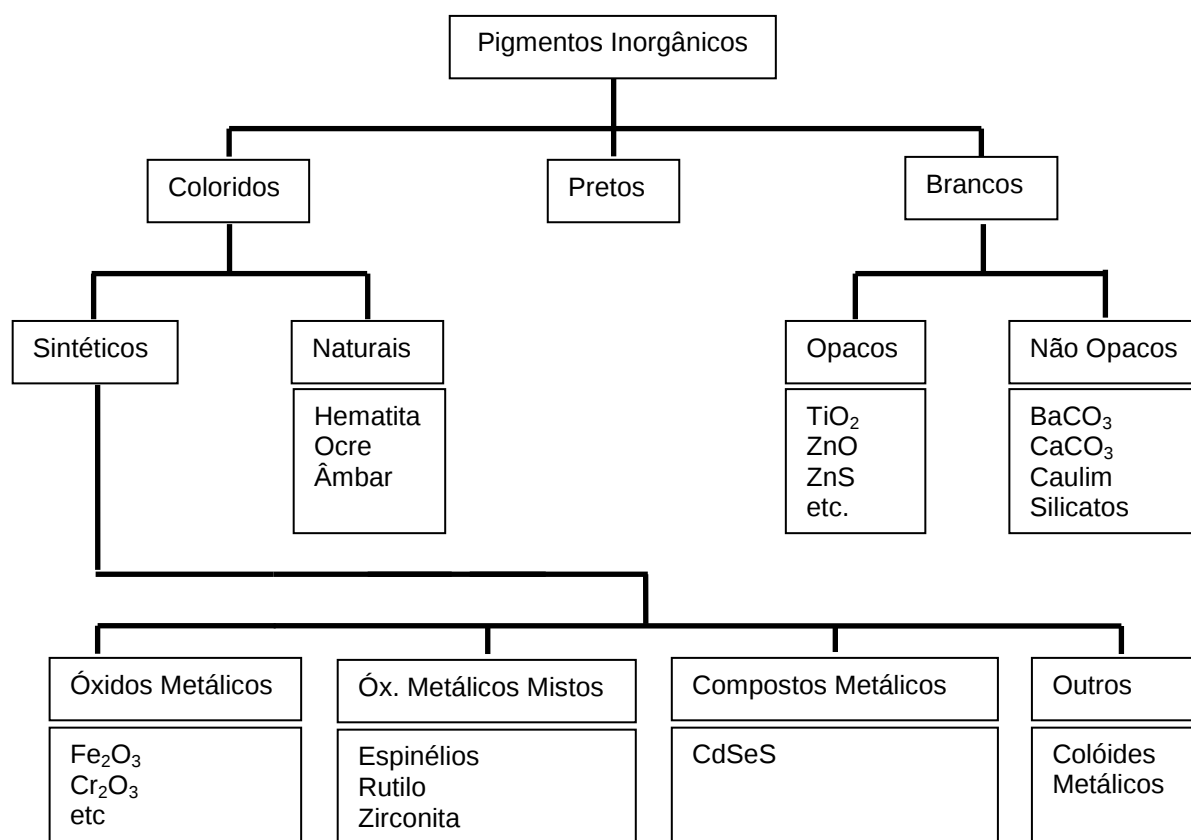


Figura 2 - Classificação dos pigmentos inorgânicos.

Fonte: BURGYN; EPPLER, 1983.

Outra maneira de classificação é como a apresentada na Tabela 1, considerando as cores e propriedades químicas dos pigmentos, a qual segue o sistema recomendado pela ISO (International Standard Organization – Organização Internacional de Padrões).

Tabela 1 - Classificação dos pigmentos baseada na cor e propriedades químicas.

(continua)

Termos	Definição
Pigmentos Brancos	O efeito óptico é causado pela não seletividade da dispersão da luz (exemplos: dióxido de titânio e pigmentos de sulfeto de zinco, zinco branco).
Pigmentos Coloridos	O efeito óptico é causado pela absorção seletiva da luz e também pela grande seletividade de dispersão da luz (exemplos: óxido de ferro vermelho e amarelo, pigmentos de cádmio, pigmentos ultramarinhos, cromo amarelo, cobalto azul).

(conclusão)

Pigmentos Coloridos	O efeito óptico é causado pela absorção seletiva da luz e também pela grande seletividade de dispersão da luz (exemplos: óxido de ferro vermelho e amarelo, pigmentos de cádmio, pigmentos ultramarinhos, cromo amarelo, cobalto azul).
Pigmentos Pretos	O efeito óptico é causado pela não seletividade de absorção da luz (exemplos: pigmentos de carbono, óxido de ferro).
Pigmentos de Brilho	O efeito óptico é causado pela reflexão regular e interferência.

Fonte: adaptado de MILANEZ, 2005.

Os pigmentos cerâmicos, segundo a estabilização do íon cromóforo, podem ser classificados em quatro tipos (MONRÓS et al., 1992):

1. Pigmentos estruturais: o cromóforo se integra estruturalmente na rede cristalina de forma estequiométrica; Ex. pigmentos verdes de NiAl_2O_4 .
2. Pigmentos mordentes: neste caso o íon cromóforo segregado se mantém próximo a superfície na estrutura da matriz; Ex: Cr_2O_3 na esfena CaSnSiO_5 rosa de estanho-cromo.
3. Pigmentos encapsulados: cristais do cromóforo estão encapsulados dentro de um cristal da rede cristalina hospedeira; Ex. pigmento vermelho de óxido de ferro dopado com cério que somente após ser encapsulado numa matriz de sílica se manteve estável para aplicação em fritas industriais a 1.000°C .
4. Soluções sólidas: o íon cromóforo faz parte da estrutura cristalina da matriz, substituindo algum íon da rede; Ex: pigmento amarelo por substituição de íons praseodímio no lugar de íons zircônio no sistema Ca-ZrO_2 .

2.3 PROPRIEDADES

Na decoração de peças cerâmicas (porcelanas, vidros, vidrados, esmaltes, revestimentos etc.), os principais fatores levados em consideração são a estabilidade térmica e química dos pigmentos aplicados (BONDIOLI; MANFREDINI;

OLIVEIRA, 1998, BONDIOLI; MANFREDINI; SILIGARD, 2005), entretanto, não deixando de ser importante a sua capacidade de desenvolver cor.

Entre os requisitos para um bom pigmento inorgânico estão: baixa solubilidade nos vidrados cerâmicos, elevada estabilidade térmica, distribuição granulométrica homogênea e abaixo de 10 μm , além de resistência ao ataque físico e químico de abrasivos (SULCOVA; TROJAN, 1999), sendo a área superficial específica e a distribuição granulométrica de grande importância na aplicação industrial, pois quanto mais fino o pigmento, mais fácil será solubilizá-lo na matriz. (BONDIOLI; MANFREDINI; OLIVEIRA, 1998),

A opacidade (capacidade de impedir a transmissão da luz através da matriz) é uma das propriedades ópticas mais importantes de um pigmento, a qual também depende diretamente das dimensões das partículas e da diferença entre os índices de refração do pigmento e da matriz. (LEWIS, 1973)

A reprodutibilidade é um grande requisito na produção seriada de pigmentos cerâmicos, sendo também um problema devido a características intrínsecas de cada pigmento e, principalmente, quando provindos de locais diferentes, podendo conter diversos tipos de impurezas (BONDIOLI; MANFREDINI; OLIVEIRA, 1998, MARINOVA et al., 2003), dificultando assim sua reprodução.

Segundo Borgert, 1999, a variação de tonalidade das peças cerâmicas pigmentadas é influenciada por diversos fatores durante o ciclo de queima, como: variação de temperatura, ciclo de queima, pressão, atmosfera e resfriamento.

Devido a esses fatores, é de grande importância ter absoluto domínio do processo de síntese, bem como das propriedades intrínsecas dos compostos utilizados para prevenir mudanças significativas de cor. (ZANNINI, 2003).

2.4 COR

A luz solar emite radiação com comprimentos de onda que vão do ultravioleta ao infravermelho (1nm a 10^5 nm, aproximadamente). A região denominada visível, como mostra a Figura 3, contém comprimentos de onda que vão de 400 a 700 nm, aproximadamente. Nesse intervalo estão situadas as

radiações que correspondem a todas as cores que o olho humano pode identificar. (MELCHIADES; BOSCHI, 1999).

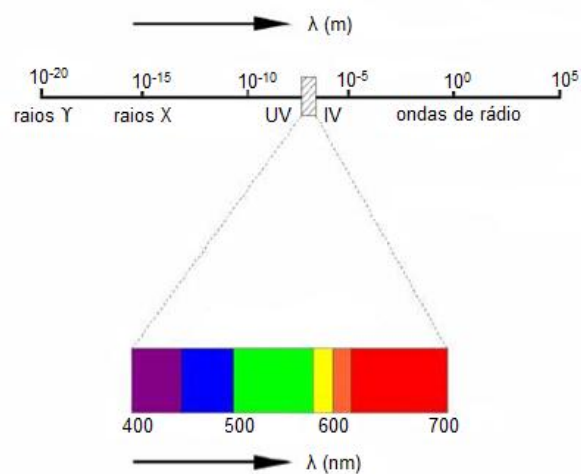


Figura 3 – A luz visível no espectro eletromagnético.
Fonte: MELCHIADES; BOSCHI, 1999.

Quando a luz atravessa certo material, a radiação em certos comprimentos de onda é absorvida. Se a absorção ocorrer na região do visível do espectro, a luz transmitida terá a cor complementar da que foi absorvida (LEE, 2001), como apresentado na tabela 2.

Tabela 2 - Cores absorvidas e suas respectivas cores complementares.

λ / nm	absorvida	refletida
	Cor	Cor complementar
380-420	violeta	verde-amarelo
420-440	violeta-azul	amarelo
440-470	azul	laranja
470-500	azul-verde	vermelho
500-520	verde	púrpura
520-550	verde-amarelo	violeta
550-580	amarelo	violeta-azul
580-620	laranja	azul
620-680	vermelho	azul-verde
680-780	púrpura	verde

Fonte: adaptado de LEE, 2001.

2.4.1 Origem da cor nos sólidos

A cor em cerâmica, geralmente, é proveniente de um íon cromóforo, o qual produz a cor absorvendo a radiação visível de forma seletiva, necessitando de mecanismos químicos apropriados para manter estável essa cor mesmo sob condições químicas e de temperatura desfavoráveis (CASQUEIRA; SANTOS, 2008; NUNEZ et al., 1998).

2.4.2 Transição eletrônica

Íons cromóforos, geralmente elementos de transição, que apresentam orbitais “d” e “f” incompletos, são os mais usados na indústria de pigmentos cerâmicos, pois esses orbitais incompletos possibilitam transições eletrônicas d-d e transferência de carga, fenômenos os quais são responsáveis pelo surgimento da cor. (TLACZALA; BARTECKI, 1995).

Nessas transições eletrônicas o elétron é excitado para um orbital com energia mais elevada, porém, os saltos são de tão grande energia que a absorção geralmente ocorre na região do ultravioleta (UV). Entretanto, circunstâncias especiais podem tornar possíveis saltos menores na energia eletrônica, apresentando absorções na região do visível, ou seja, ocorre diminuição no intervalo entre as bandas, o *band gap* (LEE, 1999).

Materiais metálicos têm suas bandas de alta energia parcialmente preenchidas com elétrons. Assim, a radiação incidente, com comprimentos de onda na faixa do espectro visível, é absorvida pelos elétrons promovendo-os para posições desocupadas acima do nível de Fermi e, ao retornarem ao estado de menor energia, liberam um fóton de comprimento de onda dentro da região do espectro visível (PADILHA, 1997). A Figura 4 ilustra um esquema destas bandas de condução e banda de valência para diferentes tipos de materiais, mostrando o nível de Fermi e o *band gap*.

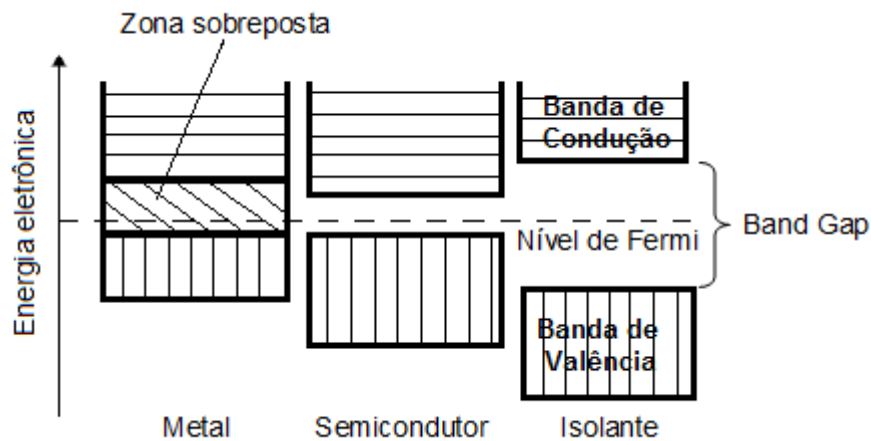


Figura 4 – Esquema simplificado mostrando a localização do nível de Fermi e o band gap.

Fonte: adaptado de <http://www.physics.udel.edu/~watson/scen103/99s/clas0426.html>.

A variação da tonalidade também é devida aos diferentes estados de oxidação, em equilíbrio, presentes em um mesmo elemento, como os elementos de transição: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Nd, Pm, Sm (escândio, titânio, vanádio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cério, praseodímio, neodímio, promécio e samário), estando entre esses elementos também o Fe (ferro), Pr (praseodímio) e cério (Ce), comumente empregados na coloração de materiais cerâmicos (ZASSO, 1997), e alvos de estudo neste trabalho.

2.4.3 Defeitos

Uma solução sólida é basicamente uma fase cristalina que pode ter composição variada. As soluções sólidas podem ser de dois tipos: solução sólida substitucional e intersticial (WEST, 1999).

Na solução sólida substitucional, o átomo ou íon que está sendo introduzido substitui diretamente um átomo ou íon de carga igual ou maior na estrutura principal. Já na solução sólida intersticial, o átomo ou íon introduzido ocupa um sítio que está normalmente vazio, sem que átomos ou íons sejam deixados de fora (WEST, 1999).

Íons de tamanhos similares substituem outro com facilidade e a formação da solução sólida é estável em todas as temperaturas; a entalpia da mistura de tais íons similares é pouco provável e o impulso (força motriz) para formação da solução sólida é o aumento da entropia. Com íons que diferem em 15-20 por cento no tamanho, a solução sólida pode ser formada a altas temperaturas quando a entropia for capaz de compensar a entalpia positiva. Com íons que diferem em mais de 30 % no tamanho não é esperada a formação da solução sólida (WEST, 1999).

Alguns metais formam solução sólida intersticial com pequenos átomos, especialmente H, C, B, N (hidrogênio, carbono, boro e nitrogênio), entrando em sítios intersticiais vazios na estrutura do metal hospedeiro.

Entretanto, é possível uma solução sólida apresentar ambas as formações, substitucional e intersticial, ocorrendo juntas, pela introdução de íons de carga diferente a aqueles da estrutura hospedeira ou pela criação de vacâncias (WEST, 1999).

Os defeitos podem ser intrínsecos se estiverem associados com cristais estequiométricos ou extrínsecos se associados com dopantes ou impurezas. No ultimo caso, o dopante ou ocupa sítios intersticiais ou substitui átomos ou íons na rede matriz (célula unitária). Quando a concentração do dopante é alta, é comum se referir ao material como solução sólida, ao invés de material dopado (WEST, 1999).

A presença de dopantes pode gerar defeitos, os quais podem causar distorções na rede do material, gerando níveis intermediários na região do *band gap* e, com isso, modificando propriedades do material. Essa mudança no *band gap* está diretamente relacionada às variações de tonalidade e intensidade apresentadas em espectros na região do visível e em dados de colorimetria (FURUKAWA; MASUI; IMANAKA, 2006; JONES, 2006). A Figura 5 apresenta uma variação no *band gap* com a dopagem de óxido de praseodímio na rede do CeO_2 .

Um orbital 4f parcialmente preenchido do Pr^{3+} se encontra acima da banda de valência do O_{2p} . O valor encontrado para a energia da banda do $\text{Ce}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{O}_2$ foi de 1,88 eV a partir da banda de absorção. Este estreitamento do gap de 3,01 eV no caso do CeO_2 é atribuído ao nível de energia eletrônico adicional gerado pelo Pr^{4+} (KUMARI; RAO; KOSHI, 2010). Essa diminuição do gap torna possível saltos eletrônicos de menor energia, podendo assim o material apresentar absorções dentro da região do visível (LEE, 1999).

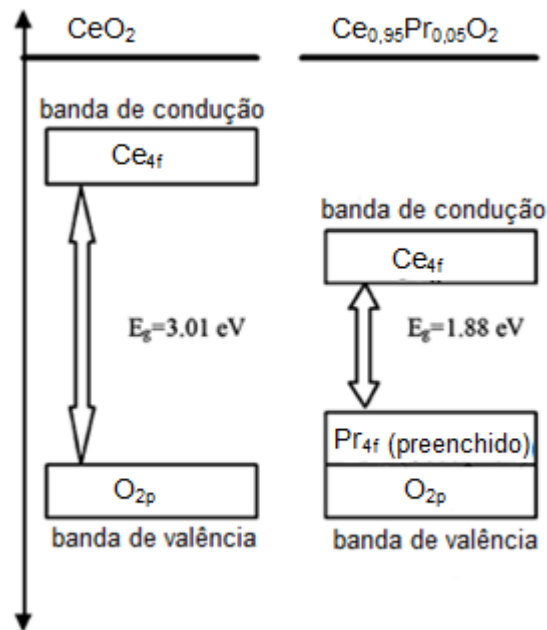


Figura 5 - Estruturas de bandas do CeO_2 e do $\text{Ce}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{O}_2$.
Fonte: KUMARI; RAO; KOSHI, 2010.

2.4.4 Posição da ocupação de cátions

A em um pigmento é influenciada pela composição química, estrutura cristalina, defeitos estruturais (químicos e reticulares), sub e microestruturas, e, principalmente, pelo estado de sua superfície (BERNARDI, 2002), além, também, pela posição em que o cátion ocupará nos sítios, tetraédricos ou cúbicos, como ilustrado na Figura 6.

A ocupação do sítio está relacionada com o elemento de que se trata, considerando que átomos maiores terão certa preferência em ocupar sítios maiores, quando existentes. No caso da fluorita, átomos maiores podem ocupar os sítios cúbicos, com coordenação 8.

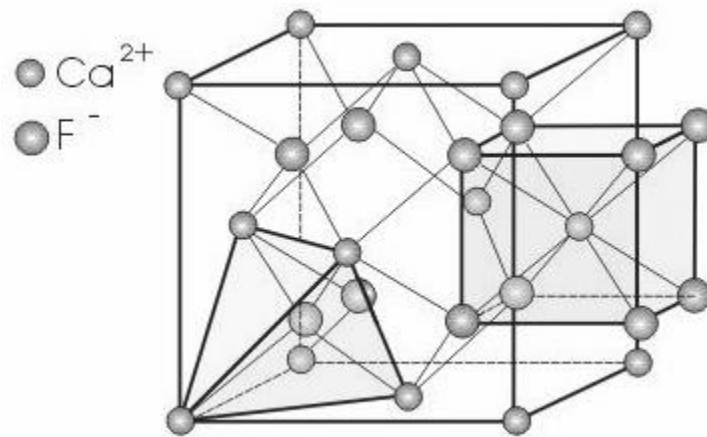


Figura 6 – Exemplos de sítios tetraédricos e cúbicos em uma estrutura tipo fluorita.

Assim, um cromóforo ocupando um sítio tetraédrico pode gerar uma coloração diferente da originada pela ocupação de um sítio cúbico.

2.5 SISTEMAS DE MEDIÇÃO DE COR

A conversão das cores em números foi realizada através da representação gráfica das variáveis cromáticas (luminosidade, tonalidade e saturação) em diagramas, de tal modo que cada ponto no plano ou espaço representaria uma cor (MELCHIADES, BOSCHI, 1999).

Assim, atribuindo-se um número a uma cor, a comparação entre elas se torna mais viável, possibilitando análises quantitativas dessas variações de cor, mesmo estas sendo mínimas.

A Commission Internationale de l'Eclairage – CIE (Comissão Internacional de Iluminação) estabeleceu o diagrama cromático Yxy , em 1931, e o espaço colorimétrico $L^*a^*b^*$ em 1976.

2.5.1 Modelo RGB

O modelo de cores RGB, que é o modelo de cor que impulsiona monitores e televisores, baseia-se em cores aditivas, ou seja, na combinação, mistura, de diferentes intensidades de vermelho, azul e verde, sendo criadas novas variações de cor. A figura 7 mostra a combinação destas três cores (HILAND).

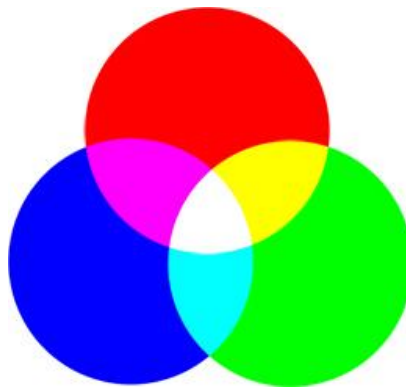


Figura 7 – Combinação das três cores do modelo RGB.

Fonte: HILAND. Disponível em: http://www.hiland.com/knowledge_base/helpful_hints/getting_to_know_rgb_cmyk/

Uma tela de monitor é composta por pixels, que são constituídos por três unidades de luz, vermelho, verde e azul. Ou seja, valores de RGB são aplicados a esses pixels, permitindo exibir uma imagem quando funcionam em conjunto (HILAND).

Existem três métodos comuns para ler ou definir um valor RGB. O primeiro é composto por três valores numéricos diferentes, que contém sempre um valor entre 0 e 255, para vermelho, verde e azul. O segundo sistema adota notação hexadecimal, que segue um padrão muito lógico, sendo dividido em três pares, onde o primeiro para representa o vermelho, o segundo o verde e o terceiro o azul, como apresentado na figura 8, onde, por exemplo, a notação 3FD72F traduz uma tonalidade verde claro (HILAND).

3F	+	D7	+	2F	=	
CF	+	96	+	09	=	
2A	+	8B	+	E4	=	

Figura 8 – Notação hexadecimal para valores de RGB.

Fonte: HILAND. Disponível em: http://www.hiland.com/knowledge_base/helpful_hints/getting_to_know_rgb_cmyk/

O terceiro método, e também o menos preciso, é o das percentagens, onde o programa irá traduzir os percentuais em um número apropriado no intervalo de 0 a 255 (HILAND).

2.5.2 Modelo CMYK

O modelo de cores CMYK utiliza cores subtrativas, sendo elas: ciano, magenta, amarelo e preto. Quanto mais tintas se misturas, menos luz é absorvida e, conseqüentemente, menos luz é refletida ao olho. O resultado é a percepção de uma cor mais escura.

A figura 9 demonstra as maneiras pelas quais as três primeiras cores, ciano, magenta e amarelo, podem se combinar criando cores diferentes (HILAND).

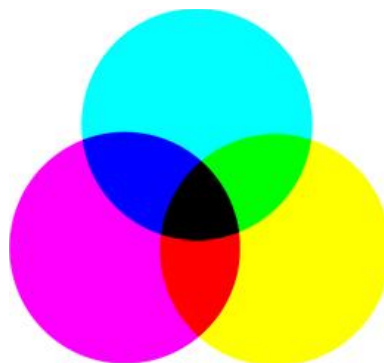


Figura 9 – Combinação das cores do modelo CMYK.

Fonte: HILAND. Disponível em: http://www.hiland.com/knowledge_base/helpful_hints/getting_to_know_rgb_cmyk/

Observa-se que no modelo RGB as três cores criam aditivos de branco, já no modelo CMYK a combinação das três cores subtrativas cria a cor preta. A inclusão do preto em CMYK é escurecer outras cores, assim, da mistura de amarelo e magenta pode-se obter laranja, mas, para um tom de laranja mais escuro acrescenta-se a quantidade de preto, a fim de alcançar o tom específico (HILAND).

As cores em CMYK são determinadas por uma série de quatro percentagens, sendo uma para cada uma das quatro cores, compreendidas entre 0 e 100%. Contudo, não existe uma correlação perfeita entre CMYK e RGB (HILAND).

2.5.3 Diagrama cromático Yxy

Os valores de XYZ (X=vermelho, Y=verde e Z=azul) baseiam-se na teoria de que os olhos humanos possuem recepção para três cores primárias, o vermelho, o verde e o azul, onde todas as cores são vistas como uma mistura dessas três. É nessa percepção das cores que o método do espaço colorimétrico Yxy se baseia. A partir da intensidade relativa dos comprimentos de onda correspondentes às cores primárias é calculada a localização dos pontos correspondentes à cor (DELLA, 2005; MELCHIADES, BOSCHI, 1999; MILANEZ, 2003). A figura 10 ilustra o diagrama cromático Yxy. Na Linha mais externa estão dispostas as tonalidades, e o grau de saturação aumenta do centro para as bordas da figura.

Neste diagrama as tonalidades são dispostas ao longo da linha mais externa do diagrama cromático e o grau de saturação aumenta do centro para as bordas (DELLA, 2005; MELCHIADES, BOSCHI, 1999; MILANEZ, 2003).

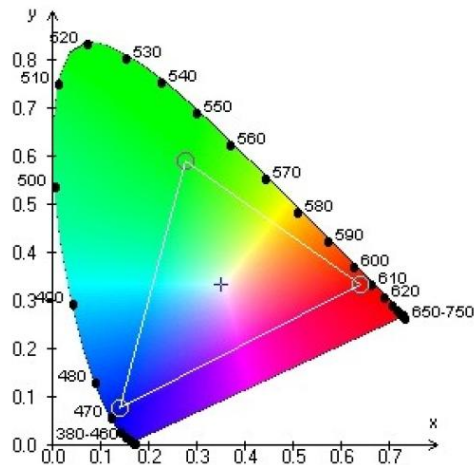


Figura 10 – Diagrama cromático do sistema Yxy.

Fonte: PASSUELO, 2004.

Entretanto, o método Yxy apresenta grande proximidade de cores, como alguns tons de verde, o que dificulta consideravelmente a visualização de diferença, sendo este o principal inconveniente do método. Como solução, os métodos CIELAB e HUNTERLAB passaram a utilizar um novo tratamento matemático com iguais intensidades relativas das radiações, uniformizando o espaçamento entre as cores no espaço colorimétrico, sendo que o CIELAB possui um maior leque de possibilidades de cálculos (PEREZ, 1991).

2.5.4 Espaço colorimétrico $L^*a^*b^*$ - CIEL $^*a^*b^*$

O sistema CIEL $^*a^*b^*$ é representado graficamente na Figura 11.

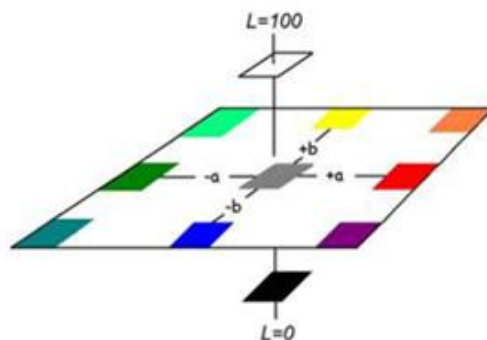


Figura 11 - Sistema CIEL $^*a^*b^*$, representação tridimensional.

Fonte: Hunter Associates Laboratory Inc., Faifers, Virginia, USA.

Esse sistema faz uso de três parâmetros para a identificação de uma cor: (MELCHIADES, BOSCHI, 1999)

1. Parâmetro L^* : indica o grau de luminosidade. Varia de 0 (preto) a 100 (branco);

2. Parâmetro a^* : um $a^* < 0$ indica maior participação da cor verde; já, $a^* > 0$, maior participação da cor vermelha;

3. Parâmetro b^* : um $b^* < 0$ indica maior participação da cor azul; já, $b^* > 0$, maior participação da cor amarela.

Onde: a^* e b^* são denominadas coordenadas cromáticas.

Como a cor de um determinado material é uma decorrência dos comprimentos de onda que ele é capaz de absorver e conseqüentemente de refletir, as cores também podem ser caracterizadas por medidas de reflectância na região do visível (400 a 700 nm), onde cada cor refletida terá um comprimento de onda específico (MELCHIADES, BOSCHI, 1999).

Na Tabela 3 encontram-se algumas coordenadas colorimétricas obtidas na caracterização de pigmentos do sistema $A_{1-x}B_xO_2$ (SULCOVA; TROJAN, 2003)

Tabela 3 – Coordenadas colorimétricas de pigmentos $Ce_{1-x}Pr_xO_2$.			
(%) dopante x	L^*	a^*	b^*
0,05	62,71	26,96	33,17
0,10	60,21	23,53	33,21
0,20	56,82	22,62	32,61
0,30	56,36	18,51	29,61

Fonte: SULCOVA; TROJAN, 2003

A figura 12 apresenta a cor, no canto superior direito da imagem, do pigmento com 0,05 % de praseodímio (SULCOVÁ; TROJAN, 2003) quando atribuídas as coordenadas colorimétricas deste, fornecida na Tabela 3.

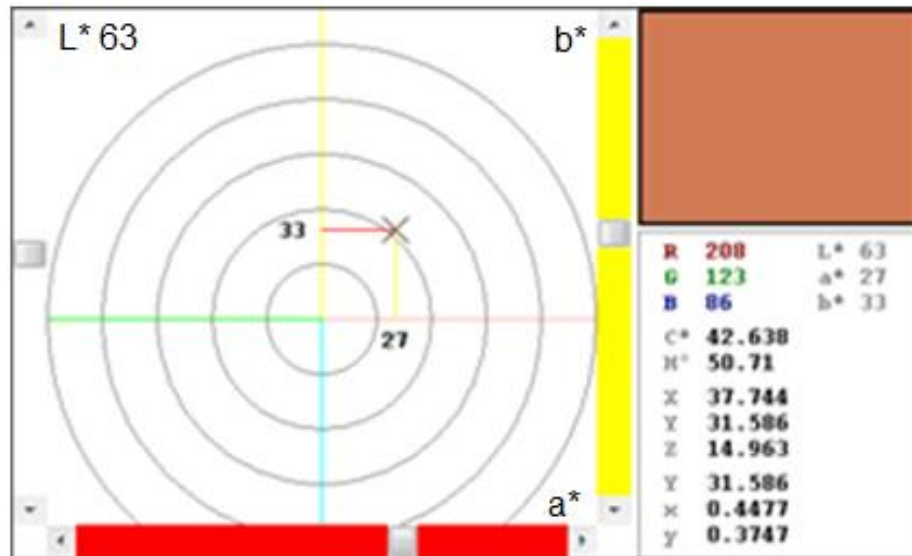


Figura 12 – Ilustração da coloração do pigmento $\text{Ce}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_2$.

FONTE: Color Pro. Disponível em: <http://www.colorpro.com/info/tools/labcalc.htm>.

Como apresentado na Figura 12, os valores L^* , a^* e b^* obtidos localizam o pigmento na região tendendo para um tom laranja, uma vez que o parâmetro a^* (verde - vermelho) e b^* (azul-amarelo) estão bastante positivos.

2.5.5 Tolerância instrumental – ΔE_{00}

O método $\text{CIE } L^*a^*b^*$, além de caracterizar a cor, pode também avaliar a tolerância instrumental (ΔE_{00}^* - CIE 2000), a qual indica se a variação de cor encontra-se em uma faixa aceitável. Esse tipo de análise é realizado com a aplicação da equação (1), onde a diferença de cor, ou ΔE , é dada entre a cor $L_2a_2b_2$ da amostra e a cor $L_1a_1b_1$ da referência (STAVRIDAKIS, 2004; CIE 2000). O anexo A apresenta uma síntese matemática da equação 1.

$$\Delta E_{00} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L'}{K_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{K_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{K_H S_H}\right)^2 + R_T \left(\frac{\Delta C'}{K_C S_C}\right) \left(\frac{\Delta H'}{K_H S_H}\right)} \quad \text{Eq. 1}$$

Essa tolerância instrumental se baseia nos limites de tolerância da visão humana, a qual, através de alguns estudos, indica que valores de ΔE_{00}^* maiores que 1,0 podem ser detectados pelo olho humano (TOZZI, 1992).

Assim, aplicando-se a Eq. 1 é possível verificar se a variação de tonalidade de um pigmento para outro está dentro de um padrão aceitável. A tabela 4 traz uma definição segundo Petter (2000) para valores de ΔE , considerando a sensibilidade de percepção do olho humano.

Tabela 4 – ΔE e percepção das diferenças de cor	
ΔE	Diferenças de cor
<0,2	Imperceptível
0,2 a 0,5	Muito pequena
0,5 a 1,5	Pequena
1,5 a 3,0	Distinguível
3,0 a 6,0	Facilmente percebida
6,0 a 12,0	Grande
>12,0	Muito grande

Fonte: PETTER, 2000.

Na tabela 4 verifica-se que valores de ΔE acima de 1,5 apresentam variação de cor distinguível e, portanto, pode-se dizer que não apresentariam variação de cor dentro do aceitável.

2.6 SISTEMAS PIGMENTANTES

São vários os fatores considerados na seleção de um ou mais pigmentos para uma melhor aplicação específica, como a capacidade de coloração, a uniformidade da cor requerida, custos, o tamanho de partícula, a estabilidade durante o processamento e a compatibilidade com demais componentes.

A introdução do pigmento cerâmico em um substrato pode resultar no desenvolvimento de cores inesperadas, uma vez que a cor é bastante influenciada pela presença de outras estruturas cristalinas coloridas, pelo estado da

superfície (quando a área superficial aumenta, ocorre também um espalhamento maior da luz), por defeitos estruturais (químicos e reticulares), pela composição química, entre outros. (ZASSO, 1997).

A obtenção de um bom pigmento depende de suas propriedades físicas, que estão ligadas diretamente à estrutura cristalina do pigmento, à distribuição granulométrica, a forma das partículas e ao grau de aglomeração, e das propriedades químicas, como composição, pureza e estabilidade (BONDIOLI; MANFREDINI; OLIVEIRA, 1998).

2.6.1 Óxido de cério – CeO_2

A utilização industrial de lantanídeos está crescendo rapidamente devido a sua conhecida baixa toxicidade, visando prevenir riscos à saúde e danos ao meio ambiente. (GARCIA et al., 2001; KUMARI; RAO; KOSHY, 2010).

Por apresentarem propriedades com ampla faixa de potencial redox, alta mobilidade de oxigênio na rede cristalina, alta afinidade por compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre, os compostos de cério tem enorme potencial para aplicações tecnológicas (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007). A figura 13 apresenta algumas aplicações dos compostos de cério.

Uma das principais aplicações de compostos à base de cério é em processos metalúrgicos, onde estes compostos são adicionados ao aço para eliminar impurezas, principalmente oxigênio e enxofre, devido à sua alta afinidade para formar ligações com esses elementos, contribuindo assim, para melhorar significativamente a qualidade do aço, aumentando, por exemplo, a resistência e durabilidade (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007).

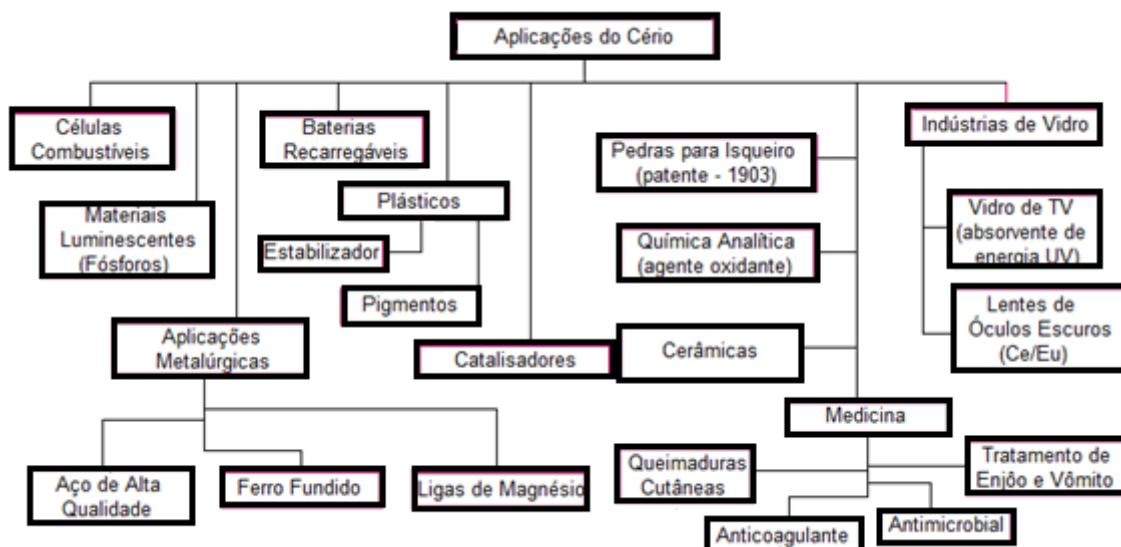


Figura 13 – Diagrama esquemático de aplicações dos compostos de cério.
Fonte: adaptado de MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007.

Dentre os compostos de Ce^{4+} , o dióxido de cério (CeO_2 , também conhecido como cerianita) é o mais estável, devido a sua estrutura cúbica tipo fluorita (grupo espacial $Fm3m$). Tal estrutura confere a este óxido uma estabilidade maior que o sesquióxido, Ce_2O_3 , contendo cério trivalente (estrutura hexagonal). (MOELLER, 1975). A figura 14 ilustra a estrutura tipo fluorita e antifluorita; e a figura 15 traz a estrutura do óxido de cério.

Comparando a figura 14, estruturas fluorita e antifluorita, com a figura 15, do óxido de cério, verifica-se que o CeO_2 apresenta estrutura do tipo fluorita, onde os íons Ce^{4+} (cátion) formam uma estrutura cúbica de face centrada, tendo os sítios tetraédricos ocupados por íons O^{2-} (ânion) enquanto que os sítios cúbicos permanecem vazios.

O óxido de cério possui a característica intrínseca de propiciar o armazenamento de oxigênio, tendo a habilidade de estocar excesso de oxigênio em condições pobres e liberar oxigênio em atmosferas ricas em monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos. Isso acontece por conseguir manter-se nos estados de oxidação Ce^{3+} e Ce^{4+} , dependendo das condições presentes de oxigênio. A mobilidade de oxigênio em CeO_2 é muito maior que a encontrada em óxidos convencionais tais como SiO_2 , Al_2O_3 e ZrO_2 . (SONG et al., 2007; KUMARI; RAO; REDDY, 2008; SINGH; HEGDE, 2008; WU et al., 2007; KNAUTH; TULLER, 1999).

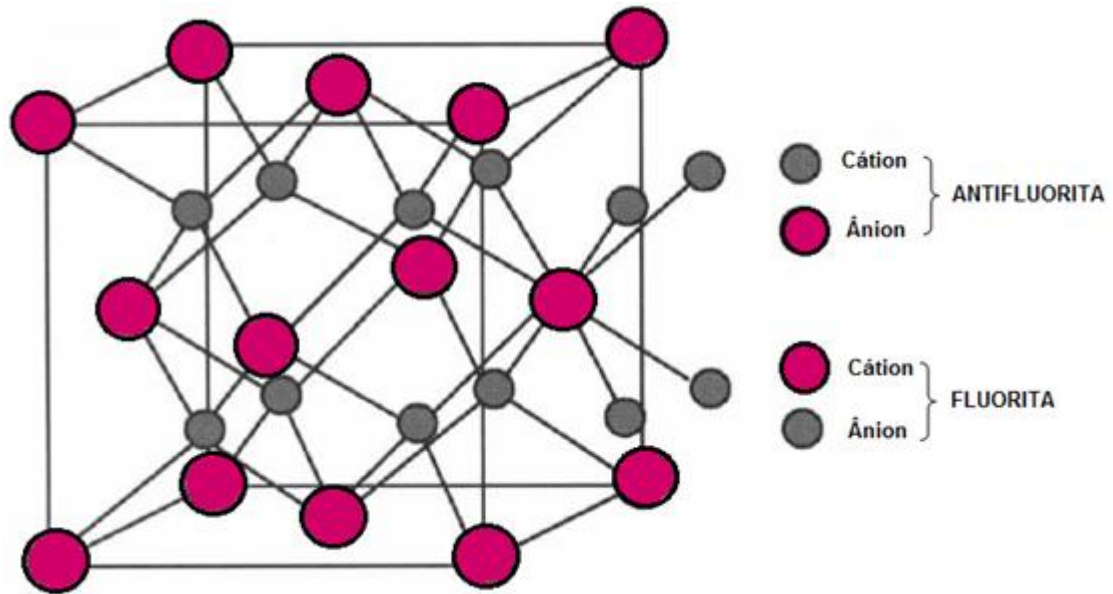


Figura 14 – Estrutura tipo fluorita e antifluorita.

Fonte: adaptado de <http://dc127.4shared.com/doc/3SZhn0ic/preview.html>

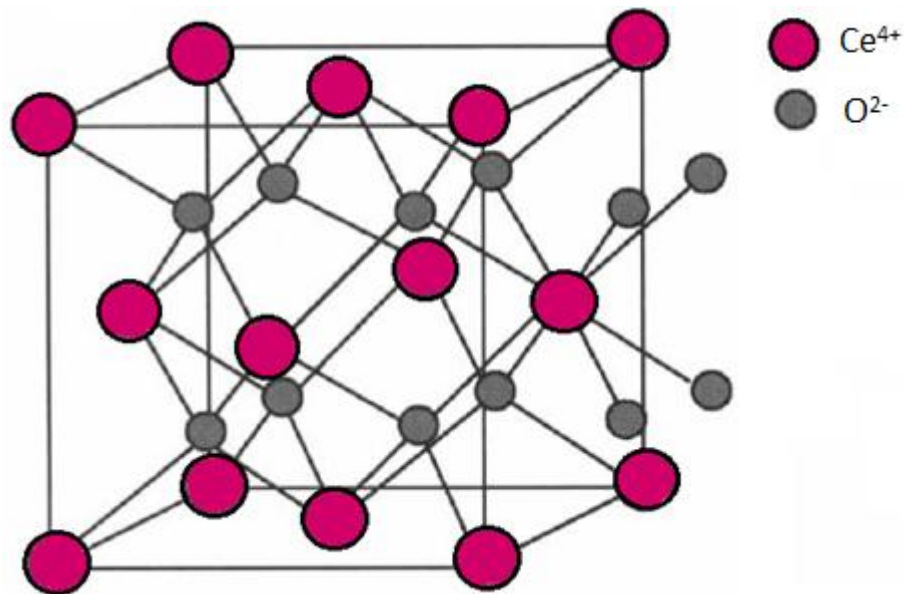


Figura 15 – Estrutura do óxido de cério, CeO_2 .

FONTE: adaptado de <http://wallacealexandreihsv.blogspot.com/2011/10/fluorita.html>

Os íons Ce^{3+} formam os principais centros de defeitos, e a carga não balanceada é neutralizada por vacância de íons O^{2-} . A introdução de terras raras na rede cristalina do dióxido de cério faz com que ocorra uma compensação de cargas, gerando vacâncias de oxigênio, sendo que a mobilidade do oxigênio depende do tipo de dopante empregado. (KUMARI; RAO; REDDY, 2008; SINGH; HEGDE, 2008; SONG et al., 2007).

2.6.2 Pigmentos de CeO_2 dopados com Pr^{3+} e/ou Fe^{3+}

Cério (CeO_2) é um dos mais reativos óxidos de terra raras com aplicações em células combustíveis, células solares, dispositivos semicondutores, entre outras (SINGH; HEGDE, 2008)

Pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-PrO}_2$, formados pela solução sólida $\text{CeO}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$, com estrutura tipo fluorita do CeO_2 , são baseados na incorporação de íons praseodímio (cromóforo) na rede do CeO_2 . Esse sistema possui como característica a estabilidade a altas temperaturas e a resistência química, partindo dos óxidos bases, CeO_2 e Pr_6O_{11} , além de apresentarem baixa toxicidade. (SULCOVÁ; TROJAN, 2003).

O mecanismo de coloração em pigmentos a base de cério é baseado na banda de transferência de carga do CeO_2 para comprimentos de onda mais elevados. Em dopagens do CeO_2 com íons Pr^{4+} , o elétron de valência $4f^1$ do praseodímio apresenta um nível adicional de energia de elétrons entre a banda de valência do O^{2-} e a banda de condução do Ce^{4+} , reduzindo o band gap para 1,94 eV, situado na região de comprimento de onda do azul-escuro, sendo observada uma coloração complementar amarela (KUMARI; RAO; REDDY, 2008).

Sulcová e Trojan, 2003, sintetizaram pigmentos cerâmicos a base de óxido de cério dopado com praseodímio, com concentrações de 0,05 a 0,90 mol/mol, via reação de estado sólido, com temperaturas de calcinação de 1350°C por 1 hora. Os pigmentos obtidos foram aplicados com esmalte (10% massa/massa) em temperatura de 1050°C por 15 min.

Sulcová e Trojan, 2003, observaram que com o aumento da concentração de praseodímio diminui a coloração vermelha (coordenada a^*) e amarela (coordenada b^*) dos pigmentos, atribuindo uma coloração magenta-laranja intensa com concentração de praseodímio de 10% mol ($L^*=60,21$; $a^*=23,53$; $b^*=33,21$). Quando 50% mol de praseodímio é adicionado ao sistema $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$, a coloração dos pigmentos salta para uma cor vermelho-marrom ($L^*=55,02$; $a^*=14,02$; $b^*=26,01$), e em altíssimas concentrações de praseodímio (>50%) a cor salta para marrom-amarelo.

Por meio de difração de raios X, Sulcová e Trojan, 2003, verificaram que mesmo em altas concentrações de praseodímio, o sistema permaneceu com

fase única e o parâmetro de rede diminuiu com o aumento da concentração de praseodímio. Ele ainda afirma que os átomos de praseodímio substituem os átomos de cério na rede cristalina formando defeitos substitucionais neutros Pr_{Ce}^x na solução sólida $Ce_{1-x}Pr_xO_2$. A formação desses defeitos está associada com a diminuição do volume da rede do dióxido de cério. O praseodímio entra na rede do dióxido de cério substituindo o cério, isso porque o íon praseodímio tetravalente [$r(Pr^{4+}) = 0,092$ nm] tem raio menor que o íon cério tetravalente e [$r(Ce^{4+}) = 0,101$ nm].

Kumari, Rao e Koshy, 2010, estudaram pigmentos baseados em $CeO_2 - MO_2 - Pr_6O_{11}$ para colorações em polímeros por reação de estado sólido. Neste estudo eles observaram um estreitamento da energia de band gap do CeO_2 (3,01 eV) para o sistema $Ce_{0,95}Pr_{0,05}O_2$, (1,88 eV), que ocorre devido ao nível de energia eletrônico adicional gerado pelo Pr^{4+} .

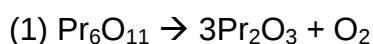
Song e colaboradores, 2007, também mostraram interesse pelo sistema Ce-Pr, realizando sínteses pelo método de coprecipitação reversa, preparado em altas condições de pH. No sistema $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ o parâmetro cúbico da cela aumenta ligeiramente de 5,4087 para 5,4274 Å com o aumento da concentração de praseodímio. Isso pode ser explicado pelo aumento do raio iônico quando átomos de praseodímio substituem os átomos de cério, uma vez que o raio iônico do Pr^{3+} (0,1266 nm) é maior que do Ce^{4+} (0,110 nm), enquanto que o raio iônico do Pr^{4+} é praticamente igual ao do Ce^{4+} , podendo deduzir, assim, que há alta concentração de Pr^{3+} na amostra, sendo observada também separação de fases em altas concentrações de Pr ($0,5 \leq x \leq 0,8$).

Segundo Song e colaboradores, 2007, a introdução de Pr na rede do CeO_2 ou manteria os mesmos parâmetros de rede, ou aumentaria ligeiramente, caso houvesse grande concentração de Pr^{3+} na rede (raios iônicos: $Pr^{3+} = 1,266$ Å; $Pr^{4+} = 1,10$ Å; $Ce^{4+} = 1,10$ Å). Já Kumari e colaboradores, 2008, afirma que a entrada de Pr causa diminuição, uma vez que o Pr^{4+} tem raio menor que do Ce^{4+} . ($Pr^{4+} = 0,92$ Å; $Ce^{4+} = 1,01$ Å); não considerando a existência de Pr^{3+} na rede, uma vez que afirma que em altas temperaturas todo o Pr^{3+} foi oxidado a Pr^{4+} .

Singh e Hegde, 2008, realizaram sínteses pelo método hidrotermal de pigmentos a base de cério, tendo como cromóforo, entre outros, o íon praseodímio. Pela difração de raios X, constatou-se presença de fase única no sistema. A análise por XPS (espectroscopia de fluorescência de raios X) mostrou o

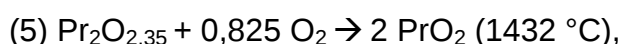
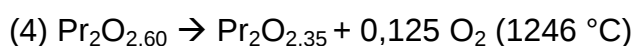
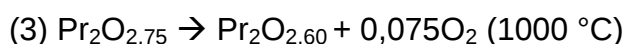
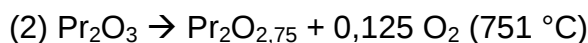
pico principal do Pr ($3d_{5/2}$) em 929,3 eV juntamente com um pico intenso em 933,3 eV, confirmando a presença de Pr^{3+} no sistema $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$. Um aumento nos parâmetros de rede é observado com a substituição do íon Pr_{3+} ($r=1,12 \text{ \AA}$) na matriz do CeO_2 , criando vacâncias; sendo também observada uma diminuição no tamanho de cristalito com o aumento da substituição de íons Pr no CeO_2 .

Sulcová e Trojan também realizaram um estudo térmico para o sistema $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$, no qual verificaram que na temperatura entre 250 a 400 °C o óxido misto Pr_6O_{11} é reduzido a Pr_2O_3 , sendo o processo de redução representado pelo efeito endotérmico da curva da análise térmica DTA (350 °C).



A rede cristalina do Pr_2O_3 é caracterizada pelo excesso de oxigênio, sendo que o teor de oxigênio diminui com a temperatura.

Com relação à avaliação de perda de massa, eles descreveram o seguinte esquema:



sendo que a ultima reação exotérmica (reação 5) pertence à oxidação dos íons trivalentes para íons tetravalentes. Assim, para o óxido PrO_2 pode ser usada a fórmula $\text{PrO}_{2-\delta}$, onde o parâmetro δ caracteriza perda de oxigênio (SULCOVÁ; TROJAN, 2003).

Bishop e colaboradores, 2011, estudaram a expansão química não estequiométrica do $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$, fazendo uma correlação com o modelo de equilíbrio de defeito. Neste trabalho, a expansão química do $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$ é medida e analisada com relação ao equilíbrio de defeito, sendo extraído o coeficiente de expansão química, análogo ao coeficiente de expansão térmica. O estudo mostra que a adição de Pr no CeO_2 leva a desvios significativos na estequiometria e correspondentemente a uma larga expansão química, relacionada também com mudanças no parâmetro de rede.

Segundo Kumari, Rao e Reddy, 2008, a dopagem de praseodímio e ferro em uma solução sólida é formada pela substituição deste com os íons Ce^{4+} na cela do CeO_2 . Ocorre uma contração na rede do CeO_2 quando o Fe^{3+} é introduzido, isso porque o sistema tende a manter sua neutralidade elétrica gerando vacâncias de oxigênio, contração causada também pelo tamanho de ambos os íons ser tão diferente. (WU, 2007).

A adição de diferentes percentagens (em mol) do cromóforo Fe_2O_3 provocará alterações nas colorações dos pigmentos recém sintetizados, devido a possíveis distorções causadas na rede, ocasionadas também pela presença do praseodímio. (KUMARI, RAO, REDDY, 2008).

Singh e Hegde, 2008, sintetizaram nanocristais de $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0,05; 0,10$ e $0,15$) utilizando como agente complexante EDTA. A coloração dos materiais observada por eles foi vermelha, indicando presença de Fe^{3+} . Após refinamento por Rietveld, eles também verificaram que todos os picos presentes pertenciam a estrutura fluorita do CeO_2 . Entretanto, quando ocorre aumento na concentração de Fe para 20% são vistas reflexões fracas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, acreditando que apenas 17 a 18% de Fe pode entrar na rede do Ce por este método. Pode ser observada diminuição no parâmetro de rede, devido à substituição de Fe^{3+} ($r = 0,69$ Å) na matriz do CeO_2 . Entretanto, verificaram que essa diminuição foi menor do que a esperada, possivelmente devido a presença de Ce^{3+} juntamente com Ce^{4+} em $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$.

Um estudo realizado por meio de XPS, Singh e Hegde, 2008, confirmou presença de picos em 882,7 eV juntamente com picos em 6,4 e 16 eV abaixo do pico principal, característicos de Ce^{4+} em CeO_2 . O CeO_2 é caracterizado por Ce ($3d_{5/2}$) em 883,3 eV juntamente com um pico secundário intenso em 887,1 eV, assim, verificaram a presença de mistura de estado de valência do Ce, sendo que na amostra $\text{Ce}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$, 15% do Ce se encontra em estado 3+ (Ce^{3+}). Já a análise por XPS do Fe ($2p_{3/2}$) resultou em picos em 710,3 eV com pico secundário em 8eV, confirmando presença de Fe em estado 3+ (Fe^{3+}), onde constataram também que parte do Fe^{3+} , em temperaturas acima de 600 °C é reduzido para Fe^{2+} .

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar os sistemas pigmentantes a base de óxido de cério (CeO_2) dopados com íons $\text{Pr}^{3+}/^{4+}$ e/ou Fe^{3+} , e avaliar sua utilização como pigmento cerâmico.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Com o propósito do objetivo geral, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar os pigmentos pelos métodos de reação de estado sólido e método Pechini;
- Avaliar comportamento estrutural do CeO_2 com adição de Pr^{3+} e/ou Fe^{3+} em diferentes concentrações;
- Determinar as concentrações do dopante Fe^{3+} e Pr^{3+} que influenciam na máxima intensidade de cor dos pós;
- Avaliar comportamento dos pigmentos frente aos esmaltes vítreos: frita transparente, frita de baixa temperatura e vidro de para-brisa;
- Avaliar a estabilidade e aplicabilidade dos pigmentos obtidos, por meio de esmaltação em peças cerâmicas.

4 TÉCNICAS E SEUS FUNDAMENTOS

4.1 SÍNTESES

Os métodos de síntese de pigmentos inorgânicos podem 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 via úmida (hidrotérmico, sol-gel, método Pechini ou dos precursores poliméricos, entre outros). A Tabela 5 apresenta características de alguns desses métodos.

Tabela 5 - Características de alguns métodos de sínteses de pigmentos inorgânicos.

Método	Características
Mistura de Óxidos	• Baixo custo • Alta temperatura de obtenção • Baixo controle estequiométrico e de tamanho de partícula • Baixa homogeneidade •
Hidrotérmico	• Médio custo • Baixa temperatura de obtenção • Bom controle estequiométrico e de tamanho de partícula • Boa homogeneidade
Método sol-gel	• Alto custo • Baixa temperatura de obtenção • Bom controle estequiométrico e de tamanho de partícula • Boa homogeneidade
Método Pechini	• Médio custo • Baixa temperatura de obtenção • Bom controle estequiométrico e de tamanho de partícula • Boa homogeneidade • Reprodutibilidade

FONTE: adaptado de KAKIHANA; YOSHIMURA, 1999.

Para estudos científicos, os métodos por via úmida, também nominados métodos químicos, são mais interessantes porque apresentam alta pureza, baixa temperatura de processamento e melhor mistura dos reagentes, produzindo pigmentos geralmente de fase única, sendo o Pechini bastante utilizado devido ao seu médio custo, reprodutibilidade, além de ser um método relativamente simples. Entretanto, o método de mistura de óxido é muito utilizado em indústrias, por se tratar de uma técnica mais barata, podendo, então, ser uma boa opção para estudos comparativos com os métodos químicos.

4.1.1 Método de reação de estado sólido – Mistura de Óxidos

Também nominado mistura de óxidos ou método convencional, o método de reação de estado sólido se baseia na mistura estequiométrica dos reagentes de partida e sua posterior homogeneização em um moinho, (LORENZI et al., 2006) seguido de tratamento térmico a temperaturas de 1000 a 1400 °C.

Este método em geral fornece materiais com baixa homogeneidade a nível molecular, resultando em produtos finais com mais de uma fase, como pode ser observado na figura 16, comprometendo sua reprodutibilidade e, conseqüentemente, sua aplicação (GONÇALVES et al., 2006).

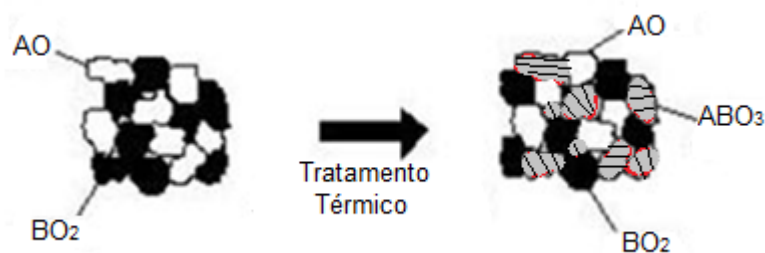


Figura 16 – Reação no Estado Sólido entre os óxidos gerais AO e BO₂ para a formação de um composto ABO₃.

Fonte: adaptado de KAKIHANA, 1996.

Na figura 16 observa-se a formação da fase principal ABO_3 e a presença de outras duas fases, AO e BO_2 , ocasionadas pela reação incompleta dos óxidos reagentes.

4.1.2 Método dos precursores poliméricos – Método Pechini

Também conhecido como método Pechini, o método dos precursores poliméricos é baseado na capacidade de ácidos orgânicos hidroxicarboxílicos (geralmente ácido cítrico, podendo ser usado também o ácido láctico) formarem quelatos com a maioria dos cátions. Quando um poliálcool é adicionado a este quelato, sob aquecimento e agitação, ocorre a formação de um éster devido à condensação entre o álcool e o quelato ácido, levando a uma reação de polimerização, formando um poliéster, que é o responsável por imobilizar os íons, evitando assim a segregação do metal. As reações são ilustradas na figura 17. (PECHINI, 1967).

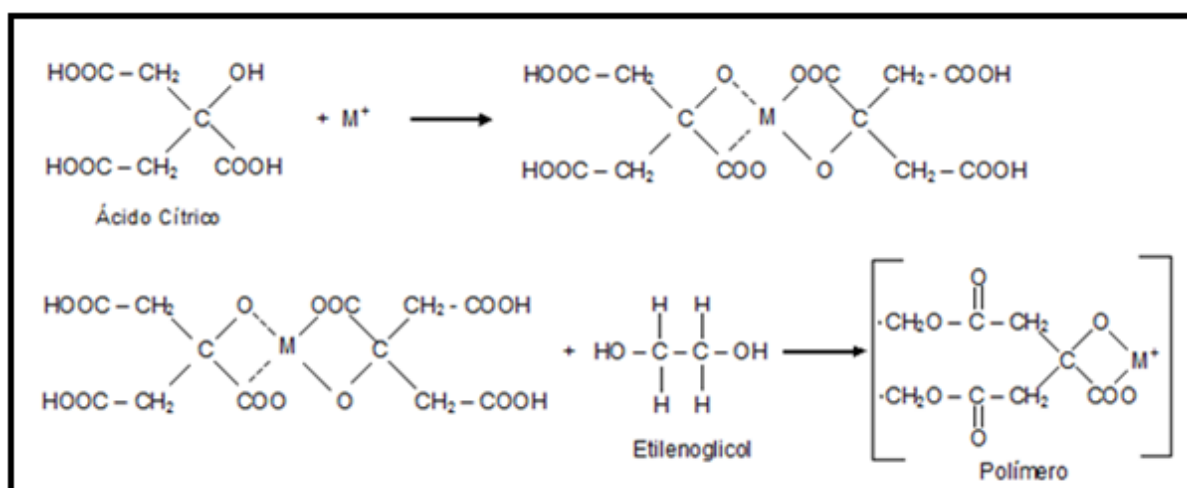


Figura 17 – Esquema da reação de obtenção do precursor polimérico.

Fonte: adaptado de MACIEL; LONGO; LEITE, 2003.

Com o aquecimento e eliminação do excesso de solvente é formada uma resina altamente viscosa, solúvel em água. Essa resina é calcinada a aproximadamente 300 °C, para a combustão do polímero e consequente eliminação da matéria orgânica na forma de CO₂ e H₂O, resultando na formação do pó precursor, um material semi carbonizado, de cor escura. O material obtido é desagregado e, então, calcinado novamente para eliminação da matéria orgânica residual. Em seguida um tratamento térmico adequado é realizado para obtenção da fase e cristalinidade desejada. (GONÇALVES et al., 2006; MACIEL; LONGO; LEITE, 2003).

Algumas desvantagens desse método é a grande perda de massa associada ao processo e a formação de agregados durante o tratamento térmico (LEITE, 1995), além de apresentar um custo médio. Entretanto, é possível a utilização desses reagentes relativamente mais caros como dopantes, que geralmente requerer quantia bem menor, como é o caso do óxido de praseodímio, que apresenta custo bem mais elevado que o óxido de cério, sendo mais comumente usado como dopante.

4.1.3 Mistura e Homogeneização

O tamanho das partículas exerce uma influência determinante nas propriedades e comportamento dos materiais ao longo do processo de fabricação, como por exemplo, nas características finais do produto, influência no brilho e na intensidade de espalhamento da coloração, uma vez que quanto maior o tamanho de partícula, menor a área superficial, o que acaba por gerar um espalhamento menor de luz.

Um equipamento muito utilizado para realização da mistura e moagem é o moinho de bolas horizontal, o qual gira sobre um eixo de revolução. Neste, as bolas soltas no interior sobem juntas à parede do moinho, durante o giro, até caírem por gravidade ao atingir um ângulo de 90° com a horizontal, promovendo melhor eficiência (RIBEIRO; ABRANTES, 2001).

Os principais objetivos no processo de moagem são (RIBEIRO; ABRANTES, 2001):

- Diminuir o tamanho das partículas de um material sólido
- Aumentar a superfície específica para melhorar a velocidade de reação e espalhamento da cor; e
- Maior uniformidade ao material.

As características alcançadas através de moagem são melhor ilustradas na Figura 18.

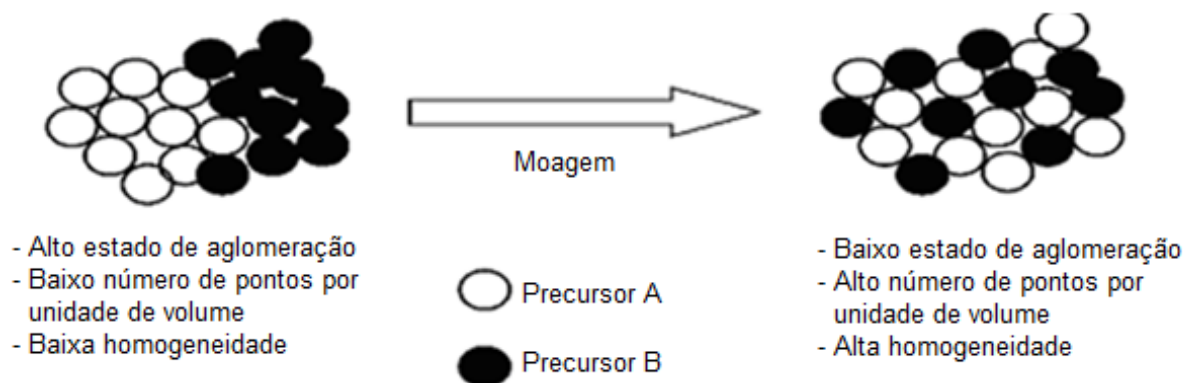


Figura 18 – Efeito do método de mistura (moagem) no estado de aglomeração de partículas.

Fonte: ATKINS, 1998.

Um tamanho de partícula extremamente pequeno produz uma melhor mistura, entretanto, quanto mais fino for, tem-se o inconveniente de criar problemas de agregação provocada por forças adesivas (de Van der Waals) (ZASSO, 1997).

4.1.4 Tratamento térmico

O tratamento térmico consiste no processo onde se verificam as reações em sínteses no estado sólido, as quais promovem a interdifusão dos átomos, ou seja, dão origem ao sistema pigmentante, sendo também responsável por 10% do total de causas de mudança de tonalidade em pisos e azulejos (BORGERT, 1999).

Cada pigmento possui um ciclo de queima mais adequado, junto com os materiais que se empregam, para produzir a melhor cor possível,

considerando que a cor em fase sólida sofre influências da temperatura de queima, da atmosfera do forno durante o tratamento térmico, da velocidade de aquecimento e de resfriamento (ciclo) (BORGERT, 1999).

O produto é introduzido no forno dentro de cadinhos refratários ou, preferencialmente, de platina. O forno deve ser o mais hermético possível a gases e líquidos, para evitar a entrada de gases nocivos à reação ou a saída de benéficos, sendo o processo um pouco diferente quando em escala industrial.

4.1.5 Esmaltação

Esmaltes cerâmicos são vidros tratados térmica e quimicamente, compostos por pigmentos, fritas, caulins, argilas, feldspatos, entre outros, que conferem um brilho vítreo característica à peça. Os esmaltes, além de higienizar e dar o efeito estético, têm a função de dar resistência à abrasão (OLIVEIRA, 2000).

As fritas cerâmicas possuem natureza vítrea e são preparadas em temperaturas elevadas (~1500 °C), por fusão, a partir de uma mistura de minerais. Os vidrados são utilizados, principalmente, como componente estético em peças cerâmicas, sendo preparados exclusivamente a partir de fritas. O revestimento cerâmico deve ser estável o suficiente para não alterar significativamente a cor do pigmento, possibilitando a reprodutibilidade da tonalidade obtida (SANTOS et al., 2010).

4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE PIGMENTOS CERÂMICOS

Para caracterização de pigmentos, utilizaram-se várias técnicas de caracterização, entre elas: difração de raios X (DRX), espectroscopia de reflectância na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia Raman.

4.2.1 Difração de raios X (DRX)

Os raios X são radiações eletromagnéticas de comprimento de onda muito curto, sendo a unidade de medida em Angstrom ($\text{\AA}$), aproximadamente de 0,5 a 2,5 $\text{\AA}$, sendo 1 $\text{\AA}$ igual a 10^{-8} cm. No espectro eletromagnético, os raios X ocupam uma região entre os raios gama e ultravioleta, como ilustrado na figura 19 (CULLITY et al., 2001).

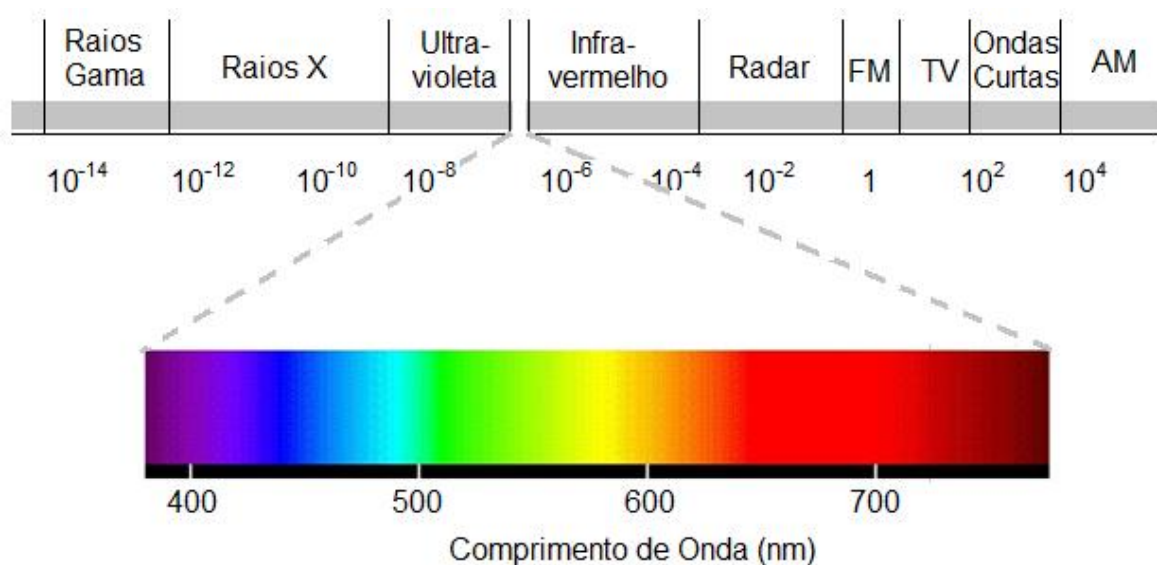


Figura 19 – Espectro eletromagnético.

Fonte: adaptado de <http://efeitoazaron.com/2007/04/24/20/>

A radiação é produzida em um tubo de raios X que contém uma fonte de elétrons e dois eletrodos de metal. A alta tensão mantida entre esses eletrodos lança rapidamente os elétrons para o ânodo, ou alvo, que é atingido por esses elétrons de alta velocidade (CULLITY et al., 2001).

Na difração de raios X, a amostra a ser analisada é reduzida a um pó fino, sobre a qual será incidido um feixe de raios X monocromáticos de comprimento de onda (λ) conhecido (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000). A amostra difratará todos os ângulos que satisfaçam a lei de Bragg, dada pela equação 2. A figura 20 apresenta um esquema da difração da radiação incidente por um retículo cristalino.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

Eq. 2

Onde: n = número inteiro positivo (geralmente igual a 1);
 λ = comprimento de onda dos raios X;
 d = distância entre camadas adjacentes de átomos;
 θ = ângulo entre o raio incidente e os planos refletidos.

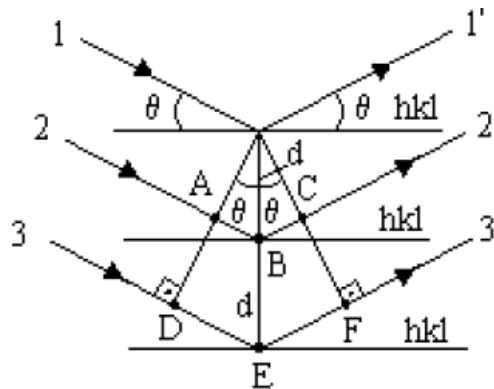


Figura 20 – Esquema da difração da radiação incidente por um retículo cristalino.

No esquema ilustrado na figura 20, as linhas horizontais representam os planos cristalinos, e as setas representam os raios X incidentes no cristal, assim, quando a condição de Bragg ($\lambda = 2d \sin \theta$) é obedecida, a radiação incidente é difratada e há um pico de intensidade.

A amostra, ao ser analisada, gera um difratograma, onde os picos formados correspondem à estrutura e composição da amostra, considerando seu formato e altura, (HO et al., 2007). O padrão difratométrico gerado é único para cada composto cristalino, funcionando como uma impressão digital. A Figura 21 ilustra o difratograma de uma amostra de CeO_2 .

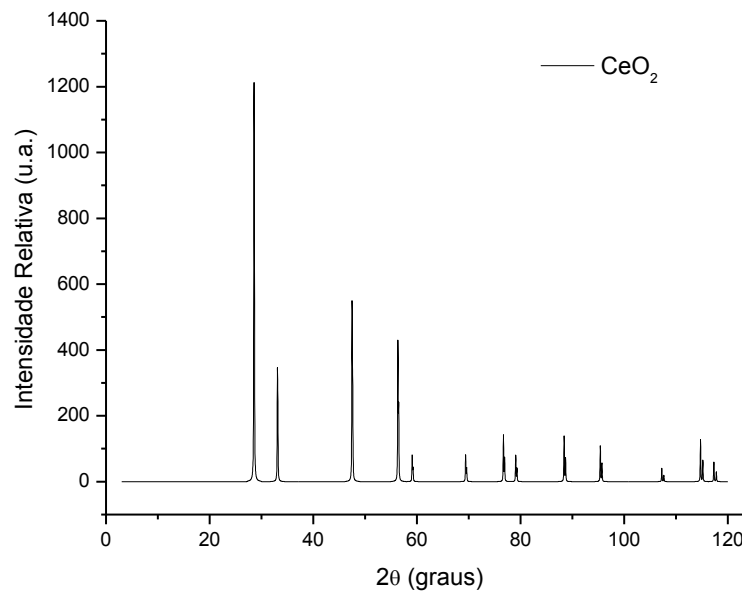


Figura 21 – Difratoograma de raios X do CeO_2 .

Fonte: base de dados Crystallography Search-Match. Ficha 000-34-0394.

Assim, submetendo-se uma amostra cristalina a um feixe de raios X de λ conhecido e traçando um difratograma, considerando a intensidade de radiação difratada em função do ângulo de incidência do feixe, é possível obter um conjunto de distâncias entre planos cristalinos. No caso do CeO_2 , que possui estrutura cúbica de face centrada, ilustrada na figura 22-a, apresenta como principais picos de difração os correspondentes aos planos (111) (200) (220) (311), sendo ilustrados os planos (111) e (200) na figura 22-b.

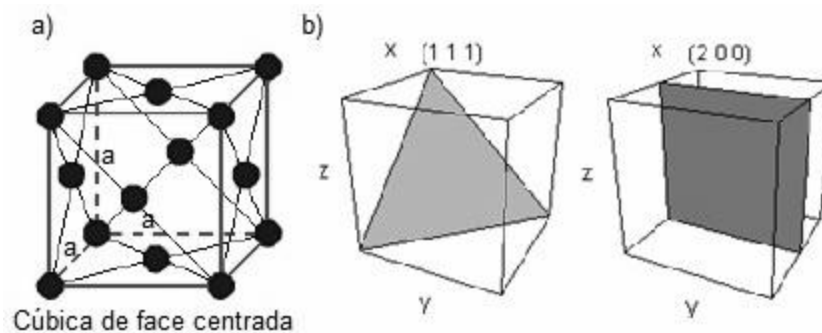


Figura 22 – a) Estrutura cristalina cúbica de face centrada e b) planos (111) e (200).

Fonte: adaptado de http://www.ctb.com.pt/?page_id=1834.

Como os cristais que constituem os minerais apresentam diferentes distâncias interplanares, é possível identificar a composição presente na amostra comparando os difratogramas com dados da literatura, como o JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards – Comitê misto de padrões de difração de pó), fundado em 1941.

Para identificação da composição dos pigmentos sintetizados foi utilizado o software Crystallographica Search-Match, o qual dispõe de inúmeras fichas do JCPDS para realizar comparações como a amostra de interesse e assim fornecer, de forma confiável, a composição cristalina desta.

As fichas JCPDS utilizadas pra identificação das fases foram: 000-34-0394 (CeO_2), 000-24-0072 (Fe_2O_3), 000-42-1121 (Pr_6O_{11}) e 000-74-1472 (PrFeO_3).

4.2.2 Espectroscopia de reflectância na região do ultravioleta e visível

Há dois tipos de equipamentos para se caracterizar a cor de um objeto, os colorímetros e os espectrofotômetros. Nos colorímetros a radiação refletida pelo objeto é filtrada, separando-se as frações correspondentes aos comprimentos de onda do vermelho, verde e azul. Com base na intensidade relativa de cada um desses comprimentos de onda e do modelo escolhido, CIELAB ou HUNTERLAB, os parâmetros L^* , a^* , b^* são calculados e utilizados para se identificar a cor do objeto. (MELCHIADES; BOSCHI, 1999).

A região do espectro eletromagnético de comprimento de onda entre 200-380 nm é conhecida como ultravioleta e a região entre 380-780 nm é conhecida como região do visível, responsável pela cor de substâncias e objetos. (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

Os espectrofotômetros permitem o levantamento do espectro correspondente à reflexão proveniente da superfície da peça. Ou seja, a caracterização da cor fornecida pelos espectrofotômetros é mais completa que a dos colorímetros, baseados no sistema RGB (Red, Green e Blue – vermelho, verde e azul), (MELCHIADES; BOSCHI, 1999), sendo o equipamento mais utilizado para a caracterização de cores em revestimentos cerâmicos.

A absorção da radiação no ultravioleta e no visível causa excitação dos elétrons da molécula, gerando transições eletrônicas. Essa absorção dependerá da estrutura eletrônica da molécula, uma vez que a energia é quantizada e conduz à passagem dos elétrons de orbitais do estado fundamental, menor energia, para um orbital de maior energia, estado excitado (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000), e, ao retornar para seu nível fundamental, ocorre emissão de energia, como ilustrado na Figura 23.

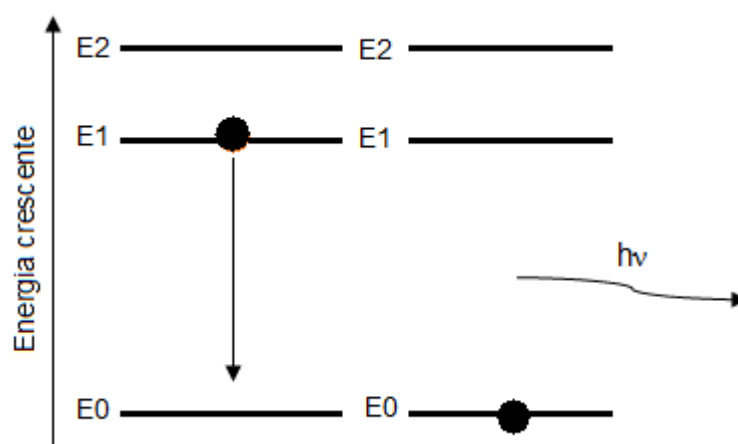


Figura 23 – Esquema de ocorrência da emissão de um fóton.

A mistura de vários comprimentos de onda da luz visível, em proporções apropriadas, dá origem às cores. A Figura 24 apresenta o espectro de reflectância de diferentes cores, mostrando, em cada comprimento de onda da região do visível, o percentual significativo de luz refletida (reflectância).

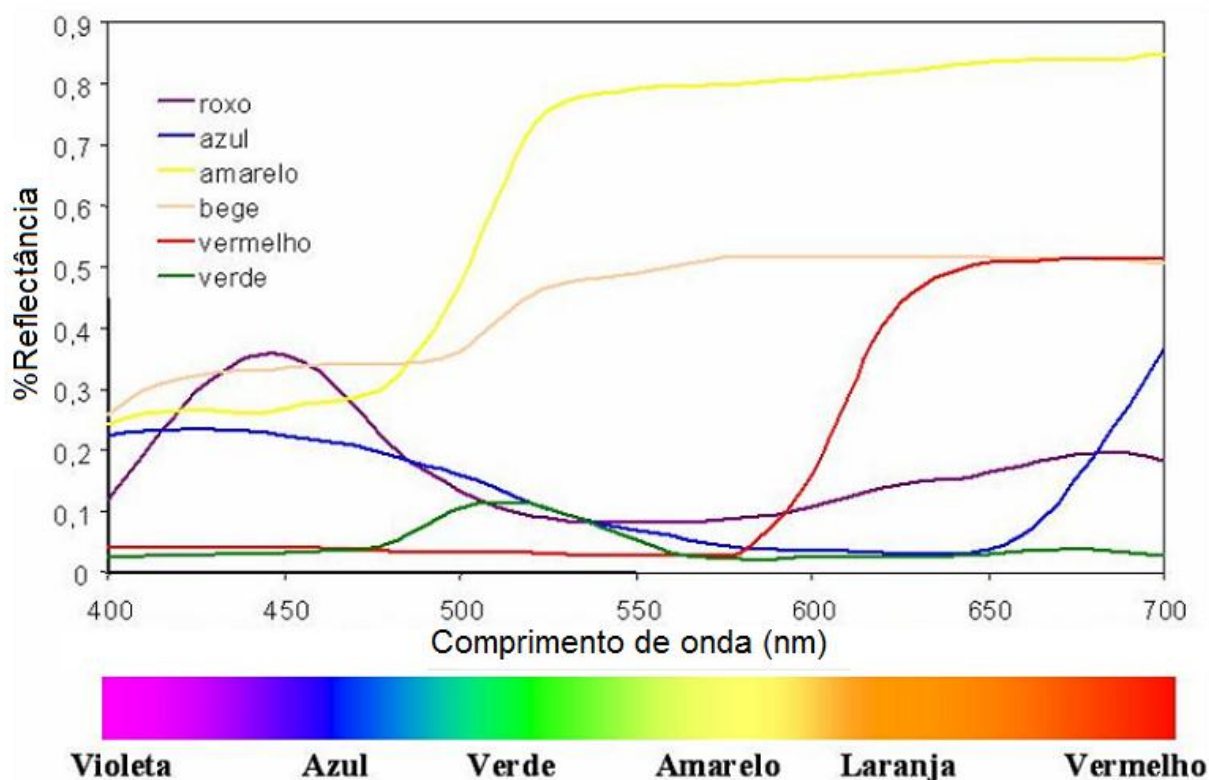


Figura 24 – Espectro de reflectância de diferentes cores.

Fonte: adaptado de GOMES, 2005.

4.2.3 Espectroscopia Raman

O espectro Raman é devido ao espalhamento inelástico de uma radiação monocromática que incide em uma molécula. Embora como resultado a molécula passe de um estado vibracional para outro, o fenômeno é fisicamente diferente da absorção de radiação e as regras de seleção podem ser diferentes das consideradas no infravermelho (SALA, 1996).

Na espectroscopia Raman, parte da radiação que interage com a amostra é absorvida, refletida, ou transmitida, sendo uma pequena parte dispersa, interagindo com a amostra através do campo oscilatório dos fótons que penetram, levando essas moléculas a um estado excitado “virtual”, muito instável, ocorrendo somente em frequências específicas. Como esse estado virtual é instável, as moléculas logo retornam ao nível fundamental por meio de 3 processos diferentes: fenômeno Rayleigh, fenômeno de Stokes e de anti-Stokes (SMITH; CLARK, 2004), apresentados na figura 25.

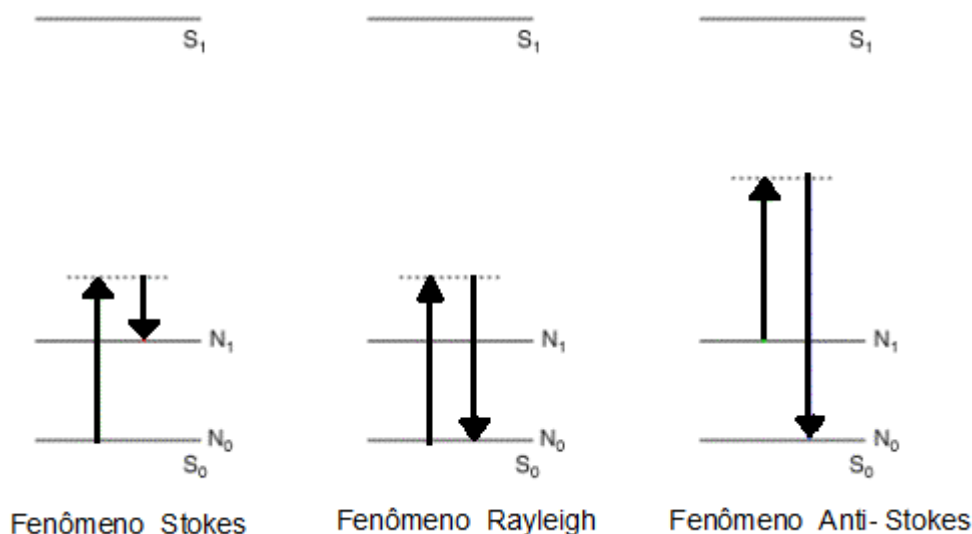


Figura 25 – Esquematização dos processos: fenômeno Stokes (esquerda), fenômeno Rayleigh (ao centro) e fenômeno anti-Stokes (direita).
Fonte: adaptado de DIPPEL, 2010.

No espalhamento Raman Stokes, a molécula no estado fundamental N_0 sofre colisão com o fóton de energia $h\nu_0$, passa para um estado intermediário (ou virtual), que não precisa ser um estado estacionário da molécula, e decai em seguida para um estado vibracional excitado, N_1 ; neste o fóton espalhado terá energia menor do que a energia incidente (CARIATI; BRUNI, 2000; SALA, 1996).

No espalhamento Rayleigh, após a interação do fóton com a molécula, esta volta ao mesmo nível de energia inicial e o fóton é espalhado sem modificação de frequência (espalhamento elástico) (CARIATI; BRUNI, 2000; SALA, 1996).

No espalhamento Raman anti-Stokes o fóton encontra a molécula já num estado excitado N_1 e após a interação a molécula decai para o estado fundamental N_0 . O fóton disperso apresenta uma frequência maior que a do fóton de excitação, pois a molécula já partiu de um nível vibracional excitado, retornando ao estado vibracional fundamental. Apesar de ambos, Stoke e anti-Stoke, provocarem o efeito Raman, geralmente apenas o fenômeno Stokes é utilizado, devido a intensidade deste ser maior que do fenômeno anti-Stokes (CARIATI; BRUNI, 2000; SALA, 1996).

Por meio da técnica Raman é possível detectar as vibrações moleculares e cristalinas latentes, tornando-a sensível à composição, fase, ligação, ambiente químico e estrutura cristalina da amostra, sendo possível a identificação de

moléculas em qualquer estado físico (JANSSENS; VANGRIEKEN, 2004), sendo muito utilizada em estudos que necessitam distinguir minerais da mesma família na tabela periódica ou com a mesma composição química e a detecção de fases amorfas não detectáveis com outras técnicas mais usadas no estudo de materiais cerâmicos.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Diferentemente do microscópio óptico (MO), que usa luz para formação de imagem, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utiliza elétrons tendo como principal vantagem a resolução. (CANEVAROLO JR, 2003). A Figura 26 apresenta um desenho esquemático da coluna do MEV.

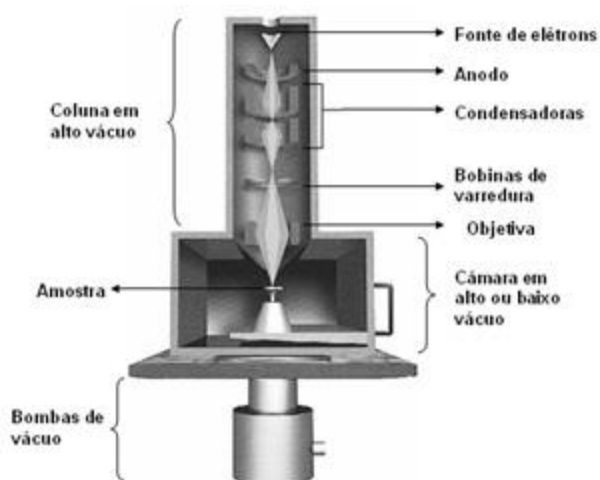


Figura 26 – Desenho esquemático da coluna do MEV.
Fonte: disponível em: <http://fap01.if.usp.br/~lff/mev.html>

A microscopia eletrônica de varredura se baseia no estudo dos sinais emitidos por uma amostra ao ser bombardeada por um feixe de elétrons. A MEV permite verificar a aglomeração do material e por meio dos sinais emitidos podem ser obtidas informações da topografia, estrutura, composição da amostra, entre outros, como a influência do cromóforo na estrutura base, no caso específico de pigmentos.

4.2.5 Análise Térmica

Análise térmica é realizada no intuito de verificar as mudanças das propriedades físicas e químicas das amostras em função da temperatura.

Na análise termogravimétrica (TG) são obtidas informações sobre a estabilidade térmica e a percentagem de perda de massa após tratamento térmico, por meio de uma curva em função da temperatura ou tempo. Já a análise térmica diferencial (DTA) permite a identificação de processos endotérmicos ou exotérmicos, sendo que transições de fase, desidratação, evaporação e reações de redução produzem efeitos endotérmicos; e cristalização, oxidação, e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos (Hatakeyama, 1999).

5 PARTE EXPERIMENTAL

5.1 INSERÇÃO

Nas sínteses realizadas pelo método de reação de estado sólido, ou mistura de óxidos, foram utilizados os reagentes descritos na tabela 6.

Tabela 6 – Relação de reagentes utilizados na síntese pelo método de mistura de óxidos.

Reagente	Marca	Grau de pureza (%)
Óxido de ferro - Fe_2O_3	Merck	99,9
Óxido de cério - CeO_2	Chemlab	99,0
Óxido de cério - CeO_2	Aldrich	99,9
Óxido de praseodímio - Pr_6O_{11}	Aldrich	99,9
Álcool isopropílico - $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Dinâmica	99,5

Para sínteses pelo método polimérico, ou método Pechini, foram utilizados os reagentes descritos na tabela 7.

Tabela 7 – Relação de reagentes a serem utilizados pelo método Pechini.

Reagente	Marca	Grau de Pureza (%)
Nitrato de cério (III) hexahidratado - $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99,0
Nitrato de ferro (III) nonahidratado - $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Vetec	98,0
Cloreto de praseodímio (III) hexahidratado - $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99,9
Ácido cítrico anidro - $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Synth	99,5
Etilenoglicol - $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Vetec	99,5

Os reagentes utilizados como mineralizadores são os descritos na tabela 8.

Tabela 8 – Relação de reagentes utilizados como mineralizadores.

Reagente	Marca
Ácido bórico - H_3BO_3	Ecibra
Carbonato de sódio - Na_2CO_3	Cromo Line
Fluoreto de sódio – NaF	Nuclear

5.2 PROCEDIMENTOS

O procedimento experimental consistiu na síntese de pigmentos pelos métodos de mistura de óxidos e Pechini, além de caracterizações e aplicações em peças cerâmicas, como apresentado na figura 27. As fritas usadas na aplicação foram: frita transparente (FT) e frita de baixa temperatura (FB), fritas comerciais, e vidro de para-brisa moído (VPB), frita não comercial.

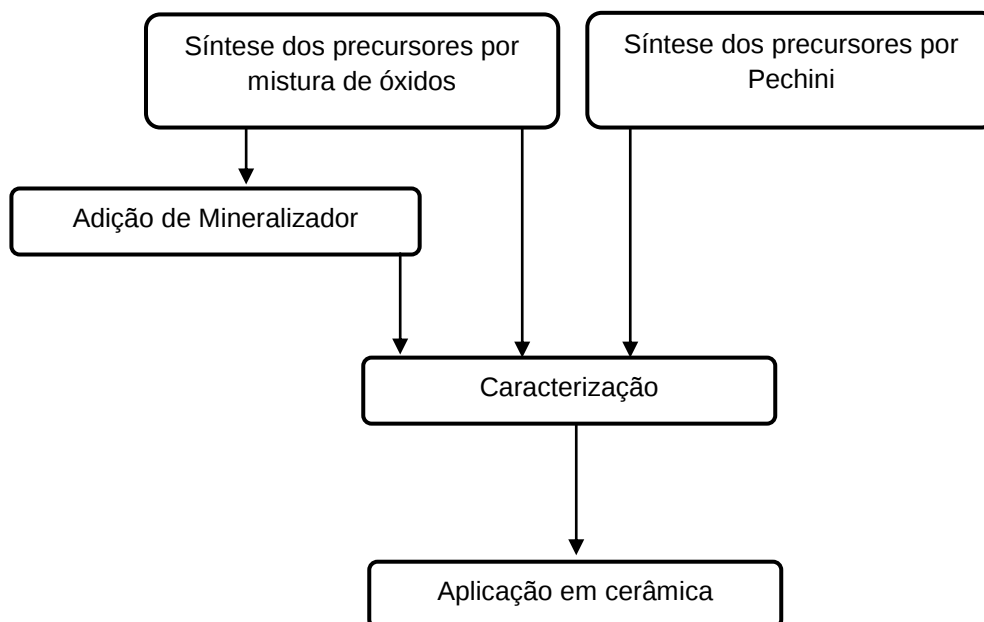


Figura 27 – Etapas do procedimento experimental.

Foram realizadas inicialmente sínteses via método de reação de estado sólido, ou mistura de óxidos, (MO), onde foram obtidos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$, $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Destes três sistemas sintetizados por MO, foram escolhidas algumas concentrações, as menores, para realizar sínteses pelo método Pechini.

Paralelamente, foi escolhido um único pigmento, sintetizado por MO, que apresentou fase secundária, para ser também sintetizado com adição de mineralizadores: ácido bórico (H_3BO_3), carbonato de sódio (Na_2CO_3) e fluoreto de sódio (NaF).

5.2.1 Síntese dos precursores.

5.2.1.1 Método de reação de estado sólido ou mistura de óxidos - MO

A etapa de sínteses por MO consistiu na síntese de três sistemas distintos, conforme a 28.

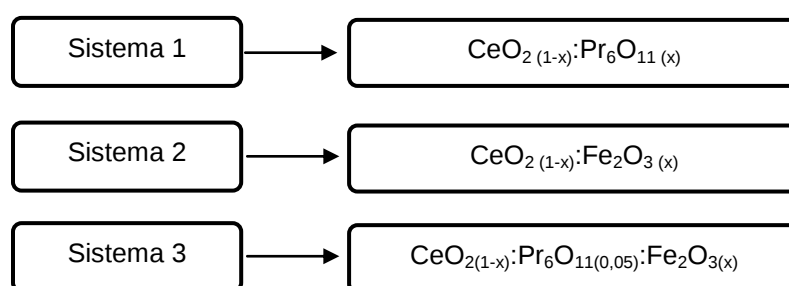


Figura 28 – Sistemas sintetizados pelo método de reação de estado sólido.

Os sistemas binários ($\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$ e $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e o ternário ($\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$) foram sintetizados com concentrações variando de 1 a 10% (mol/mol) do cromóforo Pr_6O_{11} . A Tabela 9 apresenta essas concentrações.

Tabela 9 – Percentuais utilizados para sínteses por mistura de óxidos.

Sistema $\text{CeO}_2 (1-x) : \text{Pr}_6\text{O}_{11} (x)$		Sistema $\text{CeO}_2 (1-x) : \text{Fe}_2\text{O}_3 (x)$		Sistema $\text{CeO}_2 (1-x) : \text{Pr}_6\text{O}_{11} (0,05) : \text{Fe}_2\text{O}_3 (x)$	
Identificação	Valor de x (% mol)	Identificação	Valor de x (% mol)	Identificação	Valor de x (% mol)
CP10	10	CF10	10	CPF10	10
CP08	08	CF08	08	CPF08	08
CP06	06	CF06	06	CPF06	06
CP05	05	---	--	---	--
CP04	04	CF04	04	CPF04	04
CP03	03	CF03	03	CPF03	03
CP02	02	CF02	02	CPF02	02
CP01	01	CF01	01	CPF01	01

Todos os pigmentos pertencentes aos sistemas binários tiveram suas sínteses realizadas com concentrações de cromóforo de 1, 2, 3, 4, 6, 8, e 10% (mol/mol). Estas concentrações foram mantidas no sistema ternário também, onde o cromóforo em questão é o ferro (Fe^{3+}). Entretanto, neste sistema há também a presença do cromóforo praseodímio que, baseado em vários estudos já apresentados na introdução deste trabalho, teve sua concentração fixada em 5% (mol/mol). Devido a isso, o sistema Ce-Pr foi sintetizado também com 5% do cromóforo praseodímio, possibilitando estudos comparativos.

Baseado na elevada presença de 2º fase, o pigmento CPF08 foi escolhido para ser sintetizado também com adição de mineralizadores. Os mineralizadores foram acrescentados ainda na fase de moagem dos reagentes, com concentrações de 2 e 5% massa/massa, conforme a Tabela 10.

Tabela 10 – Percentuais de mineralizadores utilizados no pigmento CPF08.

Pigmento CPF08		
Mineralizador	(% massa / massa)	Identificação
H_3BO_3	2	HB2
	5	HB5
Na_2CO_3	2	NC2
	5	NC5
NaF	2	NF2
	5	NF5

A adição de mineralizadores tendem a auxiliar no processo de interdifusão dos átomos na matriz hospedeira (CeO_2), permitindo obtenção de pigmentos com menor número de fases secundárias ou até mesmo pigmentos de fase única.

Os pigmentos obtidos com adição de mineralizadores foram caracterizados por difração de raios X, para análise qualitativa de fases.

5.2.1.1.1 Preparação dos pós - reação de estado sólido.

Os reagentes precursores, CeO_2 , Pr_6O_{11} e Fe_2O_3 , foram misturados e homogeneizados em um moinho de bolas, por 18 horas, com adição de álcool isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$). Após moagem, a mistura foi levada à estufa, a $100\text{ }^\circ\text{C}$, para evaporação do álcool isopropílico, e posteriormente ao forno, para tratamento térmico a 1300°C , por 3h, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min.}$, sendo então foram moídos em almofariz de ágata e passados por uma peneira de 200 mesh ($45\mu\text{m}$). Um esquema das etapas do método de síntese MO é apresentado na Figura 29.

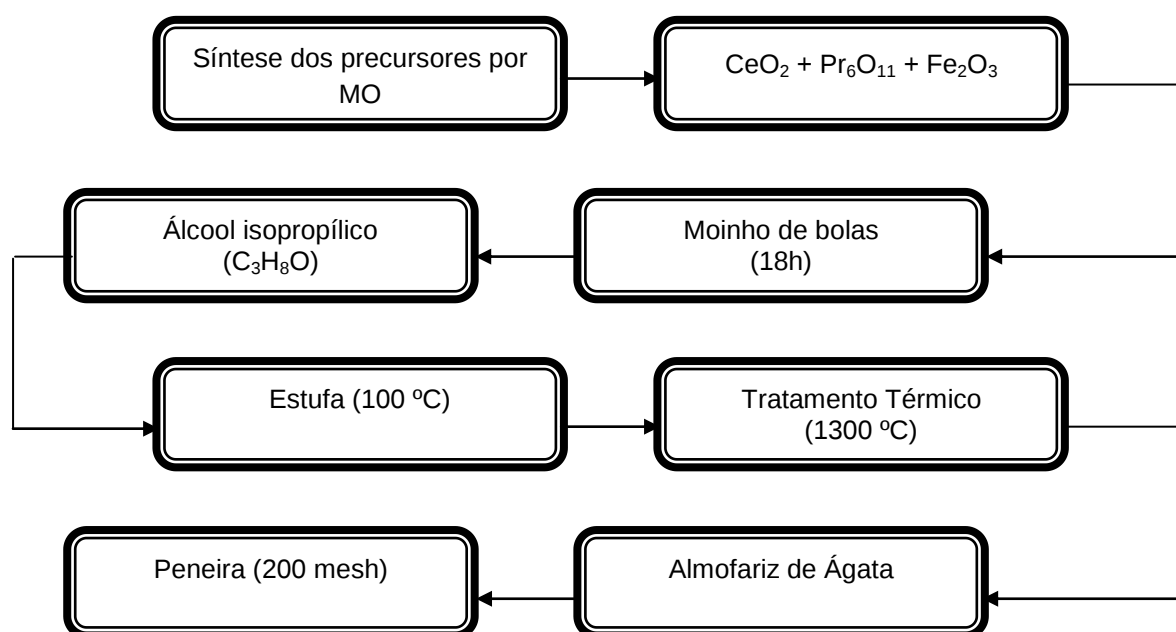


Figura 29 – Etapas do método de síntese por MO.

Os pigmentos contendo agentes mineralizadores também foram sintetizados pelo método MO, sendo estes adicionados na etapa de mistura e moagem, de acordo com as concentrações desejadas, seguindo igualmente as próximas etapas da síntese.

5.2.1.2 Método dos precursores poliméricos – Pechini

Os três sistemas preparados pelo método de mistura de óxidos foram também sintetizados pelo método Pechini (figura 30), entretanto, para este método foram escolhidas apenas as concentrações mais baixa das realizadas pelo método descrito anteriormente.

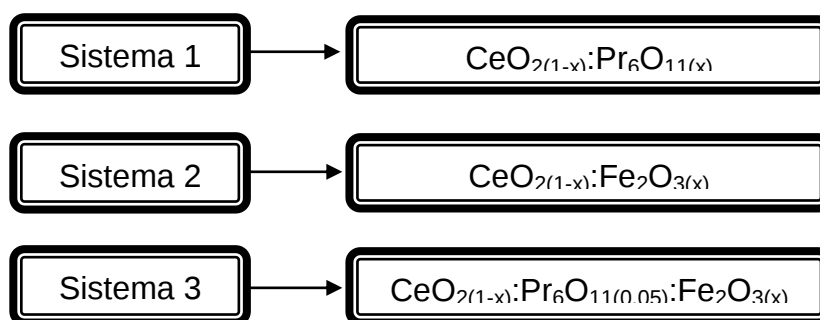


Figura 30 – Sistemas sintetizados via Pechini

Cada um dos três sistemas foi preparado com as concentrações mais baixas, sendo que, baseado nas análises dos sistemas por mistura de óxidos, para o método Pechini, as concentrações escolhidas, devido ao custo da síntese ser mais elevado que pelo método de MO, foram com 1, 2 e 3% (mol/mol) para os três sistemas, sendo ainda sintetizado o sistema Ce-Pr com 5% de praseodímio (mol/mol) para efeitos comparativos com o sistema ternário Ce^{4+} - $\text{Pr}^{3+/4+}$ - Fe^{3+} , que contém concentração fixa de $\text{Pr}^{3+/4+}$ em 5% (mol/mol), variando apenas a concentração de ferro. Essas concentrações são descritas na tabela 11.

Tabela 11 – Percentual utilizado para sínteses via Pechini.

Sistema $\text{CeO}_{2(1-x)} : \text{Pr}_6\text{O}_{11(x)}$		Sistema $\text{CeO}_{2(1-x)} : \text{Fe}_2\text{O}_3(x)$		Sistema $\text{CeO}_{2(1-x)} : \text{Pr}_6\text{O}_{11(0,05)} : \text{Fe}_2\text{O}_3(x)$	
Identificação	Valor de x (% mol)	Identificação	Valor de x (% mol)	Identificação	Valor de x (% mol)
PCP05	05				
PCP03	03	PCF03	03	PCPF03	03
PCP02	02	PCF02	02	PCPF02	02
PCP01	01	PCF01	01	PCPF01	01

5.2.1.2.1 Preparação da resina polimérica – Método Pechini

A preparação da resina foi iniciada com a dissolução do ácido cítrico em meio aquoso, seguido da adição dos sais precursores ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) em concentrações pré-determinadas. Em seguida, foi adicionado o etileno glicol, elevando-se a temperatura de 80 a 120°C, permanecendo por aproximadamente 3 horas. Após este período foi obtido o complexo orgânico (polímero ou resina), resultante da reação de poliesterificação entre o poliálcool e as carboxilas livres dos sais complexos, produto o qual será submetido a tratamento térmico. Um esquema das etapas da síntese por Pechini é apresentado na Figura 31.

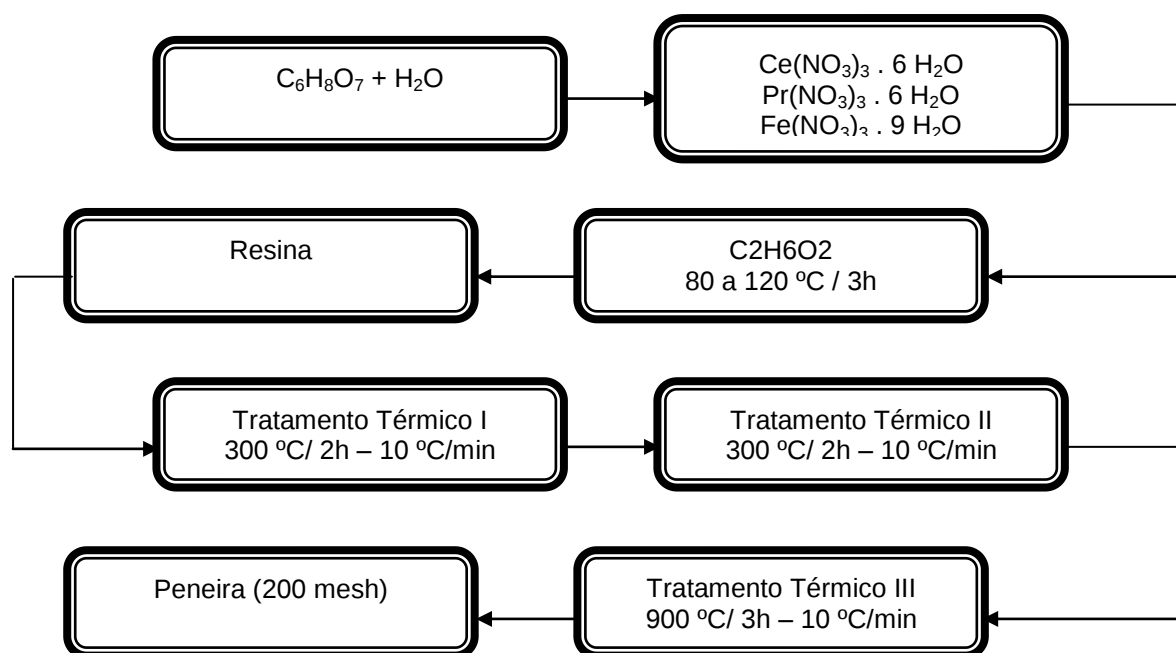


Figura 31 – Etapas do método de síntese por Pechini.

O tratamento térmico da resina polimérica foi realizado em atmosfera de ar em forno a 300°C durante 2 horas para eliminação de matéria orgânica. O pó foi moído e repetido procedimento para 2ª queima. Como nesta etapa praticamente toda a matéria orgânica foi eliminada, o pó obtido foi levado a um novo tratamento térmico, em atmosfera de oxigênio, a 900°C desta vez, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min., por 3 horas, para ocorrência da interdifusão dos átomos, para formar o pigmento.

5.2.2 Caracterização

Os pigmentos obtidos foram caracterizados pelos métodos ilustrados na figura 32, sendo que algumas técnicas foram realizadas em determinados pigmentos, como é o caso da análise térmica realizada apenas em dois sistemas sintetizados por Pechini.

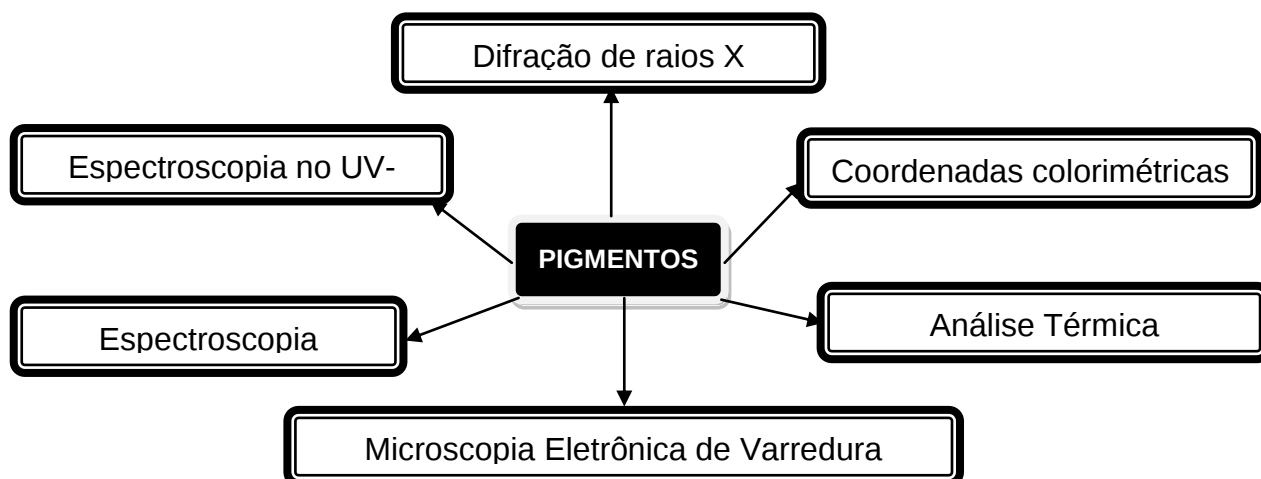


Figura 32 – Técnicas utilizadas para caracterização dos pigmentos sintetizados.

5.2.2.1 Difração de raios X

Os pigmentos obtidos foram caracterizados por meio de Difração de Raios X (DRX), utilizando-se um difratômetro da Shimadzu (XRD-6000), instalado no

Centro Interdisciplinar de Pesquisa e Pós-Graduação (CIPP - UEPG), com radiação $\text{CuK}\alpha$ a 40 kV e 30 mA em modo de varredura contínua ($2^\circ/\text{min.}$), de 20 a 90° , e de tempo fixo (2s/passos), de 3 a 120°C para alguns sistemas.

Em pigmentos sintetizados pelo método Pechini, foram feitas análises de DRX para cada etapa de queima da amostra: primeira queima a 300°C (300i), segunda queima também a 300°C (300ii), e tratamento térmico a 900°C (900).

5.2.2.2 Espectroscopia de reflectância na região do ultravioleta e visível

A análise de espectroscopia na região do UV-visível (reflectância difusa) dos pigmentos obtidos foi realizada em um espectrofotômetro Varian, Cary 50, na faixa de 200 a 800 nm, o qual fornece os parâmetros colorimétricos do método $\text{CieL}^*\text{a}^*\text{b}^*$ e do Diagrama Cromático Yxy, utilizando-se um iluminante padrão, D65, com ângulo de 10° , conforme o método colorimétrico, recomendado pelo CIE (Comissão Internationale de l'Eclairage) (RAGHUNATHAN, 2001).

Para avaliar a cor, os espectros de reflectância no visível foram coletados de 380 a 750 nm utilizando um espectrofotômetro Varian Cary 50 UV-Vis, instalado no laboratório Multiusuários – UEPG, equipado com uma sonda de reflectância difusa Barreliño. Os valores para as coordenadas CIELab e para a diferença de cor (parâmetro ΔE) foram calculados utilizando o pacote Color Varian, utilizando-se como branco o padrão de carbonato de cálcio (CaCO_3).

O Barreliño é uma sonda de reflexão difusa remota, usado especialmente no Espectrofotômetro Cary 50 Uv-Vis, que utiliza uma fibra ótica para captar luz a partir da amostra. Tanto a fibra ótica quanto o detector medem cerca de 1,5m, permitindo que a amostra possa ser levada a 1 metro do compartimento da amostra (Manual Barreliño).

O cálculo do valor do intervalo entre bandas, *band gap* (E_g), é realizado baseado num gráfico gerado pelos valores obtidos na análise por espectroscopia de reflectância, o comprimento de onda (λ) e a reflectância (R), onde, por meio destes valores, foi calculado o valor da Energia (E), segundo a Equação 3.

$$E = \frac{h c}{\lambda} \quad Eq. 3$$

Onde:

E = energia (em eV);

h = constante de Planck ($4,13563935 \times 10^{-15}$ eV. s);

c = velocidade da luz ($2,997925 \times 10^8$ m s⁻¹);

λ = comprimento de onda (em m).

O valor A, na coordenada y, é calculado baseado na Equação 4.

$$A = \left(\ln \left(\frac{R_{\text{máx}} - R_{\text{min}}}{R - R_{\text{min}}} \right) \right)^2 \quad Eq. 4$$

Onde:

ln = logaritmo neperiano;

R = reflectância (%);

$R_{\text{máx}}$ = valor de reflectância máximo (%);

R_{min} = valor de reflectância mínimo (%).

O gráfico foi plotado no programa Origin 8, onde, após feito um fit linear do ponto de inflexão da curva de reflectância, o software gera os dados para obtenção do valor do *band gap* (E_g).

5.2.2.3 Espectroscopia Raman

A análise por Espectroscopia Raman foi realizada apenas para amostras que, após submetidas a análise qualitativa de fases, por DRX, apresentaram fase única, fase cerianita.

Para as análises de Raman foi utilizado um espectrofotômetro da Bruker modelo Senterra, instalado no Laboratório de Multiusuários - UEPG laser verde de 532 nm, potência de 2mW, tempo de integração 30 s, 6 co-aditions, abertura de 50/1000, objetiva de 100 x, sendo realizadas leituras na faixa de 400 a 1000 cm^{-1} . Todas as amostras foram analisadas a temperatura ambiente com o intuito de avaliar modos vibracionais na estrutura dos pigmentos e presença de fases secundárias.

5.2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico Shimadzu SS 550, instalado no Centro Interdisciplinar de Pesquisa e Pós-Graduação (CIPP – UEPG)

As amostras PCPF01, PCPF02, PCPF03, CPF01, CPF02, CPF03, PCP05 e CP05, foram metalizadas com ouro e analisadas as micrografias de suas superfícies.

5.2.2.5 Análise térmica Diferencial

A análise térmica foi realizada para amostras realizadas pelo método Pechini, tratadas termicamente a 300 °C (1ª queima). Foram submetidas a essa técnica as amostras PCP05 e PCPF03, ou seja, a amostra do sistema ternário com 3% de óxido de ferro e 5% de óxido de praseodímio, e a amostra do sistema binário contendo 5% de óxido de praseodímio.

Para a caracterização térmica foram realizadas análise termogravimétrica e análise térmica diferencial em equipamento da TA instruments, modelo SDT 2960, instalado no Laboratório de Multiusuários – UEPG, taxa de aquecimento de 10 °C/min., fluxo de ar sintético de 100 mL/min., com variação de temperatura de 30 a 1200 °C.

5.2.2.6 Esmaltação em peças cerâmicas

Para esmaltação foram utilizados: frita transparente comercial (FT) (Frittas S.L.), frita de baixa temperatura (FBT) e vidro de para brisa (VPB). A esmaltação foi realizada com o uso de um pincel, misturando-se 90% da frita ou vidro com 10% do pigmento em meio aquoso. As peças cerâmicas esmaltadas foram caracterizadas por espectroscopia de reflectância na região do UV-Vis, para obtenção das coordenada colorimétricas e cálculos do parâmetro ΔE (diferença de cor).

Os pigmentos aplicados com esmalte vítreo em peças cerâmicas são os que apresentaram fase única por análise qualitativa de DRX.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um pigmento cerâmico necessita ter como característica a estabilidade frente a ataque térmico e químico e a reprodutibilidade. A estabilidade se verifica ao longo do processamento e aplicação, englobando o tratamento térmico a temperatura relativamente elevadas (acima de 900 °C) e a resistência ao possível ataque químico das fritas no momento da esmaltação. Já a reprodutibilidade pode ser verificada pela análise qualitativa de fases por meio da técnica de difração de raios X.

A difração de raios X permite a verificação da presença de fases múltiplas. Neste caso, quando mais puro for o pigmento, menos fases o material apresentará, preferencialmente fase única, e mais reprodutível será a formulação. Fase única diz-se da matriz pigmentante que possui todo o dopante incorporado nela. Quando o dopante não é incorporado, mesmo que parcialmente, ocorre formação de uma ou mais fases diminuindo sua reprodutibilidade, isso porque numa próxima síntese a probabilidade da quantia de dopante que entrou na matriz ser exatamente a mesma é mínima, e sendo esta quantia diferente, altera as propriedades do pigmento, como a coloração.

Sendo assim, as primeiras análises feitas nas amostras obtidas foram qualitativas de: fase (difração de raios X) e cor (reflectância difusa e métodos CIEL*a*b* e Yxy)

6.1 ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) E ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL (UV-VIS)

6.1.1 Padrões

Os pós precursores, nomeados padrões, foram analisados inicialmente por difração de raios X, para confirmação de presença de fase única e posterior comparação com os sistemas pigmentantes obtidos. A figura 33 apresenta

os difratogramas das amostras precursoras: óxido de cério (CeO_2), óxido de praseodímio (Pr_6O_{11}), óxido de ferro (Fe_2O_3); tratadas termicamente a 1300 °C (CeO_2 , Pr_6O_{11} e Fe_2O_3) e o do óxido de cério via método Pechini (PCeO_2) tratado a 900 °C.

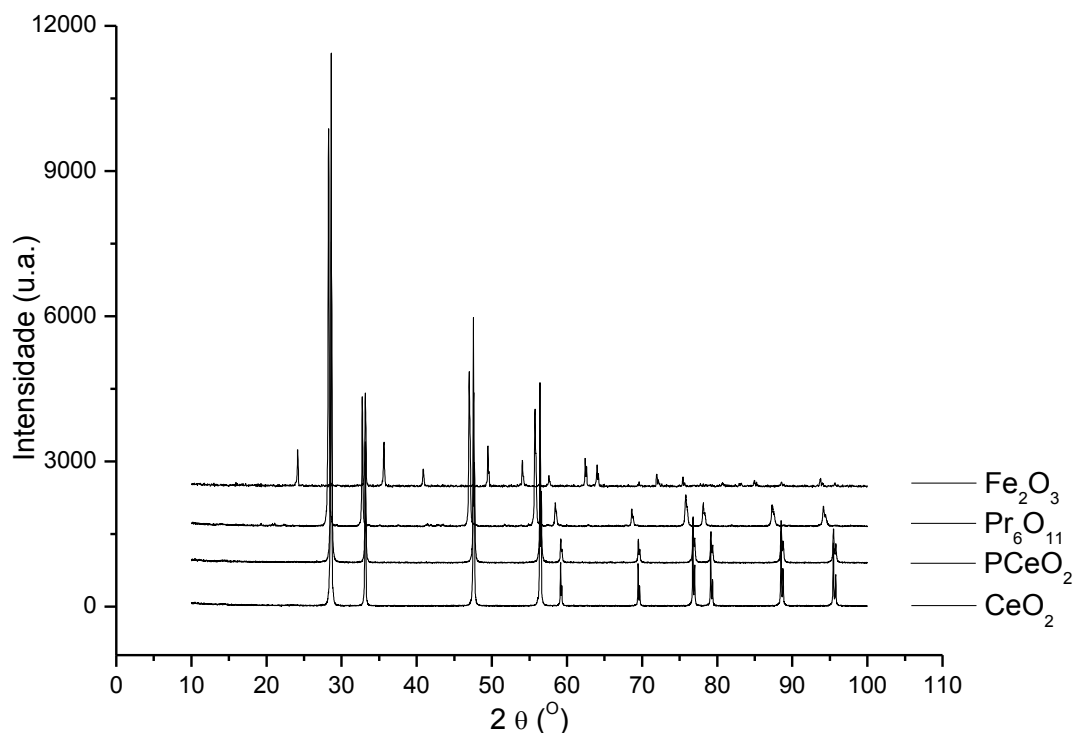


Figura 33 – Difratogramas de raios X dos óxidos precursores sintetizados via MO (CeO_2 , Pr_6O_{11} e Fe_2O_3), a 1300 °C, e via Pechini (PCeO_2), a 900 °C.

Nos difratogramas da figura 33, verifica-se a presença de picos com 2θ idênticos nas amostras CeO_2 e PCeO_2 , onde, por meio do software Crystallographica Search-Match, constatou-se a presença de fase única do tipo cerianita; confirmando a pureza do material, tanto sintetizado por MO quanto pelo método Pechini.

Na amostra Pr_6O_{11} , verificou-se também a presença de fase única do óxido de praseodímio, entretanto, observa-se grande semelhança no difratograma desta amostra com o da amostra de óxido de cério. Isso ocorre devido aos dois óxidos apresentarem estrutura cúbica do tipo fluorita (cúbica de face centrada), porém é possível distinguí-los verificando que no caso do Pr_6O_{11} os picos

encontram-se um pouco deslocados para ângulos menores. O Fe_2O_3 , sintetizado por MO, teve também sua confirmação de fase única hematita pelo software Crystallographica Search-Match.

A tabela 12 apresenta os valores das coordenadas colorimétricas $L^*a^*b^*$ (CIEL $^*a^*b^*$) e do diagrama cromático Yxy para as amostras dos precursores.

Tabela 12 – Valores de coordenadas cromáticas para os óxidos puros tratados termicamente.

Amostra	L^*	a^*	b^*	x	y	z
CeO_2	85,56	3,69	12,31	0,34	0,35	0,31
PCeO_2	80,92	3,96	20,17	0,36	0,37	0,27
Pr_6O_{11}	25,79	-0,67	-1,27	0,31	0,32	0,37
Fe_2O_3	29,64	-0,18	-2,42	0,30	0,32	0,38

As amostras de óxido de cério puro, sintetizadas via reação de estado sólido (CeO_2) e via Pechini (PCeO_2), apresentaram uma certa variação em sua coloração, onde observa-se que a amostra por Pechini apresenta tom tendendo mais para o amarelo (coordenada b^* mais positiva). Já as amostras de Pr_6O_{11} e Fe_2O_3 , sintetizados apenas via método de reação de estado sólido, apresentam coloração bem mais escuras, com tons bastante similares. A figura 34 ilustra a tonalidade das amostras obtidas utilizando-se as coordenadas $L^*a^*b^*$ listadas na tabela 12, por meio do site: <http://www.workwithcolor.com/color-converter-01.htm>.

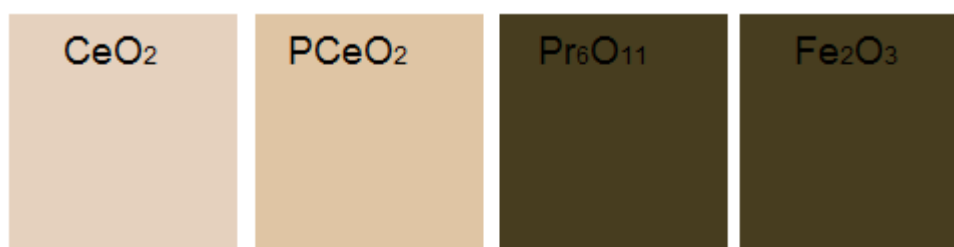


Figura 34 – Representação da cor das amostras padrões CeO_2 , PCeO_2 , Pr_6O_{11} e Fe_2O_3 segundo as coordenadas obtidas pelo método Ciel $^*a^*b^*$.

Inicialmente, o óxido de cério utilizado foi o da marca Chemlab, porém, devido à indisponibilidade (da empresa) na entrega do produto de mesma marca, e na posterior aquisição de óxido de cério contaminado, marca Vetec, a continuidade do trabalho deu-se com a utilização do óxido de cério da marca Aldrich, apresentando pureza similar ao da marca Chemlab. O Apêndice A, traz as análises realizadas nas três amostras de CeO_2 , nos quais verifica-se a presença de fase única nos pertencentes a Chemlab e Aldrich, e presença de contaminante no CeO_2 da marca Vetec. São também apresentados os espectros Raman destes no Apêndice A.

6.1.2 Sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$

6.1.2.1 Método de reação de estado sólido (MO)

As figuras 35 a 42 apresentam os difratogramas dos pigmentos pertencentes ao sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$, sintetizados pelo método de reação de estado sólido (MO), juntamente com o difratograma da amostra de CeO_2 puro, tratada termicamente a 1300 °C.

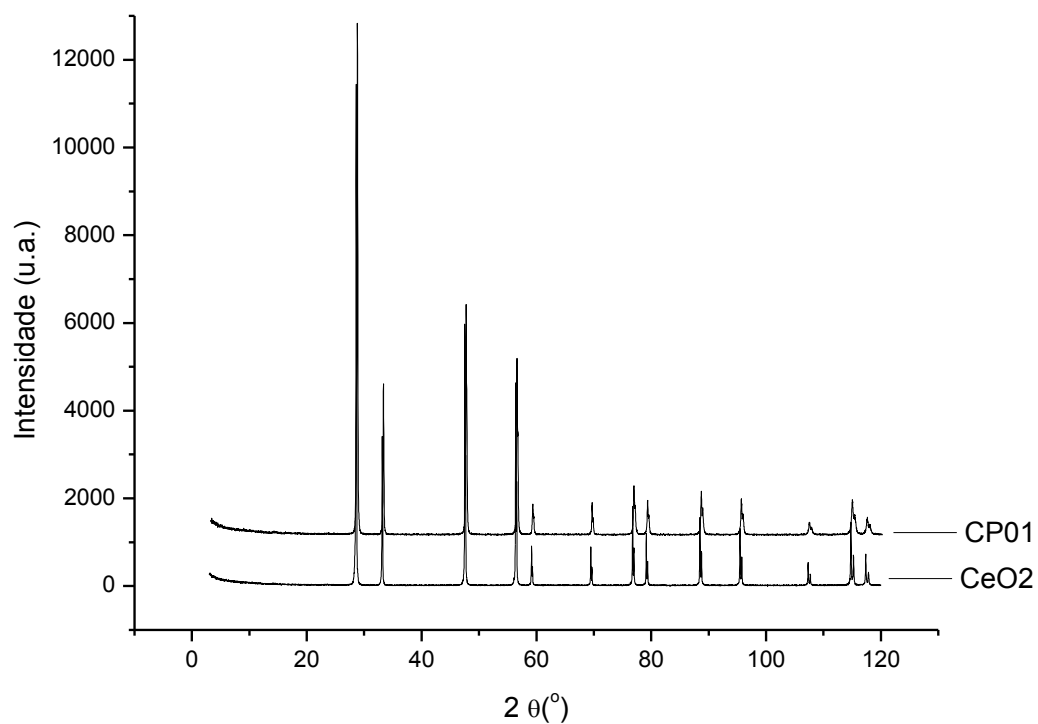


Figura 35 – Difratomogramas do CeO₂ (padrão) e do pigmento CP01, sintetizados pelo método MO, a 1300 °C.

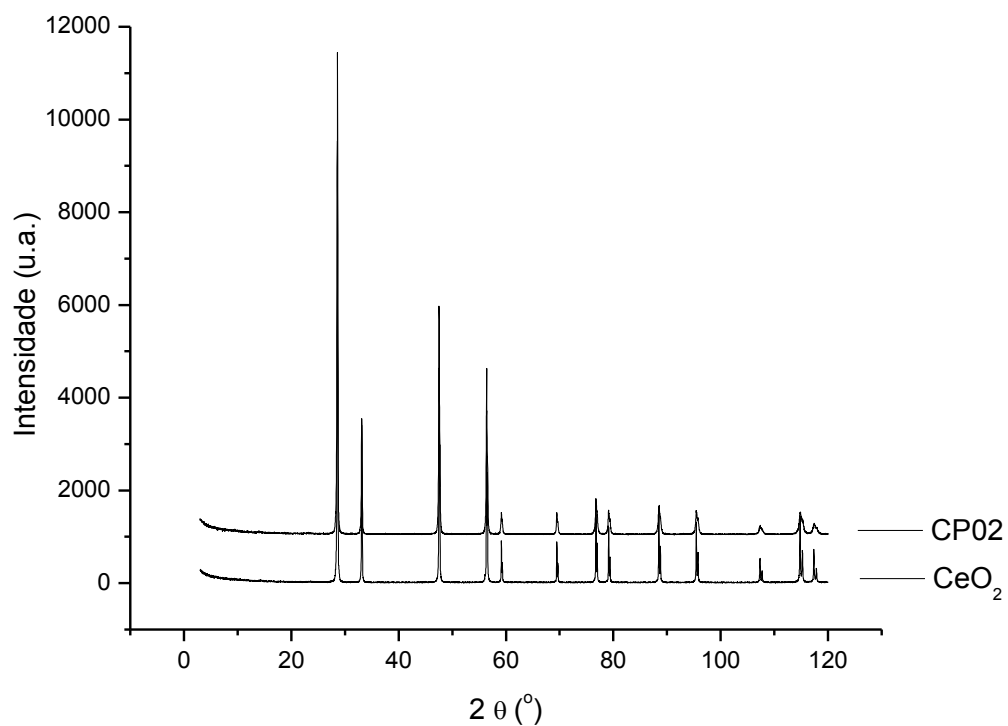


Figura 36 – Difratomogramas do CeO₂ (padrão) e do pigmento CP02, sintetizados pelo método MO, a 1300 °C.

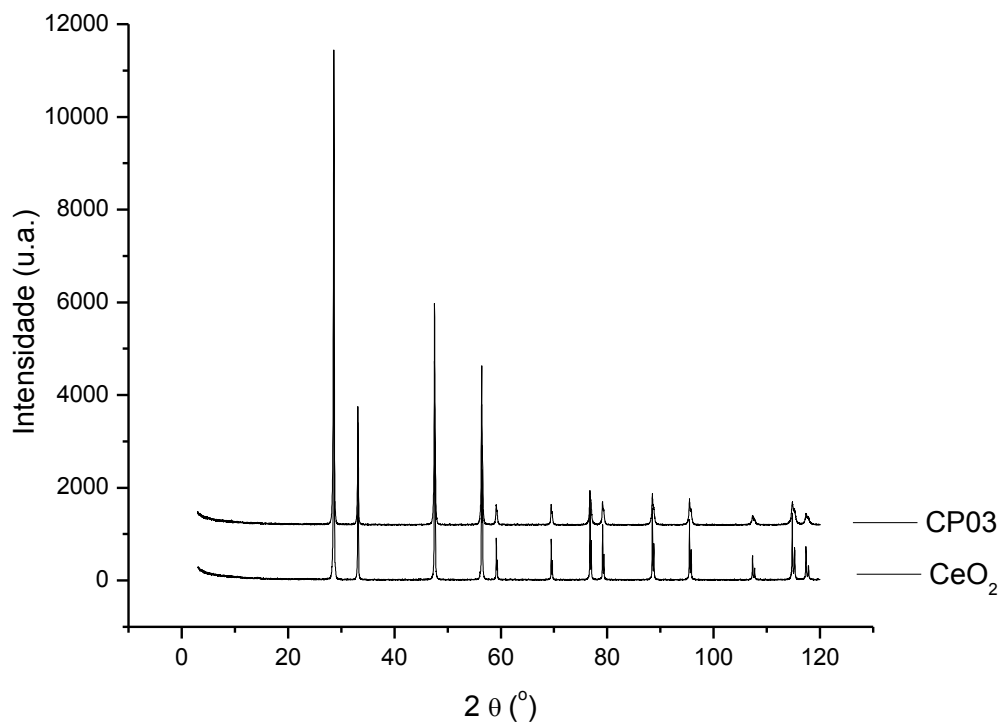


Figura 37 – Difratomogramas do CeO₂ (padrão) e do pigmento CP03, sintetizados pelo método MO, a 1300 °C.

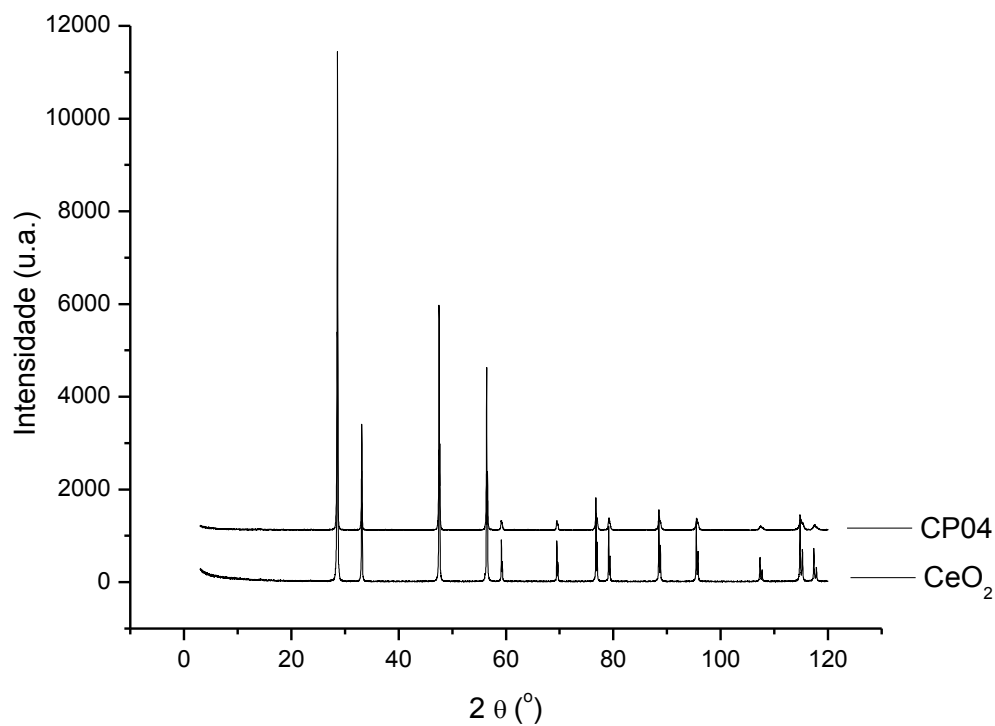


Figura 38 – Difratomogramas do CeO₂ (padrão) e do pigmento CP04, sintetizados pelo método MO, a 1300 °C.

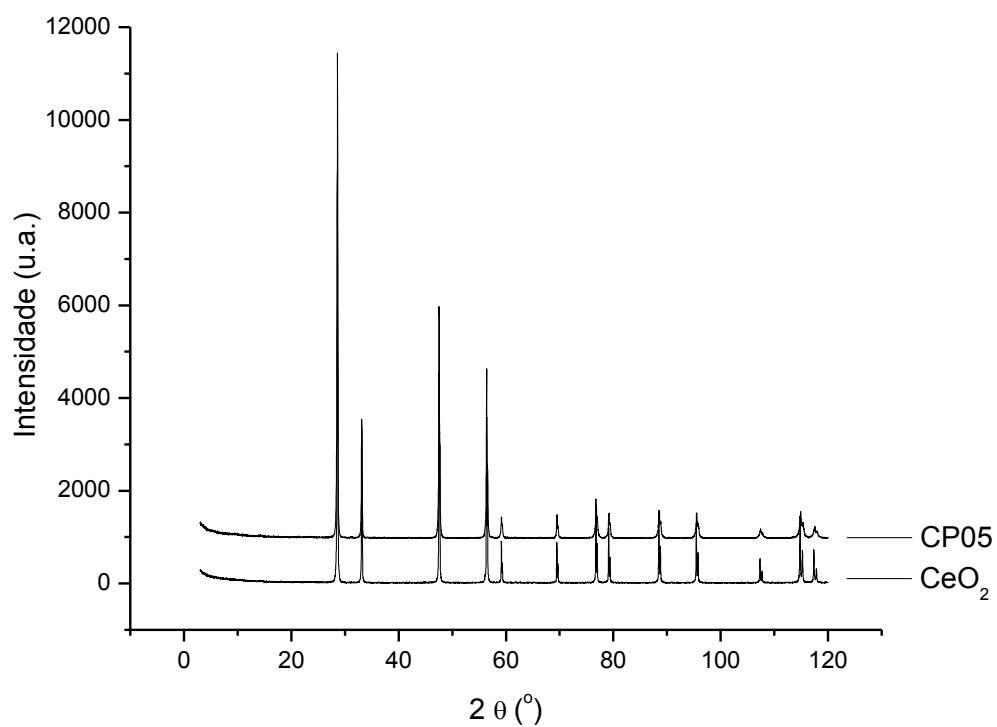


Figura 39 – Difratomogramas do CeO₂ (padrão) e do pigmento CP05, sintetizados pelo método MO, a 1300 °C.

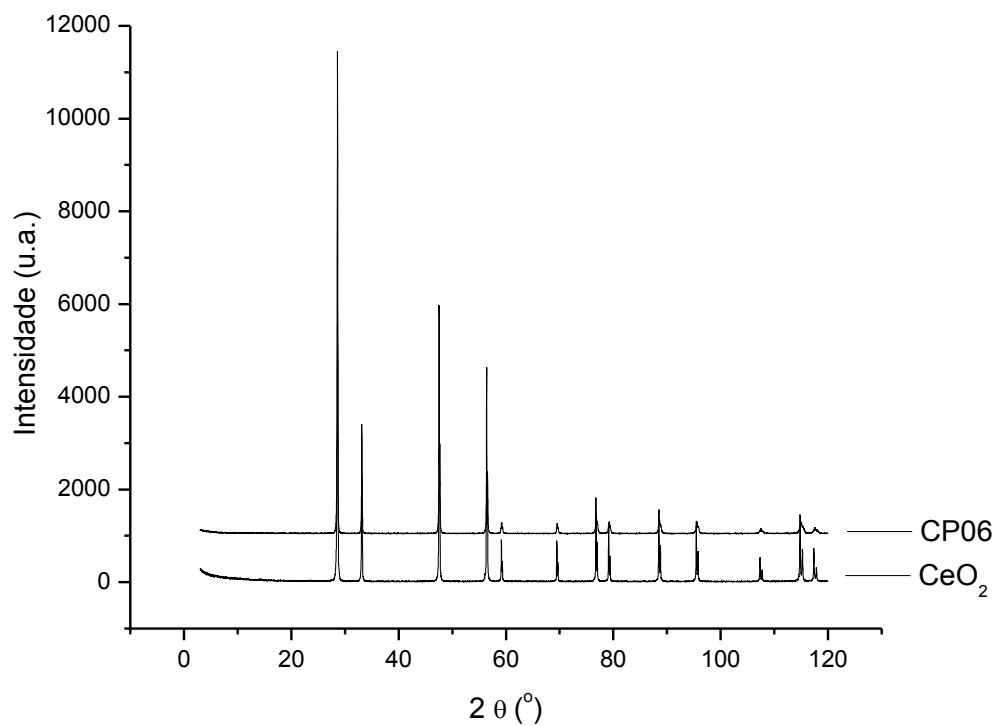


Figura 40 – Difratomogramas do CeO₂ (padrão) e do pigmento CP06, sintetizados pelo método MO, a 1300 °C.

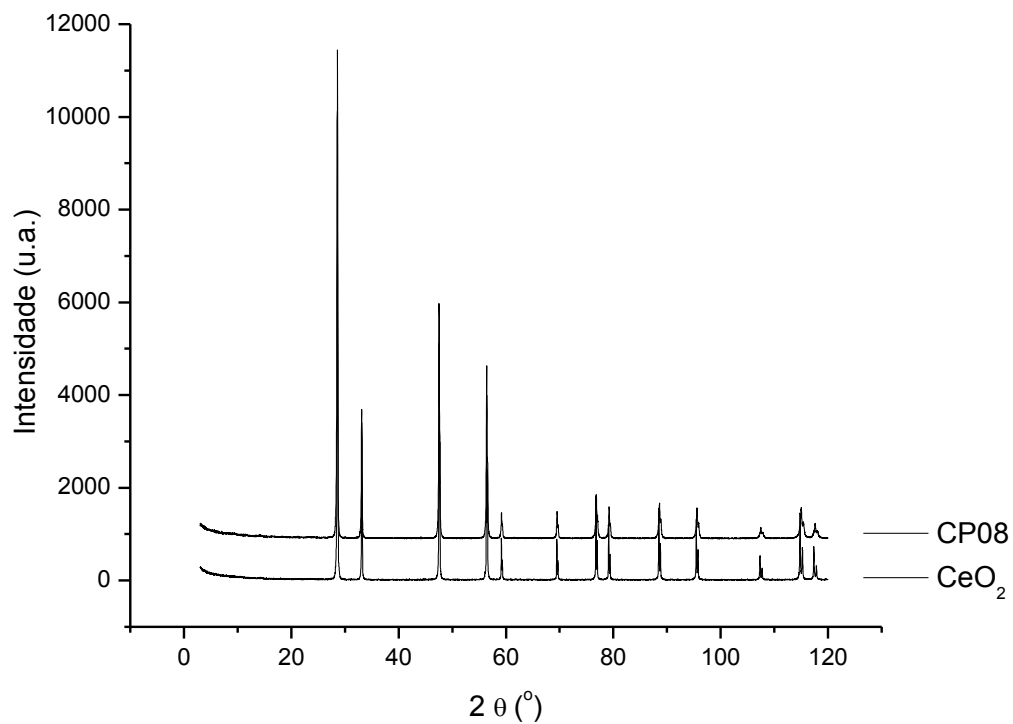


Figura 41 – Difratomogramas do CeO₂ (padrão) e do pigmento CP08, sintetizados pelo método MO, a 1300 °C.

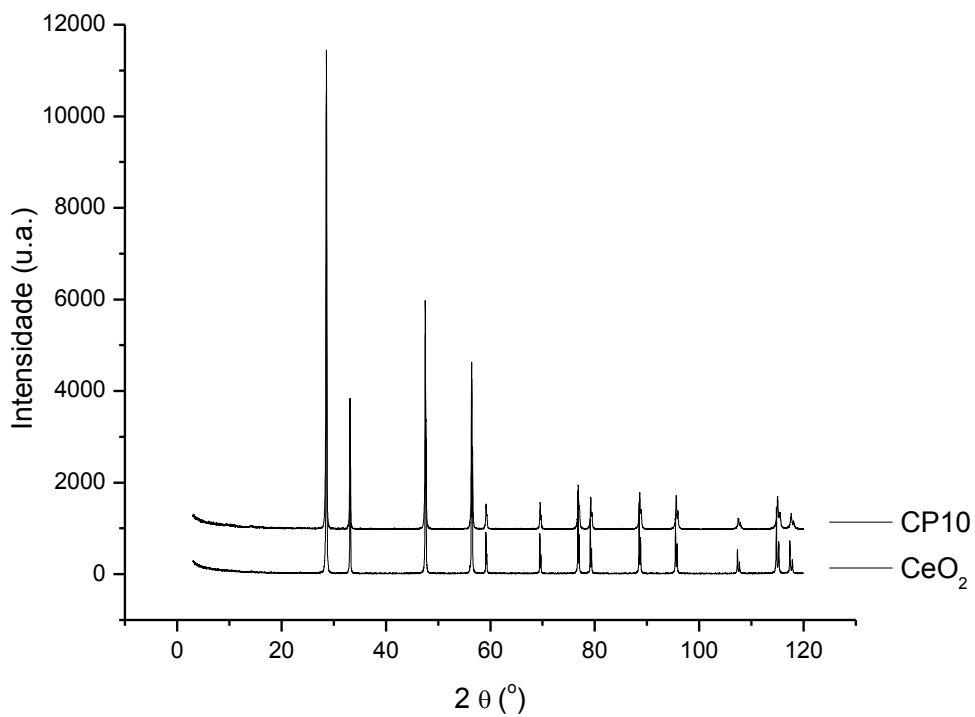


Figura 42 – Difratomogramas do CeO₂ (padrão) e do pigmento CP10, sintetizados pelo método MO, a 1300 °C.

Os difratogramas dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$, apresentado nas figuras 35 a 42, apresentaram somente picos de difração correspondentes a estrutura fluorita do CeO_2 , evidenciando fase única (fase cerianita - CeO_2), mesmo em altas concentrações do dopante óxido de praseodímio (10%), indicando que todo o praseodímio foi incorporado na rede do óxido de cério. Essa incorporação do praseodímio é favorecida também pelo tamanho do raio iônico do praseodímio ($\text{Pr}^{3+} = 1,266 \text{ \AA}$; $\text{Pr}^{4+} = 1,10 \text{ \AA}$) ser menor que do cério ($\text{Ce}^{4+} = 1,11 \text{ \AA}$), mesmo considerando a existência de praseodímio III e praseodímio IV na rede.

O espectro de reflectância na região do ultravioleta e visível dos pigmentos do sistema binário $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$ sintetizadas por MO são apresentados na figura 43.

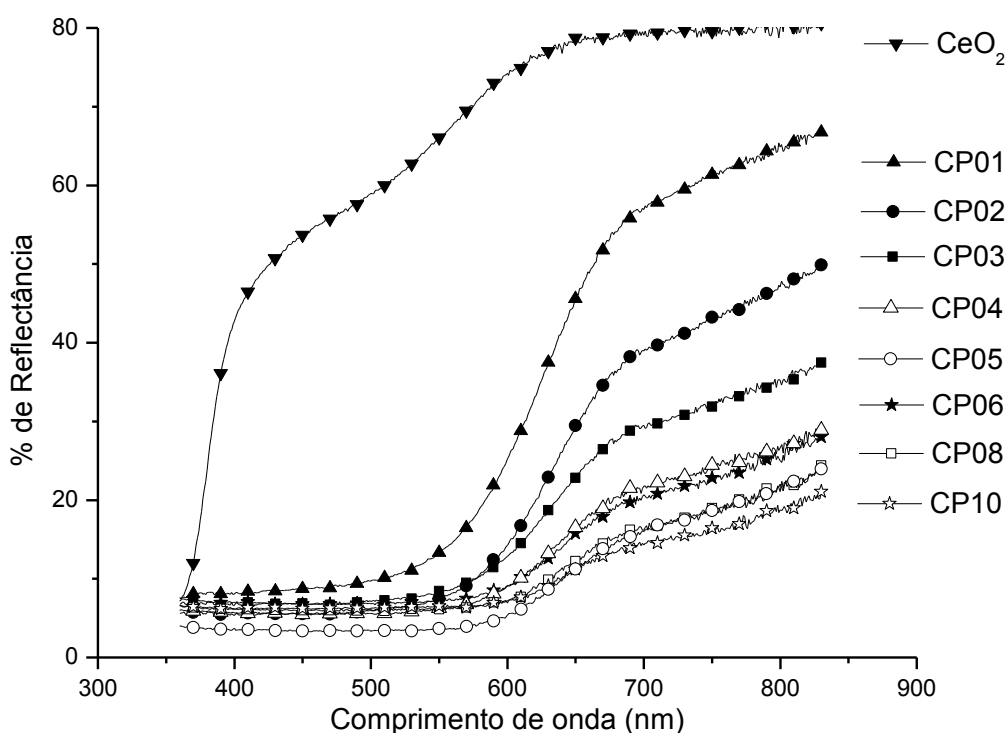


Figura 43 – Espectros de reflectância dos pigmentos pertencentes ao sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$ sintetizadas por MO.

Os espectros da Figura 43 mostram que a amostra de CeO_2 não absorve em um comprimento de onda específico, indicando a contribuição de outras cores na tonalidade resultante (bege). Para os pigmentos CP01 a CP10, são

observadas bandas na faixa de 630 a 700, característica da tonalidade laranja-avermelhado, onde se observa que com o aumento da concentração de Pr_6O_{11} , a reflectância tende a diminuir, apresentando tonalidade mais escura.

Utilizando-se o método $\text{CieL}^*\text{a}^*\text{b}^*$ e Y_{xy} na espectroscopia de reflectância difusa, foram obtidas as coordenadas cromáticas para este sistema, apresentadas na tabela 13.

Tabela 13 – Valores das coordenadas cromáticas para o sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$ sintetizados pelo método de MO.

Amostra	L^*	a^*	b^*	x	y	z
CeO_2	85,56	3,69	12,31	0,34	0,35	0,31
CP01	48,41	24,27	21,91	0,44	0,36	0,20
CP02	37,76	22,08	16,12	0,44	0,35	0,22
CP03	37,73	15,15	10,76	0,40	0,35	0,26
CP04	32,33	12,91	7,06	0,38	0,34	0,28
CP05	24,84	12,35	5,59	0,38	0,33	0,28
CP06	33,96	9,20	4,43	0,36	0,33	0,31
CP08	31,16	7,03	2,95	0,35	0,33	0,32
CP10	31,37	5,07	2,35	0,34	0,33	0,33

Partindo da coloração do padrão (CeO_2), observa-se um grande escurecimento das amostras com adição de óxido de praseodímio, sendo que os pigmentos apresentaram, em sua grande maioria, tons muito parecidos. Os valores estão em acordo quando comparados com resultados obtidos por alguns autores, como Sulcová e Trojan, 2003; Kumari et. al, 2008 e Kumari et. al, 2010, onde observa-se também a menor tendência à tonalidade vermelha com o aumento da concentração de praseodímio na rede do óxido de cério.

A figura 44 ilustra a tonalidade dos pigmentos pertencentes ao sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$, sintetizados por MO, utilizando-se as coordenadas $\text{L}^*\text{a}^*\text{b}^*$ listadas na tabela 13.



Figura 44 – Tonalidades dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$ sintetizados por MO.

Os pigmentos com até 05% de óxido de praseodímio apresentaram colorações mais claras e tendendo ao vermelho, o que as torna mais atrativas do ponto de vista comercial, uma vez que pigmentos de tonalidade vermelha e de baixa toxicidade são mais difíceis de serem obtidos. As amostras CP04 e CP05 apresentaram coloração muito similar, entretanto, a amostra CP05 se destaca por apresentar coloração um pouco mais escura.

A tabela 14 apresenta o valor da tolerância instrumental (ΔE) baseado na equação 1, que permite verificar se as diferenças nas tonalidades entre os pigmentos são perceptíveis ao olho humano (tabela 04).

Tabela 14 – Diferença de cor entre as amostras pertencentes ao sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$

Amostras Comparadas	ΔE_{00}	Diferença de cor*
CP01 e CP02	10,32	Grande
CP02 e CP03	4,56	Facilmente percebida
CP03 e CP04	5,22	Facilmente percebida
CP04 e CP05	5,80	Facilmente percebida
CP05 e CP06	7,52	Grande
CP06 e CP08	3,19	Facilmente percebida
CP08 e CP10	2,11	Distinguível

* Segundo PETTER, 2000.

Os resultados do ΔE_{00} confirmam a possibilidade de distinção entre os pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$. Segundo o valor de ΔE_{00} , os pigmentos de coloração mais similares são CP08 e CP10, e de coloração mais distintas os CP01 e CP02, já observados na figura 44.

6.1.2.2 Método Pechini

As amostras de menor concentração do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$, sintetizadas por MO, foram também sintetizadas pelo método Pechini. As concentrações foram de 1, 2, 3 e 5% de óxido de praseodímio, devido as suas cores mais atrativas do ponto de vista comercial. Os difratogramas dos pigmentos sintetizados por Pechini comparados com o óxido de cério puro, também sintetizado por Pechini, são apresentados nas figuras 45 a 48.

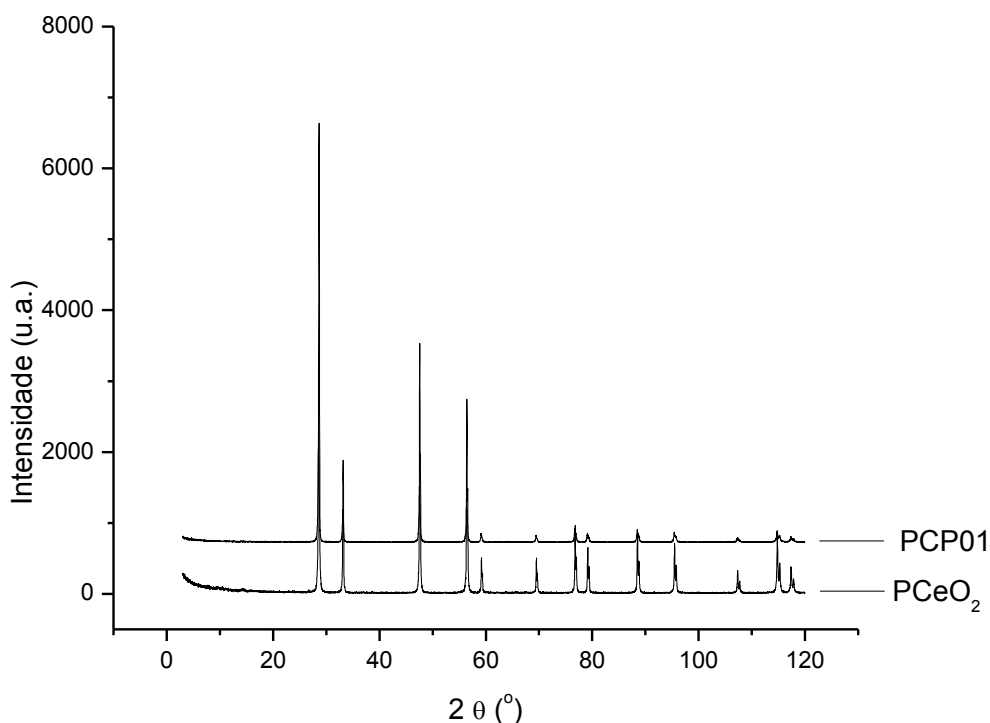


Figura 45 – Difratogramas do PCeO_2 (padrão) e do pigmento PCP01, sintetizadas pelo método Pechini, a 900 °C.

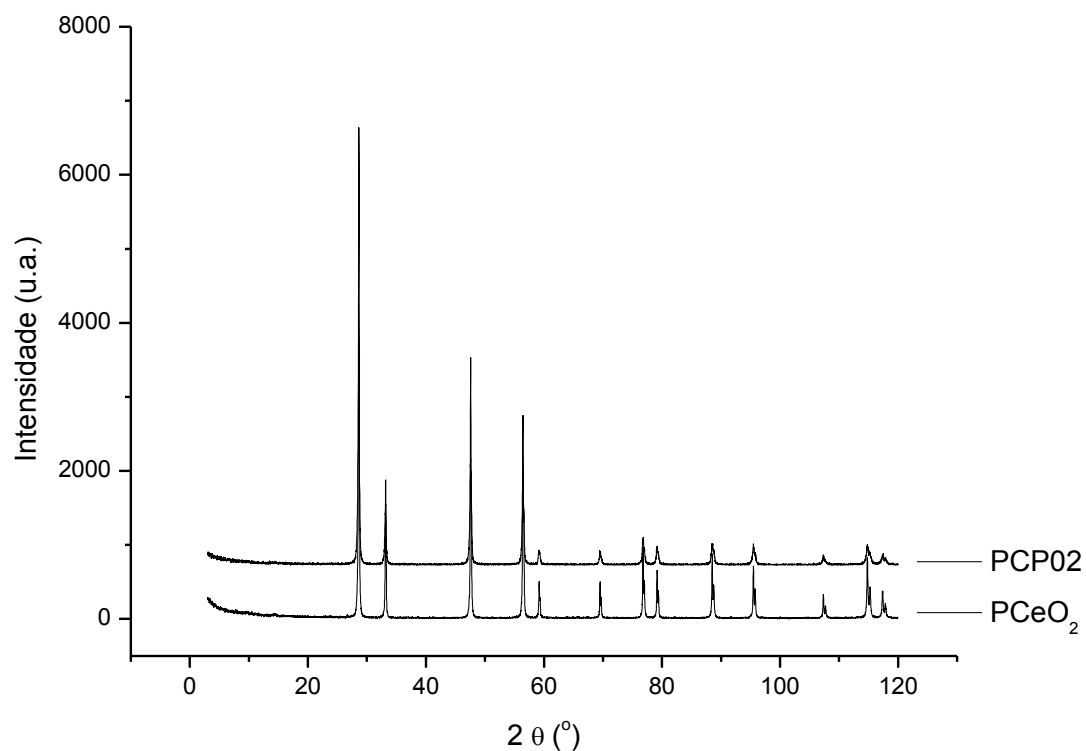


Figura 46 – Difratomogramas do PCeO₂ (padrão) e do pigmento PCP02, sintetizadas pelo método Pechini a 900 °C.

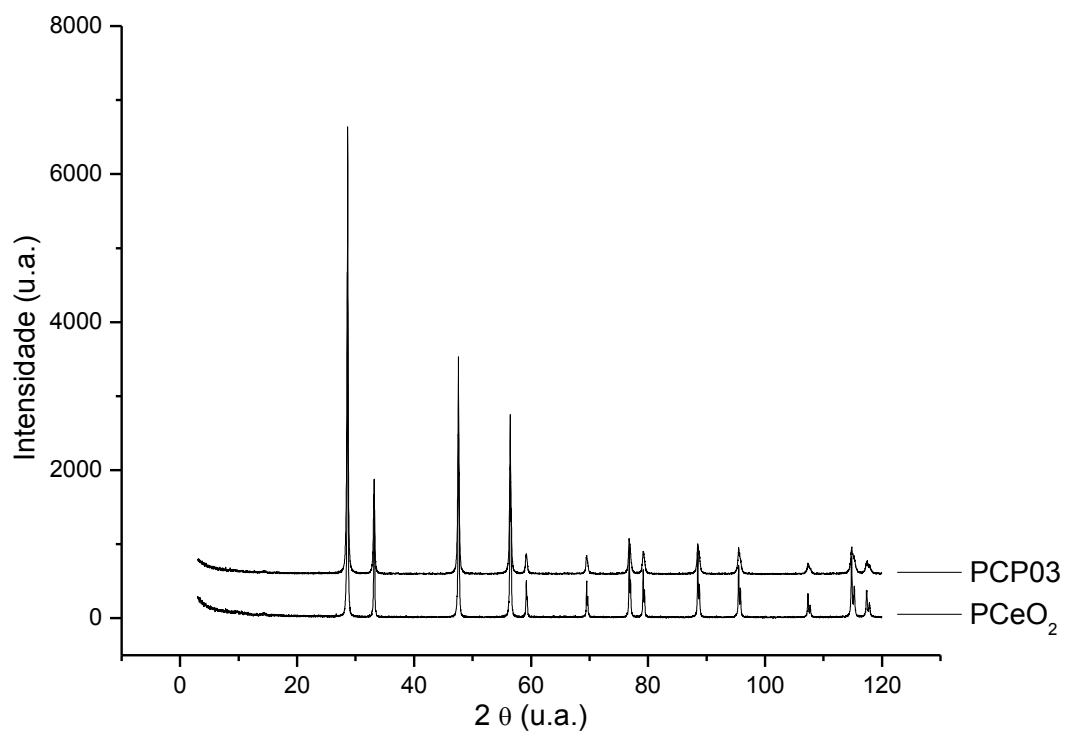


Figura 47 – Difratomogramas do PCeO₂ (padrão) e do pigmento PCP03, sintetizadas pelo método Pechini a 900 °C.

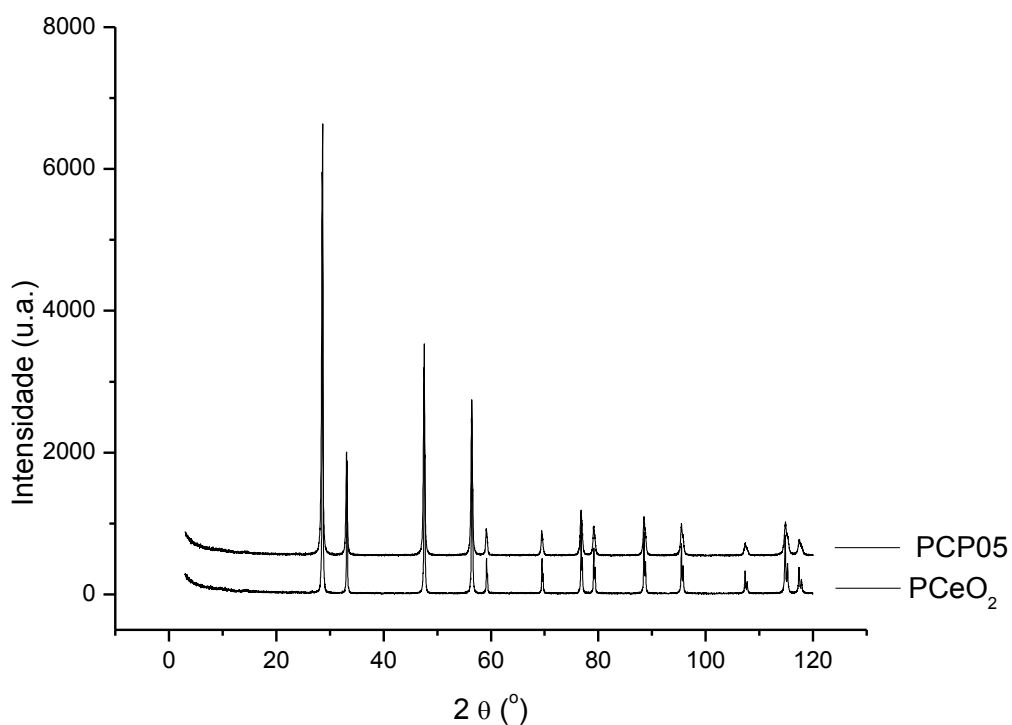


Figura 48 – Difratomogramas do PCeO₂ (padrão) e do pigmento PCP05, sintetizadas pelo método Pechini a 900 °C.

Os pigmentos do sistema binário CeO₂-Pr₆O₁₁ apresentaram apenas picos referentes a fase fluorita do CeO₂, indicando que todo o praseodímio está dentro da rede do óxido de cério.

Os espectros de reflectância destes pigmentos, sintetizadas pelo método Pechini, são apresentados na figura 49, e os valores de suas coordenadas cromáticas, na tabela 15.

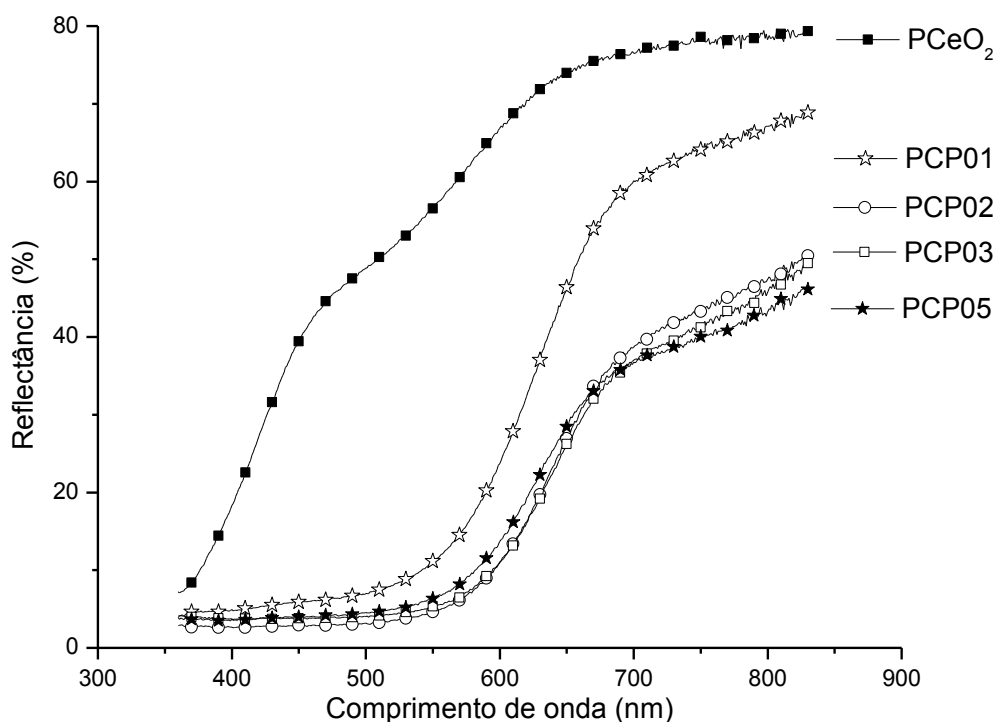


Figura 49 – Espectros de reflectância dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$ sintetizadas pelo método Pechini.

O espectro do padrão PCeO_2 indica que este não absorve em um comprimento de onda específico, indicando a contribuição de outras cores na tonalidade resultante (bege). Para os pigmentos sintetizados por Pechini (PCP01 a PCP05), são observadas bandas na faixa de 650 a 700, característica da tonalidade vermelha, onde se verifica também que com o aumento na concentração de Pr_6O_{11} a reflectância tende a diminuir, apresentando tonalidades mais escuras.

Tabela 15 – Coordenadas cromáticas dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$, sintetizados pelo método Pechini.

Amostra	L^*	a^*	b^*	x	y	z
PCeO_2	80,92	3,96	20,17	0,36	0,37	0,27
PCP01	46,98	28,22	28,65	0,47	0,37	0,16
PCP02	33,19	24,56	18,95	0,47	0,35	0,18
PCP03	28,09	22,24	15,20	0,46	0,35	0,19
PCP05	35,80	24,17	20,67	0,46	0,36	0,18

Os pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$ apresentaram a tendência a tons mais escuros conforme o aumento da concentração de óxido de praseodímio. Seus tons podem ser observados na figura 50, baseados nas coordenadas $L^*a^*b^*$, descritas na tabela 15.

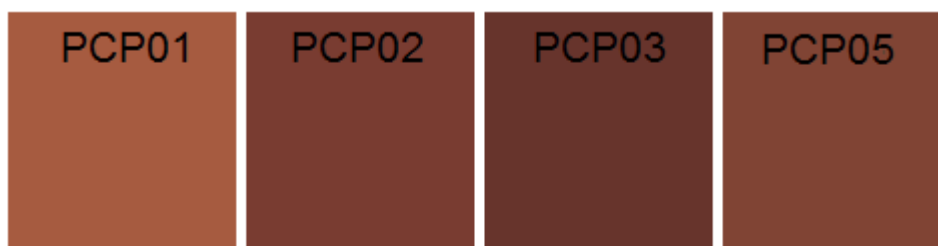


Figura 50 – Tonalidades dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$, sintetizados por Pechini.

A tabela 16 apresenta o valor da tolerância instrumental (ΔE) baseado na equação 1, que permite verificar se as diferenças nas tonalidades são perceptíveis ao olho humano (tabela 04).

Tabela 16 – Diferença de cor entre os pigmento pertencentes ao sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$, sintetizados por Pechini.

Amostras Comparadas	ΔE_{00}	Diferença de cor*
PCP01 e PCP02	13,12	Muito Grande
PCP02 e PCP03	4,53	Facilmente Percebida
PCP03 e PCP05	6,87	Grande

* Segundo PETTER, 2000.

Os resultados do ΔE_{00} confirmam a possibilidade de distinção ao olho humano das colorações entre os pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$ sintetizadas por Pechini. Segundo o valor de ΔE_{00} , as amostras de coloração mais distintas são as PCP01 e PCP02.

6.1.2.3 Comparativo MO e Pechini – Sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$

Os pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$, tanto as sintetizadas por MO quanto por Pechini, apresentaram fase única. Já as reflectâncias, bem como as coordenadas colorimétricas apresentaram grandes variações quando comparadas de um método para o outro. A figura 51 apresenta o espectro de reflectância dos pigmentos sintetizados por MO e Pechini.

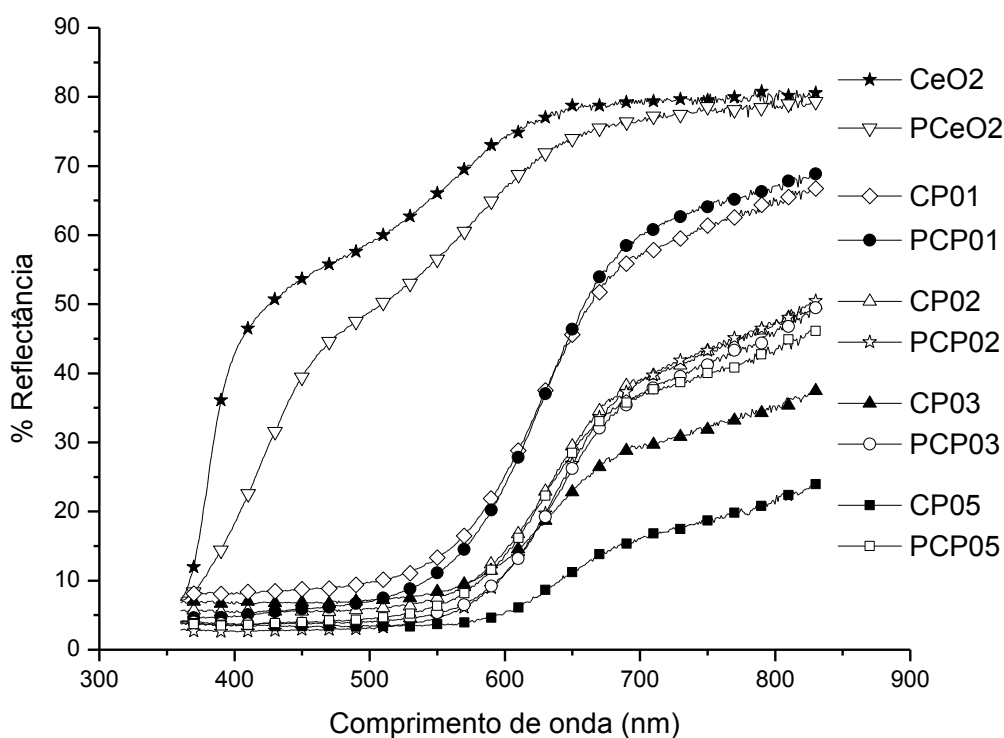


Figura 51 – Espectro de reflectância dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$, MO x Pechini.

Os espectros dos pigmentos sintetizadas tanto por MO quanto por Pechini, apresentaram bandas na faixa de 630 a 700, característica da tonalidade vermelha, exceto os padrões CeO_2 e PCeO_2 , que não possuem uma banda característica de reflectância.

Observa-se certa discrepância no percentual de reflectância quando se compara pigmentos de igual concentração sintetizados por métodos diferentes, em especial os pigmentos CP05 e PCP05, com 05% de óxido de praseodímio, isso

pode se dever ao fato de que pigmentos sintetizados por Pechini tendem a apresentar tamanho de partícula menor, apresentando maior área superficial, ocasionando um espalhamento maior da luz.

Essa variação na reflectância e, conseqüentemente, na tonalidade pode ser analisada na figura 52, baseada nas coordenadas $L^*a^*b^*$ das mesmas (tabelas 13 e 15), onde as figuras superiores são os pigmentos sintetizados por MO e as inferiores os correspondentes sintetizados por Pechini.

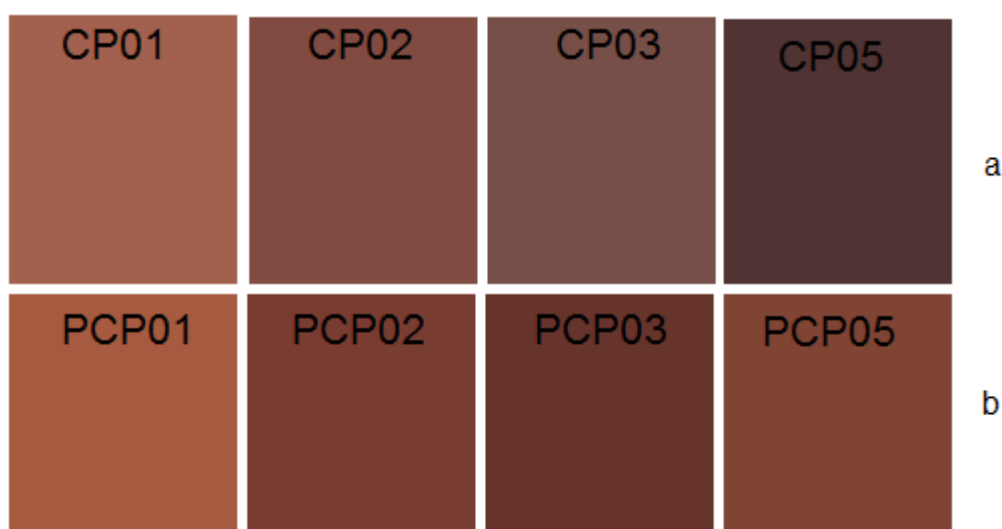


Figura 52 – Tonalidade dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$ sintetizados por a) MO e b) Pechini.

Os pigmentos sintetizados por MO (acima), apresentaram tons em sua maioria mais escuros (valor de L^* menor) quando comparados com os de igual concentração sintetizados por Pechini (abaixo).

A tabela 17 apresenta o valor da tolerância instrumental (ΔE) baseado na equação 1, que permite verificar se as diferenças nas tonalidades entre as amostras sintetizadas por MO e por Pechini são perceptíveis ao olho humano (tabela 04).

Tabela 17 – Diferença de cor entre os pigmentos pertencentes ao sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$ sintetizados por MO e Pechini.

Amostras Comparadas	ΔE_{00}	Diferença de cor*
CP01 e PCP01	3,53	Facilmente Percebida
CP02 e PCP02	4,15	Facilmente Percebida
CP03 e PCP03	8,91	Grande
CP05 e PCP05	13,34	Muito Grande

* Segundo PETTER, 2000.

Os resultados do ΔE_{00} confirmam a possibilidade de distinção entre os pigmentos sintetizados por MO e Pechini, sendo que essa distinção fica mais evidente com o aumento da concentração de óxido de praseodímio. Esta distinção pode ser observada também pela variação do intervalo entre bandas, *band gap* (E_g). Os valores do *band gap* dos pigmentos sintetizados por MO e Pechini são apresentados na tabela 18.

Tabela 18 – Valores de *band gap* para o sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$, sintetizados por MO e Pechini.

Amostras		Amostras	
(MO)	E_g (eV)	(Pechini)	E_g (eV)
CeO_2	3,32	PCeO_2	3,29
CP01	2,00	PCP01	2,30
CP02	2,09	PCP02	2,04
CP03	2,10	PCP03	2,12
CP04	2,02	-----	-----
CP05	1,90	PCP05	2,17
CP06	1,96	-----	-----
CP08	1,96	-----	-----
CP10	1,93	-----	-----

O *band gap* do óxido de cério puro (CeO_2) apresentava intervalo em região fora do visível (3,32 eV). Com a adição de óxido de praseodímio na rede do óxido de cério ocorreu uma diminuição nesse intervalo entre as bandas (gap), atribuído ao nível de energia eletrônico adicional gerado pelo Pr^{4+} , possibilitando assim saltos eletrônicos de menor energia, o que permite apresentar absorções na região do visível, como é o caso desse sistema, $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$.

Os valores de 3,32 eV para o CeO_2 e de 1,90 eV para o pigmento CP05 ($\text{CeO}_{2(0,95)}\text{-Pr}_6\text{O}_{11(0,05)}$), sintetizados por reação de estado sólido, estão em conformidade com os valores de 3,01 para CeO_2 e 1,88 eV para $\text{Ce}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{O}_2$, encontrados nos estudos de Kumari; Rao e Koshi, 2010.

6.1.3 Sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$

6.1.3.1 Método de reação de estado sólido (MO)

As figuras 53 a 59 apresentam os difratogramas dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, juntamente com o da amostra de CeO_2 puro (padrão), tratado termicamente a 1300 °C.

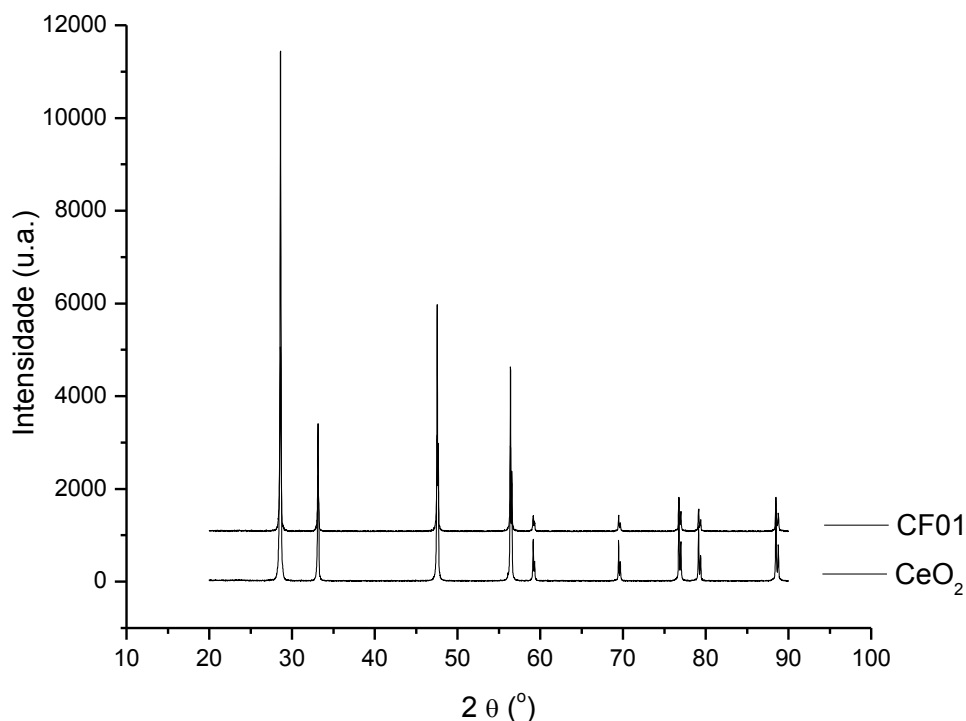


Figura 53 – Difratogramas do CeO_2 (padrão) e do pigmento CF01, sintetizados pelo método MO, a 1300 °C.

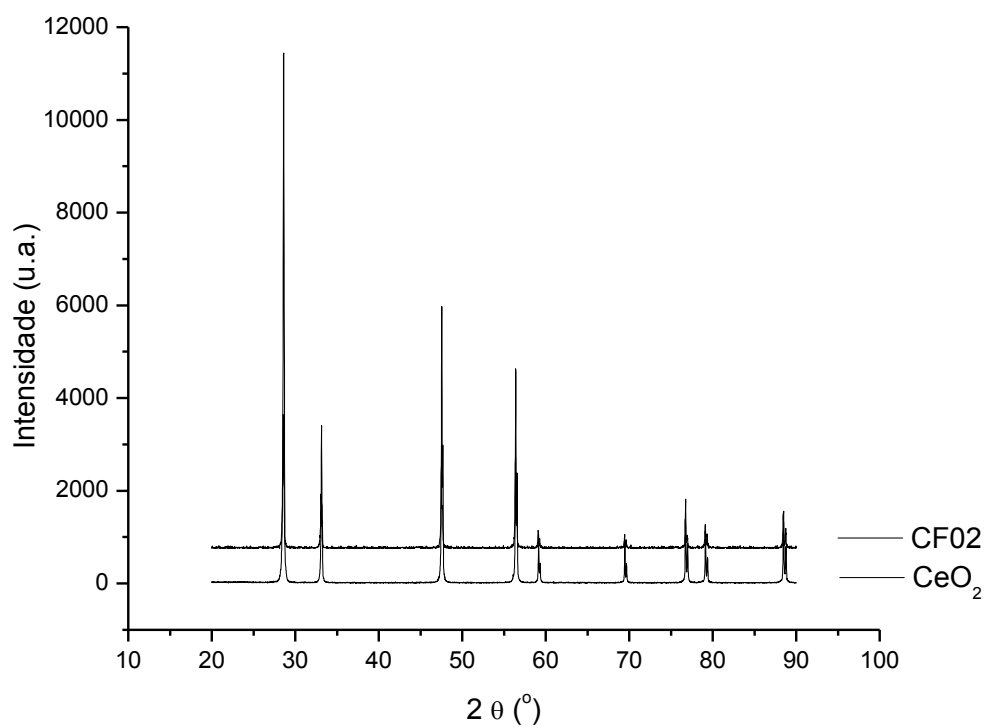


Figura 54 – Difractogramas do CeO_2 (padrão) e do pigmento CF02, sintetizados pelo método MO, a 1300 °C.

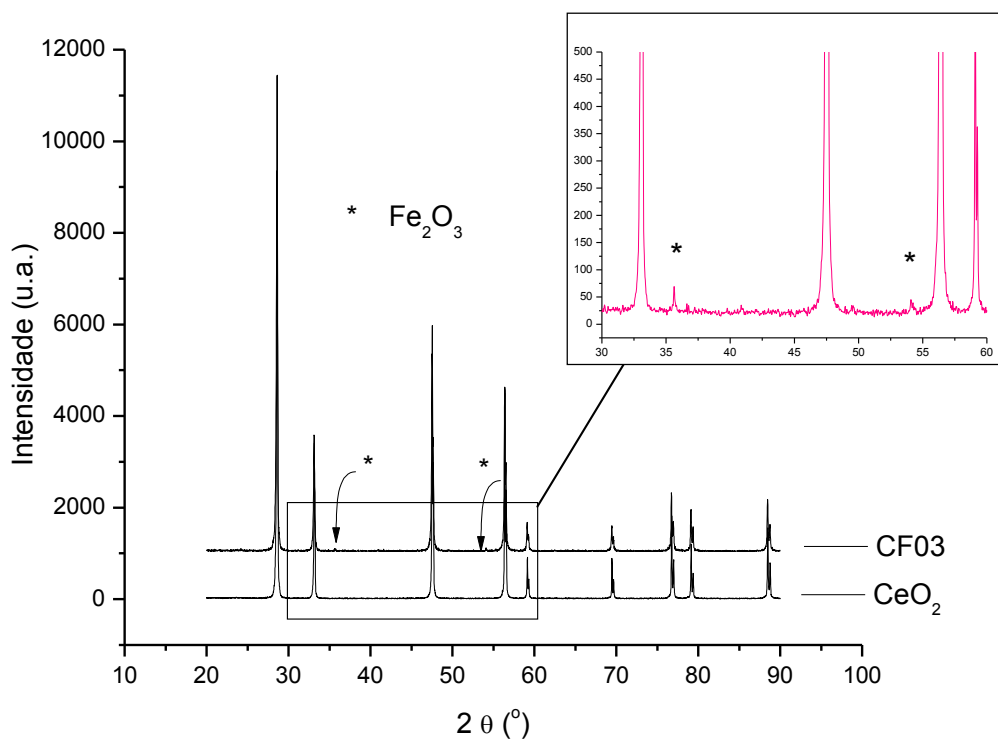


Figura 55 – Difractogramas do CeO_2 (padrão) e do pigmento CF03, sintetizados pelo método MO, a 1300 °C.

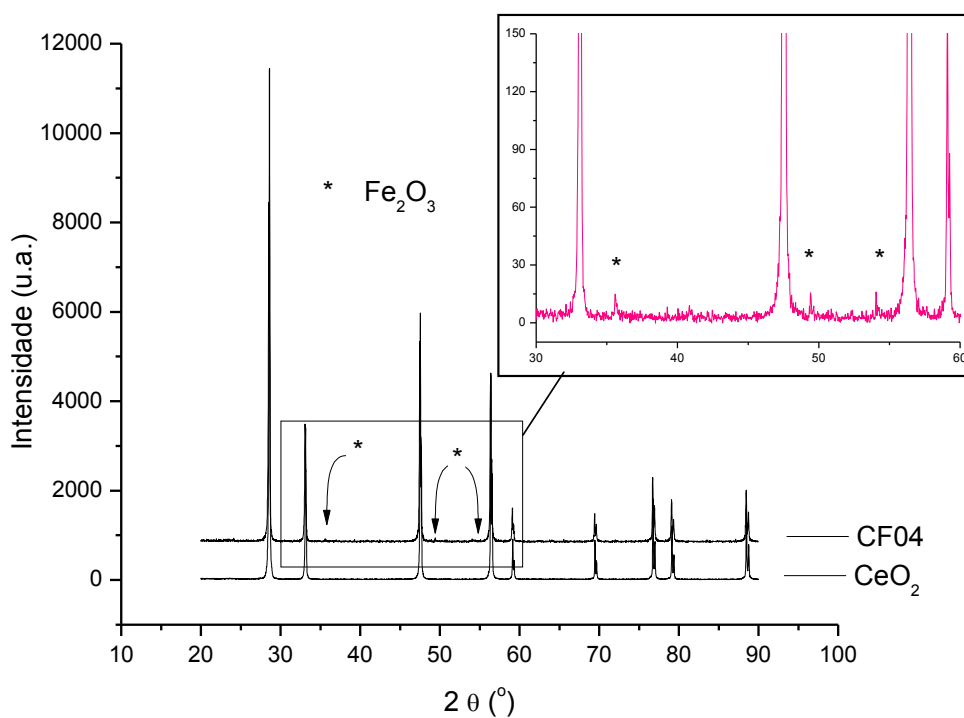


Figura 56 – Difratomogramas do CeO_2 (padrão) e do pigmento CF04, sintetizados pelo método MO, a 1300°C .

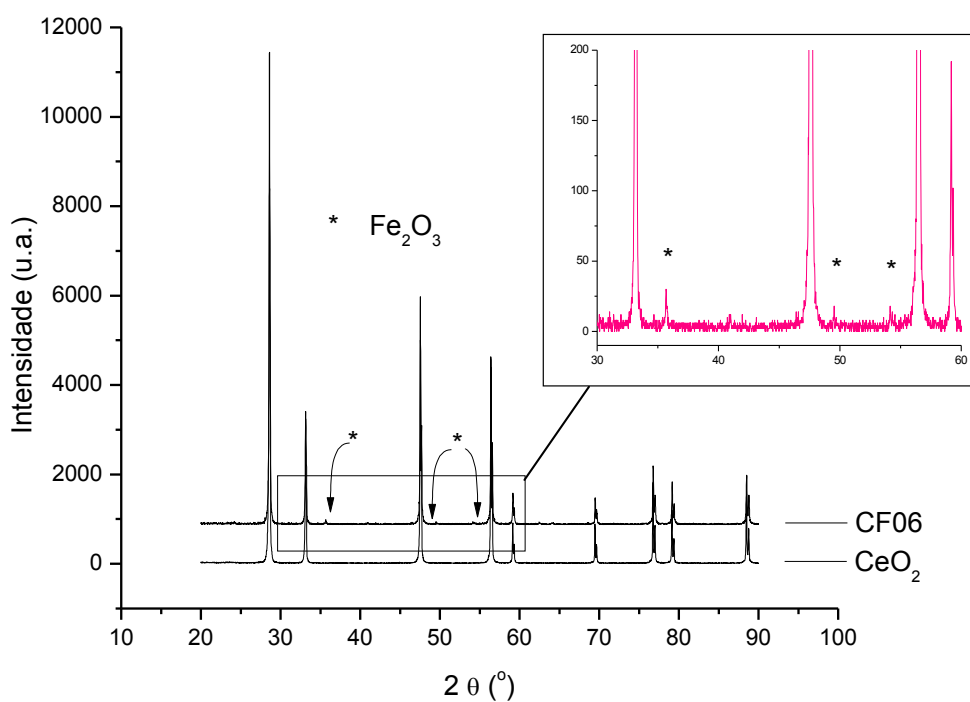


Figura 57 – Difratomogramas do CeO_2 (padrão) e do pigmento CF06, sintetizados pelo método MO, a 1300°C .

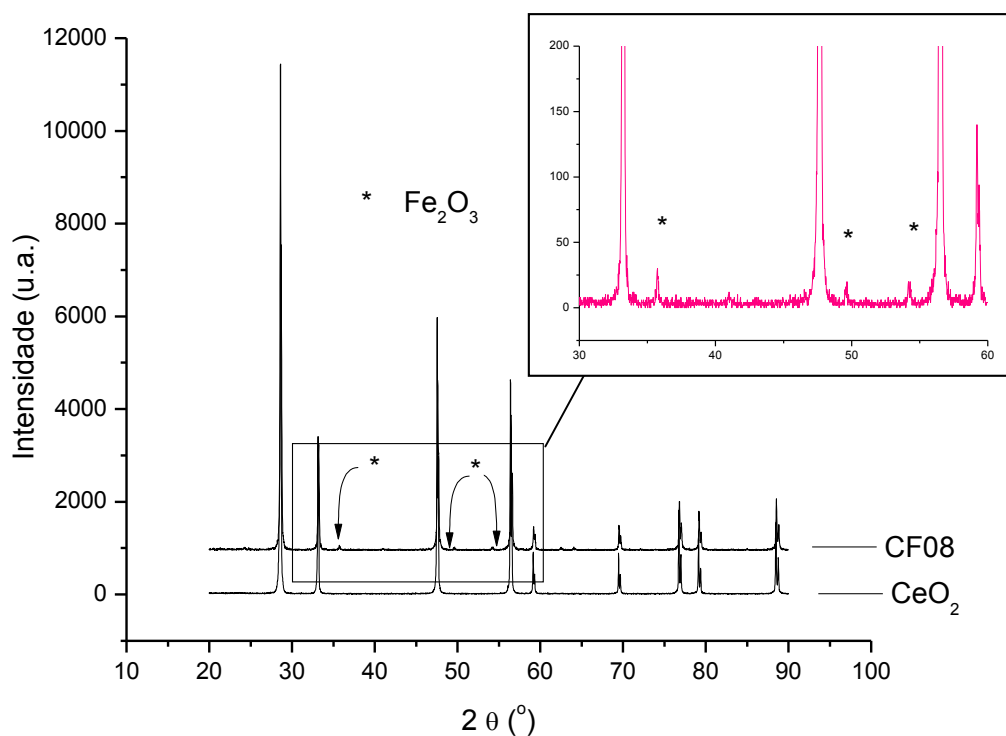


Figura 58 – Difratomogramas do CeO_2 (padrão) e do pigmento CF08, sintetizados pelo método MO, a 1300 °C.

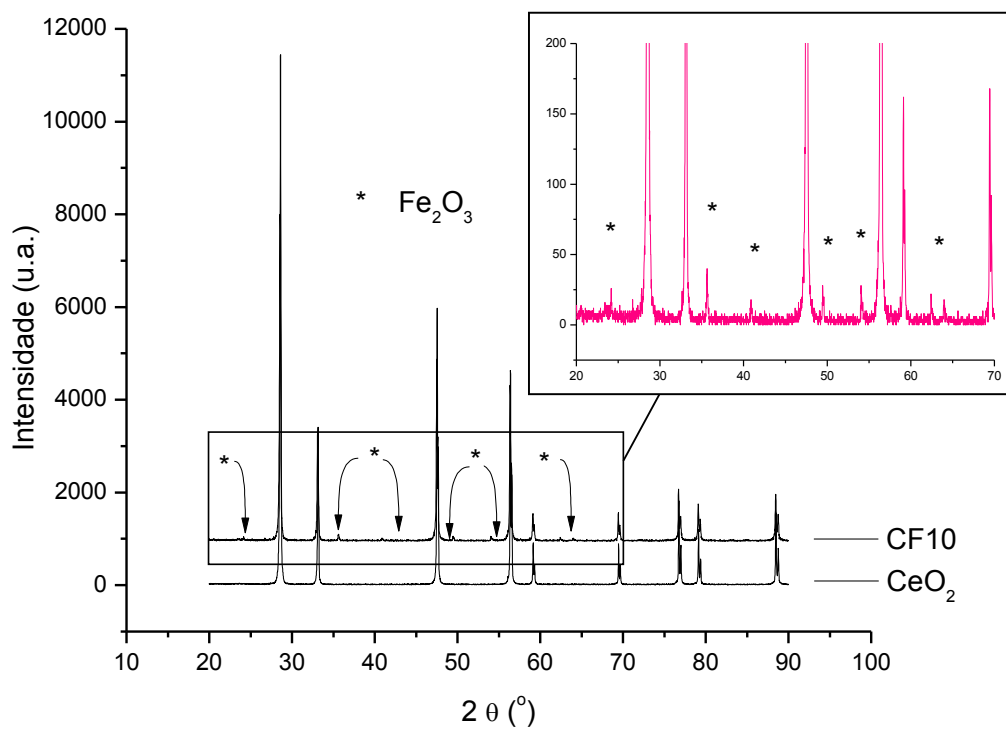


Figura 59 – Difratomogramas do CeO_2 (padrão) e do pigmento CF10, sintetizados pelo método MO, a 1300 °C.

No difratograma do pigmento CF01 (figura 53), com 1% de óxido de ferro, e CF02 (figura 54), com 2% de óxido de ferro, observa-se presença de fase única, fase cerianita (CeO_2), indicando que todo o ferro foi incorporado na rede do óxido de cério.

Nos pigmentos com adição de 3 a 10% de óxido de ferro (figuras 55 a 59) observa-se a presença de picos referentes a fase cerianita, CeO_2 , mas observa-se também picos em aproximadamente 36° , 42° , 49° , 54° e 62° (2θ), característicos de hematita (Fe_2O_3), picos os quais tendem a ser mais evidentes conforme o aumento da dopagem de ferro III, indicando que, nestas concentrações, todo o dopante, ou parte dele, se encontra fora da rede do CeO_2 , e que o limite de Fe^{3+} dentro da rede do CeO_2 pelo método de síntese por MO está entre 2% e 3% de Fe_2O_3 .

Os espectros de reflectância obtidos para o sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sintetizados pelo método MO, são apresentados na figura 60, e os valores das coordenadas cromáticas obtidos com o uso dos métodos $\text{CieL}^*a^*b^*$ e Yxy , por espectroscopia de reflectância, são descritos na tabela 19.

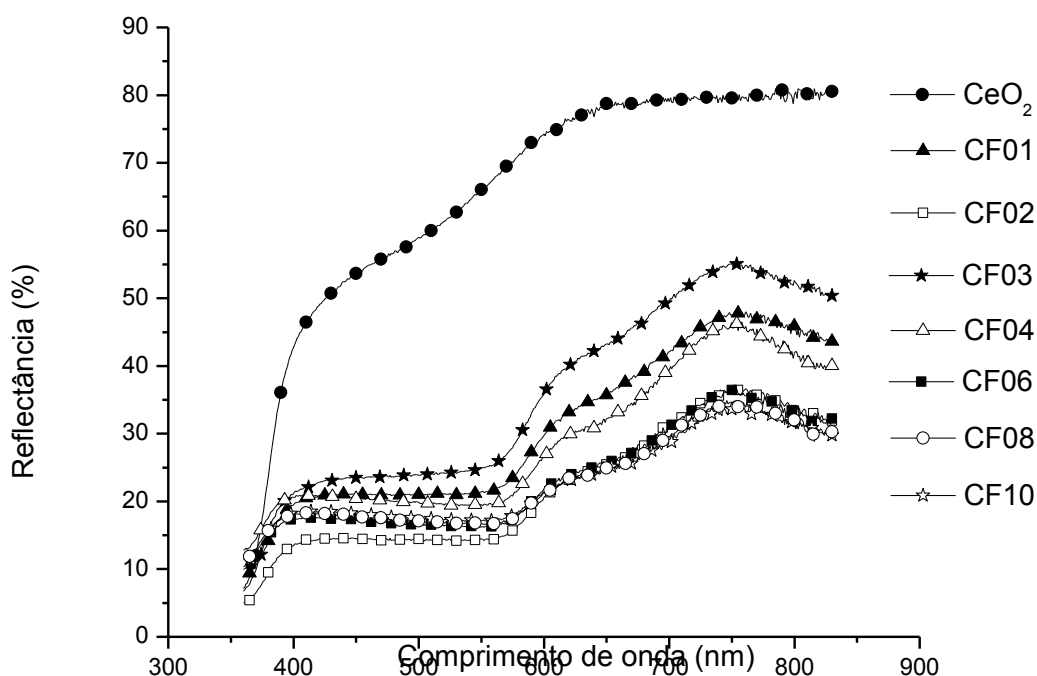


Figura 60 – Espectros de reflectância dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizadas pelo método MO.

Nos espectro dos pigmentos (CF01 a CF10), são observadas bandas em várias regiões, indicando contribuição de outras cores na tonalidade resultante bem como % de reflectância variados, sem seguir um padrão com o aumento da concentração de dopante. Essa discrepância pode se dever ao fato de que como o aumento do percentual do dopante Fe_2O_3 , a quantia de Fe^{3+} dentro da rede do CeO_2 e fora dela pode não ser constante, alterando assim as propriedades do pigmento, como no espalhamento da luz.

Os pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apresentaram tonalidades com maior participação da cor vermelha (a^* maior) com o aumento da concentração de óxido de ferro. A figura 61 ilustra a tonalidade de cada uma das amostras utilizando-se as coordenadas $L^*a^*b^*$, listadas na tabela 19.

Tabela 19 – Valores das coordenadas cromáticas para o sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizados pelo método MO

Amostra	L^*	a^*	b^*	x	y	z
CeO₂	85,56	3,69	12,31	0,34	0,35	0,31
CF01	56,11	11,50	5,51	0,35	0,33	0,32
CF02	47,44	11,15	4,47	0,35	0,33	0,32
CF03	60,15	13,02	7,94	0,36	0,34	0,31
CF04	53,89	11,09	2,74	0,34	0,33	0,33
CF06	49,61	9,47	2,06	0,34	0,33	0,34
CF08	49,74	8,14	1,09	0,34	0,32	0,34
CF10	50,15	7,49	0,94	0,33	0,32	0,34

Os pigmentos CF01 e CF03 (com 1 e 3% de óxido de ferro, respectivamente) apresentaram colorações próximas à tonalidade vermelha, e as amostras com mais de 4% de óxido de ferro apresentaram tons mais escuros e muito similares, tendendo à tonalidade roxa.



Figura 61 – Tonalidade dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_2$ sintetizados por MO.

A tabela 20 apresenta o valor da tolerância instrumental (ΔE_{00}), baseado na equação 1, que permite verificar se as diferenças nas tonalidades entre um pigmento e outro são perceptíveis ao olho humano (tabela 04).

Tabela 20 – Diferença de cor entre as amostras pertencentes ao sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Amostras Comparadas	ΔE_{00}	Diferença de cor*
CF01 e CF02	8,62	Muito Grande
CF02 e CF03	12,56	Facilmente percebida
CF03 e CF04	6,99	Grande
CF04 e CF06	4,49	Facilmente percebida
CF06 e CF08	1,44	Pequena
CF08 e CF10	0,76	Pequena

* Segundo PETTER, 2000.

Os resultados do ΔE_{00} confirmam a diferença de cor nos pigmentos com até 4% de óxido de ferro e a semelhança nos que contém maior concentração de óxido de ferro, 6, 8 e 10% de Fe_2O_3 (CF06, CF08 e CF10, respectivamente).

6.1.3.2 Método Pechini

Como o método Pechini se trata de um método de custo elevado, em relação ao método de mistura de óxidos (MO), foram realizadas sínteses do sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apenas com concentrações baixas de óxido de ferro, 01, 02 e 03%, para possibilitar comparações entre os métodos MO e Pechini. Outro fator considerado foi o fato de que, mesmo em baixas concentrações (3% de óxido de ferro), o sistema sintetizado por MO, já apresentou fase secundária, hematita.

As figuras 62 a 64 trazem os difratogramas dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sintetizados pelo método Pechini (PCF01, PCF02 e PCF03) juntamente com o difratograma da amostra padrão PCeO_2 (óxido de cério sintetizado por Pechini, a 900 °C).

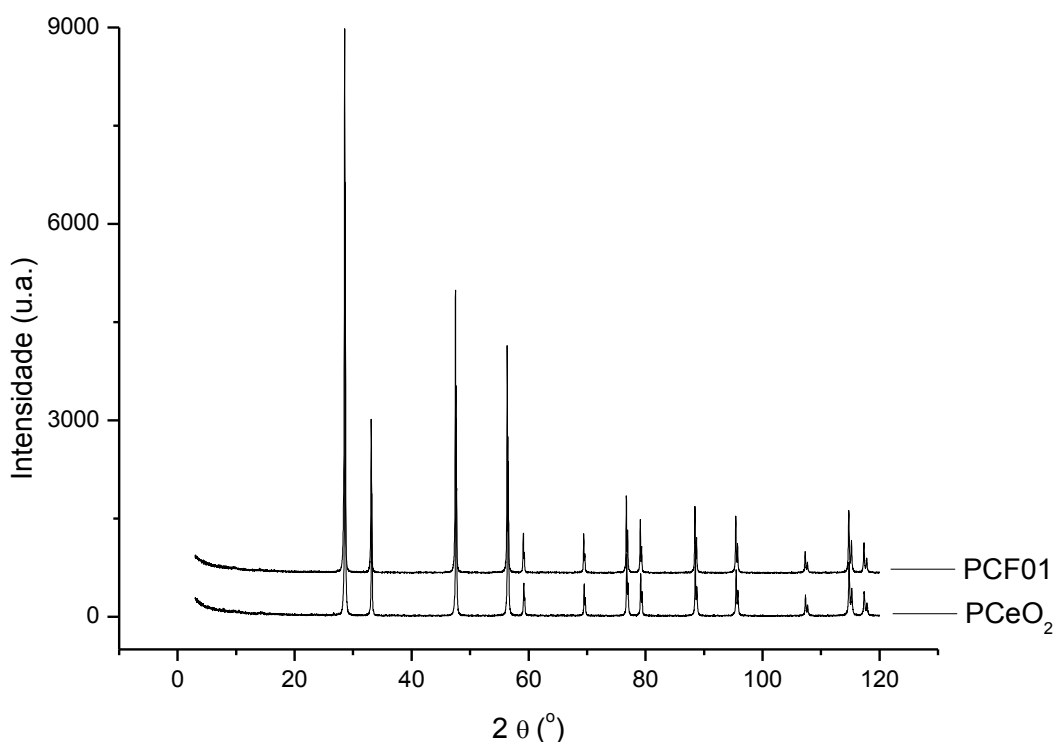


Figura 62 – Difratogramas do PCeO_2 (padrão) e do pigmento PCF01, sintetizados pelo método Pechini a 900 °C.

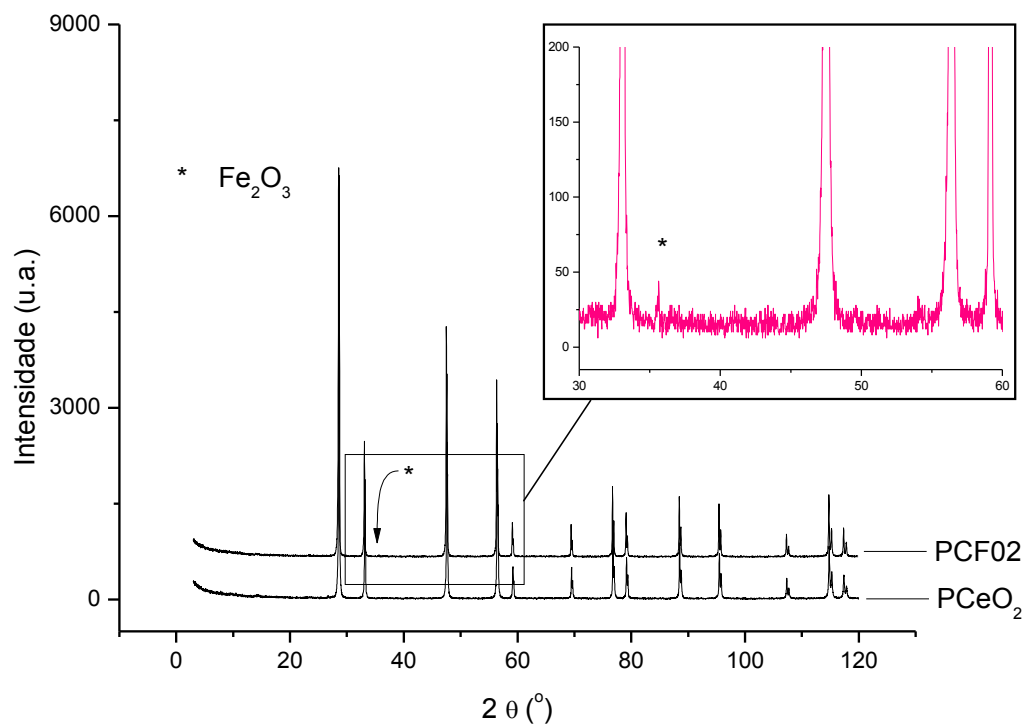


Figura 63 – Difratomogramas do PCeO₂ (padrão) e do pigmento PCF02, sintetizados pelo método Pechini a 900 °C.

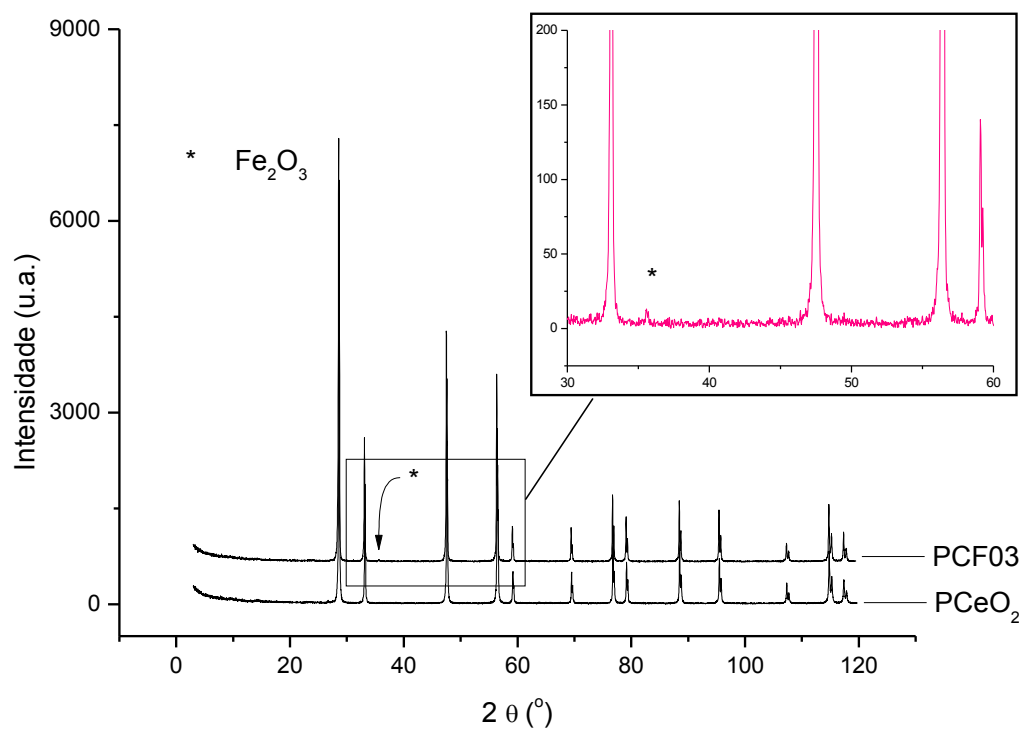


Figura 64 – Difratomogramas do PCeO₂ (padrão) e do pigmento PCF03, sintetizados pelo método Pechini a 900 °C.

O pigmento PCF01, pertencente ao sistema binário $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sintetizados por Pechini, apresentou apenas picos referentes a fase fluorita do CeO_2 , indicando que todo o ferro está dentro da rede fluorita do óxido de cério. Já os pigmentos PCF02 e PCF03 (figuras 63 e 64, respectivamente) apresentaram um pico próximo a 36° (2θ), o qual não pertence a fase cerianita e é característico de óxido de ferro. A presença desse pico indica que todo ou parte do óxido de ferro não foi incorporado na matriz do óxido de cério, apresentando consequentemente esta fase secundária de óxido de ferro (Fe_2O_3).

Os espectros de reflectância destes pigmentos são apresentados na figura 65, e os valores de suas coordenadas cromáticas, na tabela 21.

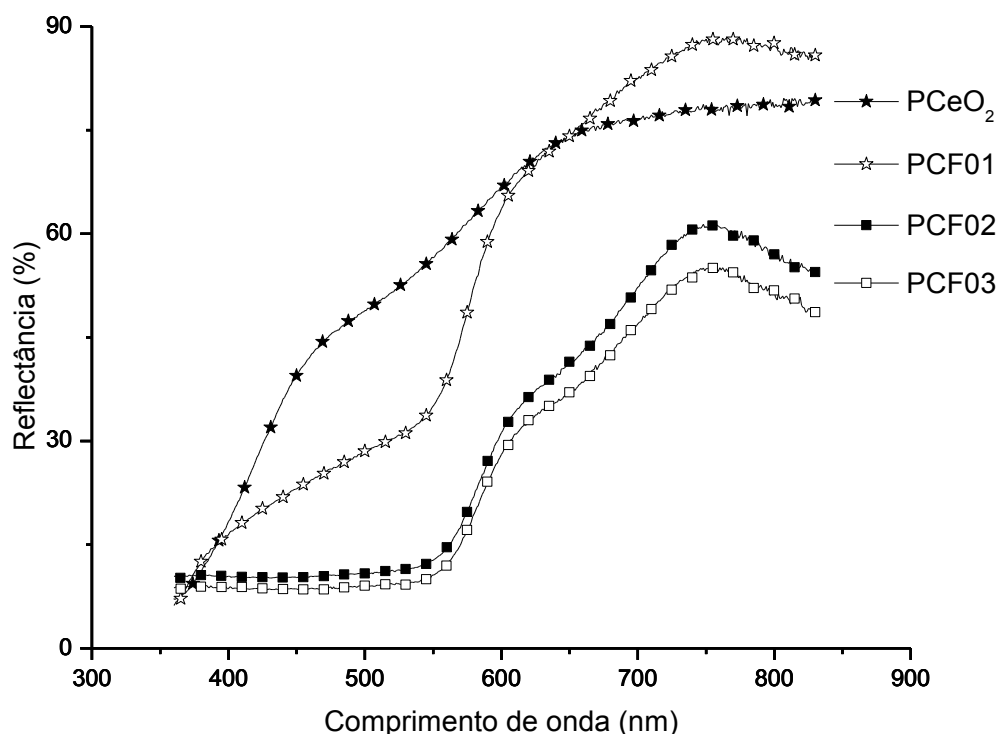


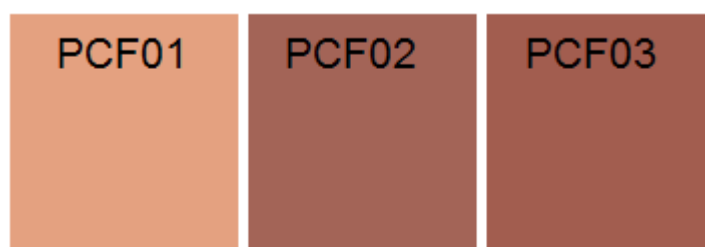
Figura 65 – Espectros de reflectância das amostras do sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizado pelo método Pechini.

Nos pigmentos PCF01, PCF02 e PCF03 são observadas bandas na faixa de 610 a 750 nm, características da tonalidade vermelha, tendo maior diferença o pigmento PCF01, com 1% de óxido de ferro, com percentual de reflectância maior que nos pigmentos com 2 e 3% de óxido de ferro.

Tabela 21 – Coordenadas cromáticas para o sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizados pelo método Pechini.

Amostra	L*	a*	b*	x	y	z
PCeO ₂	80,92	3,96	20,17	0,36	0,37	0,27
PCF01	71,67	20,78	27,44	0,41	0,37	0,22
PCF02	49,37	24,27	18,18	0,43	0,35	0,23
PCF03	46,97	27,27	20,08	0,44	0,35	0,21

Os pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apresentaram tons mais escuros e tendendo mais à tonalidade vermelha, conforme o aumento da concentração de óxido de ferro. Seus tons podem ser observados na figura 66, baseados nas coordenadas $L^*a^*b^*$.

Figura 66 – Tonalidade dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizados por Pechini.

A tabela 22 apresenta o valor da tolerância instrumental (ΔE) baseado na equação 1, que permite verificar se as diferenças nas tonalidades entre esse pigmentos são perceptíveis ao olho humano (tabela 04).

Tabela 22 – Diferença de cor entre os pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizados por Pechini.

Amostras Comparadas	ΔE_{00}	Diferença de cor*
PCF01 e PCF02	20,70	Muito Grande
PCF02 e PCF03	2,80	Distinguível

* Segundo PETTER, 2000.

Os resultados do ΔE_{00} mostram a grande diferença de tonalidade entre os pigmentos com 1 e 2% de óxido de ferro (PCF01 e PCF02) e a pequena,

porém distinguível, diferença entre os pigmentos com 2 e 3% de óxido de ferro (PCF02 e PCF03).

6.1.3.3 Comparativo MO e Pechini – Sistema $\text{CeO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$

Os pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, com adição de 1% de óxido de ferro (CF01 e PCF01), apresentaram fase única, fase cerianita, CeO_2 , tanto as sintetizadas por MO quanto por Pechini. O pigmento CF02, com 2% de óxido de ferro, sintetizado pelo método MO, apresentou também fase única, cerianita. Entretanto o pigmento em iguais concentrações, sintetizado por Pechini (PCF02) apresentou, além da fase cerianita, picos referentes a fase hematita (Fe_2O_3), evidenciando que pelo método Pechini nem todo o Fe^{3+} entrou na rede do óxido de cério.

Os pigmentos com 3% de óxido de ferro, sintetizados tanto por MO quanto por Pechini, apresentaram picos relacionados à fase hematita, indicando que em ambos os métodos, a adição de 3% de óxido de ferro na matriz de óxido de cério está acima do limite de Fe^{3+} dentro da rede.

A figura 67 traz os espectros de reflectâncias, comparando pigmentos com igual concentração do dopante, sintetizadas por diferentes métodos (MO e Pechini).

Os espectros dos pigmentos com adição de ferro, sintetizados por MO e Pechini, apresentaram bandas na faixa de 610 a 750 nm, característica da tonalidade vermelha, com variações apenas no percentual de reflectância entre os pigmentos, onde se verifica que os sintetizados por Pechini (PCF01 a PCF03) apresentaram, em sua maioria, maior percentual de reflectância, tonalidade mais clara, que os sintetizados pelo método de reação de estado sólido (MO). Isso pode se dever ao fato de que pigmentos sintetizados pelo método Pechini tendem a apresentar tamanho de partícula menor, apresentando maior área superficial, ocasionando, assim, um espalhamento maior da luz.

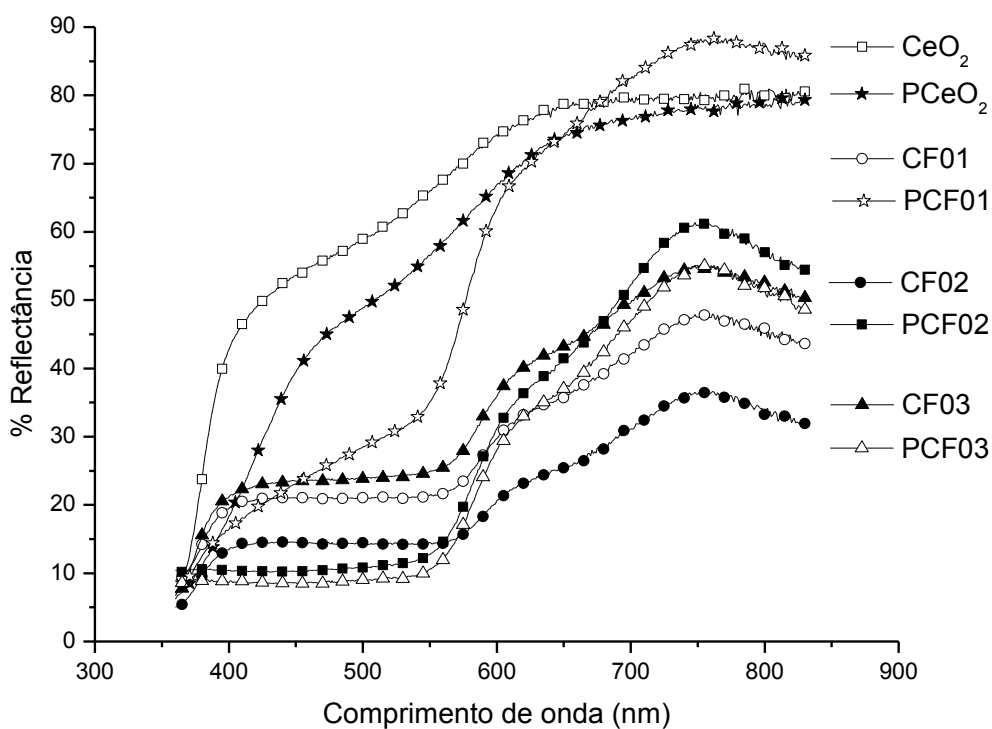


Figura 67 – Espectro de reflectância dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MO x Pechini.

Variações na reflectância e, consequentemente, na tonalidade podem ser observadas na figura 68, onde são apresentadas as tonalidades próximas às reais dos pigmentos, baseada nas coordenadas $L^*a^*b^*$ (tabelas 19 e 21).

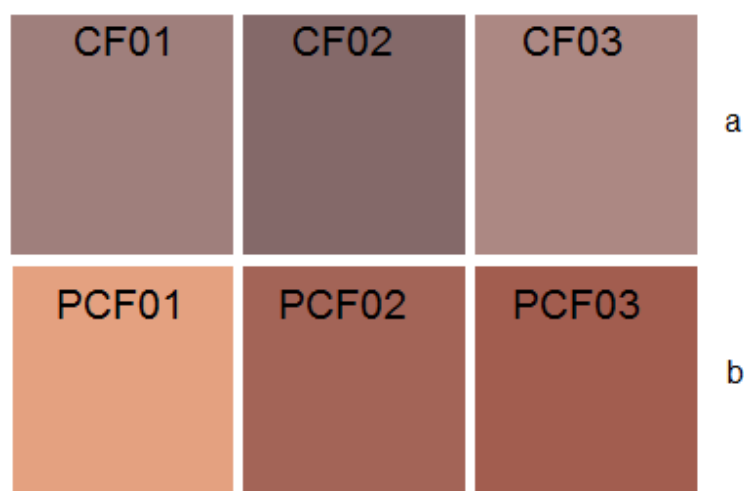


Figura 68 – Tonalidade dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizados por a) MO e b) Pechini.

Os pigmentos sintetizados por MO (acima), apresentaram tons em sua maioria mais escuros (valor de L^* menor) quando comparados com os sintetizados por Pechini (abaixo).

A tabela 23 apresenta o valor da tolerância instrumental (ΔE) baseado na equação 1, parâmetro que permite verificar se as diferenças nas tonalidades entre os pigmentos sintetizados por MO e por Pechini são perceptíveis ao olho humano (tabela 04).

Tabela 23 – Diferença de cor entre os pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizados por Pechini.

Amostras Comparadas	ΔE_{00}	Diferença de cor*
CF01 e PCF01	18,44	Muito Grande
CF02 e PCF02	10,69	Grande
CF03 e PCF03	15,78	Muito Grande

* Segundo PETTER, 2000.

Os resultados do ΔE_{00} mostraram considerável variação na tonalidade entre os pigmentos de igual concentração sintetizados por métodos diferentes. Esta distinção também pode ser observada pela variação do intervalo das bandas (E_g). Os valores do *band gap* (E_g), dos pigmentos sintetizados por MO e Pechini, são apresentados na tabela 24.

Tabela 24 – Valores de band gap para o sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sintetizados por MO e Pechini.

Amostras		Amostras	
(MO)	E_g (eV)	(Pechini)	E_g (eV)
CeO_2	3,32	PCeO_2	3,29
CF01	1,92	PCF01	2,10
CF02	1,92	PCF02	2,05
CF03	1,97	PCF03	2,07
CF04	2,02	-----	-----
CF06	2,02	-----	-----
CF08	2,01	-----	-----
CF10	2,00	-----	-----

O band gap do óxido de cério puro (CeO_2) apresentou intervalo em região fora do visível (3,32 eV). Com a adição de óxido de ferro o intervalo entre as bandas (band gap) diminuiu, tanto em sínteses por MO quanto por Pechini, sendo atribuído ao nível de energia eletrônico adicional gerado pelo Fe^{3+} , permitindo assim saltos eletrônicos de menor energia, podendo assim apresentar absorções na região do visível, como é o caso do sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Contudo, os band gap dos pigmentos sintetizados por MO apresentaram valores menores que os mesmos sintetizados por Pechini.

6.1.4 Sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$

O sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ foi sintetizado com 1, 2, 3, 4, 6, 8 e 10% de óxido de ferro. A concentração de óxido de praseodímio foi fixada em 5%, com base em estudos já publicados na literatura, e, pelo fato de a amostra do sistema de CeO_2 e 05% de Pr_6O_{11} apresentar fase única e cor tendendo ao vermelho.

6.1.4.1 Método de reação de estado sólido (MO)

As figuras 69 a 75 apresentam os difratogramas dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$, juntamente com o difratograma da amostra de CeO_2 puro (padrão), tratada termicamente a 1300 °C.

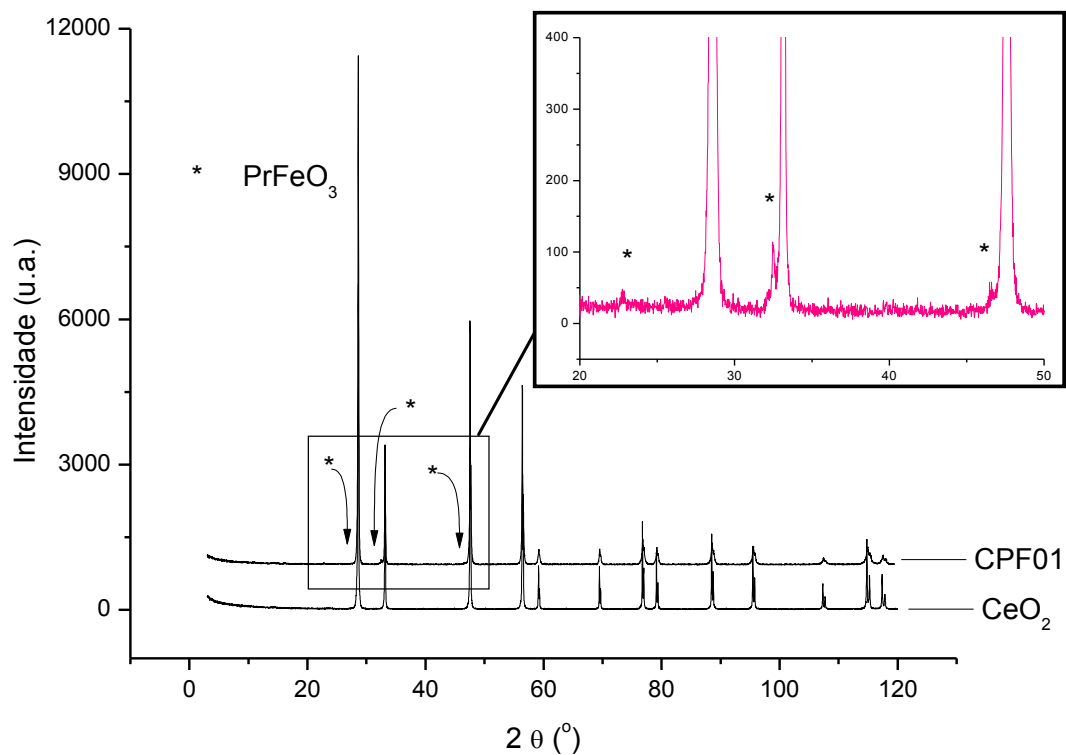


Figura 69 – Difratoograma do CeO_2 (padrão) e do pigmento CPF01, sintetizados por MO a 1300 °C.

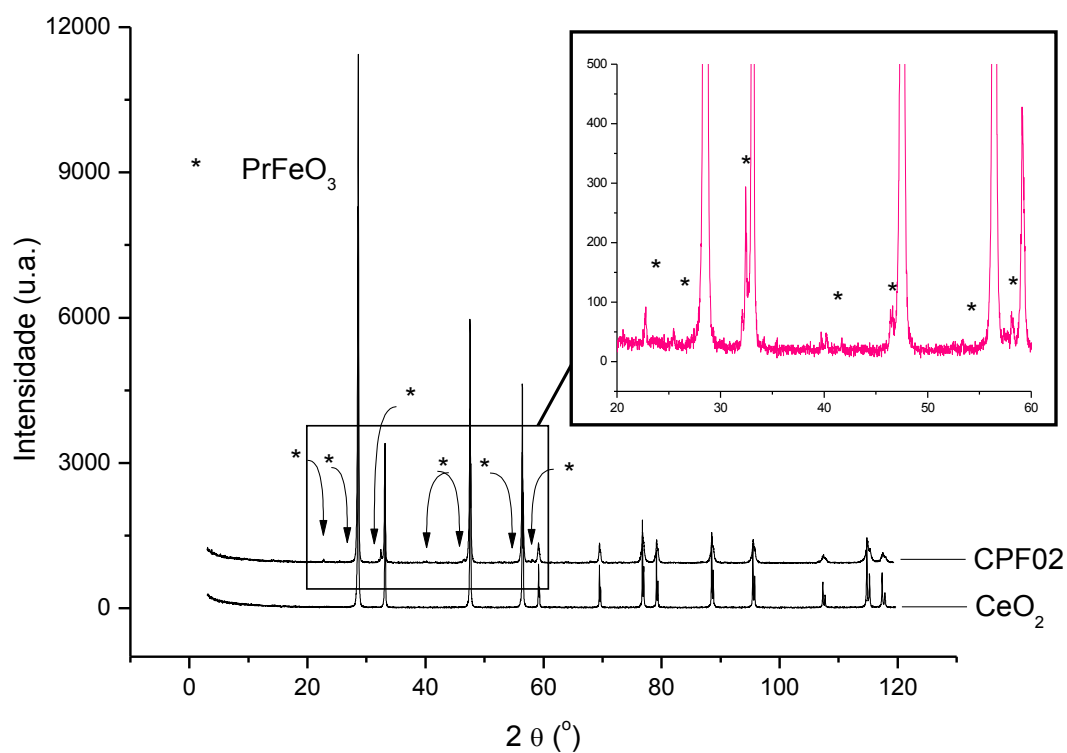


Figura 70 – Difratoograma do CeO_2 (padrão) e do pigmento CPF02, sintetizados por MO a 1300 °C.

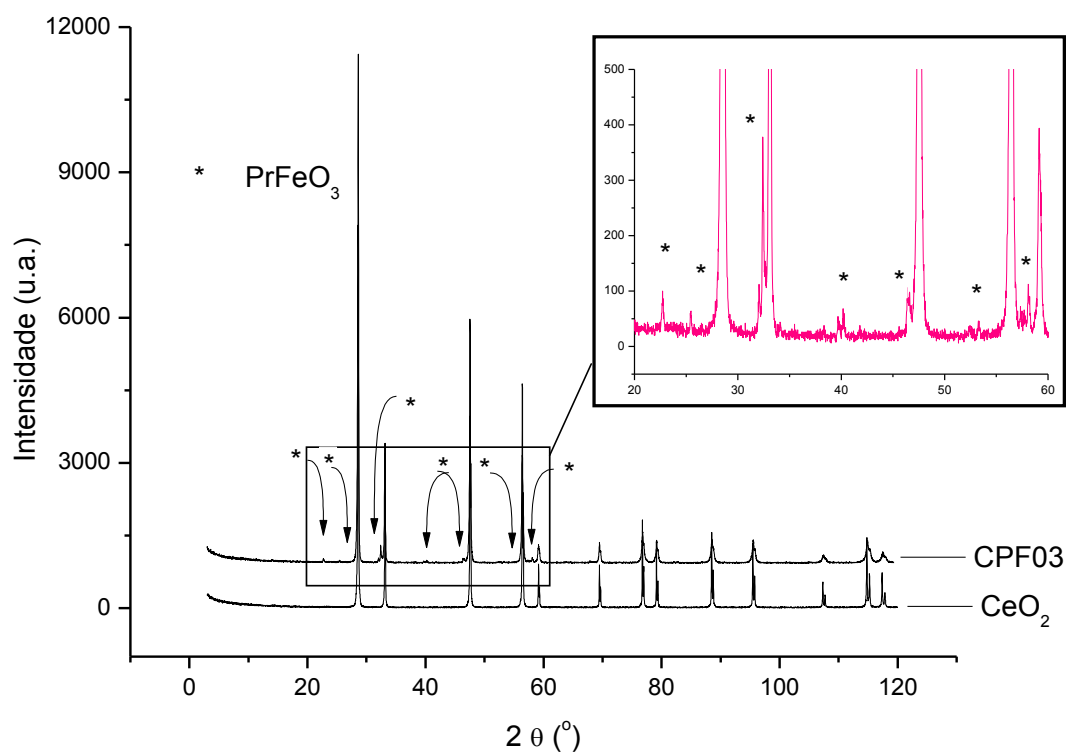


Figura 71 – Difratoograma do CeO_2 (padrão) e do pigmento CPF03, sintetizados por MO a 1300 °C.

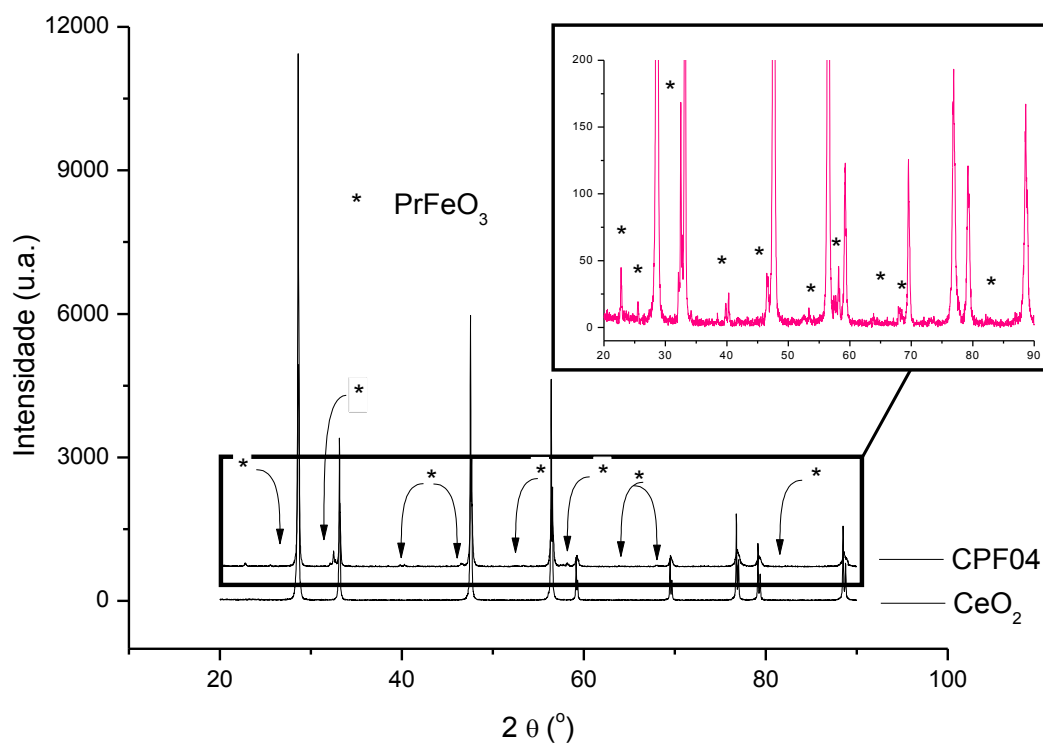


Figura 72 – Difratoograma do CeO_2 (padrão) e do pigmento CPF04, sintetizados por MO a 1300 °C.

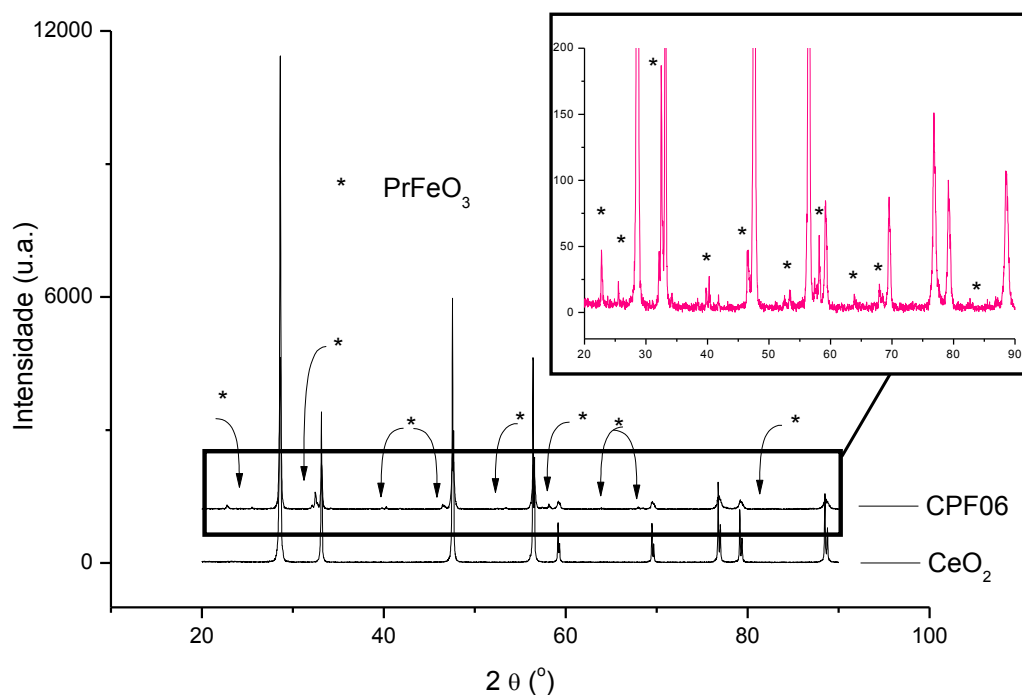


Figura 73 – Difratoograma do CeO₂ (padrão) e do pigmento CPF06, sintetizados por MO a 1300 °C.

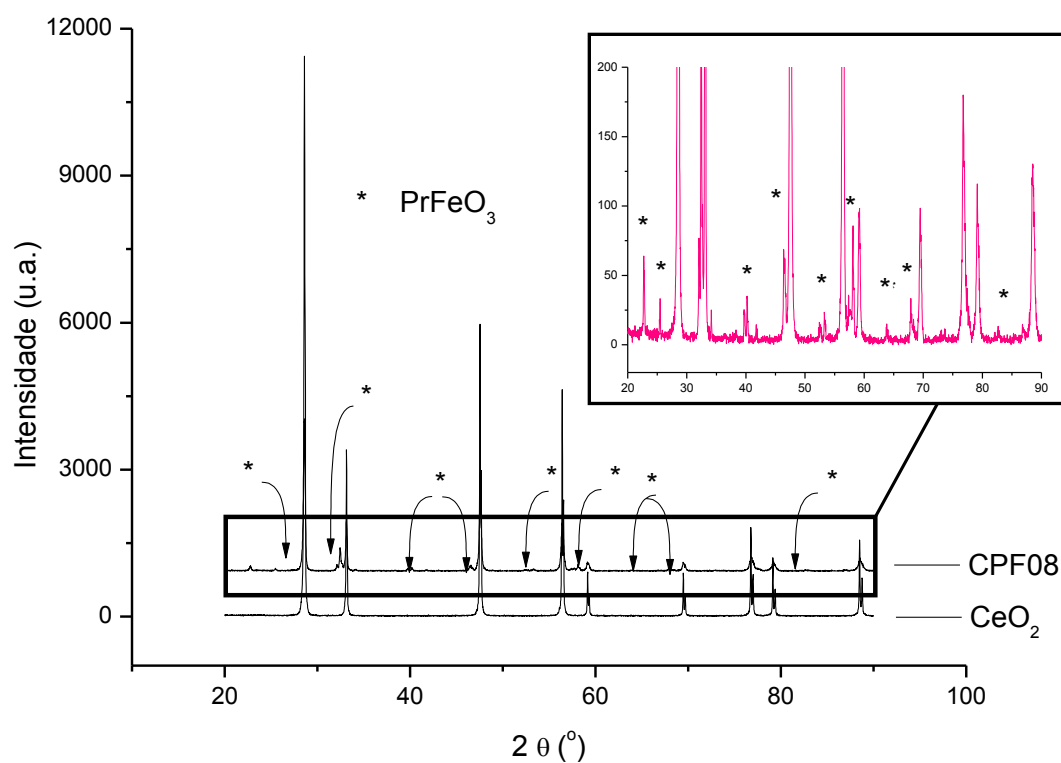


Figura 74 – Difratoograma do CeO₂ (padrão) e do pigmento CPF08, sintetizados por MO a 1300 °C.

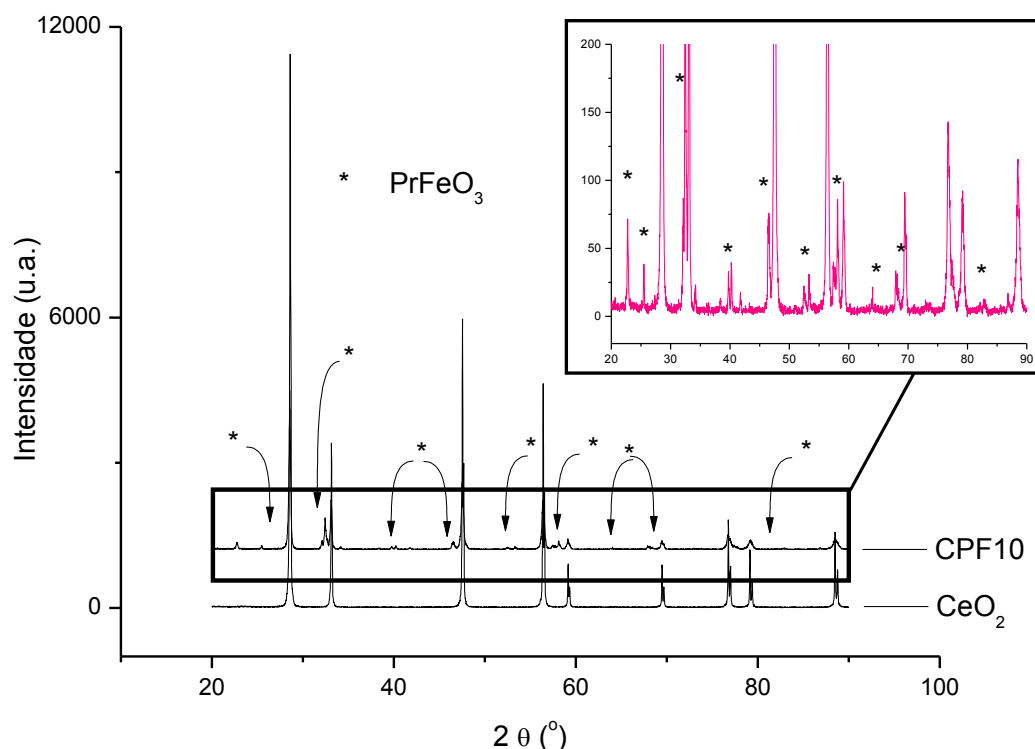


Figura 75 – Difratoograma do CeO_2 (padrão) e do pigmento CPF10, sintetizados por MO a 1300 °C.

Os difratogramas dos pigmentos pertencentes ao sistema ternário mostraram a presença de fase secundária, formada pela reação dos óxidos de praseodímio e ferro, PrFeO_3 , ficha 000-78-2424 do JCPDF (Joint Committee on Powder Diffraction Standards – Conjunto de padrões de difração de pó), indicando que o ferro está reagindo com o praseodímio antes da entrada destes na rede do óxido de cério, e, como o produto desta reação apresenta raio iônico maior que dos íons sozinhos, acaba por impedir a entrada destes na rede fluorita do CeO_2 .

A figura 76 apresenta os espectros de reflectância dos pigmentos do sistema ternário, e a tabela 25 apresenta os valores das coordenadas colorimétricas desse mesmo sistema.

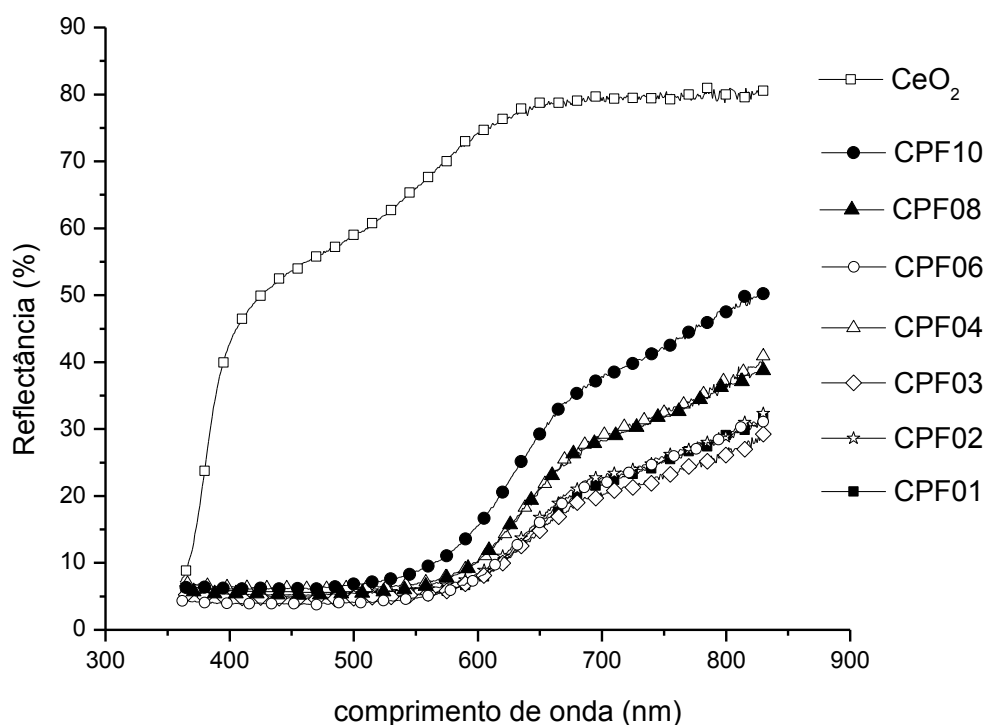


Figura 76 – Espectros de reflectância dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizados pelo método MO.

Os pigmentos do sistema ternário (CPF), sintetizadas por MO, apresentam uma banda na faixa de 650 a 750, característica da tonalidade vermelha e com percentual de reflectância que tende a aumentar com o aumento da concentração de Fe_2O_3 .

Tabela 25 – Coordenadas cromáticas do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizados pelo método MO.

Amostra	L*	a*	b*	x	y	z
CeO₂	85,56	3,69	12,31	0,34	0,35	0,31
CPF01	30,11	12,79	5,89	0,38	0,33	0,29
CPF02	32,03	12,33	5,67	0,38	0,33	0,29
CPF03	29,81	12,79	6,71	0,39	0,34	0,28
CPF04	34,58	15,22	7,95	0,39	0,33	0,27
CPF06	29,66	15,43	9,67	0,41	0,34	0,25
CPF08	33,71	17,02	10,70	0,41	0,34	0,25
CPF10	40,16	20,30	16,61	0,43	0,35	0,22

Observa-se que os pigmentos de óxido de cério, dopados com óxido de praseodímio e ferro, apresentaram tonalidades escuras quando comparado ao CeO_2 puro (valor de L^* maior), onde verifica-se que com o aumento da concentração de óxido de ferro, as tonalidades tendem a clarear (L^* aumenta). A figura 77 ilustra a tonalidade de cada uma dos pigmentos utilizando-se as coordenadas $L^*a^*b^*$ listadas na tabela 25.

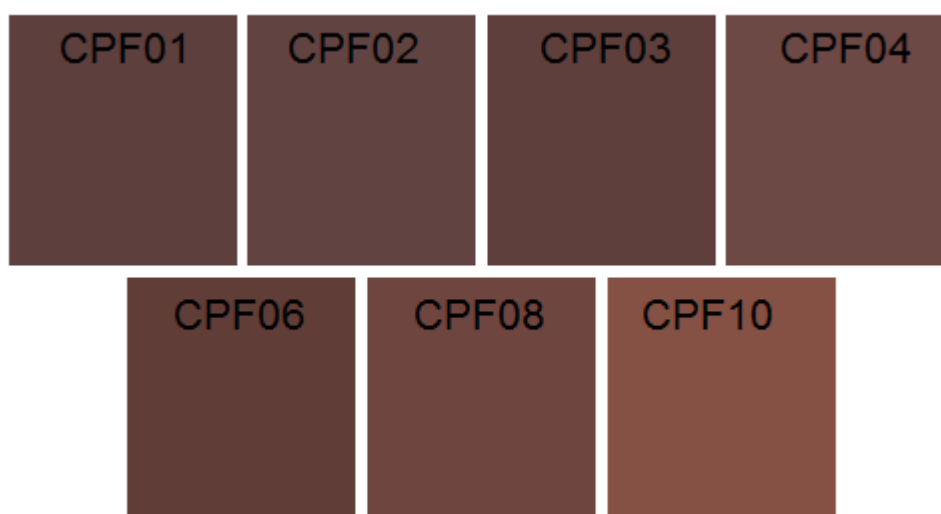


Figura 77 – Tonalidades dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sintetizadas por MO.

Os pigmentos CPF08 e CPF10, com 8 e 10% de óxido de ferro, respectivamente, se destacam dos demais deste sistema por apresentarem coloração mais clara e tendendo a tonalidade vermelha, atrativa do ponto de vista comercial. Como o pigmento com 08% de óxido de ferro (CPF08), além de apresentar coloração próxima a tonalidade vermelha, apresentou também grande quantia de fase secundária em seu difratograma, foi realizado um estudo a parte na síntese deste pigmento com adição de mineralizadores (CPF08 + M), como intuito de verificar se esta adição diminui ou elimina a presença de fase secundária.

O estudo mostrou que para o sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$, com 08% de ferro, a adição dos mineralizadores: ácido bórico (H_3BO_3), carbonato de sódio (Na_2CO_3) e fluoreto de sódio (NaF); diminuiu a intensidade em alguns casos, porém a fase secundária (PrFeO_3) continuou presente. Os difratogramas de raios X são apresentados no Apêndice B.

A tabela 26 apresenta o valor da tolerância instrumental (ΔE) baseado na equação 1, que permite verificar se as diferenças nas tonalidades das amostras do sistema ternário são perceptíveis ao olho humano (tabela 04).

Tabela 26 – Diferença de cor entre as amostras pertencentes ao sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sintetizadas por MO.

Amostras Comparadas	ΔE_{00}	Diferença de cor*
CPF01 e CPF02	1,55	Distinguível
CPF02 e CPF03	1,91	Distinguível
CPF03 e CPF04	4,22	Facilmente Percebida
CPF04 e CPF06	4,09	Facilmente Percebida
CPF06 e CPF08	3,39	Facilmente Percebida
CPF08 e CPF10	6,60	Facilmente Percebida

* Segundo PETTER, 2000.

Os resultados do ΔE_{00} confirmam a semelhança na tonalidade entre os pigmentos que possuem menor concentração de óxido de ferro, já aqueles com maiores concentrações do dopante (acima de 3%), apresentaram maior distinção nas tonalidades.

6.1.4.2 Método Pechini

Como já mencionado, o método Pechini se trata de um método de custo elevado em relação ao método MO, assim sendo foram realizadas sínteses do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apenas com concentrações mínimas de óxido de ferro (1, 2 e 3%), para possibilitar comparações entre os métodos MO e Pechini, e também porque, mesmo em baixas concentrações (1% de óxido de ferro), o sistema sintetizado por MO (CF01), já apresentou fase secundária, fase PrFeO_3 .

As figuras 78 a 80 apresentam os difratogramas do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e da amostra de CeO_2 puro, sintetizado via método Pechini, a 900 °C.

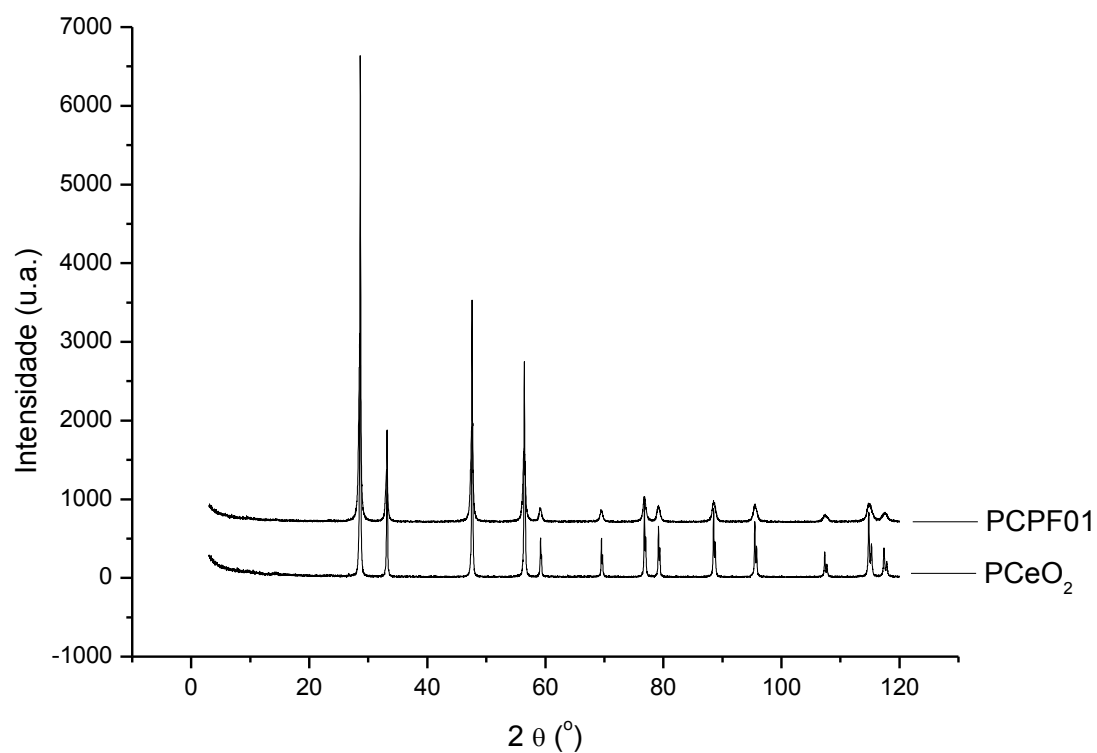


Figura 78 – Difratogramas do PCeO₂ (padrão) e do pigmento PCPF01, sintetizados pelo método Pechini a 900 °C.

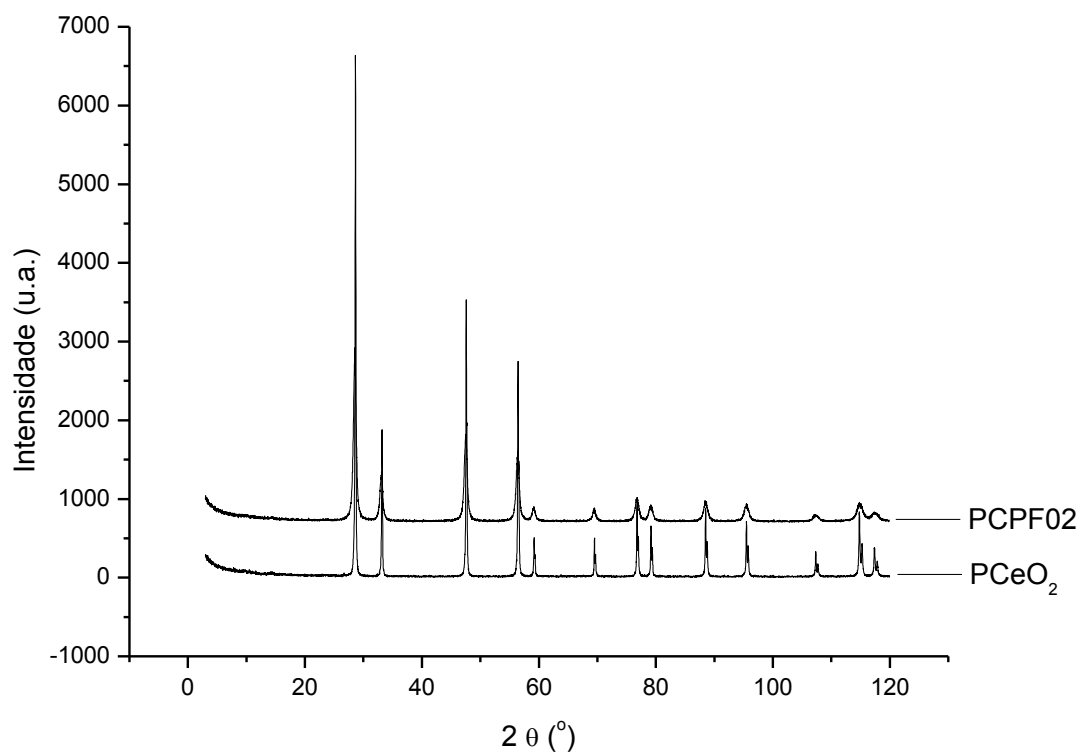


Figura 79 – Difratogramas do PCeO₂ (padrão) e do pigmento PCPF02, sintetizados pelo método Pechini a 900 °C.

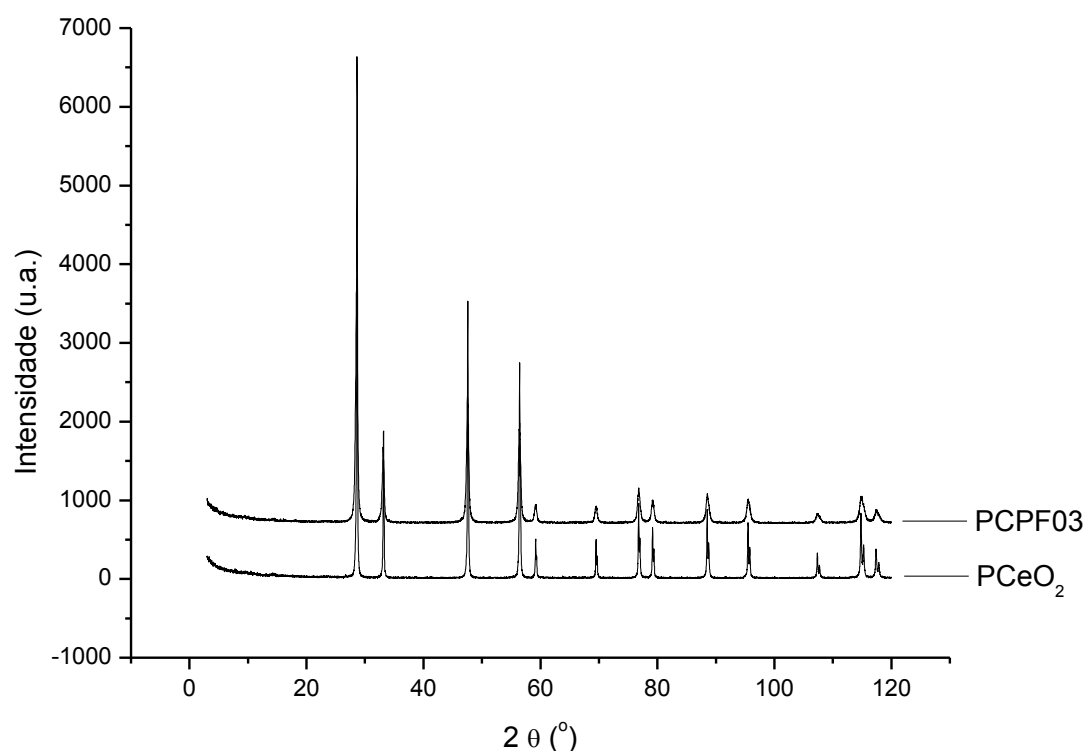


Figura 80 – Difrátogramas do PCeO_2 (padrão) e do pigmento PCPF03, sintetizados pelo método Pechini a 900 °C.

Os pigmentos do sistema ternário $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sintetizados por Pechini, apresentaram apenas picos referentes a fase fluorita do CeO_2 , indicando que, por este método, todo o praseodímio e o ferro estão dentro da rede fluorita do óxido de cério, apresentando a fase única cerianita.

O espectro de reflectância dos pigmentos pertencentes ao sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sintetizadas pelo método Pechini, são apresentadas na figura 81.

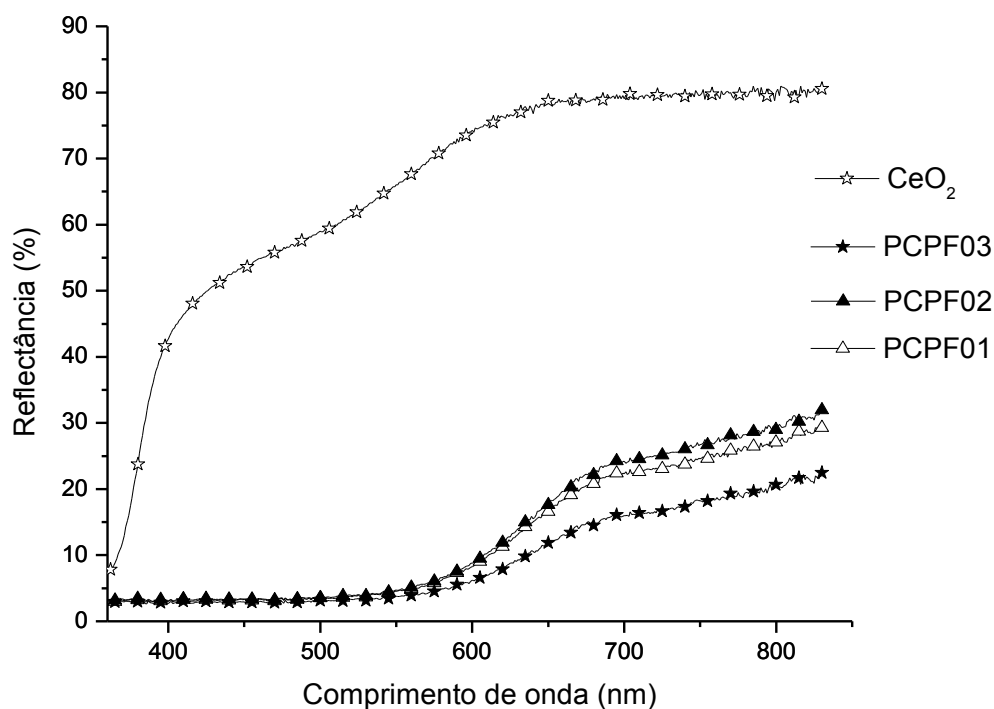


Figura 81 – Espectros de reflectância dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizadas por Pechini.

Os pigmentos do sistema ternário apresentaram banda na faixa de 650 a 700, característica da tonalidade vermelha. Os valores da coordenadas cromáticas dos pigmentos deste sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ são apresentados na tabela 27.

Tabela 27 – Coordenadas cromáticas para o sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizados por Pechini.

Amostra	L^*	a^*	b^*	x	y	z
PCeO₂	80,92	3,96	20,17	0,36	0,37	0,27
PCPF01	29,04	17,76	13,73	0,44	0,35	0,21
PCPF02	29,75	18,38	14,19	0,44	0,35	0,21
PCPF03	25,46	13,75	9,88	0,41	0,35	0,24

Os pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apresentaram pequena variação nos tons, em especial na coordenada L^* , provocando leve

escurecimento e diminuindo a tendência a tonalidade vermelha (coordenada a^*) com o aumento da concentração de ferro. Seus tons podem ser observados na figura 82, obtidos por meio das coordenadas $L^*a^*b^*$ destes.



Figura 82 – Tonalidade dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizados por Pechini.

Um dos prováveis motivos para o sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ não apresentar a tão esperada coloração vermelha (segundo alguns trabalhos publicados por Kumary et al., 2010; Kumary; Rao; Reddy, 2008; Singh; Hegde, 2008; Song et al., 2007; Sulcová; Trojan, 2003) pode ser o fato de o Pr^{3+} em altas temperaturas ser oxidado a Pr^{4+} ; outra questão também é a do Fe^{3+} se reduzir a Fe^{2+} . O Apêndice C traz um estudo teórico sobre essa fraca tendência à coloração vermelha que foi observada nesse sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

A tabela 28 apresenta o valor da tolerância instrumental (ΔE) baseado na equação 1, que permite verificar se as diferenças nas tonalidades são perceptíveis ao olho humano (tabela 04).

Tabela 28 – Diferença de cor entre os pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sintetizados por Pechini.

Amostras Comparadas	ΔE_{00}	Diferença de cor*
PCP01 e PCP02	0,68	Pequena
PCP02 e PCP03	4,81	Facilmente Percebida

* Segundo PETTER, 2000.

Os resultados do ΔE_{00} indicam a possibilidade de distinção de tonalidade entre os pigmentos, mesmo aparentemente sendo tão similares, sendo que entre as amostras PCP01 e PCP02, essa diferença é quase imperceptível.

6.1.4.3 Comparativo MO e Pechini - Sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Os pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sintetizados por MO, dopados com 1 a 10% de óxido de ferro, apresentaram todos fase secundária, já os sintetizados por Pechini, com dopagem de 1, 2 e 3% de óxido de ferro, apresentaram apenas picos referentes a fase principal, fase cerianita (CeO_2), como pode ser observado pela ausência de picos em 32° , característico da fase secundária PrFeO_3 , que esteve presente em todas as amostras sintetizadas por MO.

As figuras 83 a 85 apresentam os difratogramas dos pigmentos comparados, com igual percentual de óxido de ferro e diferente método de síntese (MO e Pechini).

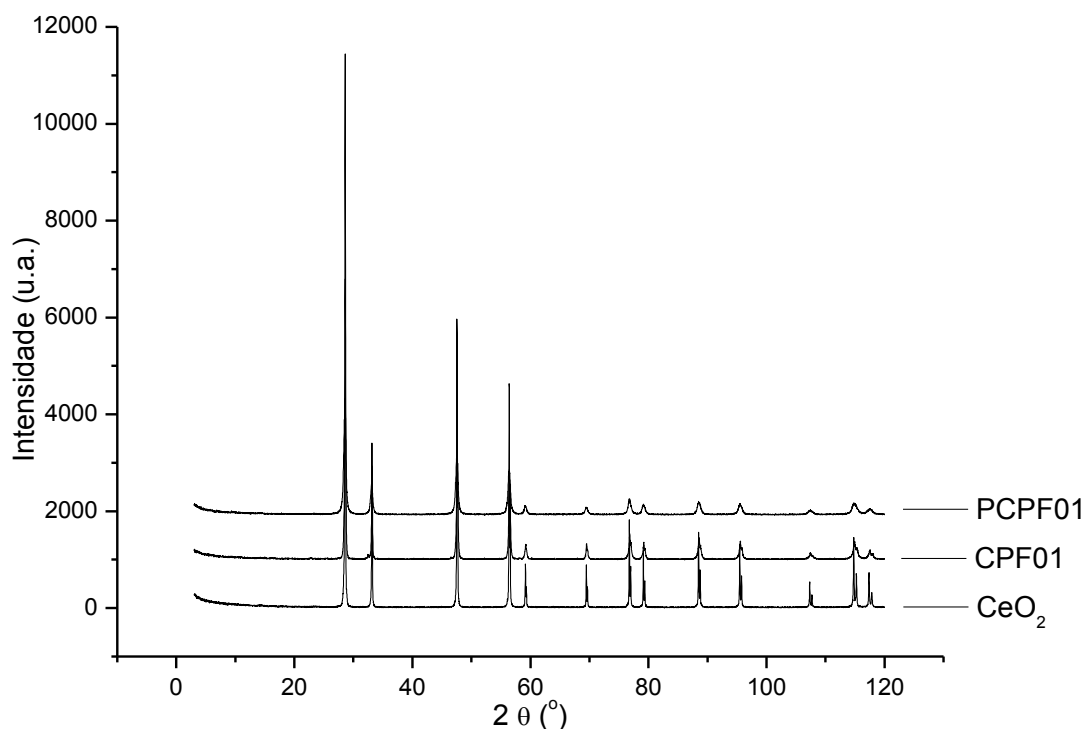


Figura 83 – Difratogramas de raios X dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$, com 01% de óxido de ferro, sintetizados via MO (CPF01), a 1300°C , e via Pechini (PCPF01), a 900°C .

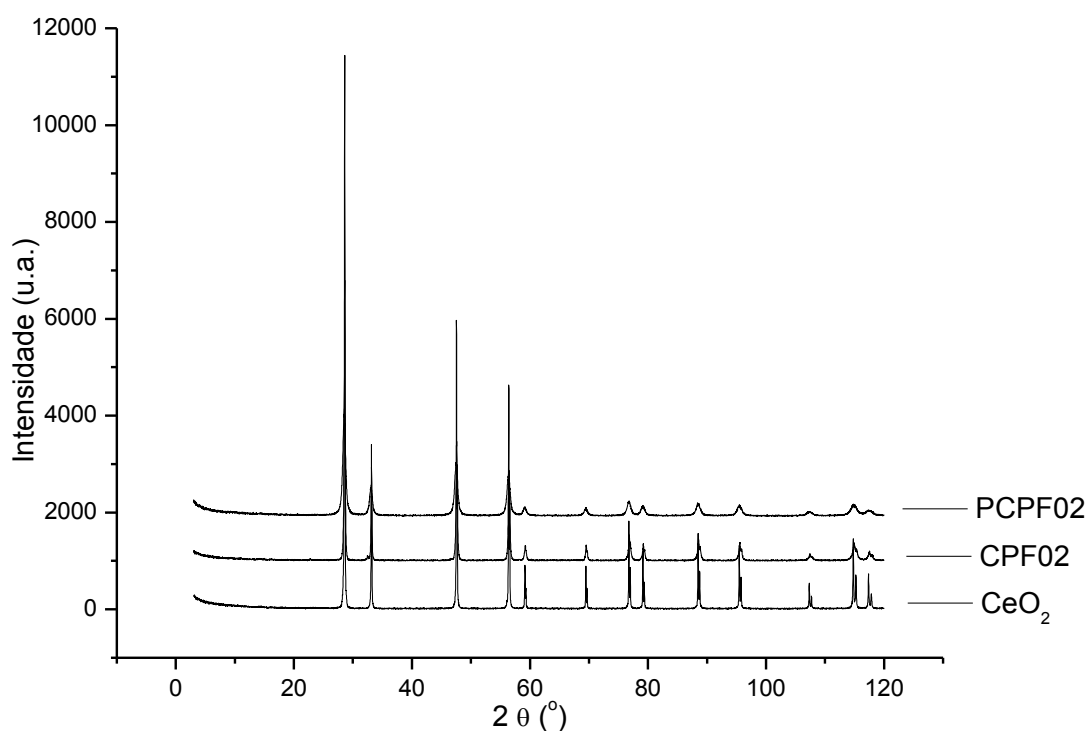


Figura 84 – Difractogramas de raios X dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$, com 02% de óxido de ferro, sintetizados via MO (CPF02), a 1300 °C, e via Pechini (PCPF02), a 900 °C.

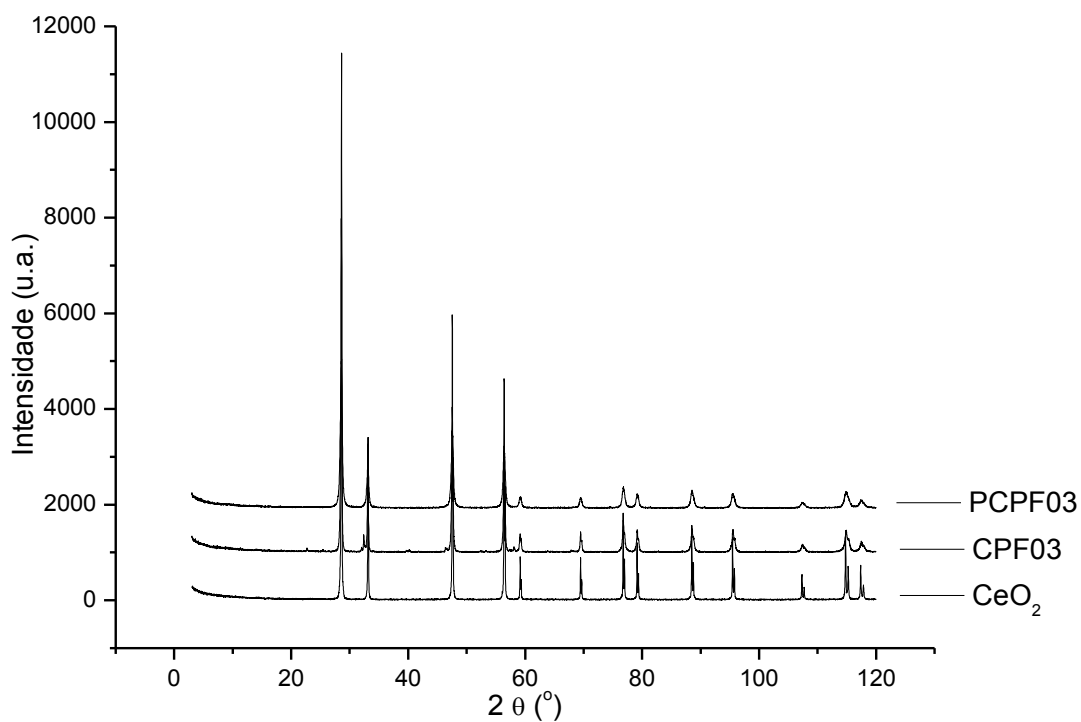


Figura 85 – Difractogramas de raios X dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$, com 03% de óxido de ferro, sintetizados via MO (CPF03), a 1300 °C, e via Pechini (PCPF03), a 900 °C.

A figura 86 apresenta o espectro de reflectância dos pigmentos sintetizados, tanto por MO quanto por Pechini, em iguais concentrações de dopante Fe_2O_3 .

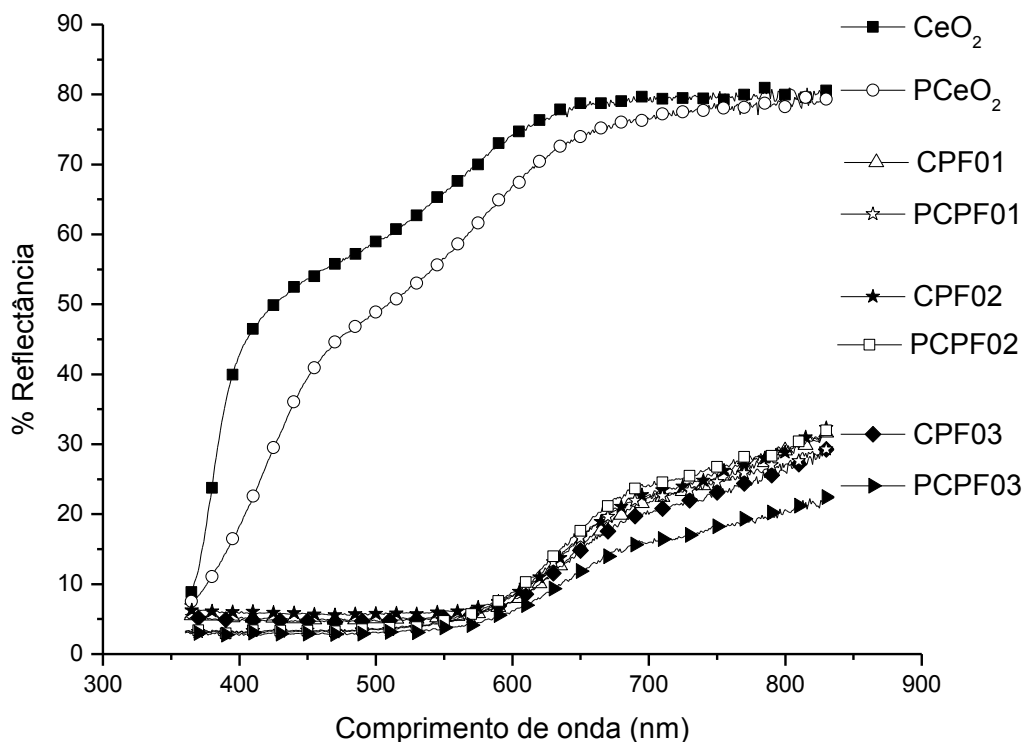


Figura 86 – Espectro de reflectância dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sintetizados por MO e Pechini.

Os espectros dos pigmentos sintetizados por MO e por Pechini, apresentaram bandas na faixa de 650 a 700, característica da tonalidade vermelha, com percentuais de reflectância muito próximos para todos os pigmentos. A figura 87 ilustra a tonalidade desses pigmentos, obtida por meio das coordenadas $L^*a^*b^*$ (tabelas 25 e 27).

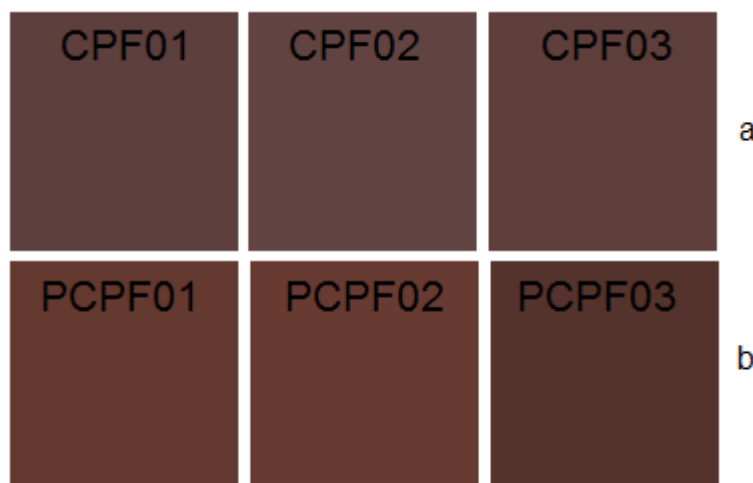


Figura 87 – Tonalidade dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizados por a) MO e b) Pechini.

Os pigmentos sintetizados por MO (Fig. 87a), apresentaram tons mais escuros (valor de L^* menor) quando comparados com os de igual concentração sintetizados por Pechini (Fig. 87b).

A tabela 29 apresenta o valor da tolerância instrumental (ΔE) baseado na equação 1, que permite verificar se as diferenças nas tonalidades entre os pigmentos sintetizados por MO e Pechini são perceptíveis ao olho humano (tabela 04).

Tabela 29 – Diferença de cor entre os pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizados por Pechini.

Amostras Comparadas	ΔE_{00}	Diferença de cor*
CPF01 e PCPF01	5,73	Facilmente percebida
CPF02 e PCPF02	6,56	Grande
CPF03 e PCPF03	3,98	Facilmente percebida

* Segundo PETTER, 2000.

Os resultados do ΔE_{00} confirmam a possibilidade de diferenciar as tonalidades entre os pigmentos sintetizados por MO e Pechini, sendo que a distinção mais evidente é com adição de 2% de óxido de ferro (CPF02 e PCPF02). Estas distinções podem ser observadas também pela variação do band gap (E_g), apresentados na tabela 30.

Tabela 30 – Valores de band gap para o sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sintetizados por MO e Pechini.

Amostras		Amostras	
(MO)	Eg (eV)	(Pechini)	Eg (eV)
CeO₂	3,32	PCeO₂	3,29
CPF01	2,00	PCPF01	1,98
CPF02	1,95	PCPF03	1,96
CPF03	1,98	PCPF03	1,90

O band gap do óxido de cério puro apresentou intervalo em região fora do visível (3,32 e 3,29 eV). Com a adição de óxido de praseodímio e óxido de ferro, ocorreu diminuição nesse intervalo entre as bandas (valor do band gap menor), atribuído ao nível de energia eletrônico adicional gerado pelo Pr^{4+} e Fe^{3+} , permitindo assim saltos eletrônicos de menor energia e absorções dentro da região do visível. Observou-se também que, com o aumento da concentração de óxido de ferro, o intervalo (Eg) tende a aumentar em ambos os métodos de síntese, diminuindo o valor do band gap.

A tabela 31 traz todas as amostras sintetizadas e apresentadas neste trabalho, identificando a ocorrência ou não de fase secundária, analisadas qualitativamente pela técnica de difração de raios X.

Tabela 31 – Análise qualitativa de fases secundárias por DRX.
(continua)

Amostra	Fase secundária	Amostra	Fase secundária
CP10	*	-----	-----
CP08	*	-----	-----
CP06	*	-----	-----
CP05	*	PCP05	*
CP04	*	-----	-----
CP03	*	PCP03	*
CP02	*	PCP02	*
CP01	*	PCP01	*
CF10	Fe_2O_3	-----	-----
CF08	Fe_2O_3	-----	-----
CF06	Fe_2O_3	-----	-----
CF04	Fe_2O_3	-----	-----

(conclusão)			
CF03	Fe ₂ O ₃	PCF03	Fe ₂ O ₃
CF02	*	PCF02	Fe ₂ O ₃
CF01	*	PCF01	*
CPF10	PrFeO ₃	-----	-----
CPF08	PrFeO ₃	-----	-----
CPF06	PrFeO ₃	-----	-----
CPF04	PrFeO ₃	-----	-----
CPF03	PrFeO ₃	PCPF03	*
CPF02	PrFeO ₃	PCPF02	*
CPF01	PrFeO ₃	PCPF01	*

* não contém fase secundária.

6.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

A Microscopia eletrônica de varredura foi realizada nas amostras ternárias, sintetizadas tanto por reação de estado sólido (CPF01, CPF02 e CPF03) quanto por Pechini (PCPF01, PCPF02 e PCPF03). Como no sistema ternário foi mantida fixa a concentração de óxido de praseodímio (5%), foram realizadas micrografias também da amostra binária CeO₂-Pr₆O₂ com 05% de óxido de praseodímio, sintetizadas por MO (CP05) e por Pechini (PCP05).

As figuras 88 a 91 mostram as micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras CP05, CPF01, CPF02 e CPF03, sintetizadas pelo método de reação de estado sólido (MO).

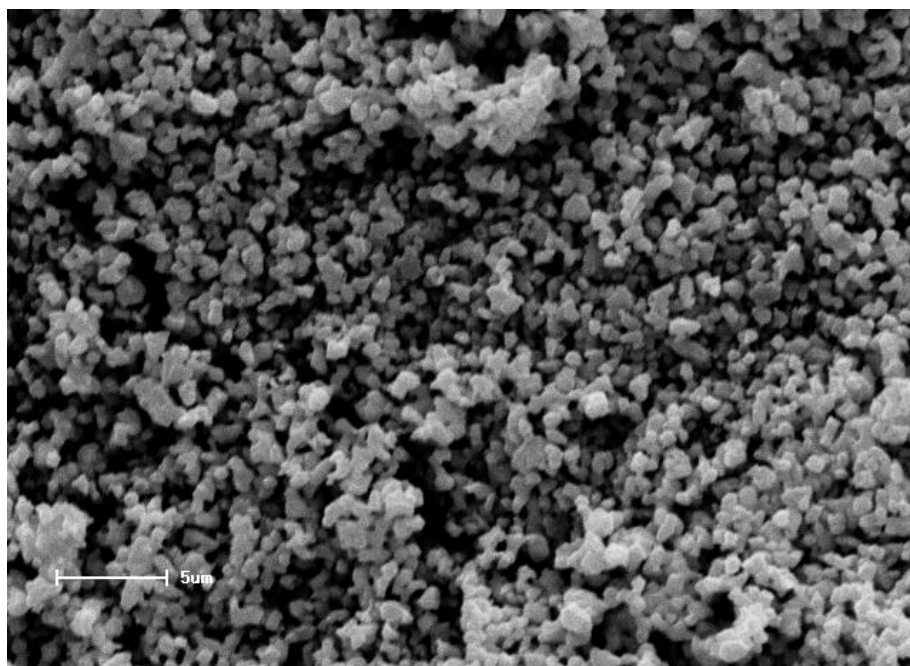


Figura 88 – Micrografias obtidas por MEV da amostra CP05, sintetizada via MO, com aumento de 2400X.

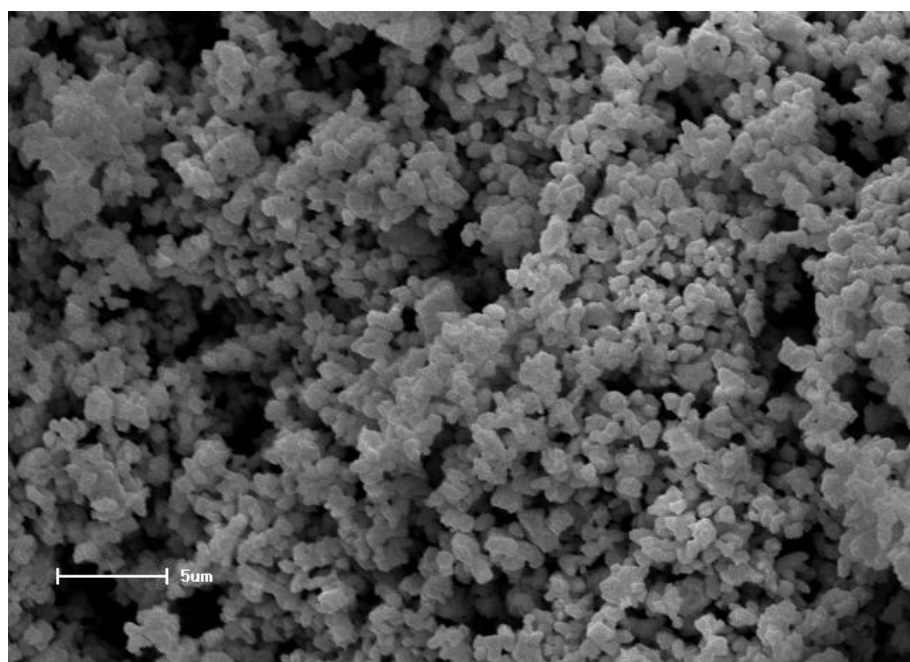


Figura 89 – Micrografias obtidas por MEV da amostra CPF01, sintetizada via MO, com aumento de 2400X.

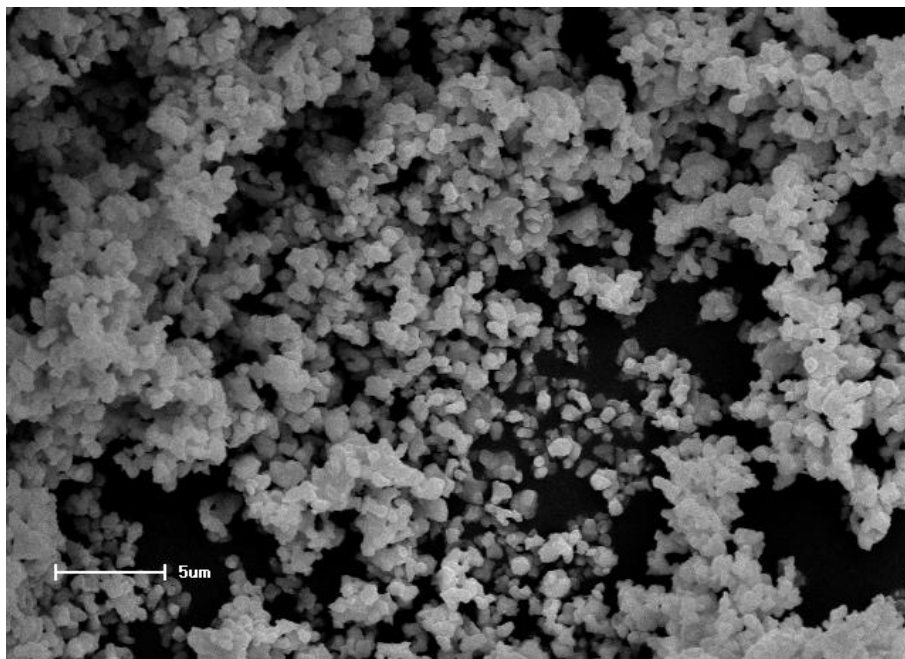


Figura 90 – Micrografias obtidas por MEV da amostra CPF02, sintetizada via MO, com aumento de 2400X.

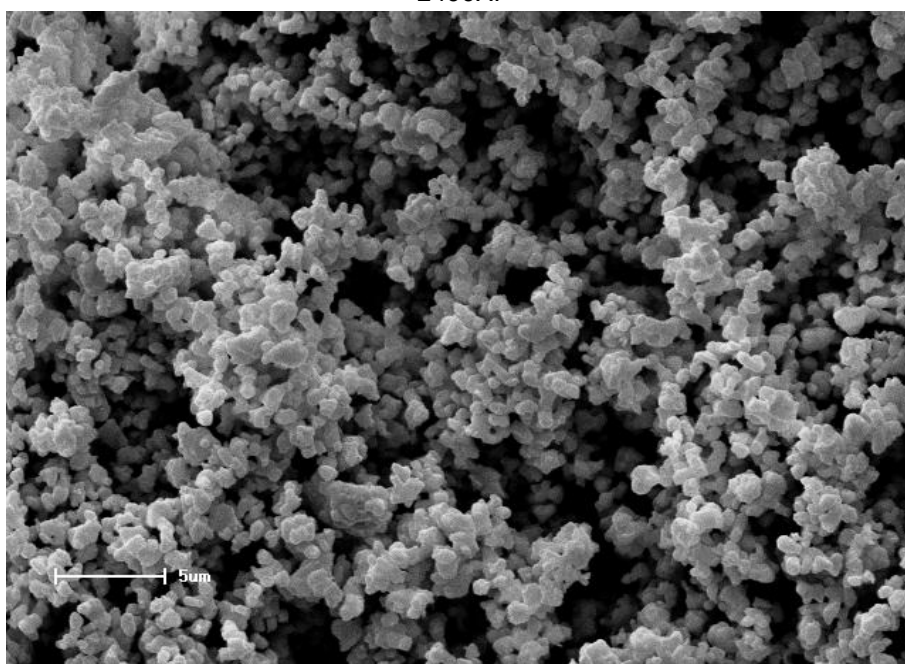


Figura 91 – Micrografias obtidas por MEV da amostra CPF03, sintetizada via MO, com aumento de 2400X.

As partículas dos pigmentos apresentaram-se, em algumas regiões, de forma aglomerações, com formatos irregulares e distintos. Não houve diferença entre a amostra binária e as ternárias, exceto pela maior aglomeração, aparentemente, nas ternárias. A inspeção visual nas figuras 89, 90 e 91 mostra que

não houve alteração significativa do estado de aglomeração com o aumento da concentração de óxido de ferro.

As figuras 92 a 95 mostram as micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras PCP05, PCPF01, PCPF02 e PCPF03, sintetizadas pelo método Pechini.

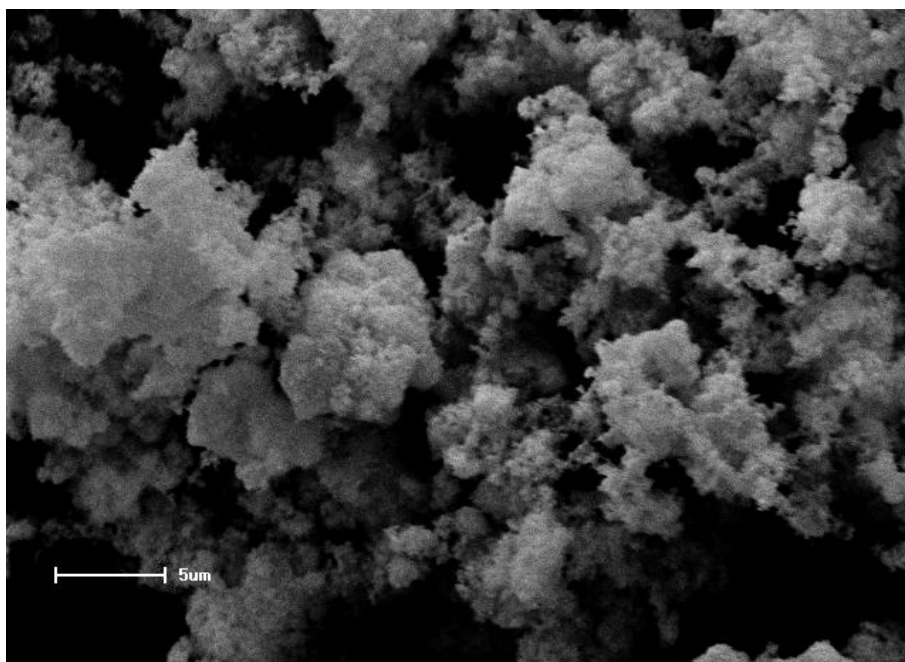


Figura 92 – Micrografias obtidas por MEV da amostra PCP05, sintetizada via MO, com aumento de 2400X.

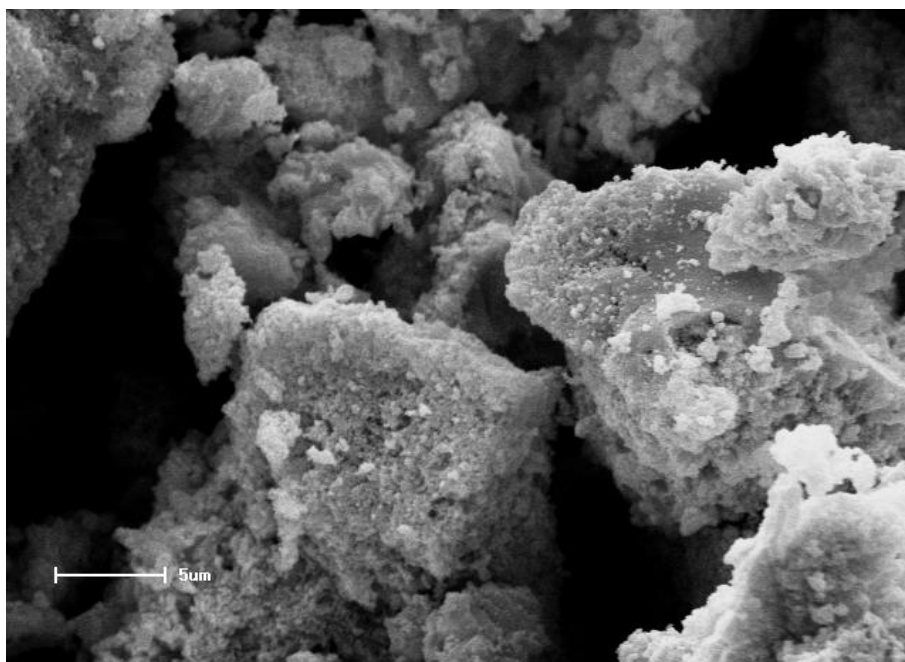


Figura 93 – Micrografias obtidas por MEV da amostra PCPF01, sintetizada via MO, com aumento de 2400X.

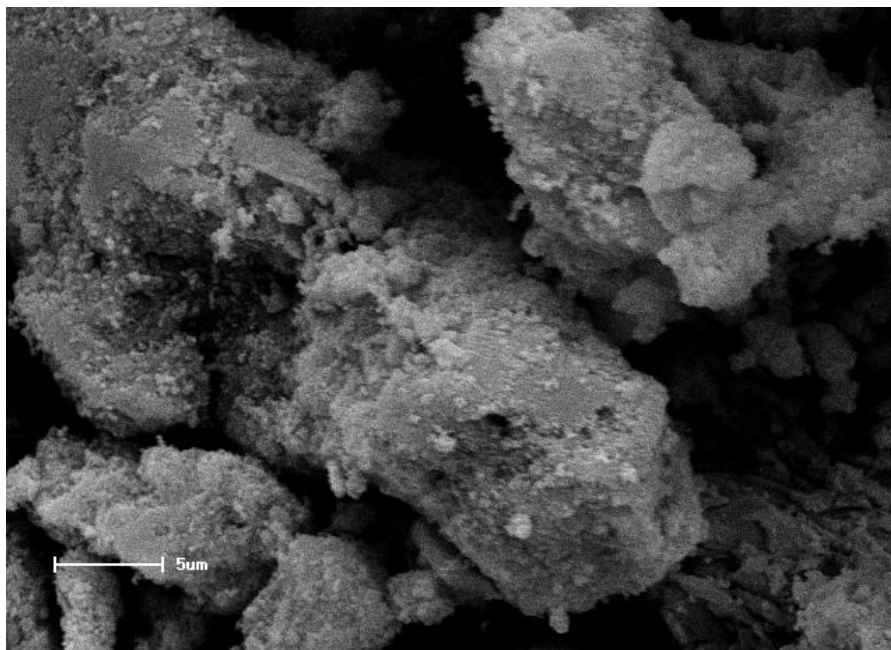


Figura 94 – Micrografias obtidas por MEV da amostra PCPF02, sintetizada via MO, com aumento de 2400X.

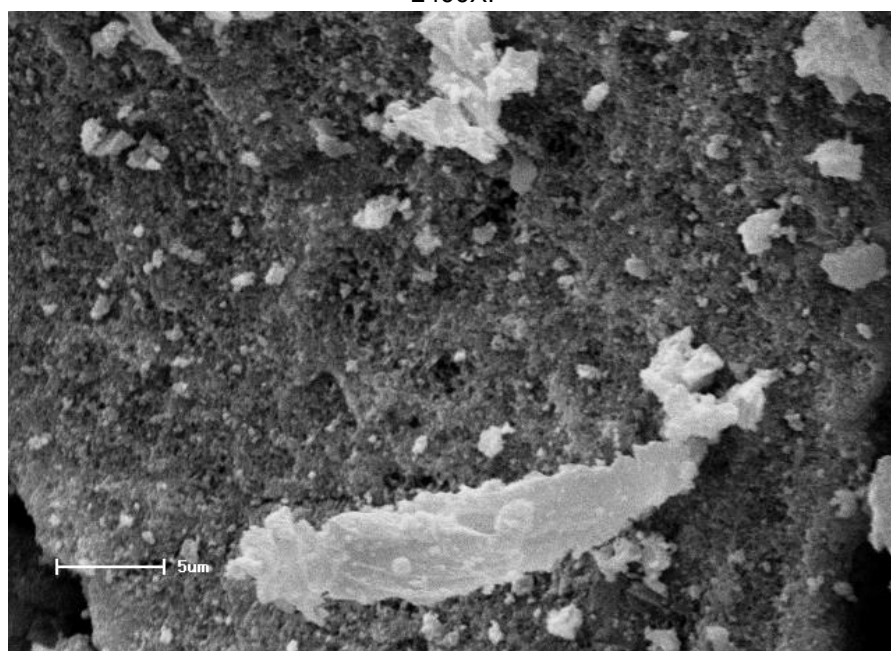


Figura 95 – Micrografias obtidas por MEV da amostra PCPF03, sintetizada via MO, com aumento de 2400X.

As partículas constituintes dos pigmentos apresentaram-se bastante aglomeradas, tendo formatos irregulares e distintos. Não houve grande diferença entre a amostra binária e as ternárias, exceto pela maior aglomeração nas ternárias. A inspeção visual nas figuras 93 a 95 mostra que o sistema ternário houve alteração significativa do estado de aglomeração com o aumento da concentração de óxido de

ferro, sendo que quanto maior a concentração de óxido de ferro, maior o estado de aglomeração.

Na figura 96 pode-se comparar os estados de aglomerações e as formas das partículas constituintes preparadas por MO e Pechini para os pigmentos do sistema ternário e na figura 97 a comparação do sistema binário $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$, com 5% de óxido de praseodímio.

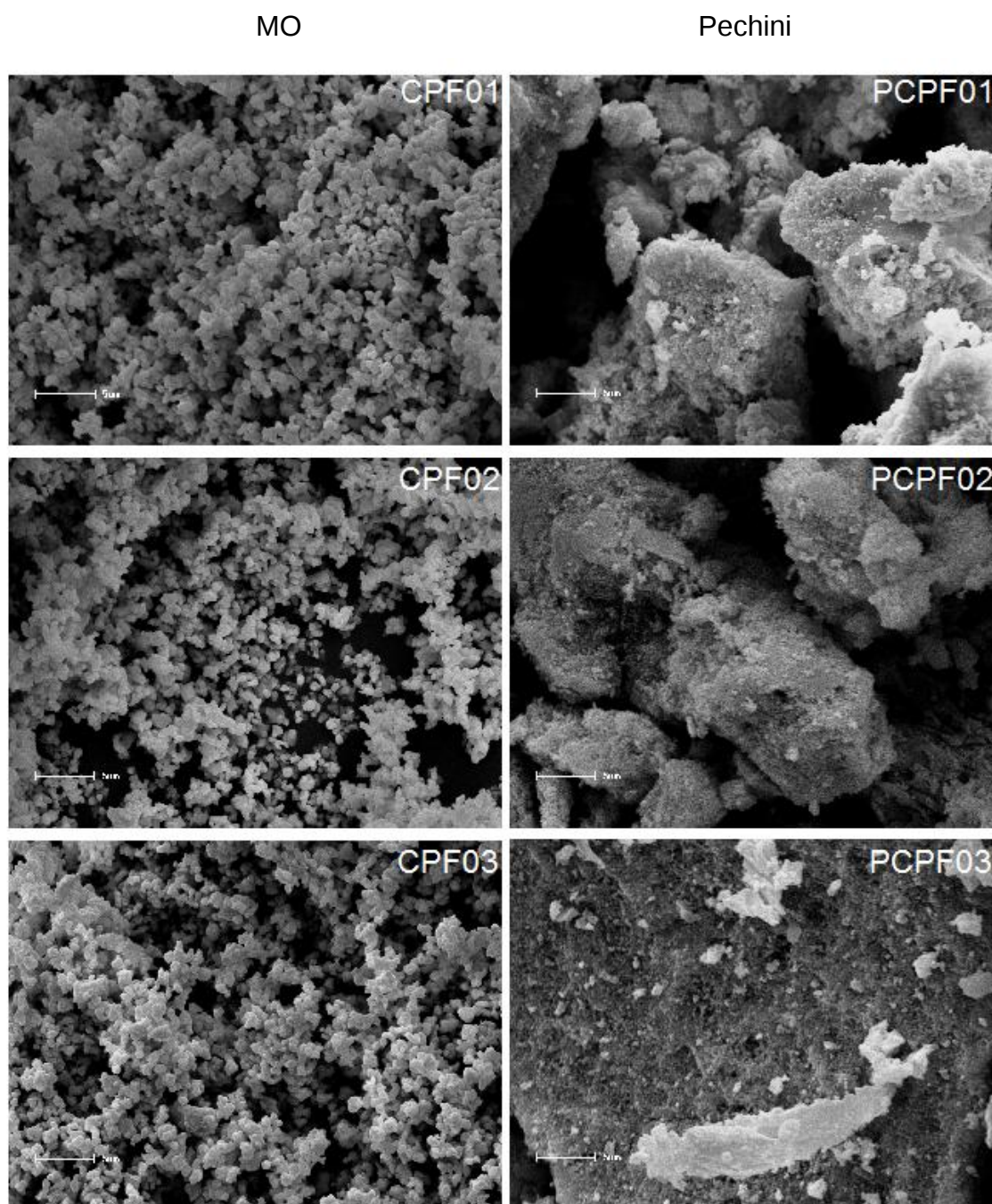


Figura 96 – Comparação das micrografias obtidas por MEV entre os pigmentos do sistema ternário $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$, com 01, 02 e 03% de óxido de praseodímio, sintetizados por MO e Pechini – com aumento de 2400X.

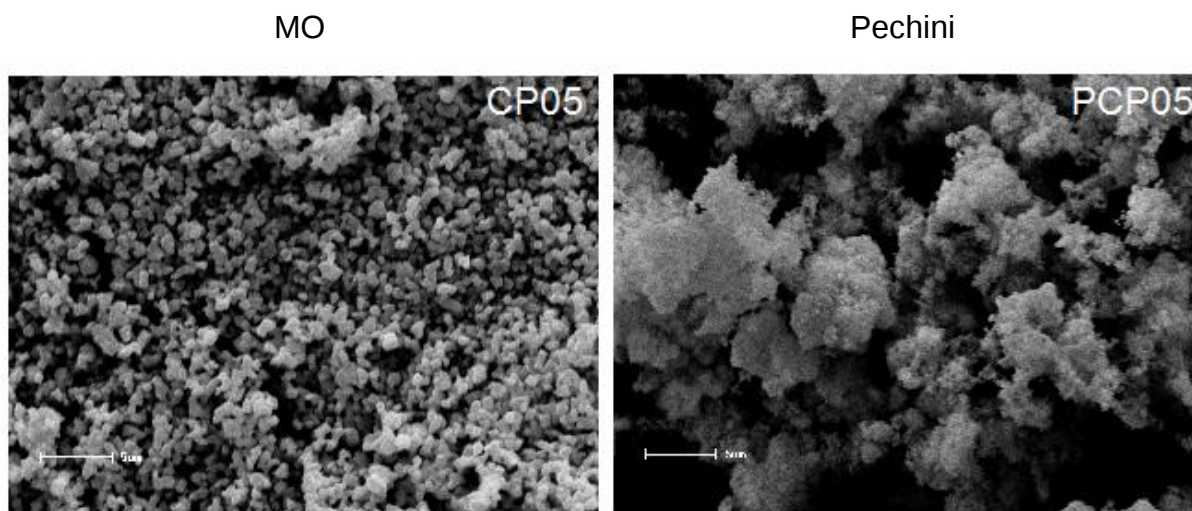


Figura 97 – Comparação das micrografias obtidas por MEV entre os pigmentos do sistema binário $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$, com 05% de óxido de praseodímio, sintetizados por MO e Pechini – com aumento de 2400X.

Houve grande diferença morfológica nas partículas dos pigmentos, sendo que as partículas dos pigmentos sintetizados por MO apresentaram menor estado de aglomeração que os equivalentes sintetizados por Pechini.

6.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A análise por espectroscopia Raman foi realizada para as amostras que apresentaram fase única em DRX (Tabela 31), pois a quantia de fase secundária formada, quando pequena, pode não ser detectada pela técnica de DRX, mas podendo ser detectada pela espectroscopia Raman.

A estrutura fluorita, de grupo espacial $\text{Fm}3\text{m}$, possui modo vibracional simétrico ativo no espectro Raman (T_{2g}), o qual ocorre em 464 cm^{-1} para o CeO_2 (TADOKORO; MUCCILLO, 2007).

A figura 98 mostra os espectros Raman das amostras puras de óxido de cério, sintetizadas por MO (CeO_2) e por Pechini (PCeO_2), bem como das amostras Pr_6O_{11} e Fe_2O_3 , sintetizadas por MO.

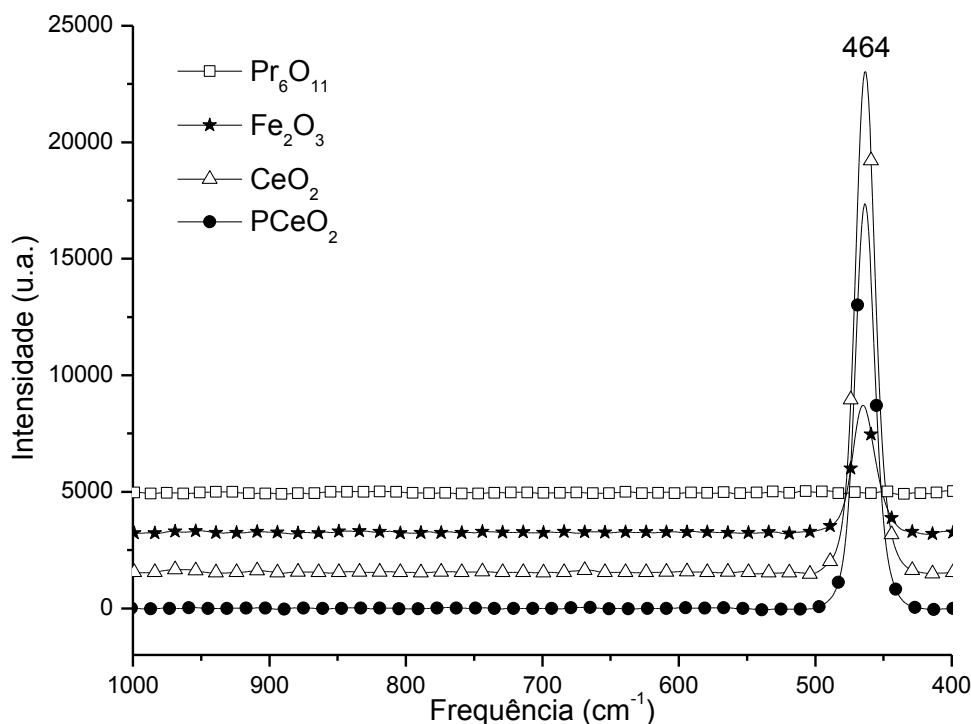


Figura 98 – Espectros Raman do CeO_2 sintetizado por MO (CeO_2), a 1300 °C e por Pechini (PCeO_2), a 900 °C; Pr_6O_{11} por MO, a 1300 °C, e Fe_2O_3 , por MO, a 1300 °C.

Observa-se a presença de pico Raman bastante definido e estreito em ambas as amostras de óxido de cério (PCeO_2 e CeO_2). A largura a meia altura da linha de Raman, indica ordenamento de cristal, tanto no pigmento tratado termicamente a 900 °C (PCeO_2) quanto no tratado a 1300 °C (CeO_2). Ambos os pigmentos apresentaram pico Raman em 464 cm^{-1} , característico do CeO_2 , com modo vibracional simétrico T_{2g} . No óxido de praseodímio III/IV não ocorreu banda dentro da faixa de 400 a 1000 cm^{-1} , já no óxido de ferro III ocorreu uma banda muito próxima a do CeO_2 , em 465 cm^{-1} .

Na figura 99 são apresentados os espectros Raman dos pigmentos do sistema binário $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$, sintetizados pelo método MO e tratados termicamente a 1300 °C.

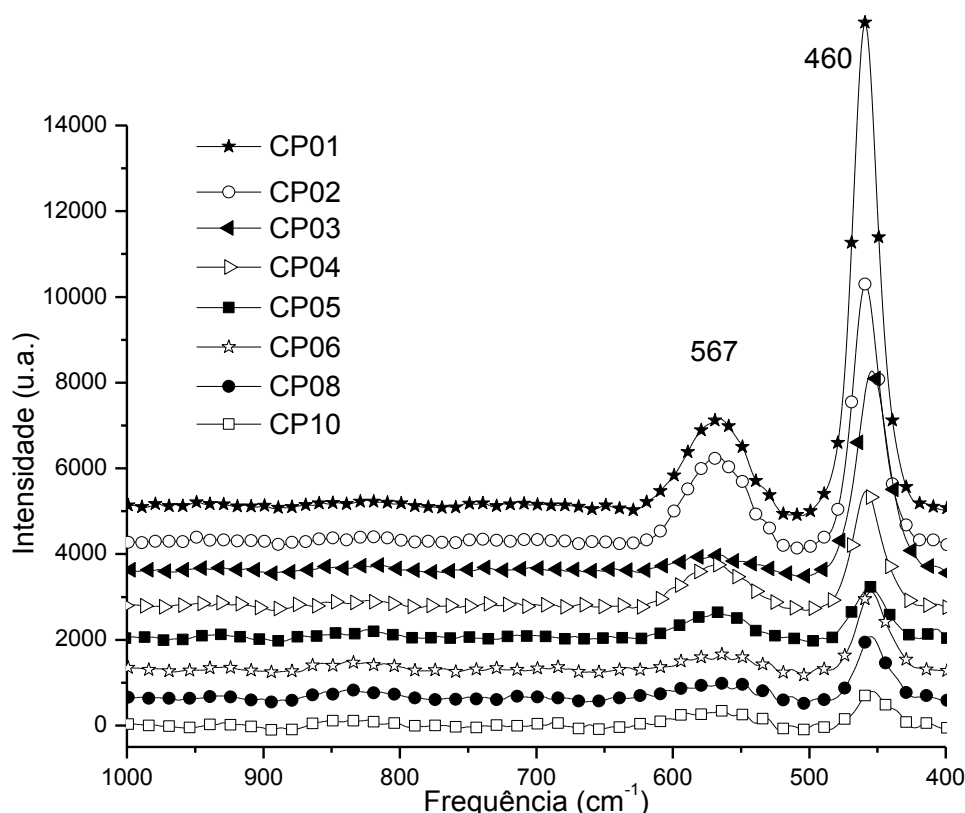


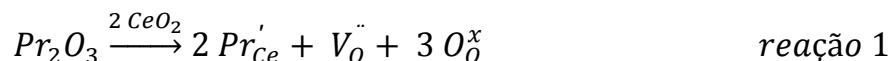
Figura 99 – Espectro Raman dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$, sintetizados por MO, 1300 °C.

Nos espectros Raman dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$, sintetizados por MO (figura 99), ocorre uma banda em 460cm^{-1} em todos os pigmentos, a qual está relacionada como o modo vibracional T_{2g} , referente a ligação Ce-O. É possível observar que essa banda tende a diminuir de intensidade e alargar-se proporcionalmente com a concentração de Pr_6O_{11} , indicando a entrada de $\text{Pr}^{3+/4+}$ na rede e consequente afrouxamento na ligação Ce-O.

A banda que ocorre em 567 cm^{-1} refere-se à formação da solução sólida cério-praseodímio, e é atribuída à presença de vacâncias de oxigênio na rede fluorita do CeO_2 , que são criadas afim de manter a neutralidade elétrica do sistema durante a reação de formação. Observa-se que a intensidade desta banda tende a diminuir proporcionalmente com a concentração de Pr_6O_{11} (ASKRABIC, 2009; SOUZA; MUCCILLO, 2006; TADOKORO; MUCCILLO, 2007).

A diminuição na intensidade da banda em 567 cm^{-1} com o aumento da concentração de Pr_6O_{11} pode estar relacionada com a presença de praseodímio oxidado (Pr^{3+} para Pr^{4+}) na rede do óxido de cério. Segundo Kumari e colaboradores, 2008, o Pr^{3+} , em elevadas temperaturas, tende a ser oxidado a Pr^{4+} .

A formação da solução sólida de CeO_2 e Pr_6O_{11} , com uma reação de defeitos é apresentada nas reações 1 e 2, segundo notação de Kröger e Vink.



Onde (KRÖGER; VINK, 1956):

Pr_{Ce}' = íon praseodímio substituindo íon cério com carga efetiva negativa;

O_{O}^x = oxigênio normal da rede, carga efetiva neutra;

V_{O}'' = vacância de oxigênio com carga efetiva positiva;

Pr_{Ce}^x = íon praseodímio substituindo íon cério com carga efetiva neutra.

Segundo a reação 1, verifica-se que para cada 2 íons Pr^{3+} ocupando posições do Ce^{4+} , há formação de uma vacância de oxigênio. Porém quando há introdução de Pr^{4+} na rede do CeO_2 , a formação de vacância não ocorre, já que nesta substituição o sistema mantém a neutralidade elétrica (TADOKORO, S.K., 2004).

Assim, quanto maior o índice de Pr^{4+} substituindo o Ce^{4+} , menor será a incidência de vacâncias de oxigênio na rede, diminuindo assim a intensidade da banda em 567, relacionada com a presença de vacâncias.

Na figura 100 são apresentados os espectros Raman dos pigmentos do sistema binário $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$, sintetizados pelo método Pechini, tratados termicamente a 900 °C.

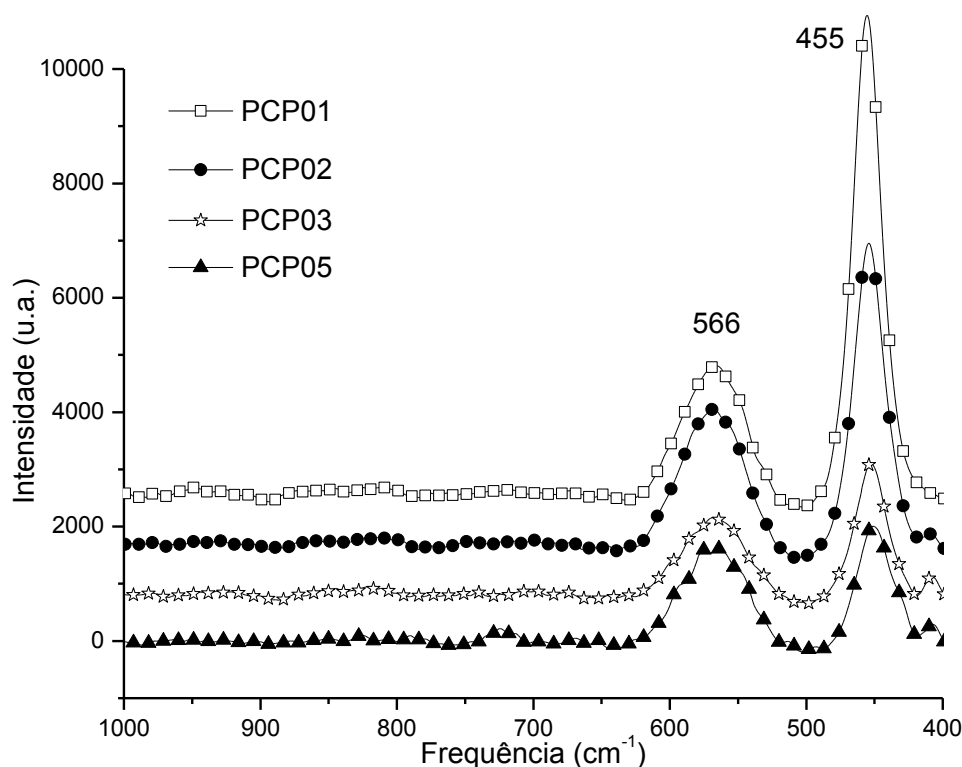


Figura 100 – Espectro Raman dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$, sintetizados por Pechini, 900 °C.

Nos espectros Raman dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$, sintetizados por Pechini (figura 100), a banda que ocorre em 455 cm^{-1} corresponde a ligação Ce-O, sendo que neste sistema ela está deslocada para regiões de menor frequência, o que pode se dever ao aumento de background nas regiões de baixa frequência, bem como também à superposição com a banda em 566 cm^{-1} de alta intensidade. Observa-se também a tendência da banda referente a ligação Ce-O (455 cm^{-1}) diminuir de intensidade proporcionalmente com o aumento da concentração de Pr_6O_{11} , indicando relaxamento na ligação Ce-O devido à entrada de $\text{Pr}^{3+/4+}$ na rede do óxido de cério (ASKRABIC, 2009; SOUZA; MUCCILLO, 2006; TADOKORO; MUCCILLO, 2007).

Assim como no sistema Ce-Pr sintetizado por MO, neste sistema Ce-Pr sintetizado por Pechini também ocorre a banda em 566 cm^{-1} , referente a formação da solução sólida de cério-praseodímio e à presença de vacâncias de oxigênio na rede do CeO_2 , onde é observada a mesma tendência dessa banda em

diminuir de intensidade com o aumento da concentração de Pr_6O_{11} , que pode ser explicada pelas reações 1 e 2, descritas anteriormente.

A figura 101 traz os espectros Raman dos pigmentos do sistema binário $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sintetizados por MO, com concentração de 1 e 2% de óxido de ferro (CF01 e CF02), tratados termicamente a 1300 °C, e o espectro Raman do pigmento do sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com concentração de 1% de óxido de ferro, sintetizado por Pechini (PCF01), tratados termicamente a 900 °C.

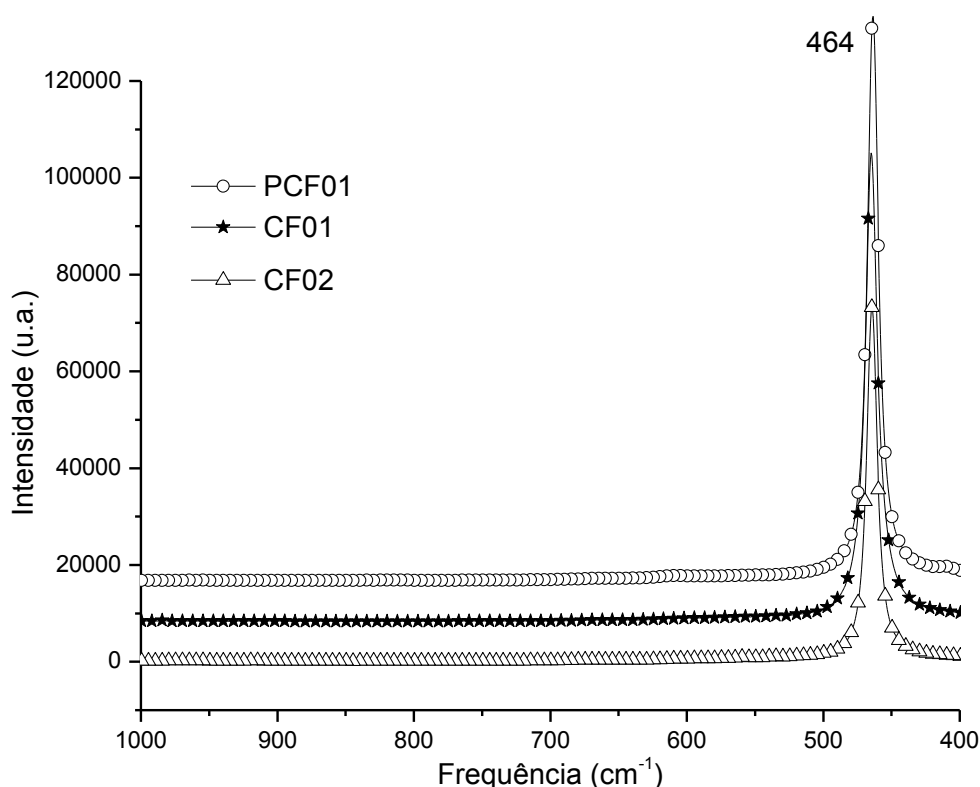
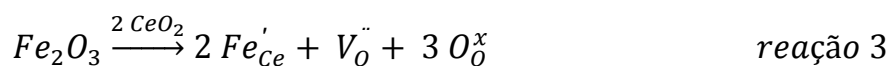


Figura 101 – Espectros Raman dos pigmentos CF01, CF02 e PCF01.

Nos espectros Raman dos pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sintetizados por MO (CF01 e CF02) e por Pechini (PCF01) há apenas uma banda, localizada em 464 cm^{-1} , correspondente a ligação Ce-O do óxido de cério.

Nestes pigmentos não é observada a banda que ocorre em torno de $560\text{-}570\text{ cm}^{-1}$. Essa banda estaria relacionada a presença de vacâncias que surgiriam da formação da solução sólida de cério-ferro, como descrito na reação 3, segundo notação de Kröger e Vink.



Onde (KRÖGER; VINK, 1956):

Fe'_{Ce} = íon ferro substituindo íon cério com carga efetiva negativa;

O_O^x = oxigênio normal da rede, carga efetiva neutra;

V_O'' = vacância de oxigênio com carga efetiva positiva.

Segundo a reação 3, verifica-se que para cada 2 íons Fe^{3+} ocupando posições do Ce^{4+} , há formação de uma vacância de oxigênio. Sendo assim, a ausência da ocorrência da banda em 566 indica que não ocorreu a formação da solução sólida cério-ferro.

A figura 102 traz os espectros Raman dos pigmentos do sistema ternário CeO_2 - Pr_6O_{11} - Fe_2O_3 , com 01, 02 e 03% de óxido de ferro (PCPF01, PCPF02 e PCPF03, respectivamente), sintetizados por Pechini, a 900 °C.

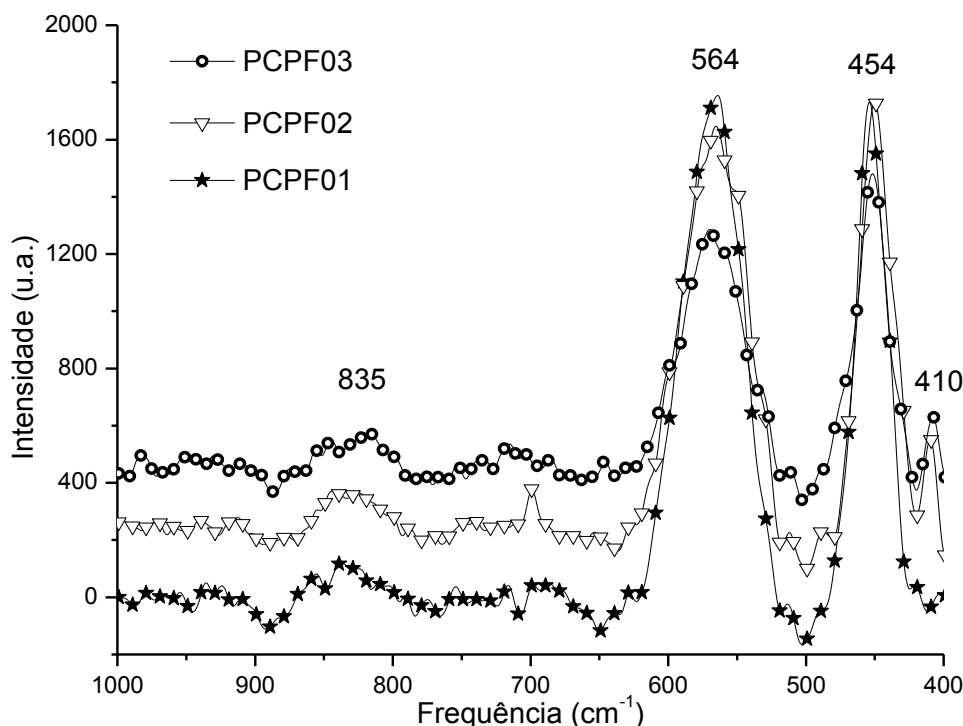


Figura 102 – Espectro Raman dos pigmentos PCPF01, PCPF02 e PCPF03, sintetizado por Pechini, a 900 °C.

Nos espectros Raman dos pigmentos do sistema ternário CeO_2 - Pr_6O_{11} - Fe_2O_3 , sintetizados por Pechini (figura 102), ocorre uma banda em 454cm^{-1} , correspondente a ligação Ce-O do óxido de cério e em 564 cm^{-1} à presença de vacâncias de oxigênio na rede fluorita do CeO_2 , indicando entrada de íons substituindo o Ce^{4+} .

A ocorrência de bandas em 410 e 835 cm^{-1} pode estar relacionada à presença de fase secundária, como, por exemplo, a fase PrFeO_3 , detectada por DRX em pigmentos deste mesmo sistema, porém, sintetizados pelo método MO.

6.4 ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica foi realizada no pigmento do sistema ternário PCPF03, o qual possui os três óxidos de estudo, com 92% de CeO_2 , 5% de Pr_6O_{11} e 3% de Fe_2O_3 , e no pigmento do sistema binário PCP05, com 95% de CeO_2 e 5% de Pr_6O_{11} , por possui como concentração de dopante igual valor ao fixado de óxido de praseodímio no sistema ternário.

A estabilidade térmica dos pigmentos sintetizados, nomeados PCP05i e PCPF03i, foram examinadas em temperaturas entre 30 e $1200\text{ }^\circ\text{C}$, sendo os resultados apresentados nas figuras 103 e 104.

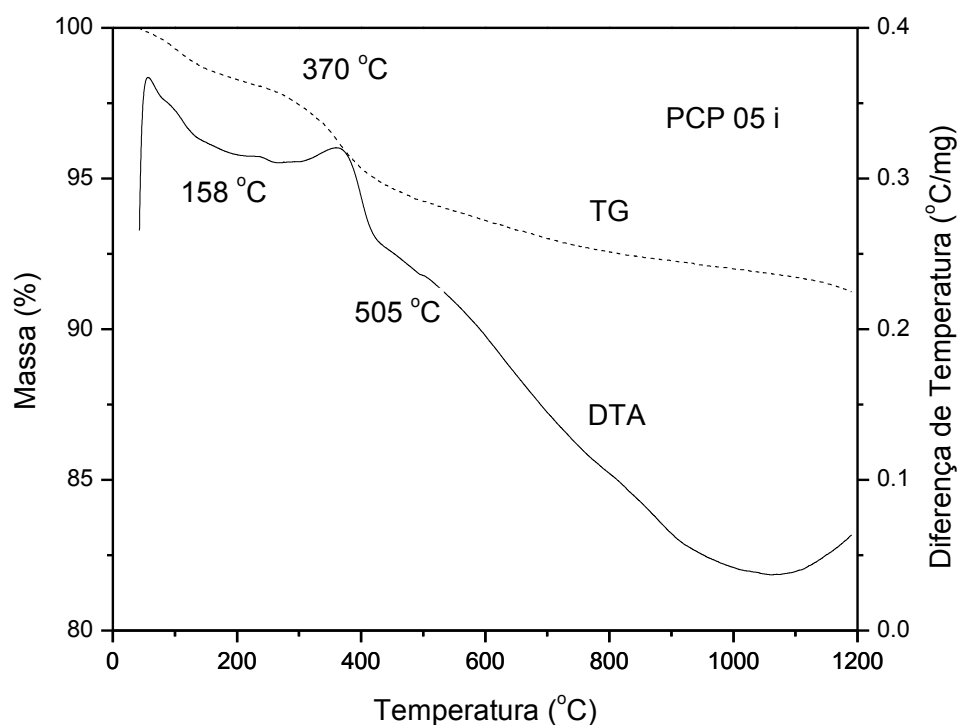


Figura 103 – Curva termogravimétrica do pigmento PCP05i, contendo 5% de óxido de praseodímio e 95% de óxido de cério.

A figura 103 mostra perda de massa entre 150 e 450 °C, pela curva TG, associados à perda de material orgânico, sendo que até 158 °C ocorre à eliminação de H₂O (1,43%); até 505 °C ocorre a eliminação de material orgânico, CO, CO₂, provindo do ácido cítrico e etileno glicol, além da eliminação de cloreto e nitrato, provindos do praseodímio (cloreto de praseodímio III), e do cério (nitrato de cério III), com perda de 4,34% de material nesta fase. Em temperaturas acima de 505 °C até 1200 °C, a eliminação de matéria orgânica permanece, com perda de 3,00% do material, sendo que, do início do tratamento térmico até a temperatura de 1200 °C, ocorre uma perda de 8,77% em massa do material de partida.

A curva DTA do pigmento PCP05i apresenta um pico exotérmico em 370 °C, indicando ocorrência da formação da fase cerianita (CeO₂), com Pr^{3+/4+}, incorporado na rede do cério. Verifica-se também a presença de outros dois picos exotérmicos de menor intensidade e bem mais largos em 540 e 830 °C, indicando que a formação de alguns cristalitos ocorre somente a temperaturas mais altas, com a formação da solução sólida na sequência. Essa formação somente a altas

temperaturas foi confirmada por DRX na amostra PCP05 tratada termicamente a 700 °C, onde se verificou, nesta, uma baixa cristalinidade.

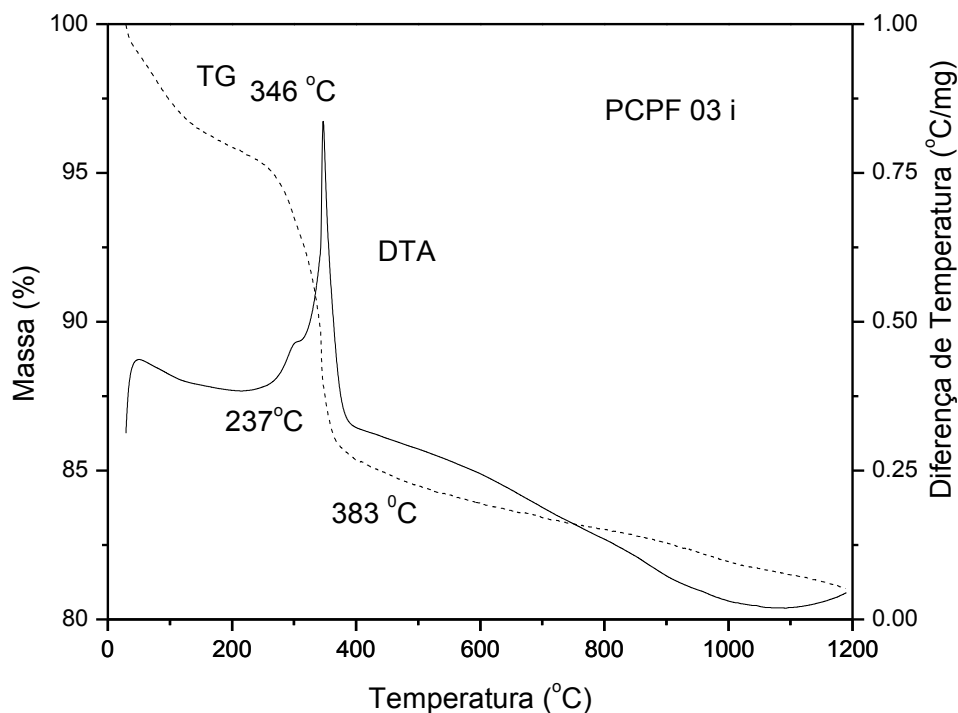


Figura 104 – Curva termogravimétrica do pigmento PCPF03, contendo 5% de óxido de praseodímio, 3% de óxido de ferro e 92% de óxido de cério.

A figura 104 mostra perda de massa entre 150 e 450 °C, pela curva TG, associados à perda de material orgânico, sendo que até 237 °C ocorre perda de H₂O (4,50%); até 382 °C ocorre a eliminação de material orgânico, CO, CO₂, provindo do ácido cítrico e etileno glicol, além da evaporação do cloreto e do nitrato, provindos do praseodímio (cloreto de praseodímio III), do ferro (nitrato de ferro III) e do cério (nitrato de cério III), ocorrendo perda de 9,80% de material até esta temperatura. Em temperaturas acima de 505 °C até 1200 °C continuam ocorrendo eliminações desses materiais orgânicos, com perda de 4,62% do material, sendo o total de perda do material de 18,92% em massa do material de início. A tabela 32 apresenta as perdas do material com a temperatura, comparando as amostras PCP05i e PCPF03i.

Tabela 32 – Eliminação de material dos pigmentos PCP05i e PCPF03i, pela análise térmica.

Amostra	Temperatura	Material eliminado	Perda de massa (%)	Perda de massa total (%)
PCP05 i	30 a 158 °C	H ₂ O	1,43	8,77
	159 a 505 °C	CO, CO ₂ , O ₂ , Cl ⁻ , NO ³⁻	4,34	
	506 a 1200 °C	CO, CO ₂ , Cl ⁻ , NO ³⁻	3,00	
PCPF03 i	30 a 237 °C	H ₂ O	4,50	18,92
	238 a 383 °C	CO, CO ₂ , O ₂ , Cl ⁻ , NO ³⁻	9,80	
	384 a 1200 °C	CO, CO ₂ , O ₂ , Cl ⁻ , NO ³⁻	4,62	

Analizando a curva DTA, verifica-se a presença de pico exotérmico em 340 °C, indicando ocorrência da formação da fase cerianita, com praseodímio e ferro incorporados na rede do cério, ocorrendo em temperatura mais baixa que na amostra contendo apenas cério e praseodímio. Verifica-se, também, a presença de outros dois picos exotérmicos de menor intensidade e bem mais largos em 540 e 830 °C, indicando que a formação de alguns cristalitos ocorre somente a temperaturas mais altas e que a formação da fase ocorre também em sequência.

Observa-se que a perda de massa do pigmento PCPF03i (18,92%) equivale a mais que o dobro da perda de massa do pigmento PCP05i (8,77%). Na amostra dopada com ferro (PCPF03i), a grande eliminação de massa era esperada pelo fato de o pigmento PCPF03 conter nitrato de ferro III nonahidratado, o que garante grande perda de massa, com a eliminação tanto de água (H₂O) quanto de nitrato (NO³⁻).

6.5 ESMALTAÇÃO

Um bom pigmento deve ser estável frente ao ataque químico (esmalte vítreo) e térmico a que são expostos durante a etapa de esmaltação. Para a esmaltação foram utilizados: frita transparente comercial (FT), origem: Santa Catarina; frita de baixa temperatura (FBT), origem: Espanha; e vidro de para brisa moído (VPB), origem: Paraná. A frita FT teve seu tratamento térmico realizado em 1150 °C, e as demais (FBT e VPB) em 800 °C. A tabela 33 traz as coordenadas

cromáticas da cerâmica e das fritas utilizadas, e a figura 105 traz as fotos da cerâmica sem esmaltação e das peças esmaltada com as fritas utilizadas.

Tabela 33 – Coordenadas cromáticas da cerâmica e peças esmaltadas com fritas.

Amostra	L*	a*	b*	x	y	z
Cerâmica	87,22	6,92	31,64	0,38	0,39	0,23
FT	94,29	0,05	3,22	0,32	0,34	0,35
FTB	87,93	-0,54	-0,33	0,32	0,33	0,36
VPB	85,98	-1,27	-1,40	0,31	0,33	0,37

Observa-se alta variação na coordenada b^* da cerâmica em relação as fritas, sendo que a cerâmica sem esmalte apresentou grande tendência à coloração amarela, tendência que não é observada quando na aplicação das fritas, uma vez que todas elas apresentaram coordenadas a^* e b^* mais neutras (no centro do diagrama de cores CIEL*a*b*), alterando, assim, a coloração da cerâmica.

O pigmento, além de ser estável frente ao ataque químico e térmico, também deve ser reprodutível. Como pigmentos com fases secundárias não garantem reprodutibilidade, uma vez que não existe como controlar a percentagem de óxido fora da matriz, as esmaltações foram realizadas apenas com pigmentos que apresentaram fase única, segundo análise qualitativa por DRX.

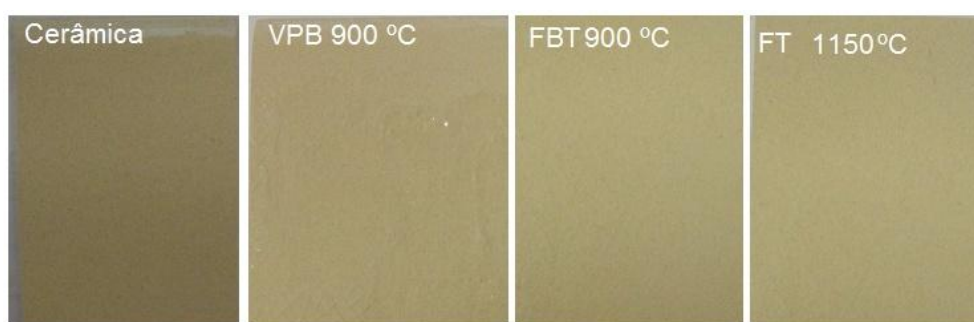


Figura 105 – Fotos da cerâmica sem esmaltes e das peças esmaltadas com fritas.

Os pigmentos pertencentes ao sistema binário $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$ apresentaram todos fase única, tanto os sintetizados por MO quanto por Pechini. Assim sendo, foram realizadas esmaltações com estes pigmentos, na figura 106.

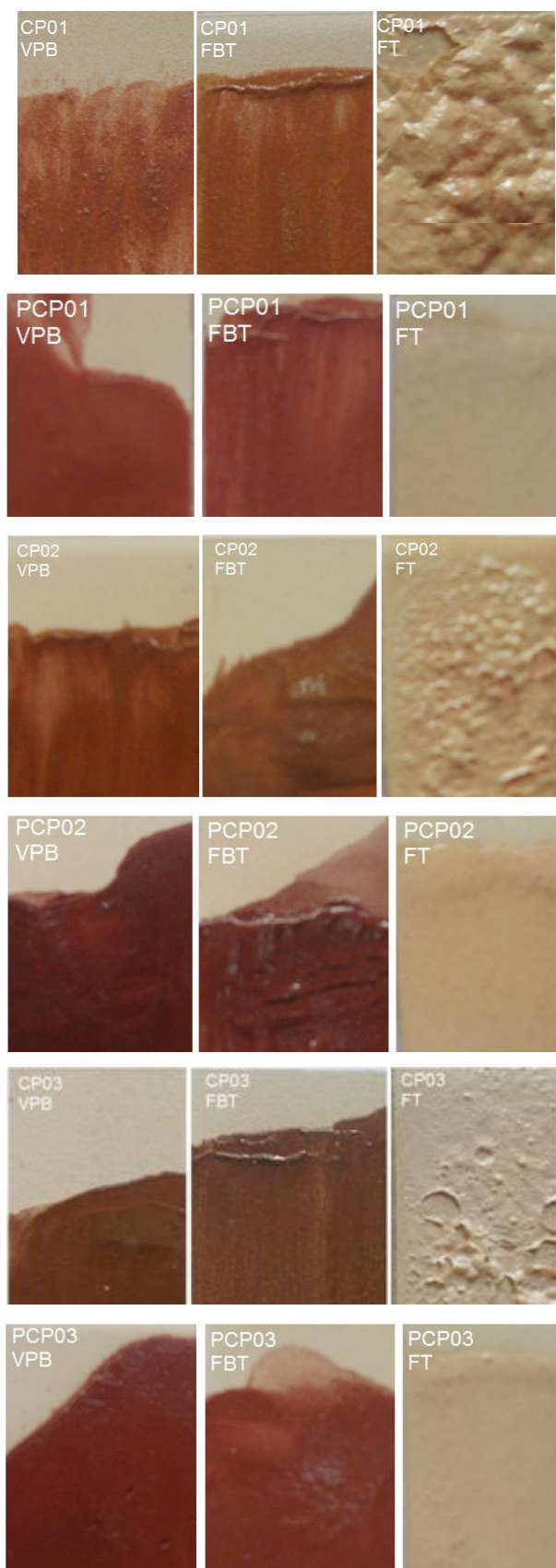


Figura 106 – Fotos de cerâmicas esmaltadas com pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$.

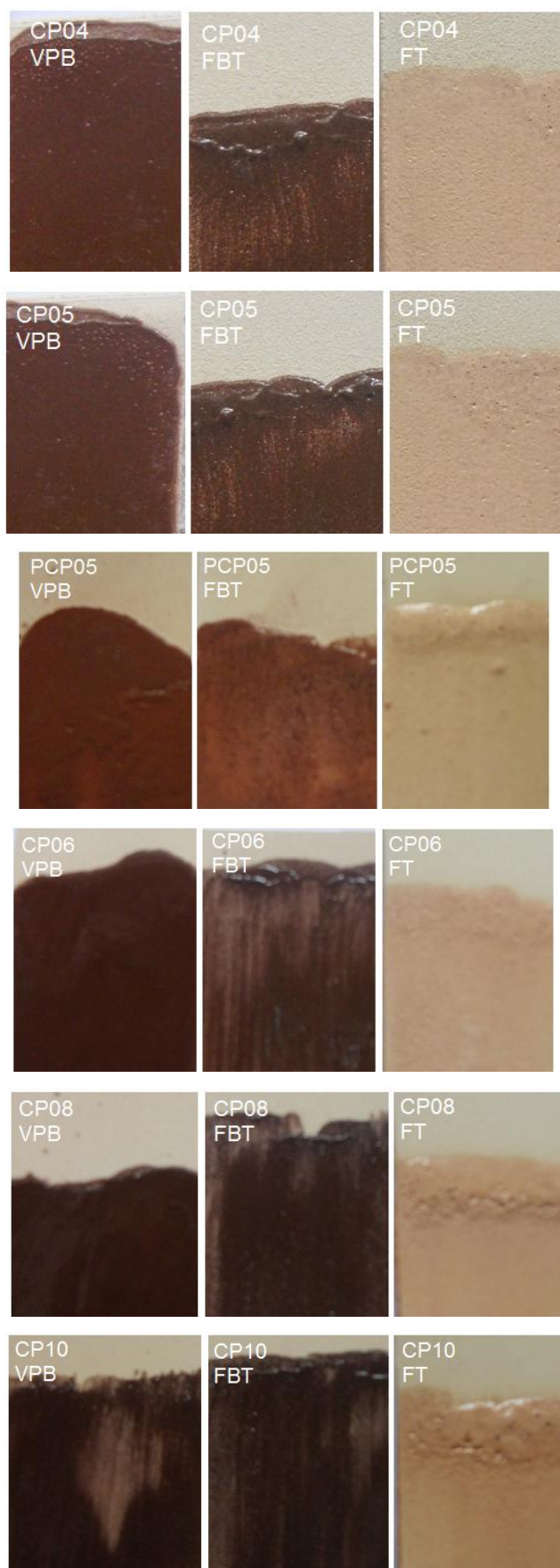


Figura 106b – Fotos de cerâmicas esmaltadas com pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$.

Observa-se que a frita transparente (FT) agrediu quimicamente todos os pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$, em especial os sintetizados por MO (CP01 a CP10), onde se observa alta rugosidade, indicando baixa resistência destes à frita ou à temperatura elevada (1150 °C). Os pigmentos apresentaram boa resistência à aplicação da FBT e VPB, apresentando superfícies mais lisas na cerâmica. A tabela 34 traz as coordenadas cromáticas das cerâmicas esmaltadas e a tabela 35 traz a variação da tonalidade (ΔE) dos pigmentos com diferentes fritas.

Tabela 34 – Coordenadas cromáticas das esmaltações com pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$.

Amostra	FT			VPB			FBT		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
CP01	59,19	15,20	18,40	55,28	28,46	39,68	47,01	21,90	34,58
CP02	77,47	14,83	35,76	48,01	24,01	34,66	42,51	22,01	34,84
CP03	88,76	10,37	31,83	41,57	17,32	34,74	43,12	18,25	31,91
CP04	75,90	16,17	36,43	28,52	16,66	26,25	33,81	16,12	27,80
CP05	78,38	13,11	39,05	29,44	17,20	20,59	42,91	18,23	29,31
CP06	74,73	15,33	36,15	23,32	13,66	18,24	28,28	10,59	14,85
CP08	73,81	17,19	38,89	21,40	12,63	18,03	25,00	13,83	19,93
CP10	72,20	17,37	37,13	24,70	11,09	14,40	27,32	9,77	12,75
PCP01	72,48	11,48	32,31	47,98	30,21	33,09	45,63	27,13	26,22
PCP02	80,04	12,82	35,24	41,42	26,74	27,37	40,81	29,97	33,65
PCP03	77,33	15,11	38,52	31,49	24,41	25,54	34,99	24,93	24,37
PCP05	69,53	10,63	30,81	39,34	18,35	23,52	40,89	21,39	27,57

Verificou-se, pelos resultados apresentados na tabela 35, que a cerâmica com um mesmo pigmento e diferentes fritas apresenta variações na tonalidade bastante perceptíveis ao olho humano.

Tabela 35 – Diferença de cor da cerâmica com pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$.

Amostra	FT x VPB		FT x FBT		FBT x VPB	
	ΔE_{00}	Diferença de cor	ΔE_{00}	Diferença de cor	ΔE_{00}	Diferença de cor
CP01	10,28	Grande	14,07	Muito Grande	14,07	Muito Grande
CP02	13,25	Muito Grande	18,32	Muito Grande	18,32	Muito Grande
CP03	19,44	Muito Grande	17,36	Muito Grande	17,36	Muito Grande
CP04	28,85	Muito Grande	25,12	Muito Grande	25,12	Muito Grande
CP05	27,92	Muito Grande	18,87	Muito Grande	27,92	Muito Grande
CP06	32,14	Muito Grande	28,93	Muito Grande	28,93	Muito Grande
CP08	33,44	Muito Grande	31,04	Muito Grande	31,04	Muito Grande
CP10	31,36	Muito Grande	29,74	Muito Grande	29,74	Muito Grande
PCP01	13,70	Muito Grande	14,82	Muito Grande	14,82	Muito Grande
PCP02	18,89	Muito Grande	20,21	Muito Grande	20,21	Muito Grande
PCP03	26,90	Muito Grande	24,26	Muito Grande	24,26	Muito Grande
PCP05	20,01	Muito Grande	18,93	Muito Grande	18,93	Muito Grande

Os pigmentos pertencentes ao sistema binário $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apresentaram fase única, quando sintetizados pelo método MO, com 1 e 2% de óxido de ferro (CF01 e CF02, respectivamente) e, quando pelo método Pechini, com 1% de óxido de ferro (PCF01). Estes, devido à presença de fase única, foram esmaltados em peças cerâmicas, como pode ser observado na Figura 107. Suas coordenadas cromáticas são apresentadas na tabela 36.

Tabela 36 – Coordenadas cromáticas do esmalte com pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Amostra	FT			VPB			FBT		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
CF01	41,17	16,60	14,20	67,65	12,83	24,23	56,59	19,30	18,02
CF02	52,97	8,24	9,09	53,07	15,45	15,68	59,19	15,20	18,40
PCF01	72,77	7,09	29,99	61,65	19,65	33,43	59,65	24,73	31,45

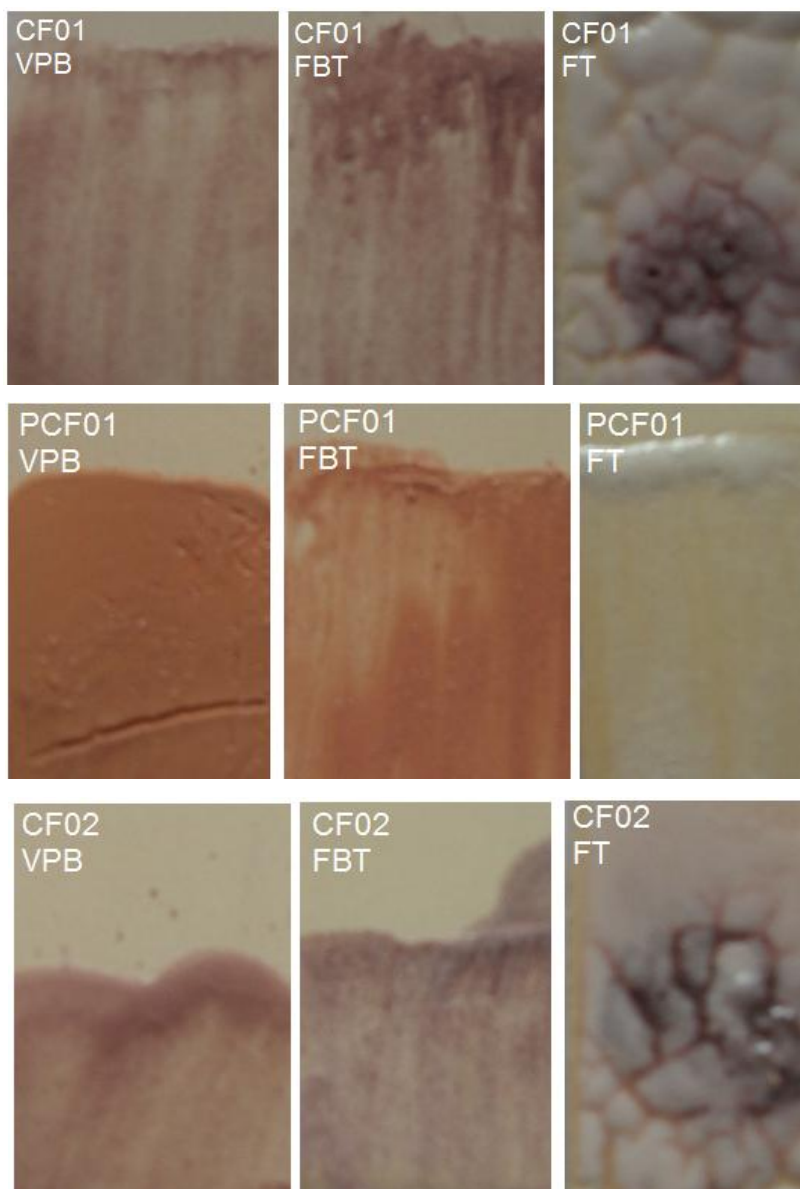


Figura 107 – Fotos da cerâmica esmaltas com pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com diferentes fritas.

Observa-se que a frita transparente (FT) também agrediu quimicamente todos os pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, indicando baixa resistências destes à frita e a temperatura elevada ($1150\text{ }^\circ\text{C}$). Os pigmentos esmaltados com as fritas VPB e FBT não apresentaram distribuição homogênea na cerâmica, assim como os esmaltados com FT.

A tabela 37 traz a variação da tonalidade (ΔE) do pigmento com diferentes fritas.

Tabela 37 – Diferença de cor do pigmento do sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com variação das fritas.

Amostra	FT x VPB		FT x FBT		FBT x VPB	
	ΔE_{00}	Diferença de cor	ΔE_{00}	Diferença de cor	ΔE_{00}	Diferença de cor
CF01	8,52	Grande	3,87	Facilmente percebida	3,87	Facilmente percebida
CF02	6,01	Grande	0,01	Imperceptível	0,01	Imperceptível
PCF01	7,55	Grande	6,69	Grande	6,69	Grande

Verificou-se que a cerâmica com um mesmo pigmento e diferentes fritas apresentou variações na tonalidade, que vão de facilmente percebida a grande, com exceção do pigmento CF02, que, segundo cálculos, apresenta diferença de coloração imperceptível aos olhos humanos quando comparadas as esmaltações com FT e FBT, e com FBT e VPB, considerando que a análise cromática é pontual, tendo sido feita nos pontos mais homogêneos de cada uma das duas amostras.

Entretanto, observando-se a imagem na figura 104, nota-se facilmente a diferença de cor entre as cerâmicas esmaltadas com estas fritas, isso pode ter ocorrido porque a análise por espectroscopia de reflectância, da qual pelo método CIELab, se obtém as coordenadas LAB, é pontual, ou seja, se analisar apenas uma região das cerâmicas mencionadas, realmente elas apresentam grande semelhança, mas quando comparadas considerando a cerâmica como um todo, ela divergem bastante na tonalidade.

Os pigmentos pertencentes ao sistema ternário $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizados por MO apresentaram todos fase secundária (PrFeO_3), já os sintetizados pelo método Pechini, com concentrações de 01, 02 e 03% de óxido de ferro, apresentaram apenas a fase cerianita (CeO_2), segundo análise pela técnica de DRX. As peças cerâmicas esmaltadas com estes pigmentos são apresentadas na figura 108, e suas coordenadas cromáticas, na tabela 38.

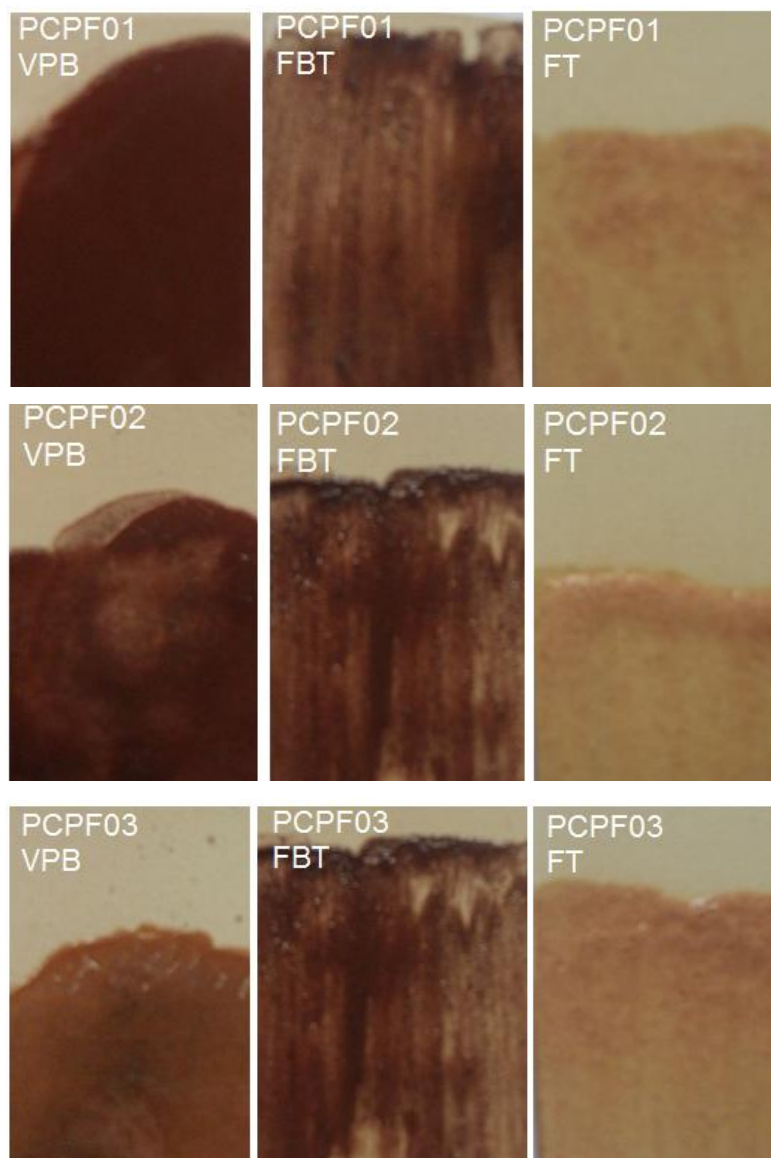


Figura 108 – Fotos da cerâmica esmaltada com pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e diferentes fritas.

Tabela 38 – Coordenadas cromáticas da cerâmica com pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e diferentes fritas.

Amostra	FT			VPB			FBT		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
PCPF01	61,40	17,58	30,03	27,31	18,15	20,70	38,17	11,50	13,14
PCPF02	65,12	16,39	28,84	31,04	14,26	14,45	35,54	13,00	13,84
PCPF03	60,54	17,98	31,75	42,47	17,44	26,02	51,75	12,65	16,90

Observou-se nas cerâmicas esmaltadas com a frita FT grande variação na tonalidade, indicando agressão química desta aos pigmentos do sistema

$\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$. As cerâmicas esmaltadas com FBT não apresentaram coloração homogênea. Nas cerâmicas com VPB foi observada semelhança na coloração da cerâmica esmaltada com a coloração do pigmento em pó, indicando alta resistência destes a aplicação de VPB e tratamento térmico a 800 °C. Também foi observada uma coloração bastante homogênea no pigmento PCPF01.

A tabela 39 traz a variação da tonalidade (ΔE) do pigmento com diferentes fritas.

Tabela 39 – Diferença de cor em esmaltações com pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Amostra	FT x VPB		FT x FBT		FBT x VPB	
	ΔE_{00}	Diferença de cor	ΔE_{00}	Diferença de cor	ΔE_{00}	Diferença de cor
PCPF01	29,46	Muito Grande	21,19	Muito Grande	21,19	Muito Grande
PCPF02	26,81	Muito Grande	23,35	Muito Grande	23,35	Muito Grande
PCPF03	17,15	Muito Grande	7,23	Grande	7,23	Grande

Verifica-se que a cerâmica com um mesmo pigmento e diferentes fritas apresentou variações na tonalidade, que vão de grande a muito grande, ou seja, diferenças na cor bastante perceptíveis ao olho humano.

O sistema ternário, $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$, em determinadas concentrações (KUMARI, RAO E REDDY, 2008), produz colorações que vão do vermelho tijolo ao marrom escuro, quando aplicadas em polímeros e sintetizados pelo método MO. O mesmo sistema ternário, sintetizado por MO e com concentrações muito próximas, quando aplicado em cerâmica, produz colorações que vão do marrom claro ao marrom escuro. Isso pode se dever ao fato de que a agressão térmica em pigmentos com aplicação em polímero é consideravelmente menor que os mesmos pigmentos quando aplicados em cerâmicas, as quais requerem temperaturas acima de 800 °C. Contudo, a variação na tonalidade não é grande, sugerindo alta estabilidade térmica deste sistema.

7 CONCLUSÕES

Pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$, sintetizados pelo método de reação de estado sólido, apresentaram tonalidades que vão de marrom claro (menor concentração de óxido de praseodímio) a marrom escuro (maior concentração de óxido de praseodímio). Os pigmentos sintetizados pelo método Pechini apresentaram tons marrons.

Pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sintetizados pelo método de reação de estado sólido, apresentaram tonalidades tendendo a cor roxa, já os sintetizados pelo método Pechini apresentaram tons tendendo ao laranja-avermelhado.

Pigmentos do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sintetizados pelo método de mistura de óxidos, apresentaram tonalidade marrom, onde com o aumento da concentração de ferro, a tonalidade clareava. Os sintetizados pelo método Pechini também apresentaram tons de marrom.

Os valores do intervalo entre bandas, *band gap* (E_g), foram muito próximos entre os três sistemas pigmentantes, apresentando diminuição de 1,0 a 1,30 eV, quando comparado ao óxido de cério puro, com 3,32 eV.

A incorporação de praseodímio na rede fluorita do óxido de cério chegou a 10% em óxido de praseodímio, não atingindo seu limite máximo, onde se verifica a presença apenas de fase única, cerianita (CeO_2), confirmada por DRX e espectroscopia Raman.

A incorporação de ferro na rede do óxido de cério apresentou presença de fase secundária em concentrações a partir de 3 % de Fe_2O_3 em sínteses por MO, e, a partir de 2% em sínteses por Pechini. Nos espectros Raman dos sistemas que apresentaram fase única por DRX (CF01, CF02 e PCF01), não ocorreu banda na região de 570 cm^{-1} , indicando que neste sistema não ocorreu formação da solução sólida entre cério e ferro, entretanto, também não foi observada presença de bandas referentes a hematita.

A incorporação de ferro e praseodímio na rede fluorita do óxido de cério não teve seu máximo detectado, pois com concentração de óxido de praseodímio em 5% mol (fixo) e 01% mol de óxido de ferro já ocorreu a formação da fase secundária PrFeO_3 , indicando que a reação dos cromóforos ocorre fora da rede

fluorita e assim, impossibilitando sua entrada, possivelmente pelo tamanho do óxido formado. Resultados confirmados por DRX e espectroscopia Raman.

As micrografias obtidas por MEV mostram maior estado de aglomeração nos pigmentos sintetizados pelo método Pechini, sendo mais destacado naqueles com óxido de ferro.

A análise térmica diferencial mostrou, para a amostra contendo 3% óxido de ferro (PCPF03i), que a incorporação do ferro promove uma diminuição da temperatura do segundo pico endotérmico (de 505 °C (PCP05i) para 383 °C (PCPF03i) indicando uma desestabilização na estrutura do mineral.

Os pigmentos aplicados em esmalte vítreo VPB e FBT se mostraram, em sua maioria, resistentes à temperatura de 800 °C, apresentando na placa cerâmica tons próximos ao do pigmento em pó e sem defeitos superficiais na placa, com melhor distribuição e homogeneidade da cor.

Os mesmos pigmentos não se mostraram resistentes à aplicação de esmalte vítreo FT em temperatura de 1150 °C, apresentando defeitos superficiais nas placas cerâmicas em que foram aplicados além da grande variação na tonalidade do pigmento, quando comparado o pigmento em esmalte vítreo e em pó.

Dentre as peças esmaltadas, as que apresentaram maior destaque foram as esmaltadas com frita VPB, contendo os pigmentos CP08, PCP02 e PCPF01, devido à homogeneidade apresentada, a coloração (vermelho tijolo, marrom claro e marrom escuro, respectivamente) e à cobertura uniforme à peça.

8 REFERÊNCIAS

ABIQUM – Associação Brasileira da Indústria Química. Atividades Setoriais: Corantes e Pigmentos, Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br/corantes/cor.asp>>. Acesso em: 11 jan. 2011.

ANDERSON, H. U.; PENNELL, M. J.; GUHA, J. P. Polymeric synthesis of lead magnesium niobate powders. **Advances in Ceramics**, USA, v.21, 1987. p.91-98.

ASKRABIC, S.; DOHCEVIC-MITROVIC, Z. D.; RADOVIC, M.; SCEPANOVIC, M.; POPOVIC, Z. V. Phonon-phonon interactions in $\text{Ce}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ nanocrystals studied by Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v.40, 2009. p.650-655.

ATKINS, P.W. **Physical Chemistry**, 6 ed., Oxford: Oxford University Press, 1998.

ATKINSON, A.; DOORBOR, J.; SEGAL, D. L.; WHITE, P. J. Sol-Gel ceramics pigments. **Key Engineering Materials**, v.150, 1998. p.15-20.

BAN, S.; ITOH, K.; OHKUBO, N.; KANEMATSU, K. Mössbauer studies on valence change of rare-earth ions $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_2$ (R = La, Pr, Nd). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.177-181, 1998. p.475-476.

BERNARDI, M. I. B.; CAVA, S.; PAIVA-SANTOS, C. O. LEITE, E. R.; PASKOCIMAS, C. A.; LONGO, E.; Comparison of the blue pigments by two different methods. **Journal of the European Ceramic Society**, v.22, 2002. p. 2911-2919.

BISHOP, S.R.; TULLER, H.L.; KURU, Y.; YILDIZ, B. Chemical expansion of nonstoichiometric $\text{Pr}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-\delta}$: Correlation with defect equilibrium model. **Journal of the European Ceramic Society**, 31, 2011. p. 2351–2356

BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T; OLIVEIRA, A. P. N. Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial, **Cerâmica Industrial**, v.3, 1998. p. 4-6.

BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T. and SILIGARDI, C. New Glass-Ceramic Inclusion Pigment, **Journal of American Ceramic Society**, v. 88, n. 4, 2005. p. 1070-1071.

BORGERT, J. B. A Influência da Queima na Variação da Tonalidade de Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v.4, 1999. p.1-6.

BURGYAN, A.; EPPLER, R.A. Classification of Mixed-metal-oxide inorganic pigments. **Ceramic Bulletin**, v.62, n.9, 1983. p.1001-1003.

CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003.

CARIATI, F.; BRUNI, S. **Modern Analytical in Art and Archaeology: Raman Spectroscopy**. v. 155. Italy: John Wiley & Sons, 2000. p.255-279.

CASQUEIRA, R. G.; SANTOS, S. F., **Pigmentos Inorgânicos: Propriedades, Métodos de Síntese e Aplicações**. In: **Série Rochas e Minerais Industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

CEZAR, J.C. **Estudo por EXAFS de nanopartículas de cobalto imersas em uma matriz de cobre**, 1998, 88f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de Campinas, Campinas, SP, 1998.

CIE 2000 – Disponível em: <http://brucelindbloom.com/index.html?Eqn_DeltaE_CIE2000.html>. Acesso em: 21/09/2011.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000. p.9-145.

CHANNEI, D.; WETCHAKUN, N.; SIRIWONG, C.; PHANICHPHANT, S. Synthesis and Characterization of Fe-doped CeO₂ Nanoparticles and their Photocatalytic Activities, **International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems**, 2010. p. 20-23.

COLOR PRO – Disponível em: <<http://www.colorpro.com/info/tools/labcalc.htm>>. Acesso 30/11/11

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray diffraction**. Massachussetts: Prentice Hall, 3 ed. 2001.

DIPPEL, B. Pros and Cons of Raman Spectroscopy. Disponível em: <www.raman.de/htmlEN/home/advantageEn.html>. Acesso em 05/01/2011.

ESTRIBANO, L. P.; LAMBIES, L. V.; GUILLEM, M. C. Estudio y formación de los pigmentos del sistema NiO-Nd₂O₃-Al₂O₃. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidro**, v.18, n.3, 1979. p.167-170.

FLEWITT, P.E.J.; WILD, R.K. **Physical Methods for Materials Characterization**: Institute of Physics Pub., 2003. 602p.

FURUKAWA, S.; MASUI, T.; IMANAKA, N. Synthesis of new environment-friendly yellow pigments. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 418, 2006. p. 255-258.

GARCIA, A.; LLUSAR, M.; CALBO, J.; TENA, M. A.; MONRÓS, G.; Low-toxicity red ceramic pigments for porcelainised stoneware from lanthanide-ceranite solid solutions. **Green Chemistry**, v.3, 2001. p. 238-242.

GONÇALVES JR, P.R.G.; RANGEL, J. H. G.; OLIVEIRA, M. M.; AZEVEDO, E.; SANTOS, L. P. S. dos.; LONGO, E. Síntese de pigmentos pretos à base de Fe, Co e Cr pela rota dos precursores poliméricos. **Cerâmica**, v.52, 2006. p.293-297.

GOMES, V. **Desenvolvimento e caracterização de pigmentos cerâmicos baseados em alumina e mulita obtidos a partir de lama de anodização de alumínio**, 2005, 116f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Santa Catarina, 2005.

HILAND – Disponível em: http://www.hiland.com/knowledge_base/helpful_hints/getting_to_know_rgb_cmyk/. Acesso em: 19/03/2012

JANSSENS, K.; VAN GRIEKEN, R. **Non-destructive microanalysis of cultural heritage materials**: Elsevier, Amsterdam, 2004.

JONES, C. J. **A Química dos Elementos dos Blocos d e f**. São Paulo: Bookman, 2006.

LEWIS, P. A.; **Pigment Handbook**. 1ª Ed., New York, Published by J. Wiley and Sons, 1998. p.VII

KAKIHANA, M. “Sol-Gel” preparation of high temperature superconducting oxides. **Journal of Sol-Gel Science Technology**, Dordrecht, v.6, n.1, 1996. p. 7-55

KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Synthesis and Characteristics of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymer Complex Method, **Bulletin of Chemistry Society of Japan**, v.72, 1999. p.1427-1443.

KNAUTH, P.; TULLER, H. L. Nonstoichiometry and Relaxation Kinetics of Nanocrystalline Mixed Praseodymium-Cerium Oxide $\text{Pr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{O}_{2-x}$. **Journal of the European Ceramic Society**. v.19, 1999. p.831-836.

KREMER – Kremer Pigmente GmbH & Co. KG. Disponível em: <<http://kremer-pigmente.de/shopint/index.php?cat=0101&lang=ESP&product=10060>>. Acesso em: 18 nov. 2011.

KRÖGER, F. A.; VINK, H. J. **Solid State Physics**. Editado por: Seitz, F.; Turnbull, D. Academic Press, New York, 1956.

KUMARI, L. S., GEORGE, G., RAO, P. P., REDDY, M. L. P. The synthesis and characterization of environmentally benign praseodymium- doped TiCeO_4 pigments. **Dyes and Pigments**, v.77, 2008. p. 427-431.

KUMARI, L. S., RAO, P. P., KOSHY, P. Red pigments based on $\text{CeO}_2\text{-MO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$ (M = Zr and Sn): solid solutions for the coloration of plastics. **Journal of American Ceramic Society**, v. 93, n.5, 2010. p.1402-1408.

KUMARI, L. S.; RAO, P. P.; REDDY, M. L.; Environment-friendly red pigments from $\text{CeO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Pr}_6\text{O}_{11}$ solid solutions. **Journal of alloys and compounds**. v. 461, 2008. p. 509-515

LEE, J. D. Tradução TOMA, H. E. et al. **Química Inorgânica Não Tão Concisa**. São Paulo: Edgard Blücher, 2001.

LEITE, E. R., et al., Influence of Polymerization on the Synthesis of SrTiO_3 : Part I. Characteristics of the Polymeric Precursors and their Thermal Decomposition, **Ceramics International**, v.21, 1995a. p.143a.

LEITE, E. R., et al., Influence of Polymerization on the Synthesis of SrTiO_3 : Part II. Particle and Agglomerate Morphologies, **Ceramics International**, v.21, 1995b. p.153.

LEWIS, A., P., **Pigment Handbook: Properties and Economics**, 1^a Ed., New York, 1988.

LORENZI, G.; BALDI, G.; BENEDETTO, F. D; FASO, V.; LATTANZI, P.; ROMANELLI, M. Spectroscopic study of a Ni-bearing gahnite pigment. **Journal of the European Ceramic Society**, v.26, 2006. p. 317-321.

MACIEL, A.P.; LONGO, E.; LEITE, E.R. Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. **Química Nova**, v.26 n.6, 2003. Nov./Dec.

Manual BarrelinhoTM do Usuário, Harrick Scientific Products, Inc., Pleasantville, NY.

MARINOVA, Y.; HOHEMBERGER, J. M.; CORDONCILLO, E.; ESCRIBANO, P.; CARDA, J. B. Study of Solid Solutions, with Perovskite structure, for Application in the Ceramic Pigments, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, 2003. p.213.

MARTINS, T. S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**, v.30, Nº8 (2007). p.2001-2006

MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Cores e Tonalidades em Revestimentos Cerâmicos, **Cerâmica Industrial**, v. 4, n. 1-6, 1999. p.1-6.

MILANEZ, K. W., Caracterização de Pigmentos Inorgânicos à Base de Fe, Zn e Cr Utilizando Resíduo de Galvanoplastia como Matéria-Prima, **Cerâmica**, v.51, 2005. p.107.

MONRÓS, G.; CARDA, J.; TENA, M. A.; ESCRIBANO, P.; ALARCÓN, J. Nuevos procesos en la Fabricación de Pigmentos Cerámicos, **Sociedad Española de Cerámica e Vidrio**, 1992. p.39-48.

NASCENTE, P. A. P., “Análise de Superfícies por Espectroscopia de Elétrons” **Revista Brasileira de Aplicações do Vácuo**, v.17, n.1, 1998. p.15-22.

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. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidro**, v.37, n.4, 1998. p.299-305.

OLAZCUAGA, R.; LEFLEM, G.; ALARCON, J. Introducción de Tb⁴⁺ em CeO₂ para La obtención de pigmentos rojos estables a altas temperaturas. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidro**, v.32, n.5, 1993. 307-310.

OLIVEIRA, A. P. N. de. Tecnologia de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v.5, n.6, 2000. p.37-47

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. São Paulo: Hemus Editora Limitada, 1997.

PASSUELO, A. **Análise de parâmetros influentes na cromaticidade e no comportamento mecânico de concretos à base de cimento branco**, 2004,175f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

PECHINI, M. P., **Method of Preparing Lead and Alkaline-Earth Titanates and Niobates and Coatings Method Using the Same to form a Capacitor**, USA Pat. 3.330.697, 1967.

PÉREZ, E.A. **Apuntes de esmaltes y colores cerámicos**. Instituto de Formación Profissional nº2 de Castellón, Generalitat Valenciana, Valencia,1991.

PETTER, O.C.; GLIESE, R. **Curso de Fundamentos de Colorimetria**. Laboratório de Processamento Mineral, UFRGS, 2000.

RIBEIRO, M. J. P. M.; ABRANTES, J. C. C. Moagem em Moinho de Bolas: Estudo de Algumas Variáveis e Otimização Energética do Processo, **Cerâmica Industrial**, v.6,2001. p.2-7.

RIBEIRO, E.S.; FRANCISCO, M.S.P.; GUSHIKEM, Y.; GONÇALVES, J.E. Princípios básicos de XAS e XPS. **Chemkeys**, 2003. 23p

RIETVELD, H. M., Line profile of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographic**, v. 22, p. 151, 1967.

SALA, O. **Fundamentos de Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. Editora Unesp, 2 ed., 1996. 276p.

SANTOS, S.F.; ANDRADE, M.C.; FRANÇA, S.C.A.; OGASAWARA, T. Estudo colorimétrico de fritas feldspáticas. **Cerâmica**, v.56 n.337, 2010. p.9-14

SEAH, M. P.; DENCH, W. A., "Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids". **Surface and Interface Analysis**, 1979, 1: 2.

SINGH, P., HEGDE, M. S. Controlled synthesis of nanocrystalline CeO_2 and $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ (M = Zr, Y, Ti, Pr and Fe) solid solutions by the hydrothermal method: structure and oxygen storage capacity. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, 2008. p.3248-3256.

SMITH, G.D.; CLARK, R.J.H. Raman microscopy in archaeological science. **Journal of Archaeological Science**, 31, 2004. p.1137-1160

SONG, Z., LIU, W., NISHIGUCHI, H., TAKAMI, A., NAGAOKA, K., TAKITA, Y. The Pr promotion effect on oxygen storage capacity of Ce-Pr oxides studied using a TAP reactor. **Applied Catalysis A: General**, v.329, 2007. p.86-92.

SOUZA, E. C. C.; MUCCILLO, E. N. S. Síntese e Caracterização de Pós de Céria-Samária. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, nº50, 2006, Blumenau. **Anais**. Blumenau: Sociedade Brasileira de Cerâmica, 2006. p.12.

STAVRIDAKIS, M. M. et al, "Effect of Different High-Palladium Metal-Ceramic Alloys on the Color of Opaque and Dentin Porcelain", **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 92, n. 2, 2004. p.170-178.

SULCOVÁ, P., TROJAN, M. and SOLC, Z., Cerium Dioxide Fluorite Type Pigments, **Dyes and Pigments**, v. 37, n.1, 1999. p.65-70.

SULCOVÁ, P., TROJAN, M. Study of $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ pigments, **Thermochimica Acta**, v. 395, 2003. p.251-255.

TADOKORO, S. K. **Obtenção e Caracterização de Cerâmicas de Céria com Dupla Dopagem**, 2004, 163f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004

TADOKORO, S. K.; MUCCILLO, E. N. S. Microestrutura e condutividade elétrica em $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,15-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$ (R=Pr, Tb). **Cerâmica**, v.53, 2007. p.89-98.

THOMPSON, D.E. COX, HASTINGS, J.B. Rietveld refinement of debye-scherrer synchrotron x-ray data from Al_2O_3 . **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, 1987. p.79-83.

TLACZALA, T.; BARTECKI, A. Electronic Spectroscopy and Trichromaticity Colorimetry of some Inorganic Pigments and their Mixtures. **Dyes and Pigments**, v.24, n.4, 1995. p.47-56.

TOZZI, N. **Smalti Ceramici**: Gruppo Editoriale Faenza Editrice, Bologna, Itália, 1992.

WEBER, W.H. HASS, K.C. MCBRIDE, J.R. Raman study of CeO_2 : Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects. **Physical Review B**, v. 48, 178, 1993

WEST, A.R. **Basic Solid State Chemistry**: John Wiley & Sons, 1999.

WU, Xiaodi; WU, Xiaodong; LIANG, Q., FAN, J., WENG, D., XIE, Z., WEI, S. Structure and oxygen storage capacity of Pr/Nd doped CeO_2 e ZrO_2 mixed oxides. **Solid State Sciences**, v.9, 2007. p.636-643.

YOUNG, R.A.; LARSON, A.C.; PAIVA-SANTOS, C.O. Users guide to program Dbws-9807 a for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction patterns with a 'PC' and various other computers. **Atlanta: School of Physics**. Geologia Institute of Technology, 2000. 74p. Manual

ZANNINI, P., **Colore, Pigmenti e Colorazione In Ceramica**, Italia: Società Ceramica Italiana Modena; 1ª ed., 2003.

ZASSO, C. F., “A Influência da Granulometria de Corantes e Esmaltes no Desenvolvimento das Cores”, **Cerâmica Industrial**, v. 2, 1997. p.41-49.

APÊNDICE A – Análises das amostras de CeO_2 das marcas Chemlab, Vetec e Aldrich.

A figura 109 traz os difratogramas de raios X das amostras de CeO_2 das marcas Aldrich, Chemlab e Vetec, tratadas termicamente a 1300°C .

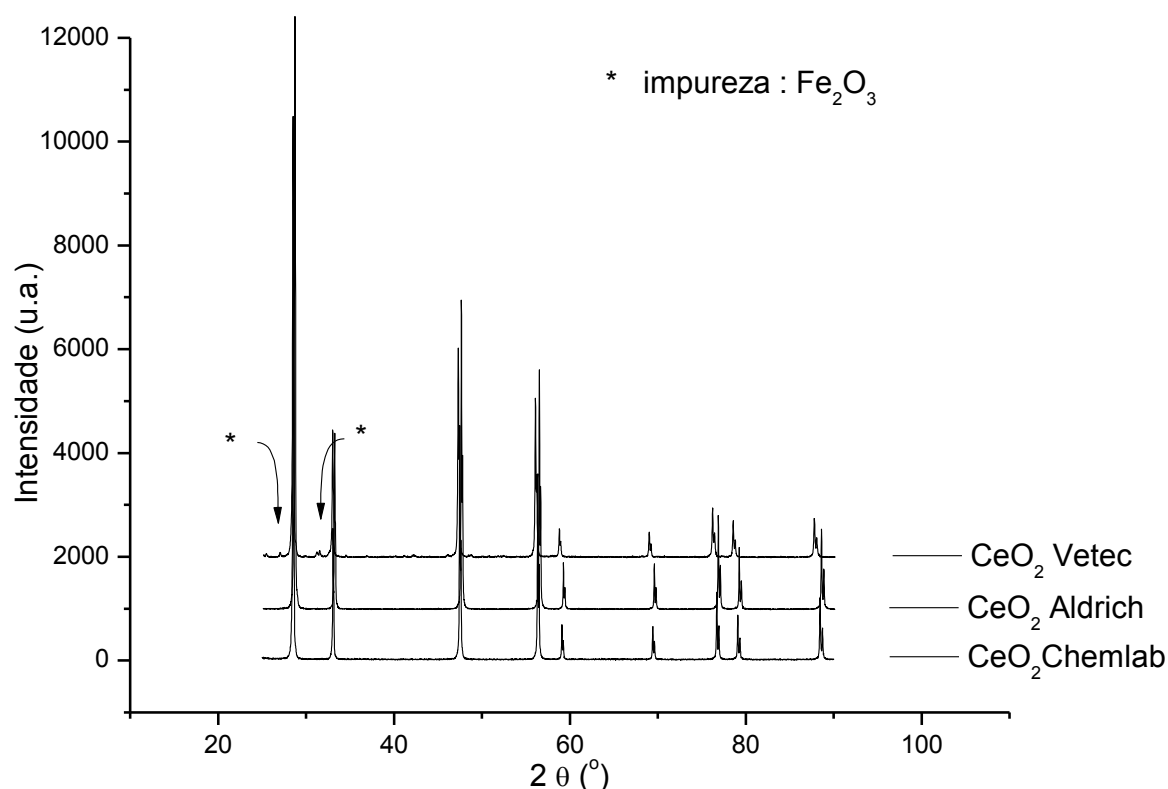


Figura 109 – DRX das amostras de CeO_2 das marcas Vetec, Chemlab e Aldrich, tratadas termicamente a 1300°C .

Observa-se que nas amostras CeO_2 -Aldrich e CeO_2 -Chemlab há presença unicamente da fase cerianita (CeO_2) indicando a pureza do material. Já na amostra CeO_2 -Vetec observa-se, além da fase cerianita, a presença de picos de fase secundária em 25° e 32° , característicos de hematita, Fe_2O_3 , evidenciando a presença de impurezas no material. A figura 110 traz os espectros Raman das 3 amostras de CeO_2 .

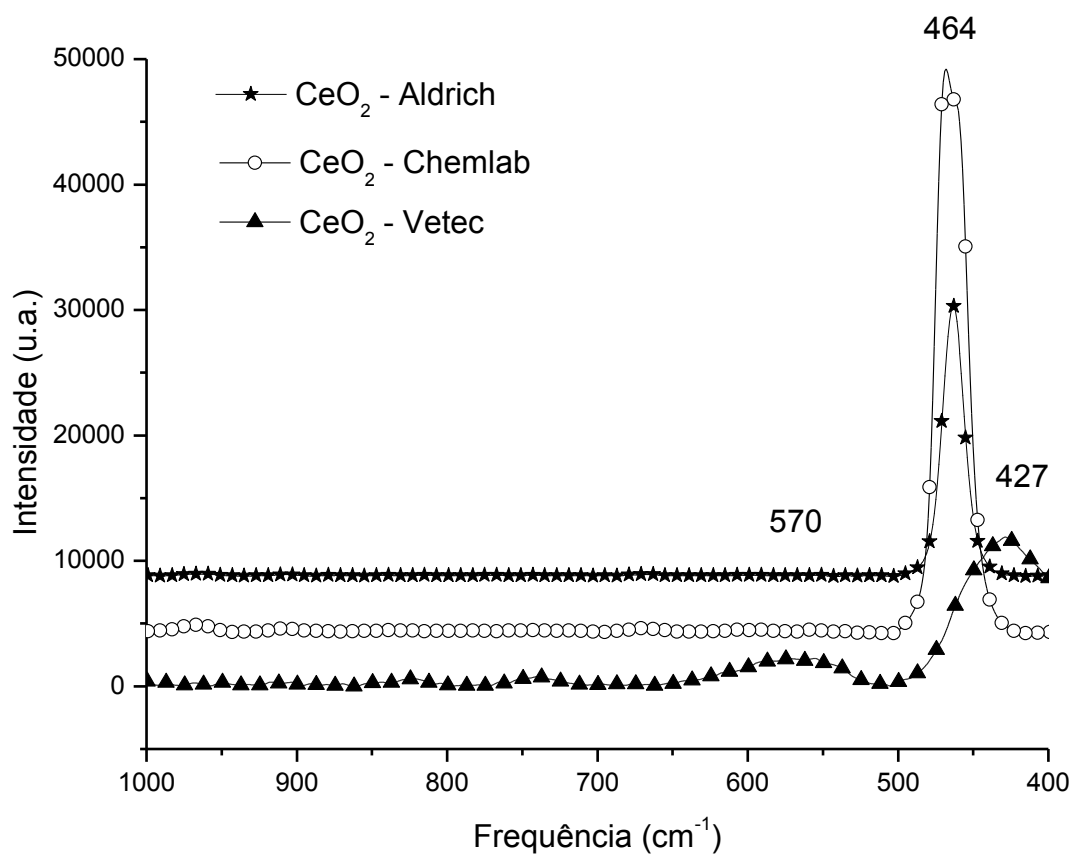


Figura 110 – Espectroscopia Raman das amostras de CeO_2 das marcas Aldrich, Chemlab e Vetec, tratadas termicamente a 1300 °C.

Observa-se, nos espectros Raman das amostras CeO_2 -Aldrich e CeO_2 -Chemlab, a ocorrência de bandas em torno de 464 cm^{-1} , característica da ligação Ce-O. Já na amostra CeO_2 -Vetec não se observa banda em 464 cm^{-1} , característica do CeO_2 , entretanto, nota-se a ocorrência de bandas em 427 e 570 cm^{-1} , as quais não são se referem ao óxido de cério, confirmando a presença de impurezas na amostra CeO_2 -Vetec, já detectada pela análise por DRX.

APÊNDICE B - Difratomogramas de raios X dos pigmentos com adição de mineralizadores.

As figuras 111 a 113 trazem os difratogramas do pigmento CPF08 com adição de 2 e 5% dos mineralizadores: ácido bórico (HB2 e HB5), carbonato de sódio (NC2 e NC5) e fluoreto de sódio (NF2 e NF5); sintetizados pelo método de reação de estado sólido.

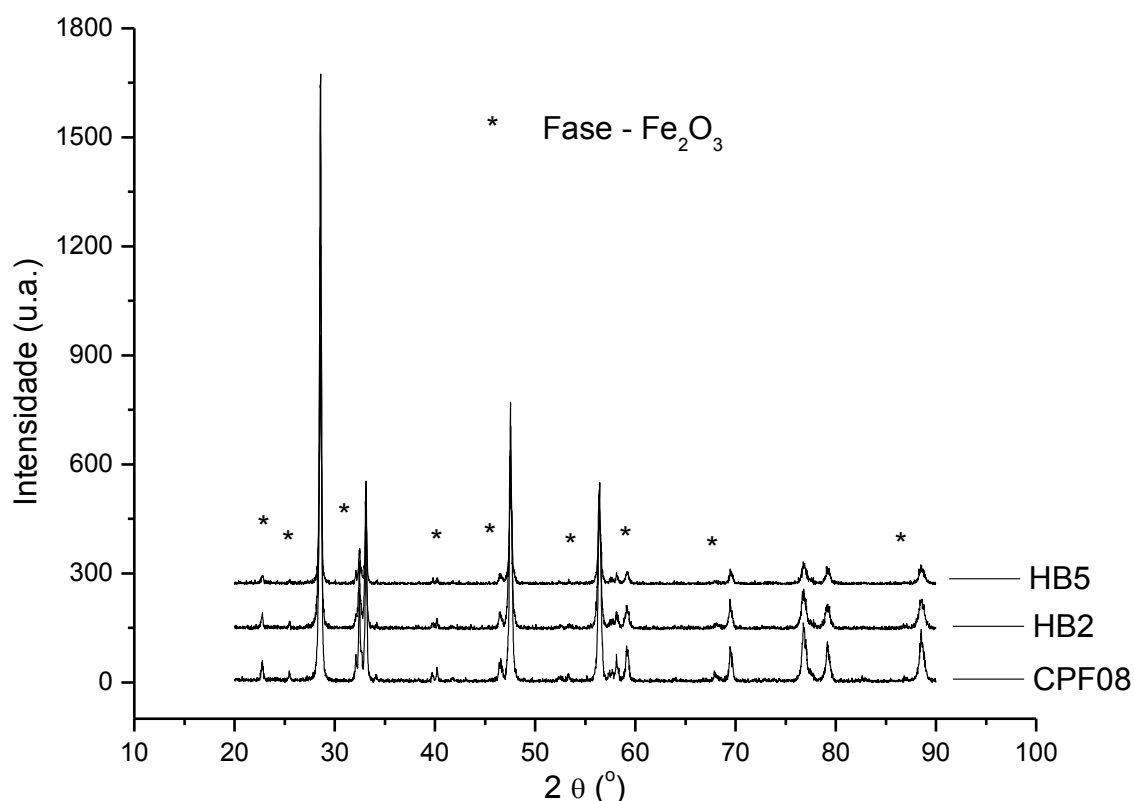


Figura 111 – DRX do pigmento sem mineralizador (CPF08) e com adição de 2% (HB2) e 5% (HB5) de ácido bórico.

Há presença de segunda fase em todos os difratogramas, porém, analisando qualitativamente, observa-se certa diminuição na intensidade desta fase secundária nas amostras contendo 5% de ácido bórico (HB5) e de carbonato de sódio (NC5), indicando que estes mineralizadores auxiliaram no processo de interdifusão dos átomos na rede do CeO₂, diminuindo a quantia de Fe₂O₃ fora da rede fluorita do óxido de cério (CeO₂). Os mineralizadores foram todos eliminados no processo de tratamento térmico, sem ocorrência de uma terceira fase.

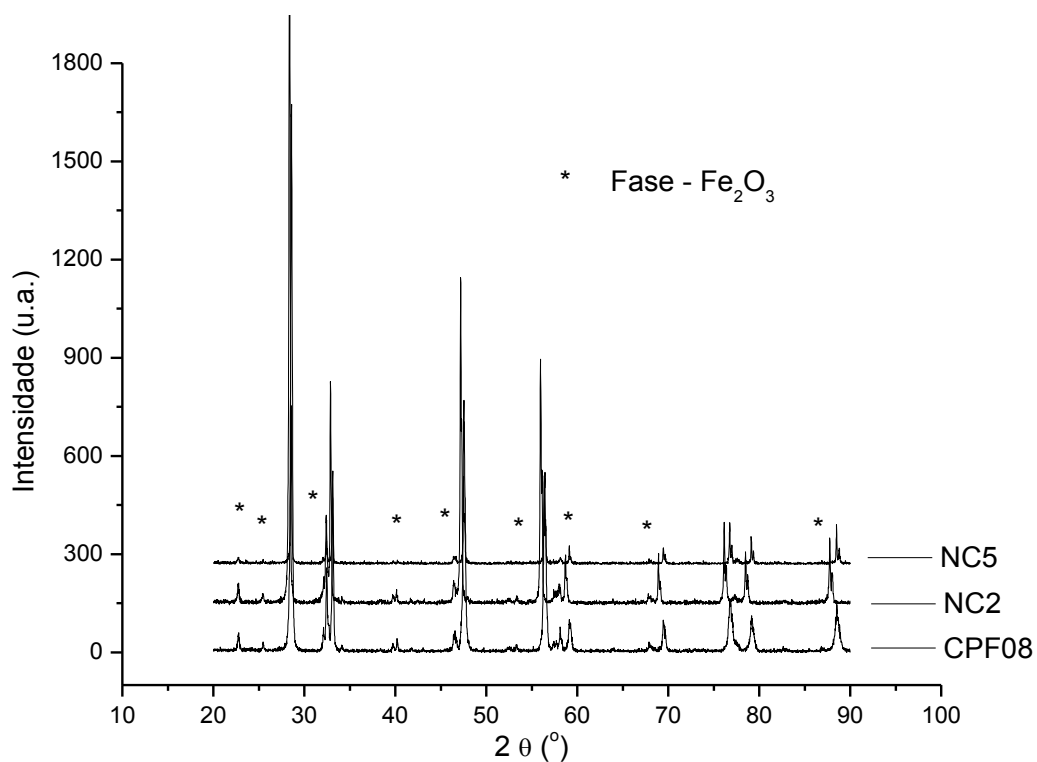


Figura 112 – DRX do pigmento sem mineralizador (CPF08) e com adição de 2% (NC2) e 5% (NC5) de carbonato de sódio.

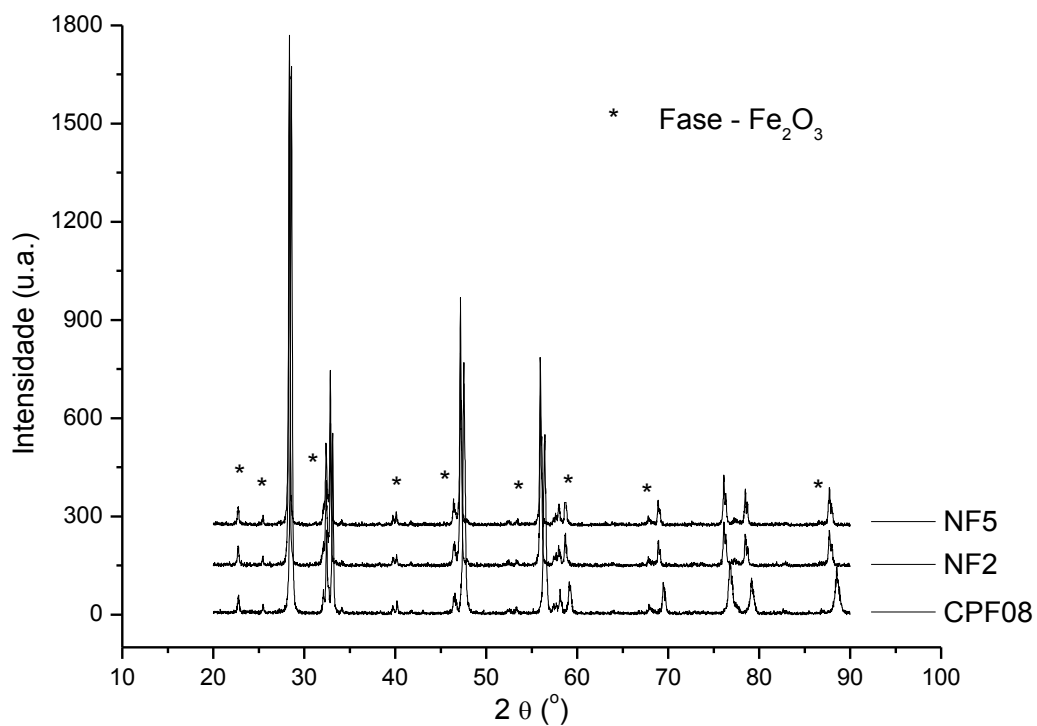


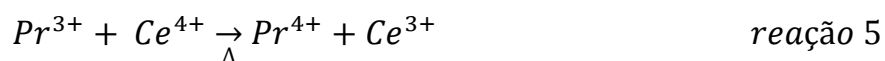
Figura 113 – DRX do pigmento sem mineralizador (CPF08) e com adição de 2% (NF2) e 5% (NF5) de fluoreto de sódio.

APÊNDICE C - Estudo teórico sobre a fraca tendência à coloração vermelha do sistema $\text{CeO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

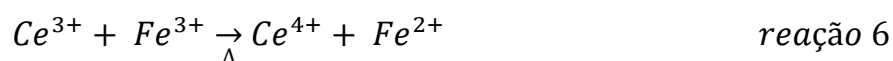
Segundo Shuk e colaboradores, o praseodímio (Pr^{3+}) em elevadas temperaturas e em presença de CeO_2 e Fe_2O_3 , é oxidado a Pr^{4+} , como apresentado na reação 4:



Segundo cálculos realizados pelo grupo de pesquisa, para cada 1 Pr^{4+} presente na rede, há 1 Ce^{3+} também presente, isso considerando que há presença de ferro no sistema, como apresentado na reação 5:



O Ce^{3+} , em presença de Fe^{3+} (Fe_2O_3), tende a agir como agente redutor, reduzindo o Fe^{3+} a Fe^{2+} , como apresentado na reação 6:



No sistema $\text{CeFePrO}_{2-\delta}$, o Fe^{3+} é o principal agente cromóforo, que tenderia a proporcionar uma coloração avermelhada ao sistema, como esperado por alguns autores, como Kumari, et al., 2008, justamente devido à presença de Fe^{3+} no sistema. Entretanto, sabe-se que o Fe^{2+} , diferente do Fe^{3+} , possui coloração verde pálida.

Como no pigmento formado por Ce-Fe-Pr ocorre a formação de Fe^{2+} , reação 3, observa-se uma fraca tendência ao pigmento deste sistema em apresentar coloração vermelha (coordenada +), justamente pela tendência do Fe^{2+} à coloração de coordenada oposta (a-), verde.

Ou seja, no sistema CePrFeO_2 , com o aumento da concentração de Pr^{3+} na rede fluorita do CeO_2 , e consequente aumento de Pr^{4+} (devido ao tratamento térmico), maior será a concentração de cério reduzido (Ce^{4+} para Ce^{3+}), o qual provocará a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} , . Esse aumento na concentração de Fe^{3+} na dopagem, consequentemente, provocará aumento na concentração de Fe^{2+} , o qual tenderá a afastar o pigmento da coloração vermelha.

ANEXO A – Síntese matemática da equação para cálculos de tolerância instrumental (ΔE_{00}).

Essa tolerância instrumental se baseia nos limites de tolerância da visão humana, a qual, através de alguns estudos, indica que valores de ΔE^* maiores que 1,0 podem ser detectados pelo olho humano (TOZZI, 1992).

$$\Delta E = \sqrt{\left(\frac{\Delta L'}{K_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{K_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{K_H S_H}\right)^2 + R_T \left(\frac{\Delta C'}{K_C S_C}\right) \left(\frac{\Delta H'}{K_H S_H}\right)} \quad Eq. 1$$

$$\bar{L}' = \frac{(L_1 + L_2)}{2}$$

$$C_1 = \sqrt{a_1^2 + b_1^2}$$

$$C_2 = \sqrt{a_2^2 + b_2^2}$$

$$\bar{C} = \frac{(C_1 + C_2)}{2}$$

$$G = \left(1 - \sqrt{\frac{\bar{C}^7}{\bar{C}^7 + 25^7}}\right) / 2$$

$$a'_1 = a_1 (1 + G)$$

$$a'_2 = a_2 (1 + G)$$

$$C'_1 = \sqrt{a'^2_1 + b_1^2}$$

$$C'_2 = \sqrt{a'^2_2 + b_2^2}$$

$$\bar{C}' = \frac{(C'_1 + C'_2)}{2}$$

$$h'_1 = \begin{cases} \tan^{-1}(b_1/a'_1) & \tan^{-1}(b_1/a'_1) \geq 0 \\ \tan^{-1}(b_1/a'_1) + 360^\circ & \tan^{-1}(b_1/a'_1) < 0 \end{cases}$$

$$h'_2 = \begin{cases} \tan^{-1}(b_2/a'_2) & \tan^{-1}(b_2/a'_2) \geq 0 \\ \tan^{-1}(b_2/a'_2) + 360^\circ & \tan^{-1}(b_2/a'_2) < 0 \end{cases}$$

$$\bar{H}' = \begin{cases} (h'_1/h'_2 + 360^\circ)/2 & |h'_1 - h'_2| > 180^\circ \\ (h'_1/h'_2)/2 & |h'_1 - h'_2| \leq 180^\circ \end{cases}$$

$$T = 1 - 0,17 \cos(\bar{H}' - 30^\circ) + 0,24 \cos(2\bar{H}') + 0,32 \cos(3\bar{H}' + 6^\circ) - 0,20 \cos(4\bar{H}' - 63^\circ)$$

$$\Delta h' = \begin{cases} h'_2 - h'_1 & |h'_2 - h'_1| \leq 180^\circ \\ h'_2 - h'_1 + 360^\circ & |h'_2 - h'_1| > 180^\circ; h'_2 \leq h'_1 \\ h'_2 - h'_1 - 360^\circ & |h'_2 - h'_1| > 180^\circ; h'_2 > h'_1 \end{cases}$$

$$\Delta L' = L_2 - L_1$$

$$\Delta C' = C_2 - C_1$$

$$\Delta H' = 2\sqrt{C'_1 C'_2} \sin(\Delta h'/2)$$

$$S_L = 1 + \frac{0,015(\bar{L}' - 50)^2}{\sqrt{20 + (\bar{L}' - 50)^2}}$$

$$S_C = 1 + 0,045\bar{C}'$$

$$S_H = 1 + 0,015\bar{C}'T$$

$$\Delta\theta = 30 \exp\left\{-\left(\frac{\bar{H}' - 275^\circ}{25}\right)^2\right\}$$

$$R_C = 2\sqrt{\frac{\bar{C}'^7}{\bar{C}'^7 + 25^7}}$$

$$R_T = -R_C \sin(2\Delta\theta)$$

$$K_L = 1 \quad \text{default}$$

$$K_C = 1 \quad \text{default}$$

$$K_H = 1 \quad \text{default}$$