

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
CIÊNCIA DE MATERIAIS

ALTERAÇÕES COLORIMÉTRICAS EM COMPOSTO DE $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ A
PARTIR DA SÍNTESE POR NANOESCALA

GRACIELA APARECIDA DOS SANTOS SILVA

Ponta Grossa
2013

GRACIELA APARECIDA DOS SANTOS SILVA

ALTERAÇÕES COLORIMÉTRICAS EM COMPOSTO DE $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ A
PARTIR DA SÍNTESE POR NANOESCALA

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Mestrado em Engenharia e
Ciência de Materiais da Universidade
Estadual de Ponta Grossa, para obtenção do
título de MESTRE EM ENGENHARIA E
CIÊNCIA DE MATERIAIS.

Orientador: Dr. Sergio Mazurek Tebcherani

Co-orientador: Dr. Evaldo Toniolo Kubaski

Agência financiadora: CAPES

Ponta Grossa

2013

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

S586 Silva, Graciela Aparecida dos Santos
 Alterações colorimétricas em composto
 de BaO-Al₂O₃-MnO₂ a partir da síntese por
 nanoescala/ Graciela Aparecida dos Santos
 Silva. Ponta Grossa, 2013.
 76f.

 Dissertação (Mestrado em Engenharia e
 Ciência de Materiais - Área de
 Concentração: Desenvolvimento e
 Caracterização de Materiais), Universidade
 Estadual de Ponta Grossa.

 Orientador: Prof. Dr. Sergio Mazurek
 Tebcherani.

 Co-Orientador: Prof. Dr. Evaldo Toniolo
 Kubaski.

 1.Nanoescala. 2.Pigmento cerâmico.
 3.Óxido de bário. 4.Óxido de alumínio.
 5.Óxido de manganês. I.Tebcherani, Sergio
 Mazurek. II. Kubaski, Evaldo Toniolo.
 III. Universidade Estadual de Ponta
 Grossa. Mestrado em Engenharia e Ciência
 de Materiais. IV. T.

CDD: 620.11

GRACIELA APARECIDA DOS SANTOS SILVA

ALTERAÇÕES COLORIMÉTRICAS EM COMPOSTO DE $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ A
PARTIR DA SÍNTESE POR NANOESCALA

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre na Universidade
Estadual de Ponta Grossa, área de Engenharia e Ciência de Materiais.

Ponta Grossa, 22 de fevereiro de 2013.



Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani - Orientador
Doutor em Química
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos
Doutora em Química
Universidade Federal da Paraíba



Prof. Dr. Alfredo José Zara
Doutor em Química
Universidade Estadual de Ponta Grossa

Dedico este trabalho aos meus pais!

*“Se eu vi mais longe, foi por estar de
pé sobre ombros de gigantes”.*

(Isaac Newton)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela minha existência, dons e sabedoria!

Agradeço aos meus pais, por terem deixado tantos sonhos deles de lado, em prol da realização dos meus. Agradeço pela vida e por todo carinho, amor e pelo melhor conhecimento que me transmitiram, aquele que não se encontra em nenhum livro, o qual construiu meu caráter!

Agradeço ao Prof. Sergio Tebcherani pela orientação e apoio durante o mestrado, pela paciência, compreensão e por tudo que me ensinou! Sem seus ensinamentos nada disso seria possível.

Agradeço aos meus familiares, ao meu irmão Cristiano por me escutar tantas vezes, aos meus sobrinhos Gabriel que descontraía meus fins de semanas e ao Guigui que nasceu durante o mestrado e trouxe muita alegria. À minha vó Clara pelas orações e conselhos e à minha vó Maria, que sempre me incentivou e acreditou em mim, mas que infelizmente faleceu durante o mestrado. Sentirei muito sua falta...

Agradeço ao Evaldo, que gentilmente aceitou ser meu co-orientador e tanto me ajudou. Obrigada pelas valiosas discussões e por se tornar um amigo.

Agradeço aos amigos que me alegraram, que choraram, enfim, que me ajudaram muito nessa etapa da minha vida... Em especial, à Gabi que é o meu reflexo e também a irmã que não tive, à Sabri querida que foi meu braço direito e tornou-se uma grande amiga, à Tia Nane que é minha segunda mãe, sua filha Cê, minha amiguíssima desde a infância, conselheira, parceira, vocês foram fundamentais, à Adri por toda sua alegria e alto astral que sempre foram extremamente contagiantes, à Cíntia que sempre tinha uma palavra de incentivo, à Nay e à Rê que sempre foram serenas e prestativas, ao pessoal da salinha, ao Fê

pelos momentos de descontração... Enfim a todos que fizeram parte dessa etapa, meu muito obrigada!

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro.

Agradeço aos técnicos dos laboratórios e aos professores, obrigada pelo empenho e dedicação e também à Dona Ana pelos cafezinhos e momentos de descontração!

RESUMO

A proposta deste trabalho consiste na síntese em nanoescala do sistema $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$, bem como sua caracterização. O sistema nanoparticulado foi preparado misturando sais de Ba, Al e Mn em câmara de baixa temperatura, liofilizando-se assim as soluções dos respectivos sais, seguidos de calcinação na faixa de temperatura de 230 °C a 1190 °C. Comparou-se esta síntese com duas metodologias, preparadas através de uma mistura química de óxidos, com tamanho de partícula convencional e também com tamanho de fase dos óxidos em nanoescala, seguidas de calcinação nas mesmas condições de temperatura. Os pós cerâmicos foram avaliadas por espectroscopia no UV-visível e coordenadas CIE-L*a*b* e caracterizado por difração raios X, fluorescência de raios X, termogravimetria e análise termodiferencial simultânea, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de fotocorrelação. Essa síntese por nanoescala traz a possível aplicação na produção de pigmentos cerâmicos, pois trouxe alterações colorimétricas diferentes comparando com os outros sistemas. Esse método teve vantagem, pois trouxe temperaturas de calcinação mais baixa, e em 1135 °C, o sistema nanoparticulado apresentou uma coloração que não foi observado para os outros métodos de síntese.

Palavras-chave: Nanoescala. Pigmento cerâmico. Óxido de bário. Óxido de alumínio. Óxido de manganês.

ABSTRACT

The purpose of this work was the synthesis of nanoscaled BaO-Al₂O₃-MnO₂ system and its characterization. The nanoparticulate system was prepared by mixing salts of Ba, Al and Mn in a chamber of low temperature, lyophilizing the solutions of their salts, and followed by calcination in the temperature range from 230 °C to 1190° C. This synthesis was compared with two other systems, prepared using a chemical mixture of oxides, with a particle size of conventional size and also with the phase of nanoscale oxides, followed by calcination in the same temperature conditions. The colorimetric properties of ceramic powders were evaluated by UV-visible spectroscopy and coordinates CIE-L*a*b* and characterized by X-ray diffraction, X-ray fluorescence, simultaneous thermal analysis, scanning electron microscopy and laser scattering technique. This nanoscaled synthesis provides a possible application in the production on ceramic pigments because the resulting powder showed different color in comparison to the other systems. The nanoparticulate system showed the advantage of needing lower calcination temperatures, and, at 1135°C, showed a different color that was not presented by powders synthesized by other methods.

Keywords: Nanoscale. Ceramic pigment. Barium oxide. Aluminum oxide. Manganese oxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Classificação química dos pigmentos inorgânicos segundo a sua cor.	20
Figura 3.2 Espectro eletromagnético na região do visível.	22
Figura 3.3 Sistema de coordenadas cartesianas do método CIE-L*a*b*	23
Figura 4.1 Fluxograma das etapas e procedimentos envolvidos.....	29
Figura 5.1 Curva de TG/DTA do sal $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	33
Figura 5.2 Curva de TG/DTA do sal $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	35
Figura 5.3 Curvas de TG/DTA do sal $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	37
Figura 5.4 Curva de TG/DTA do sistema nanoparticulado.	38
Figura 5.5 Curva de TG/DTA do sistema com alumina nanoparticulada.	39
Figura 5.6 Curva de TG/DTA do sistema com alumina convencional.	40
Figura 5.7 Difrátogramas do sistema nanoparticulado (SN) calcinado em 230 °C, 700 °C e 1190 °C.	42
Figura 5.8 Difrátogramas do sistema com alumina nanoparticulada (SAIN) calcinado em 230 °C, 700 °C, 750 °C e 1190 °C.	44
Figura 5.9 Difrátogramas do sistema alumina com tamanho convencional (SAIC) calcinado em 230 °C, 750 °C e 1190 °C.	45
Figura 5.10 a) Difrátogramas com as fases majoritárias de cada sistema em 700 °C e b) Difrátogramas com todas as fases presentes em 1190 °C para os três sistemas.	46
Figura 5.11 Micrografias de MEV dos pós cerâmicos em 1190 °C. a) SN, b) SAIN e c) SAIC.	48
Figura 5.12 Micrografias de MEV do pó cerâmico para o SN. a) 230 °C e b) 1190 °C.	49
Figura 5.13 Micrografias de FEG para o SN em 1190 °C.	50
Figura 5.14 Tamanho de partículas do pó cerâmico na temperatura de 230 °C.	51
Figura 5.15 Tamanho de partículas do pó cerâmico na temperatura de 610 °C.	52
Figura 5.16 Tamanho de partículas do pó cerâmico na temperatura de 1190 °C.	52
Figura 5.17 Valores respectivos ao crescimento da coordenada colorimétrica luminosidade (L^*) em função da temperatura de calcinação para o SN.	58
Figura 5.18 a) Coordenada colorimétrica a^* em função da coordenada b^* em diferentes temperaturas para o SN, b) Coordenada colorimétrica a^* em função da temperatura e c) Coordenada colorimétrica b^* em função da temperatura.	60
Figura 5.19 Espectro de refletância na região do UV-vis para os pós cerâmicos em diferentes temperaturas para o SN.	62

Figura 5.20	Valores respectivos do crescimento da coordenada colorimétrica luminosidade (L^*) em diferentes temperaturas para o SAIN.....	63
Figura 5.21	a) Coordenada colorimétrica a^* em função da coordenada b^* em diferentes temperaturas para o SAIN, b) Coordenada colorimétrica a^* em função da temperatura e c) Coordenada colorimétrica b^* em função da temperatura.	64
Figura 5.22	Espectro de refletância na região do UV-vis para os pós cerâmicos em diferentes temperaturas para o SAIN.	65
Figura 5.23	Valores respectivos ao crescimento da coordenada colorimétrica luminosidade (L^*) em diferentes temperaturas para o SAIC.....	66
Figura 5.24	a) Coordenada colorimétrica a^* em função da coordenada b^* em diferentes temperaturas para o SAIC, b) Coordenada colorimétrica a^* em função da temperatura e c) Coordenada colorimétrica b^* em função da temperatura.	67
Figura 5.25	Espectro de refletância na região do UV-vis para os pós cerâmicos em diferentes temperaturas para o SAIC.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Cores do espectro da luz natural e os respectivos comprimentos de onda.	21
Tabela 4.1 Reagentes utilizados no trabalho.	28
Tabela 5.1 Características dos compostos iniciais e formados.	41
Tabela 5.2 Valores de pureza para os reagentes utilizados.	47
Tabela 5.3 Parâmetros colorimétricos dos pigmentos calcinados em diferentes temperaturas.	54
Tabela 5.4 Colorações obtidas para o SN.	55
Tabela 5.5 Colorações obtidas para o SAIN.	56
Tabela 5.6 Colorações obtidas para o SAIC.	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
FEG	<i>“Field Emission Electron Gun”</i>
DRX	Difratometria de Raios X
FRX	Fluorescência de Raios X
TG	Termogravimetria
DTA	Análise Térmica Diferencial
CIE	<i>“Commision Internationale de l’Eclairage”</i>
PDF	<i>“Powder Diffraction File”</i>
SN	Sistema em estudo nanoparticulado
SAIN	Sistema somente com alumina nanoparticulada
SAIC	Sistema alumina com tamanho convencional

LISTA DE SÍMBOLOS

L^*	Luminosidade
a^*	Intensidade de cor entre verde e vermelho
b^*	Intensidade de cor entre amarelo e azul

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	REVISÃO DE LITERATURA	17
3.1	NANOTECNOLOGIA	17
3.2	PIGMENTOS CERÂMICOS	19
3.3	COR	20
3.3.1	Método CIE-L*a*b*	23
3.4	ESCOLHA DO SISTEMA DO PIGMENTO CERÂMICO	24
3.5	SÍNTESE DE PIGMENTOS	26
3.5.1	Mistura de Óxidos	27
3.5.2	Processo Sol-Gel	27
3.6	ÓXIDOS	24
3.6.1	Óxido de Bário (BaO)	24
3.6.2	Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	25
3.6.3	Óxido de Manganês (MnO ₂)	26
4	MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1	Síntese do Pó Cerâmico	30
4.2	Métodos de Caracterização	30
4.2.1	Análise térmica	31
4.2.2	Difração de raios X	31
4.2.3	Fluorescência de raios X	31
4.2.4	Microscopia eletrônica de varredura	31
4.2.5	Espectroscopia de foto correlação	32
4.2.6	Parâmetros de cor	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1	Caracterização	33
5.1.1	Análise Térmica	33
5.1.2	Difração de raios X	41
5.1.3	Fluorescência de raios X por dispersão de energia	47
5.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	47
5.1.5	Espectroscopia de Foto Correlação	51
5.1.6	Análise Colorimétrica	54
6	CONCLUSÕES	69
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	70
8	REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

O ponto inicial da nanotecnologia pode ser considerado com um presságio de Richard Feynman em 1959, ao ministrar uma palestra cujo tema “There's plenty of room at the bottom”, ele já sugeria, o que hoje pode ser considerado como uma premonição, que manipular os átomos pode mudar as propriedades físicas e químicas dos materiais (1).

Constatou-se assim, que materiais sintetizados nessa escala trazem propriedades que são ausentes em escalas maiores, seja pela energia das partículas, seja pela área de contato durante o processo reacional (2).

Como a indústria de coloríficos vem agregando cada vez mais tecnologia e inovação para a geração de produtos devido à concorrência e à exigência do mercado consumidor, faz necessário estudar, desenvolver e caracterizar novos pigmentos com dimensões convencional ou nanométrica.

Chama-se pigmento, a estrutura particulada sólida, insolúvel e inerte física e quimicamente quando incorporada a outro material (3). Sendo o campo da química e da engenharia de novos materiais cada vez mais promissor, é imprescindível a inovação dos pigmentos existentes e a descoberta de novas cores.

A coloração é procedente de um íon cromóforo ou também pela adição de um contra-íon que absorve e reflete a radiação visível (3,4).

Na classificação química, os pigmentos cerâmicos são organizados em duas classes, os pigmentos orgânicos e os pigmentos inorgânicos. Todavia, têm maior destaque na indústria cerâmica os pigmentos de origem inorgânica. Quanto à natureza os pigmentos podem ser classificados em naturais e sintéticos (3).

Dos pigmentos naturais se procura a cominuição homogênea dos grãos, a coloração padronizada e estabilizada associadas a um custo mais baixo de

produção. Os pigmentos sintéticos devem atender um mais alto grau de pureza que os pigmentos naturais, uma uniformidade granulométrica, o seu custo benefício deve ser viabilizado e a cor não pode ser obtida pelos pigmentos naturais (3).

A síntese de pigmentos pode ocorrer por diferentes rotas, como por reações no estado sólido (5), por reações em via úmida, entre elas, sol-gel (6), co-precipitação (7), método Pechini (8), entre outras, porém a mais utilizada pelas indústrias é a mistura física de óxidos (9).

Desta forma, a preparação e caracterização do sistema de $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ em escala nanométrica teve mudanças colorimétricas comparadas ao sistema de tamanho convencional (sintetizado por mistura de óxidos). Visto que não há relatos desse procedimento na literatura e do sistema ternário $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ como pigmento, este método pode ser promissor para sínteses de pigmentos cerâmicos.

2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são:

2.1 Objetivo geral

Estudar a síntese em nanoescala de um pó inorgânico sintético constituído pelo sistema óxido de $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$, e calcinado nos intervalos de temperatura entre 230 °C e 1190 °C.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar e identificar fases através da técnica de difração de raios X.
- Analisar pureza de reagentes através da técnica de fluorescência de raios X.
- Investigar o estado de aglomeração e a morfologia do pigmento utilizando a microscopia eletrônica de varredura.
- Determinar por espectroscopia de foto correlação o tamanho médio de partículas.
- Relacionar as reações envolvidas durante a síntese desde a temperatura ambiente até 1200 °C por técnica termogravimétrica e análise térmica diferencial simultânea.
- Identificar as cores do pó cerâmico em função da variação da concentração dos óxidos e da variação da temperatura de síntese por meio de espectroscopia no UV-visível e coordenadas CIE-L*a*b*.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Nanotecnologia

O físico Richard Feynman foi premiado com Nobel. Em 1959, Richard Feynman já falava que novos materiais poderiam ser criados, com novas propriedades, diferentes daquelas as quais os materiais possuem quando estão na natureza. Mostrou em sua palestra *“There’s plenty of room at the bottom”* no Instituto de Tecnologia da Califórnia, que não há nada que impeça a manipulação de átomos individualmente, sendo possível recriar novos materiais para diversas áreas (1).

O termo nanotecnologia nasceu com o pesquisador Nório Taniguchi, em 1974, na cidade de Tóquio, o qual considerou essa nova escala como subparte do micrômetro (10).

A partir de 1980, surgiram os microscópios relacionados com essa escala, sendo Gerd Binnig e Heinrich Rohrer em 1981, em Zurique na Suíça, que criaram o microscópio de varredura por tunelamento (STM), o qual trouxe a possibilidade de visualizar átomos (10).

Em 1985, Kroto e Smalley, com a ajuda de outros pesquisadores observaram que os fulerenos poderiam estar em escala nano (11).

No ano de 1986, Gerd Binnig e Heinrich Rohrer ganharam o Prêmio Nobel pelo feito, e Gerd Binnig inventou uma ponta de microscópio capaz de avaliar diferentes dimensões. Junto dessa ponta acoplou um diamante que contorna os átomos exercendo baixa pressão para não destruí-la. Esse microscópio ficou conhecido como o microscópio de força atômica (AFM), e neste mesmo ano Eric Drexler, foi o primeiro a receber o título de doutor em nanotecnologia. Outros microscópios também surgiram neste período, como o de varredura por sonda e de

campo próximo (10).

Em 1991, Sumio Iijima, mostrou o que chamou de nanotubo de carbono, com extensão nanométrica, a qual é uma estrutura composta por uma infinidade de carbonos. As propriedades dos mesmos foram modificadas (12).

Atualmente, a nanotecnologia tem crescido muito e é alvo de muitas pesquisas, avanços científicos, já que é uma ciência de âmbito revolucionário, e no futuro sua tendência é crescer ainda mais (13).

O termo nanotecnologia está associado às pesquisas que são desenvolvidas para inovação de materiais numa escala muito pequena, chamada nanômetro, em que as propriedades mudam significativamente daquelas em escala maior (14).

O prefixo nano, em grego, quer dizer anão, ou seja, um nanometro é 0,000000001 metro ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Para comparação, um fio de cabelo tem cerca de 80.000 nm. Esta tecnologia baseia-se na manipulação de átomos, trazendo novas propriedades, consequentemente novos materiais em dimensão nanométrica (2, 15).

Atualmente, na área de cerâmica tem-se aumentado muito a procura por materiais em escala nanométrica, principalmente na síntese de óxidos cristalinos nanométricos (16, 17). Controlando-se o tamanho das partículas e tendo propriedade da sua síntese, através de tratamentos térmicos, é possível fabricar óxidos nanoparticulados (18).

A fabricação de pós nanoparticulados faz com que algumas propriedades do material sejam alteradas, como o tamanho de grão, a morfologia e a maneira como estes átomos serão arranjados. Quando diminui o tamanho dos grãos, as propriedades ópticas normalmente se alteram (19).

Em cerâmica, a busca por pigmentos inorgânicos sintéticos que melhorem as

propriedades ópticas é muito grande. A nanotecnologia nesse campo será essencial, pois aumentando a área superficial, pode-se diminuir concentrações e utilizar quantidades menores de pó, e mesmo assim obter melhores ou novas colorações.

3.2 Pigmentos Cerâmicos

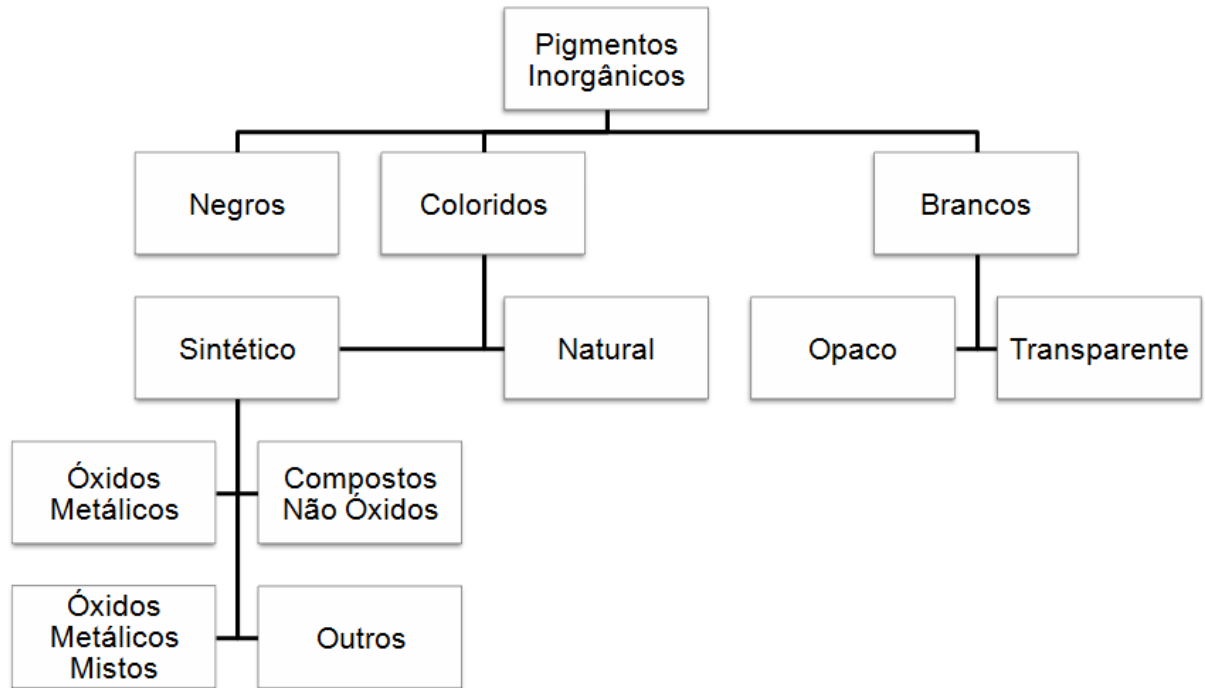
Atualmente, com a evolução da indústria cerâmica, vem crescendo também a busca por novos pigmentos cerâmicos, tornando-se uma necessidade aprimorar estes pigmentos para a produção de pisos e revestimentos (3, 20).

Pigmentos cerâmicos são compostos inorgânicos que conferem cor em altas temperaturas e em meio de agentes químicos. Devem ser estáveis, resistir aos ataques químicos, ataques abrasivos e serem insolúveis no vidrado (3).

A solubilidade do pigmento está relacionada à sua matriz e depende da área superficial para o controle da distribuição granulométrica. Isto significa que, quanto mais fino for o pigmento, maior é a tendência em solubilizar na matriz (3).

Há varias maneiras de classificar um pigmento cerâmico e uma delas é quanto à natureza química, que pode ser inorgânica ou orgânica. A figura 3.1 representa um fluxograma da classificação química dos pigmentos cerâmicos inorgânicos (21).

Figura 3.1 Classificação química dos pigmentos inorgânicos segundo a sua cor.



Fonte: Adaptado de (21).

Conforme a Figura 3.1, pode-se observar a divisão dos pigmentos inorgânicos através da cor. Do ponto de vista cerâmico, a coloração observada provém de um íon cromóforo, o qual absorverá radiação visível específica e será estabilizado através de procedimentos químicos, para que desta forma sejam utilizados mesmo em condições desfavoráveis (22).

3.3 Cor

A percepção de cor é provocada pelo efeito da luz sobre o olho humano, sendo que toda a radiação eletromagnética entre 400 e 700 nm que incide sobre a retina é percebida como cor. Estes estímulos processados pelo cérebro são causados pela distribuição de energia e peculiaridades da luz visível, que é absorvida e refletida por um objeto. Cada espectro definido corresponde a uma cor específica que poderá ser observada (23-25).

Para os pigmentos cerâmicos, uma das propriedades mais desejadas é a propriedade óptica, ou seja, sua aplicabilidade é conferir cor ao meio. Não só a composição química e estrutural do material pode conferir cor, mas também os defeitos estruturais, a microestrutura e a superfície do material (22).

Materiais que não possuem muitos elétrons livres são responsáveis pela cor (26). O que se observa na emissão de uma cor é a transformação da luz incidida neste material ou na forma de absorção ou de reflexão de parte desta radiação (27). A luz solar emite radiações que vão do infravermelho, passando pela luz visível e chegando ao ultravioleta. As cores básicas são apresentadas na tabela 3. 1 (28).

Tabela 3.1 Cores do espectro da luz natural e os respectivos comprimentos de onda.

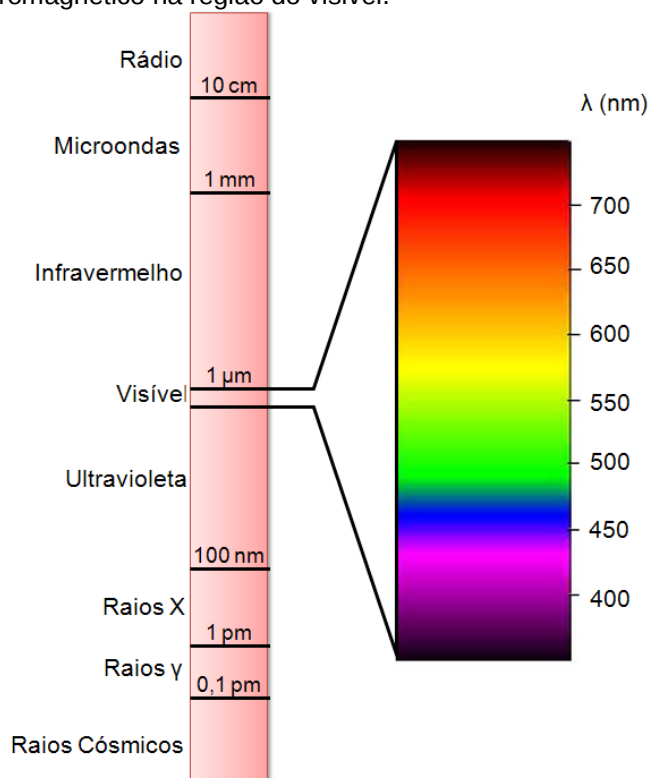
Cor	Comprimento de onda (nm)
Violeta	390 – 446
Anil	446 – 464
Azul	464 – 500
Verde	500 – 578
Amarelo	578 – 592
Laranja	592 – 620
Vermelho	620 – 770

Fonte: (28).

A composição de todas as cores apresentadas na Tabela 3.1 resulta na cor branca (24) e a cor preta é a ausência de luz. É chamado de pigmento preto aquele ao qual tem como propriedade absorver quase toda a luz incidente sobre ele, refletindo uma quantia mínima (29).

A cor gerada é resultado do comprimento de onda que foi absorvido e depois refletido. Logo, se um objeto possui determinada cor, como por exemplo, a cor vermelha, é porque refletiu o comprimento de onda característico da cor vermelha (24). A figura 3.2, ilustra a luz visível no espectro eletromagnético.

Figura 3.2 Espectro eletromagnético na região do visível.



Fonte: Adaptado de (29).

A cor nos pigmentos cerâmicos depende da iluminação, ou seja, a incidência de uma luz branca. As transições eletrônicas d-d, bem como as transferências de cargas entre elementos que possuem diferença de eletronegatividades e as transições eletrônicas entre as bandas de energia fazem com que haja o aparecimento de cor (9).

Os pigmentos que são utilizados pela indústria cerâmica são formados por elementos que possuem orbitais d ou f incompletos, sendo estes, metais de transição e terras raras respectivamente, chamados de íons cromóforos que se alojam em uma rede hospedeira (22).

A cor característica do pigmento pode ser influenciada pelo número de coordenação do metal de transição, pelas transições eletrônicas relacionadas aos defeitos, pela estrutura cristalina, pela geometria, pelo estado de oxidação e pelo

tamanho das partículas (30).

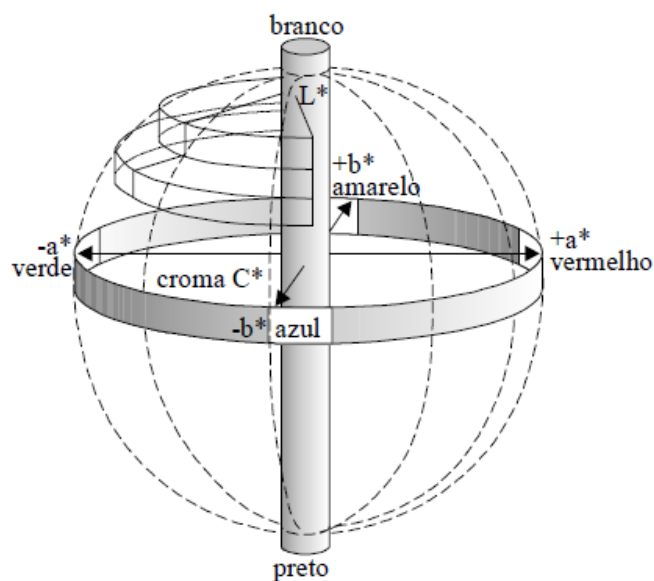
Todas essas variáveis já apresentadas, mais o ambiente e como este está sendo iluminado muda a percepção na coloração observada.

Para medir corretamente as cores podem ser utilizados vários métodos matemáticos e, na cerâmica, o método mais utilizado foi o desenvolvido pela CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*), o CIE- $L^*a^*b^*$.

3.3.1 Método CIE- $L^*a^*b^*$

Esta técnica traz três coordenadas em um plano cartesiano, sendo, L^* , a^* e b^* , como mostrado espacialmente na figura 3.3 que segue (31).

Figura 3.3 Sistema de coordenadas cartesianas do método CIE- $L^*a^*b^*$



Fonte: (31).

Desta forma, as cores podem ser definidas através da (32):

- luminosidade: que é a característica que faz com que um objeto emita luz ou não.
- tonalidade: que é a cor bem definida que corresponde a cada espectro.
- saturação: que é a importância da pureza da cor na percepção.

As coordenadas a^* e b^* são chamadas de cromaticidade e a coordenada L^* de claridade. Como pode ser observado na figura 3.3, o valor de a^* vai do verde (negativo) ao vermelho (positivo), a coordenada b^* indica tonalidades entre azul (valor negativo) e amarelo (valor positivo). A coordenada L^* significa o grau de luminosidade, que varia entre 0 (preto) e 100 (branco) (33).

3.4 Escolha do sistema do pigmento cerâmico

Atualmente, a procura por novas estruturas que possam servir como matrizes para pigmentos cerâmicos vêm crescendo, principalmente aquelas que sejam mais estáveis, para assim aumentar a variedade de cores. Uma matriz é uma rede hospedeira para um cátion cromóforo (32).

Com o desenvolvimento de novas tecnologias, outra opção são os pigmentos encapsulados, para que substituam aqueles existentes desde que seja econômica e ecologicamente vantajoso (22).

Pode ser considerado um pigmento quando existir uma conformação adequada entre as fases e os elementos cromóforos, a temperatura de calcinação for elevada, o estado de oxidação se manter inalterado e a diferença entre as bandas (GAP) forem adequadas (22).

3.5 Óxidos

3.5.1 Óxido de Bário (BaO)

O óxido de bário é um óxido básico formado pela reação com o oxigênio ou, mais frequentemente, pela decomposição de outros sais (34).

O bário vem sendo usado em muitos pigmentos brancos (35,36), além de

apatitas de bário, como sendo um composto colorido, estável à umidade e luz, barato e não tóxico (37).

Ferritas de bário são materiais magnéticos de interesse científico e tecnológico devido à sua grande anisotropia, principalmente no sentido de magnetização e são aplicadas na área de catálise (38-40) através do método dos precursores poliméricos (Pechini), que são quimicamente estáveis até 1000 °C (41,42).

A relação de raios M^{+2}/O^{-2} para o BaO é de aproximadamente 0,96, seu número de coordenação previsto é 8, mas o número de coordenação encontrado é 6, pois os cristais assumem estruturas que levam a energias reticulares mais favoráveis (34).

3.5.2 Óxido de alumínio (Al_2O_3)

O óxido de alumínio ou alumina, é muito utilizado na indústria cerâmica, possui baixo custo e apresenta como propriedades o alto ponto de fusão e dureza, a resistência à corrosão e ao desgaste, boa estabilidade mecânica, alta refratariedade, condutividade térmica superior à maioria dos óxidos cerâmicos, alta resistência a baixas temperaturas, elevada rigidez dielétrica, entre outras. A alumina é considerada um material importante também por suas aplicações quando em escala nanométrica (43).

A alumina possui várias fases podendo existir em mais de 15 fases cristalográficas (44,45) e estas fases podem passar por várias transições até formar a estrutura coríndon ($\alpha-Al_2O_3$), que é mais estável e menos suscetível a ataques químicos que as aluminas de transição.

Alguns exemplos de pigmentos com a utilização do alumínio em estrutura

coríndon (hematita) são $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ rosa, $(\text{Al,Mn})_2\text{O}_3$ rosa e $(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ verde-preto e na estrutura de espinélio são CoAl_2O_4 azul, $(\text{Co,Zn})\text{Al}_2\text{O}_3$ azul, $\text{Co}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ azul-verde e $\text{Zn}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$ verde (3).

Fazendo a dopagem da alumina pelo método Pechini, pode-se obter várias cores, como azul, verde e vermelha sendo que, a coloração azul provém da dopagem com cobalto e a verde e vermelha do cromo (22).

3.5.3 Óxido de Manganês (MnO_2)

O Mn possui orbitais d incompletos ($3d^5$) o que faz com que seu número de oxidação varie bastante e, por este motivo, é utilizado como pigmento cerâmico gerando uma série de colorações.

A alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) dopada com manganês possui importantes aplicações na indústria cerâmica como pigmento rosa (46). Já nas matrizes de ZnO dopado com Mn^{2+} possui cor laranja e quando adicionado Co^{2+} nessa matriz torna-se verde e, acrescentando ainda o Ni^{2+} é marrom escuro (47).

O pigmento cerâmico de manganês dopando YInO_3 foi sintetizado em temperatura de 1100 °C, temperatura esta mais baixa que no método tradicional (1400 °C). O resultado desta calcinação forneceu a cor azul e constituiu um pigmento menos tóxico que os pigmentos à base de cobalto (48).

Outro exemplo é o manganês dopando Al_2TiO_5 , obtidos por pirólise de aerossóis e calcinação a 1400 °C onde se obteve um pigmento de coloração marrom (49).

3.6 Síntese de pigmentos

Um pigmento cerâmico pode ser preparado de diversos modos de síntese. A

melhor rota será escolhida dependendo da morfologia, estequiometria e do controle que se deseja das partículas, seja por reações de estado sólido ou por via úmida.

3.6.1 Mistura de Óxidos

Este método de síntese é baseado em uma reação de estado sólido, feita através de uma mistura de óxidos, carbonatos, entre outros sais. Estes óxidos são misturados e moídos, para diminuir o tamanho de suas partículas, aumentando assim a área superficial. São levadas para calcinação em altas temperaturas que permitam que os cátions se interdifundam (50).

É um método vantajoso em relação ao seu baixo custo, por isso é muito utilizado na indústria cerâmica, porém, traz como desvantagens o fato de a reação ocorrer em altas temperaturas gerando, às vezes, a perda de estequiometria (50-52).

3.6.2 Processo Sol-Gel

Este método consiste na dispersão de uma fase líquida, de modo que esta seja estável, seguido de adição de reagente com evaporação do excesso de solvente para produzir um gel. Em seguida, evapora-se a fase líquida restante do gel transformando o gel desidratado na composição cerâmica desejada, a partir do aumento da temperatura (6,53).

Este processo possui vantagens no controle da estequiometria, na estrutura cristalina e no tamanho das partículas, o que ajuda nas propriedades ópticas do produto final. Pode-se, com este método, obter misturas homogêneas em escala atômica (54-58).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização da síntese do pó cerâmico neste trabalho, foram utilizados os reagentes apresentados na Tabela 4.1. Essa tabela traz informações sobre a procedência e a pureza dos reagentes.

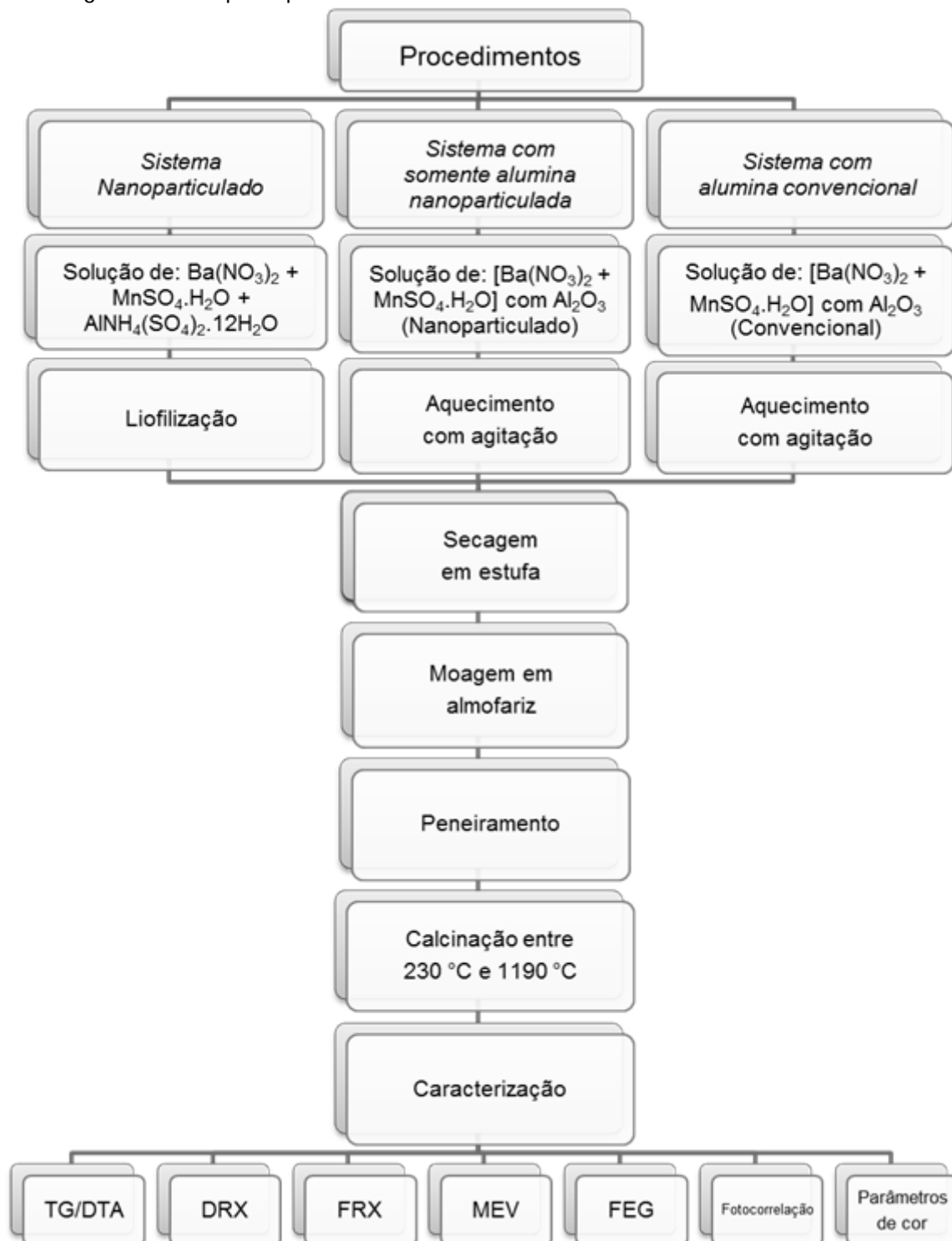
Tabela 4.1 Reagentes utilizados no trabalho.

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza (%)
Nitrato de bário	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	ReaTech	99,0
Sulfato de alumínio e amônio dodecahidratado	$\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	ReaTech	99,8
Sulfato de manganês monohidratado	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Vetec	98,0
Alumina Nanométrica	Al_2O_3	SpectrAL	99,8
Alumina Convencional	Al_2O_3	Elfusa	97,7

Fonte: A autora.

A metodologia desta pesquisa é constituída das etapas apresentadas na Figura 4.1:

Figura 4.1 Fluxograma das etapas e procedimentos envolvidos.



Fonte: A autora.

4.1 Síntese do Pó Cerâmico

Para sintetizar o sistema nanoparticulado, que será chamado por SN, partiu-se das seguintes matérias primas: sulfato de alumínio e amônio dodecahidratado, sulfato de manganês monohidratado e nitrato de bário. Testou-se várias composições e chegou-se na melhor composição, sendo de 73% em mol de íons Ba^{2+} , 13,5% de Al^{3+} e 13,5% de Mn^{2+} . Adicionando-se água nestes sais, obteve-se uma solução com concentração de 0,5 mol/L em relação aos cátions metálicos dos sais precursores. Após mistura em câmara de baixa temperatura, liofilizando-se assim as soluções dos respectivos sais, levou-se o material para secagem em estufa (aproximadamente 100 °C).

Para o sistema contendo alumina nanométrica, e também, para o sistema contendo alumina convencional, que serão chamados por SAIN e SAIC, respectivamente, utilizou-se a mesma porcentagem em mols, porém trocou-se o sal de alumínio por óxido de alumínio nanoparticulado e o óxido de alumínio convencional, respectivamente. Fez-se as soluções com água, em concentração de 0,5 mol/L em relação aos cátions dos sais solúveis, e em seguida a mistura foi aquecida sob agitação constante, em temperatura de aproximadamente 100 °C. Em seguida, foram transferidos para a estufa (aproximadamente 100 °C).

Levam-se os três sistemas para calcinação em forno tubular, na faixa de temperatura de 230 a 1190 °C.

4.2 Métodos de Caracterização

O sistema foi caracterizado por análise termogravimétrica e termodiferencial simultânea, pelo método difração de raios X, por microscopia eletrônica de

varredura, por espectroscopia de foto correlação, espectroscopia na região do UV-visível e determinação das coordenadas colorimétrica pelo método CIE-L*a*b*. Para caracterizar a pureza dos reagentes, utilizou-se da fluorescência de raios X.

4.2.1 Análise térmica

Para determinação de temperatura de calcinação, transição de fases e estabilidade do pó cerâmico, realizou-se análises térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TG) do pó cerâmico. As amostras foram colocadas em um analisador térmico NETZSCH STA 409 aquecendo-se desde a temperatura ambiente até 1200 °C a uma taxa constante de aquecimento de 5 °/min em atmosfera de ar sintético com vazão de 40 mL/min.

4.2.2 Difração de raios X

Após a síntese, o sistema na forma de pó foi caracterizado através da técnica de difração de raios X, para investigação das informações sobre a estrutura cristalina e das fases do sistema.

Utilizou-se um difratômetro Shimadzu XRD 6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$ a 40 kV e 40 mA e uma taxa de varredura de 2 °/min, de 10 ° a 90 °.

4.2.3 Fluorescência de raios X

Através da fluorescência de raios X (Shimadzu - EDX 700) investigou-se os elementos presentes na amostra (42).

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

Para análises morfológicas foram obtidas micrografias através da técnica de

microscopia eletrônica de varredura (Shimadzu SSX-550 e do Zeis Supra 35).

Esta técnica serviu para observar a morfologia, estado de aglomeração do pó e estimar o tamanho médio das partículas. Para isso, o pigmento depois de calcinado foi peneirado em peneira de 400 Mesh. O pó resultante foi disperso em solvente volátil e gotejado sobre o substrato do microscópio.

Após a evaporação do solvente, realizou-se a deposição de ouro sobre o pó por técnica de *sputtering*, utilizando-se o equipamento fornecido pela Shimadzu, modelo IC 50.

4.2.5 Espectroscopia de fotocorrelação

Através da técnica de espectroscopia de fotocorrelação, juntamente com o equipamento Microtrac Zetatrac realizou-se medidas para determinação do tamanho médio das partículas. Para esta análise preparou-se um sistema em suspensão de 1 % do pigmento em água, com uma gota de poliacrilato de sódio. Essa suspensão foi estabilizada por 30 minutos em um ultrassom.

4.2.6 Parâmetros de cor

Os parâmetros de cor foram determinados por espectroscopia na região do UV-visível (reflectância) através de um espectrofotômetro UV-visível Varian Cary 50 a uma faixa entre 360-750 nm e os parâmetros colorimétricos seguiram às coordenadas $L^*a^*b^*$, empregando-se um iluminante D65 e utilizando sulfato de bário ($BaSO_4$) como padrão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

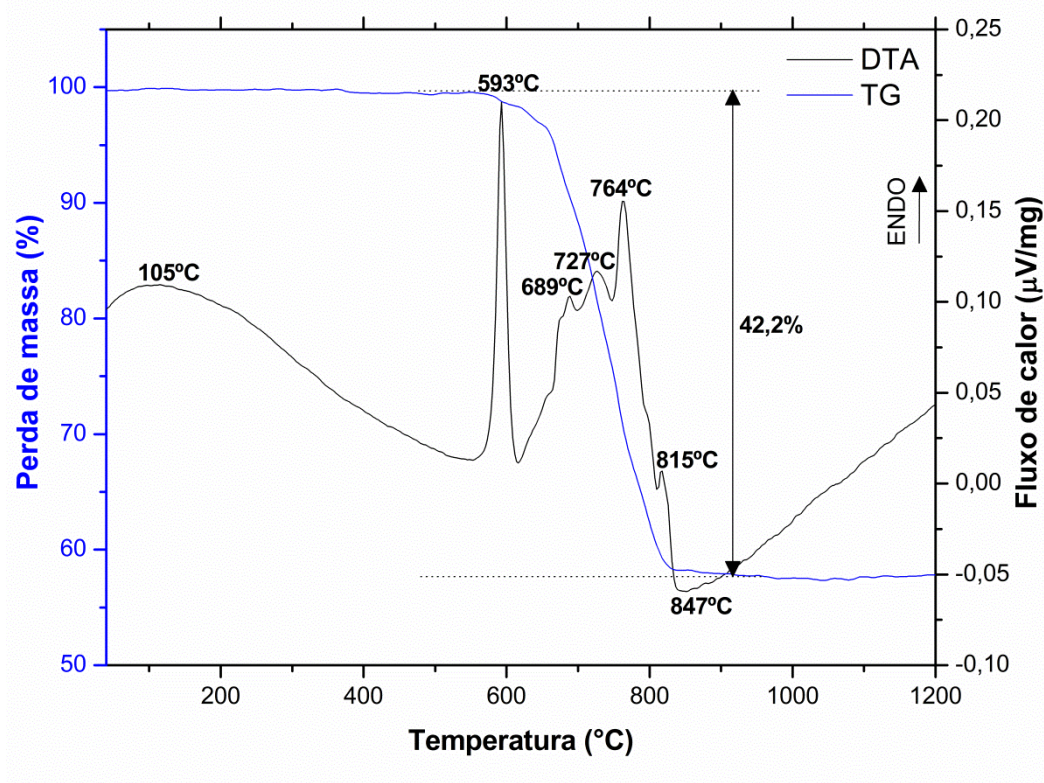
5.1 Caracterização

5.1.1 Análise Térmica

Foi realizada análise termogravimetria e termodiferencial simultânea para determinação de temperatura de calcinação, transição de fases e estabilidade térmica do pó cerâmico.

Primeiramente realizou-se a análise da TG/DTA dos sais separadamente, que foram utilizados para o sistema nanoparticulado (SN). A figura 5.1 mostra o gráfico da TG/DTA para o sal $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

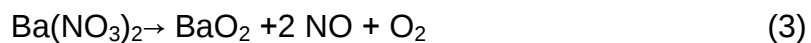
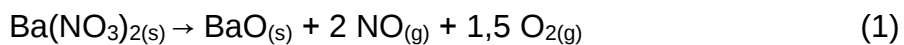
Figura 5.1 Curva de TG/DTA do sal $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.



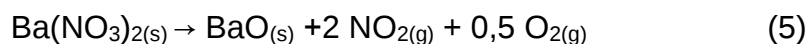
Fonte: A autora.

Aumentando a temperatura do sistema, observa-se que a decomposição térmica para o nitrato de bário ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) começa em aproximadamente 593 °C,

com um pico endotérmico bem definido seguido por diversos eventos também endotérmicos, podendo ocorrer algumas dessas reações (59):

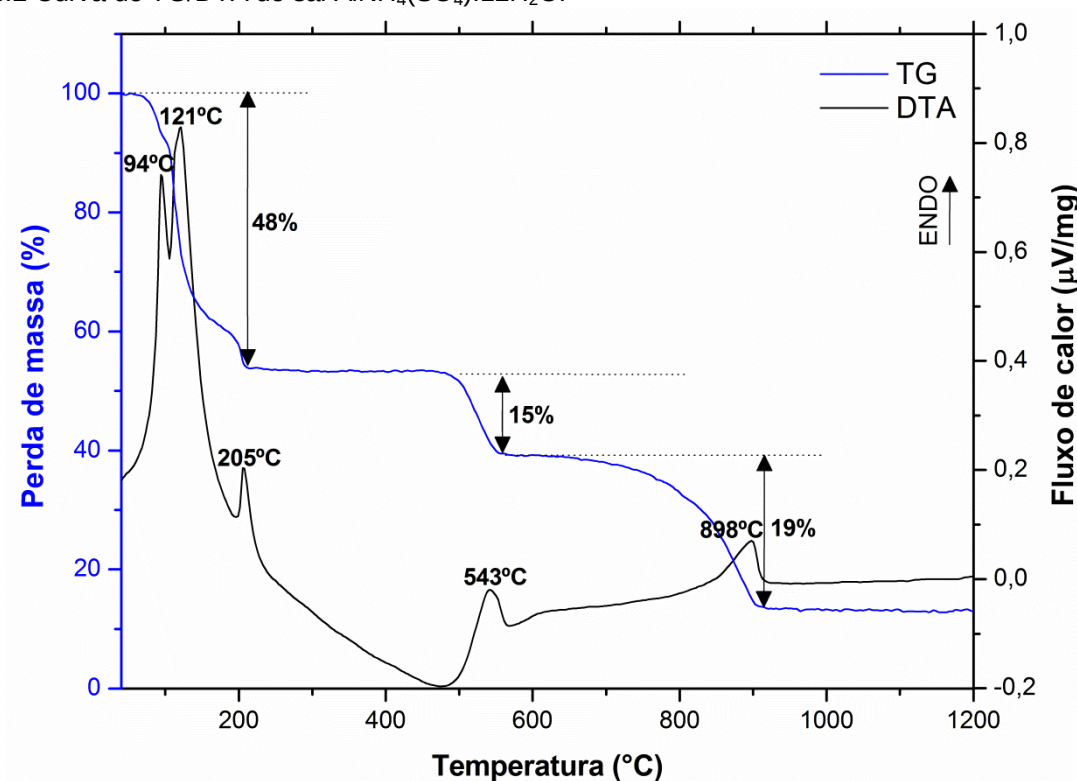


Porém simplificando, tem-se:



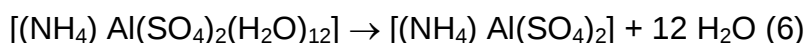
Esse sal teve uma grande perda de massa de 42,2 %, como pode ser observada pela TG/DTA, entre 593 °C e 847 °C, restando aproximadamente 57,8 % em massa do composto inicial.

O gráfico (Figura 5.2) mostra a TG/DTA para o sal $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Figura 5.2 Curva de TG/DTA do sal $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

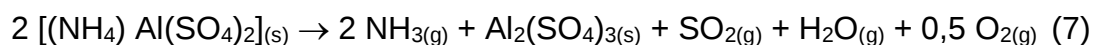
Fonte: A autora.

Até 205 °C, são observados três picos endotérmicos, referentes a liberação das 12 moléculas de H_2O , como mostra a reação (6) (60):

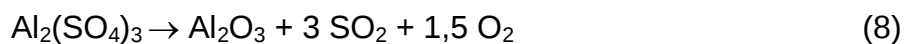


Essa liberação das moléculas de água, pode ocorrer até 300 °C, sendo a primeira e maior perda de massa, com cerca de ~48%.

Entre 450 °C e 600 °C tem-se uma perda de massa de aproximadamente 15%, a qual corresponde à liberação de amônia, dióxido de enxofre, água e oxigênio, conforme mostra a reação (7), restando o sulfato de alumínio (60):



Na última transformação desse processo, tem-se uma perda de 19% correspondendo à formação do óxido de alumínio (reação 8) e liberação de dióxido de enxofre e oxigênio (60).



Totalizando este sal teve uma perda de massa de aproximadamente 82 %, ou seja, apenas 18 % da amostra colocada inicialmente não se decompõem.

A figura 5.3 mostra a decomposição do sulfato de manganês monohidratado com uma decomposição térmica de aproximadamente 49%. Na temperatura de 275 °C, observa-se um pico endotérmico, pois o $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ perde sua molécula de água de hidratação (reação 9), sendo que essa perda de massa corresponde a 11 %.

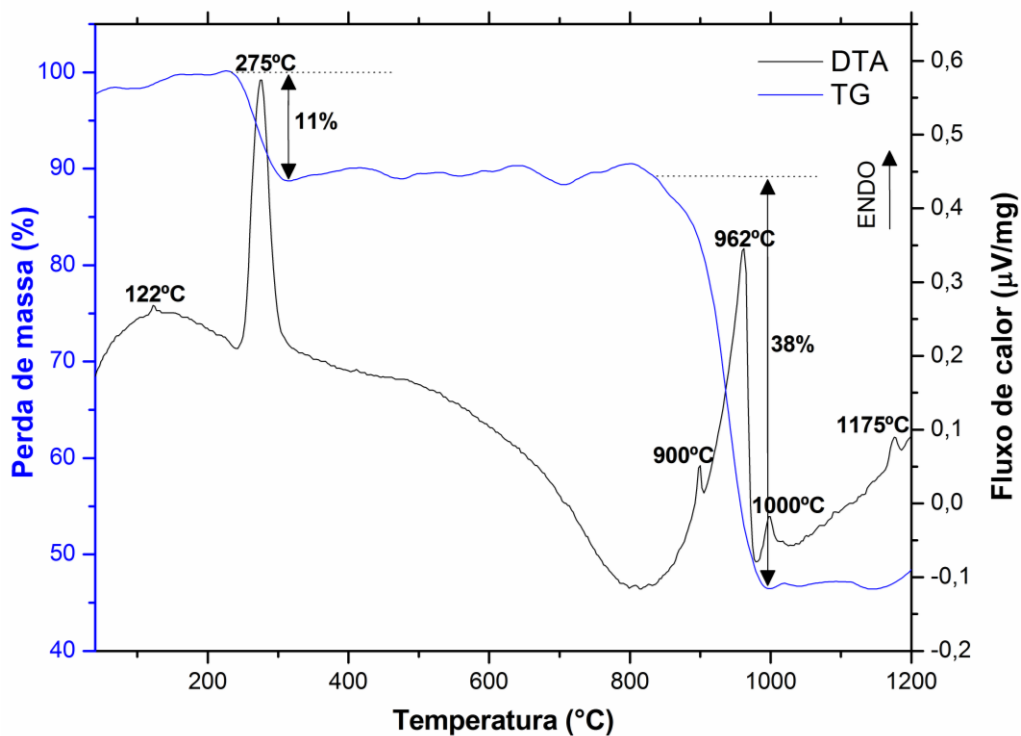


A partir 830 °C percebe-se uma grande perda de massa (~38 %), devido as possíveis reações (reações 10 e 11). Neste caso, ocorreu à reação 11, liberando dióxido de enxofre.



ou

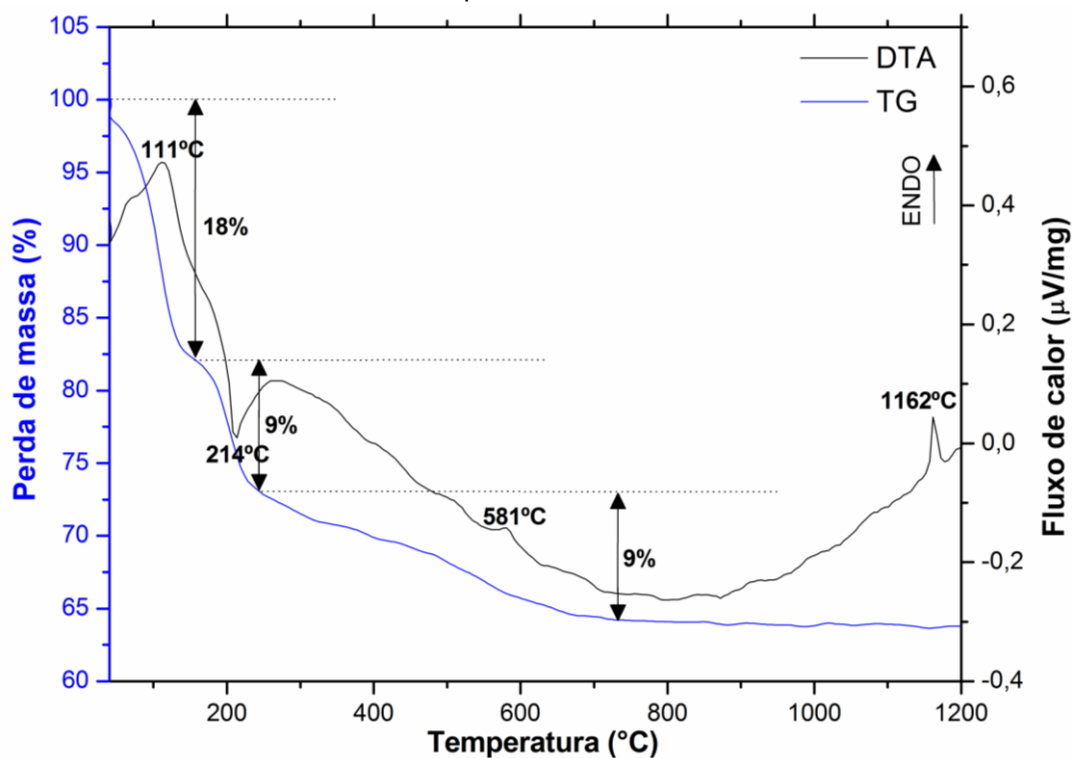


Figura 5.3 Curvas de TG/DTA do sal $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

Fonte: A autora.

A curva de TG/DTA apresentada na Figura 5.4, representa a análise térmica do sistema cerâmico nanoparticulado (SN) após liofilização e secagem, tendo como precursores os sais: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Esta análise foi realizada a partir da temperatura ambiente até 1200 °C.

Figura 5.4 Curva de TG/DTA do sistema nanoparticulado.



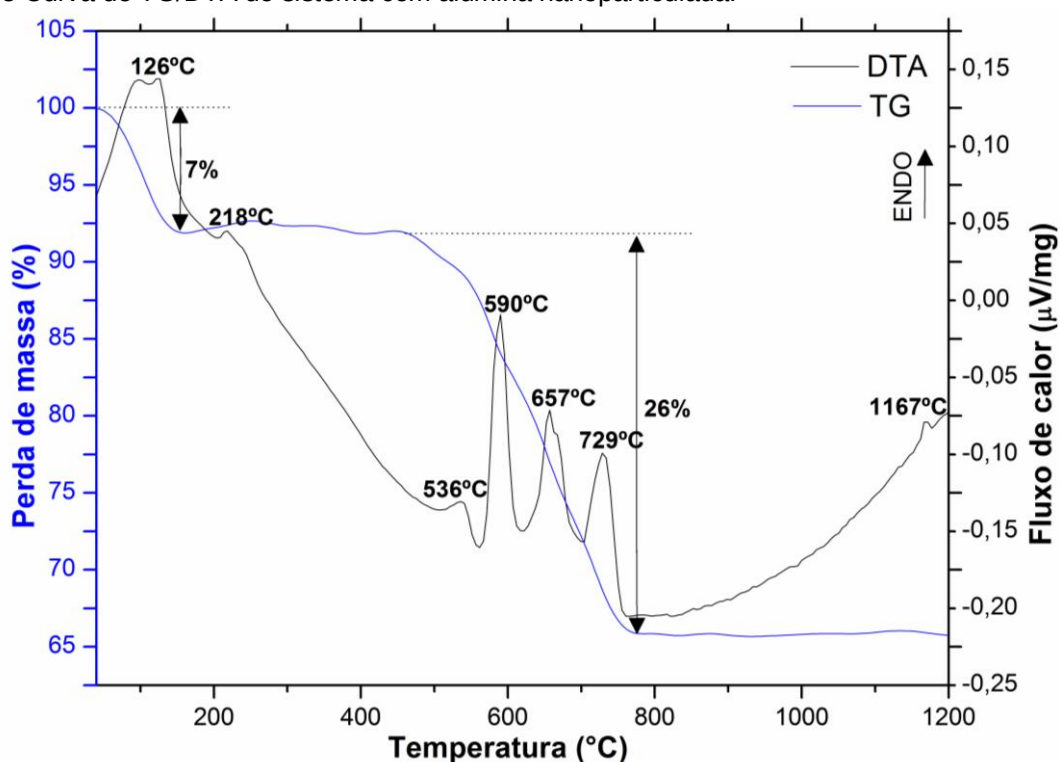
Fonte: A autora.

Observando a curva, pode-se fazer a análise de perda de massa com o aumento da temperatura (TG), e em conjunto observar os picos de análise térmica diferencial (DTA). Durante a primeira perda de massa de ~18 %, que ocorre até aproximadamente 150 °C, encontra-se picos endotérmicos referentes à perda de moléculas de H₂O de hidratação, equivalente a 9 moléculas de H₂O. Como inicialmente foram feitas soluções dos sais, algumas de suas moléculas de hidratação já haviam sido decompostas. Entre aproximadamente 150 °C e 245 °C tem-se pico exotérmico, provenientes da liberação da molécula de amônia. Nessa mesma faixa de temperatura também ocorre a liberação da molécula de dióxido de enxofre (~9 %). Em 581 °C observa-se um pico endotérmico com uma menor intensidade referente à liberação de moléculas de NO₂, o que foi percebido no experimento, já que este gás possui coloração castanha (29), neste intervalo também ocorre a formação do BaSO₄. No intervalo de 1150 °C e 1200 °C observa-se

um pico bem definido, endotérmico, referente à formação de BaMnO_3 e BaAl_2O_4 . Esse sistema teve uma perda de massa decrescente totalizando $\sim 36\%$. No final, restam aproximadamente 64% da amostra.

Já para o sistema que possui somente a alumina nanoparticulada (SAIN), mostra-se a seguir a curva de TG/DTA (Figura 5.5), que representa a análise térmica do sistema com $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e Al_2O_3 nanométrica na mesma composição do SN e nas mesmas condições descritas.

Figura 5.5 Curva de TG/DTA do sistema com alumina nanoparticulada.



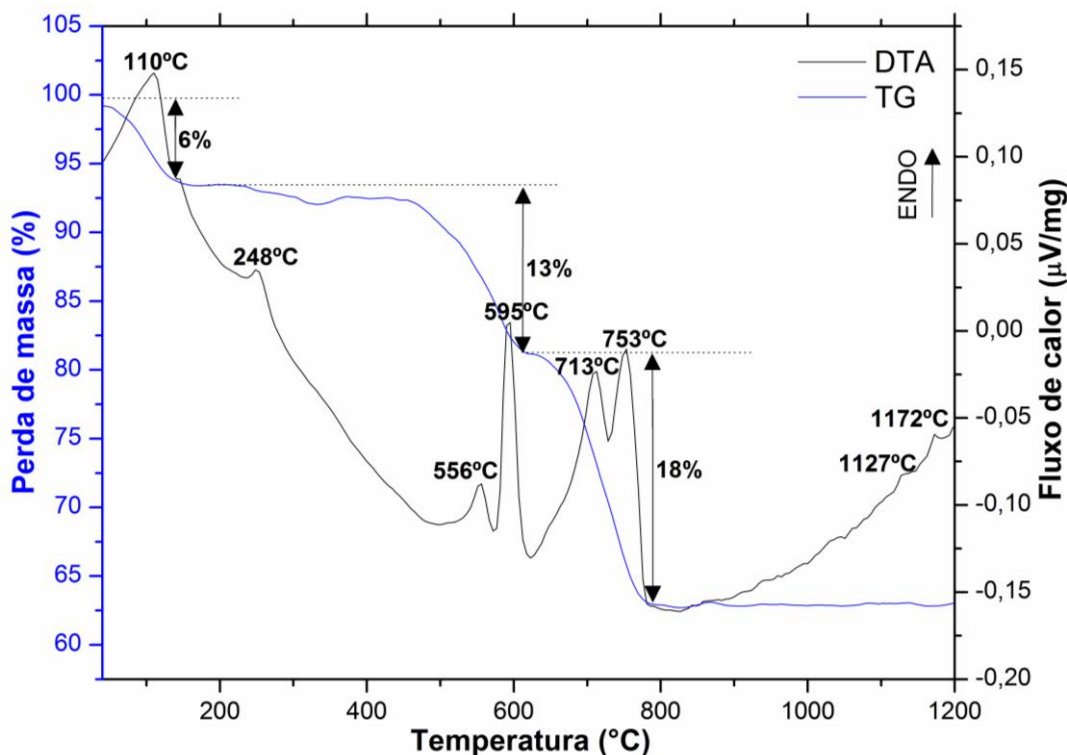
Fonte: A autora.

Observa-se que até a temperatura de $\sim 200^\circ\text{C}$ ocorre a perda de massa de 2 moléculas de água ($\sim 7\%$). A partir de 460°C observa-se picos endotérmicos em que ocorre a formação dos compostos BaAl_2O_4 e $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$ e o qual ocorre a liberação de moléculas de NO_2 , pois ocorre um decréscimo da massa, também confirmado experimentalmente com sua coloração castanha. Porém esta

decomposição do $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ocorre em temperatura mais alta do que para o SN. Entre 460 °C e 775 °C, também ocorre a liberação de dióxido de enxofre e oxigênio. Finalmente restam aproximadamente 67 % da amostra.

O gráfico de TG/DTA (Figura 5.6) para o sistema com a alumina em tamanho convencional, nas mesmas condições do SN, mostra similaridade com o SAIN. Até 150 °C, ocorre liberação de 2 moléculas de água. A segunda perda de massa de ~13 % é referente a liberação de molécula de dióxido de enxofre que ocorre até 610 °C. Porém em ~610 a 800 °C também observa-se picos endotérmicos, com formação dos compostos BaAl_2O_4 e $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$. Em 595 °C ocorre a liberação de moléculas de NO_2 (~18 %), que é mais tardia, quando comparada ao sistema SN e ao SAIN. Sua perda de massa é de ~37 % da amostra, restando em torno de 63 %.

Figura 5.6 Curva de TG/DTA do sistema com alumina convencional.



Fonte: A autora.

Comparando os três gráficos, a perda de massa ocorre de maneira semelhante, porém as decomposições, como por exemplo, do $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ocorrem em

diferentes temperaturas, sendo que para o sistema nanoparticulado a decomposição começa ocorrer em 581 °C, para os sistemas SAIN e SAIC começa em 590 e 595 °C, respectivamente. Essa decomposição termina primeiramente para o SN, e após para SAIN e SAIC, respectivamente. O TG/DTA para o SAIN e SAIC, são mais parecidos entre si, pois formam o composto $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$, em que o manganês possui estado de oxidação +5, originando um composto verde, e diferem do TG/DTA para o SN, o qual forma o BaMnO_3 , no qual o manganês possui estado de oxidação +4, sendo um estado mais estável que o +5 (43), e sua coloração acastanhada é diferente dos outros sistemas que são verdes.

Comprovou-se a relação das fases formadas com a temperatura, através da difração de raios X, como será discutido na sequência.

5.1.2 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos, para o sistema cerâmico calcinado de, 230 °C entre 1190 °C, por 1 hora. Com base nos difratogramas obtêm-se informações para os compostos dos três sistemas em estudo, em temperatura fixa e com diferentes estados de oxidação para o Mn. Na tabela 5.1, são apresentadas algumas características dos compostos iniciais e formados.

Tabela 5.1 Características dos compostos iniciais e formados.

	Nº Ficha	Sistema	Cor do pó
	PDF		
Ba(NO₃)₂	76-1376	Cúbico	Branco
BaSO₄	89-7357	Ortorrômico	Branco
Al₂O₃	89-3072	Romboédrico	Branco
MnO₂	42-1169	Cúbico	Marrom

BaAl₂O₄	82-2001	Hexagonal	Branco
BaMnO₃	26-1680	Hexagonal	Castanho
Ba₃Mn₂O₈	89-6599	Romboédrico	Verde

Fonte: A autora.

Para o SN, as fases presentes nas respectivas temperaturas são:

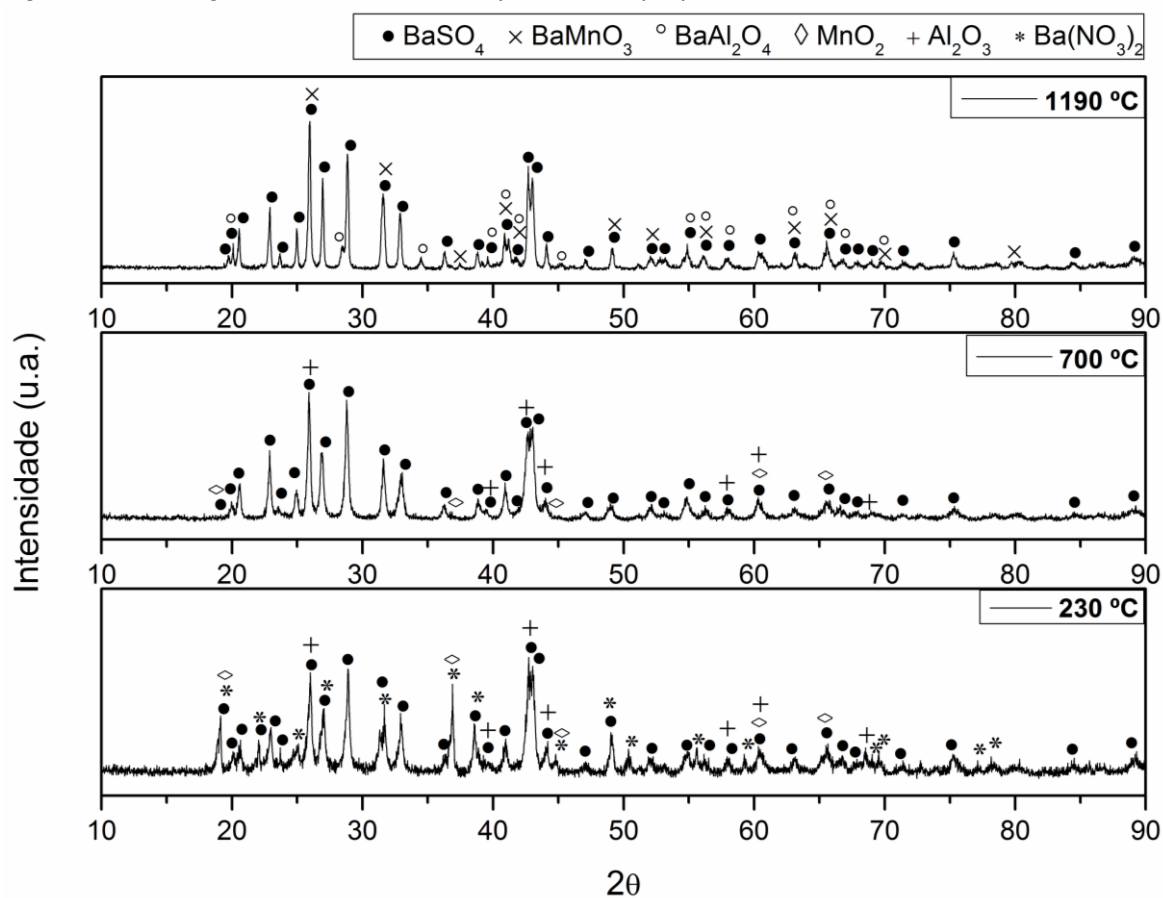
230 °C – 610 °C: Ba(NO₃)₂, BaSO₄, Al₂O₃ e MnO₂.

700 °C – 940 °C: BaSO₄, Al₂O₃ e MnO₂.

1135 °C – 1190 °C: BaSO₄, BaAl₂O₄ e BaMnO₃.

Abaixo apresenta o comportamento do sistema nanoparticulado nas mudanças de fases.

Figura 5.7 Difratomogramas do sistema nanoparticulado (SN) calcinado em 230 °C, 700 °C e 1190 °C.



Fonte: A autora.

Para este sistema (SN), até a temperatura de 610 °C, os difratogramas se mantiveram semelhantes ao difratograma da temperatura de 230 °C, ou seja, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ como fase majoritária. Os pós cerâmicos até 610 °C possuem coloração marrom escuro, devido à presença do íon Mn^{+4} , proveniente do MnO_2 , pois, esse óxido confere ao meio uma coloração marrom (32). A configuração eletrônica do manganês é d^5s^2 , o manganês possui a maior faixa de estado de oxidação, que fica entre (-III) e (+VII), sendo seus compostos coloridos (43).

Já no difratograma de 700 °C não aparece mais a fase $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, sendo que o nitrato de bário sofre decomposição térmica, resultando em uma variação na coloração do pó cerâmico, o qual fica verde devido a formação de BaSO_4 . Em 1135 °C, ocorre uma nova mudança na coloração, a qual não é obtida nos outros sistemas, pois, com a decomposição do $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, gera o BaO que reage com o MnO_2 , formando o composto BaMnO_3 que só aparece para o composto SN. Esse composto tem estado de oxidação para o íon manganês de +4. Estas estruturas são chamadas de perovskitas e apresentam fórmula genérica ABO_3 , o cátion A é maior que o cátion B (neste caso, o Ba possui raio atômico de 217 pm, sendo maior que o do Mn que possui valor de 137 pm (43)), possuem aplicações catalíticas, e boa estabilidade térmica (61). O óxido de bário também reage com Al_2O_3 , o qual forma o composto de estrutura tipo espinélio de BaAl_2O_4 . A formação desses compostos pode ser observada no difratograma de 1190 °C.

A figura 5.8 apresenta o difratograma da composição SAIN e as fases presentes nas respectivas temperaturas, que são:

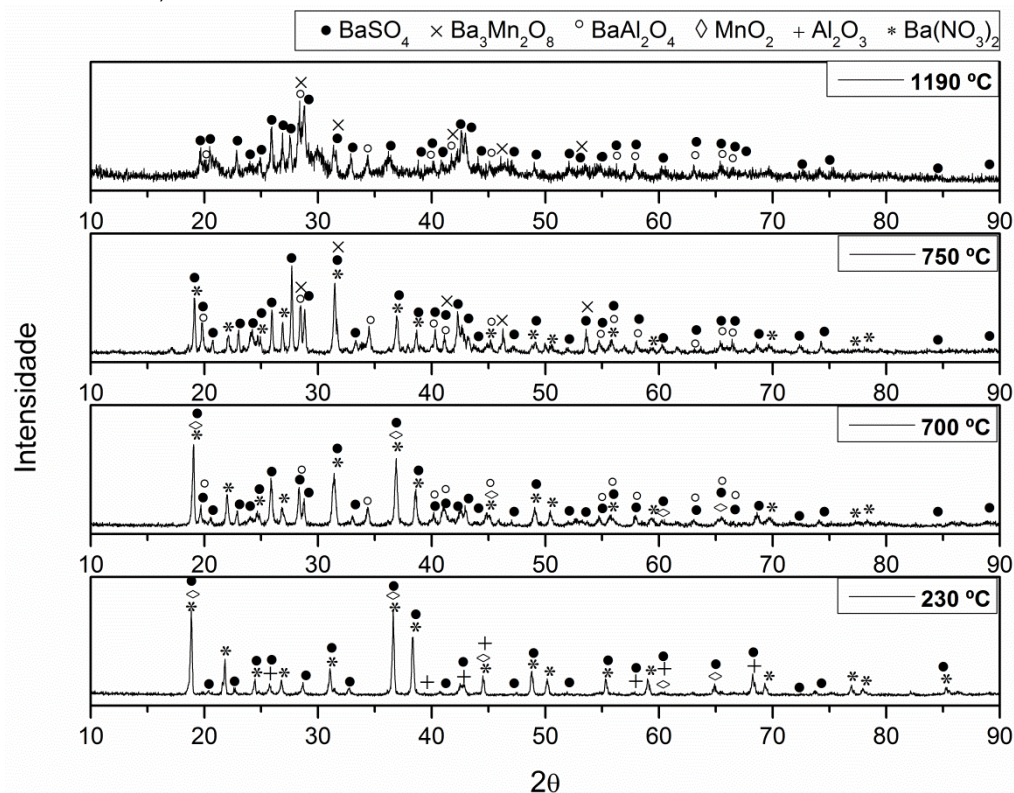
230 °C – 610 °C: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, BaSO_4 , Al_2O_3 e MnO_2 .

700 °C: BaSO_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, BaAl_2O_4 e MnO_2 .

750 °C: BaSO_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$, BaAl_2O_4 .

810 °- 1190 °C: BaSO_4 , $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$, BaAl_2O_4 .

Figura 5.8 Difratogramas do sistema com alumina nanoparticulada (SAIN) calcinado em 230 °C, 700 °C, 750 °C e 1190 °C.



Fonte: A autora.

Para o SAIN, até 610 °C os pós cerâmicos possuem coloração marrom. Em 750 °C, ainda observa-se o nitrato de bário em baixa intensidade, e forma o composto $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$, o qual possui estado de oxidação para o Mn de +5 e coloração verde (62), diferentemente do SN, cujos difratogramas não trazem esse comportamento. Esse sistema possui uma mudança na coloração entre 700 °C e 750 °C, sendo que o composto passa de marrom escuro para verde.

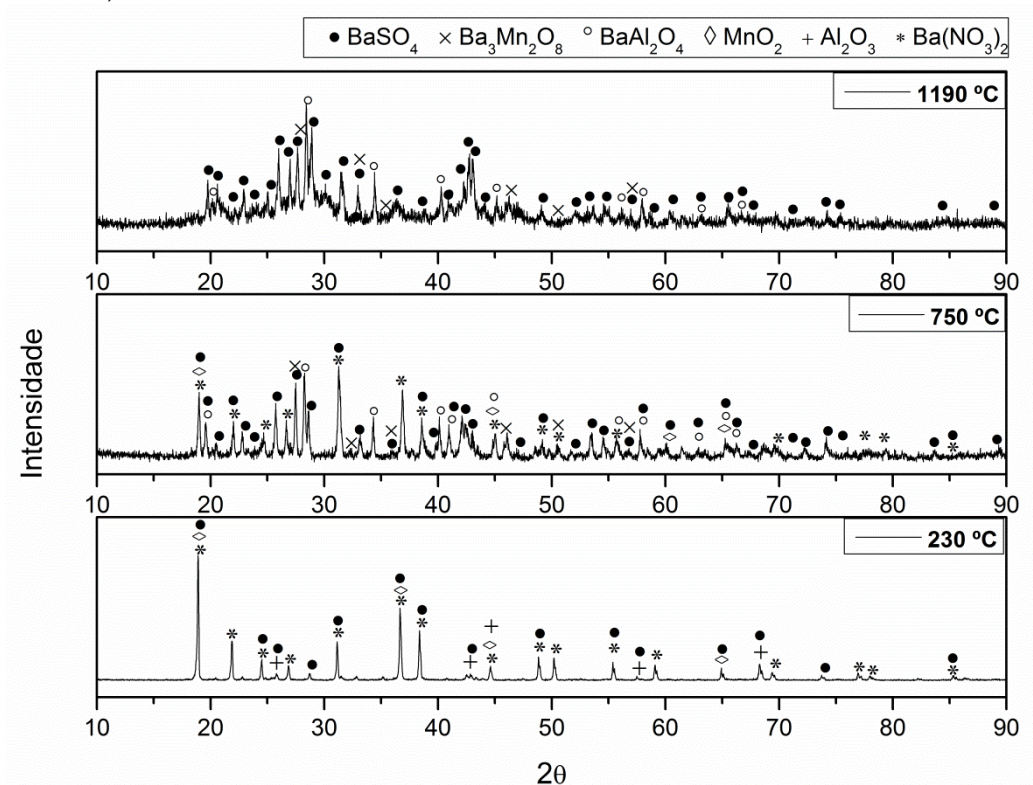
Analisando o difratograma da Figura 5.9, para a composição SAIC, as fases encontradas são:

230 °C – 700 °C: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, BaSO_4 , Al_2O_3 e MnO_2 .

750 °C: BaSO_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$, BaAl_2O_4 .

810 °- 1135 °C – 1190 °C: BaSO_4 , $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$, BaAl_2O_4 .

Figura 5.9 Difrátogramas do sistema alumina com tamanho convencional (SAIC) calcinado em 230 °C, 750 °C e 1190 °C.

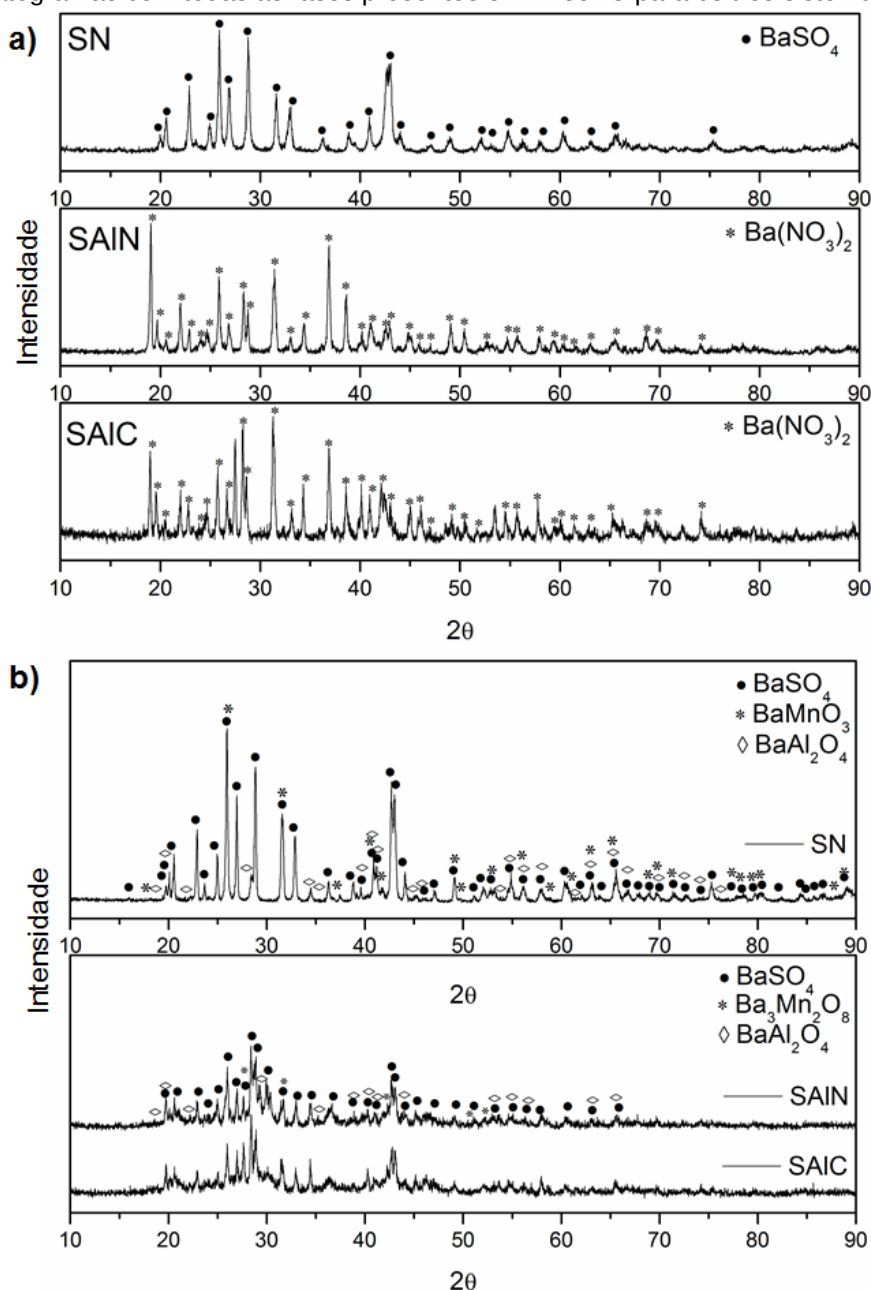


Fonte: A autora.

Verifica-se que este sistema possui comportamento similar ao SAIN, porém na temperatura de 750 °C, a intensidade dos picos do nitrato de bário como pode ser observado na Figura 5.9, indicando que o $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ainda está em processo de decomposição.

A figura 5.10 mostra a comparação dos três sistemas para as principais mudanças de cores, em 700 e 1135 °C.

Figura 5.10 a) Difratogramas com as fases majoritárias de cada sistema em 700 °C e b) Difratogramas com todas as fases presentes em 1135 °C para os três sistemas.



Fonte: A autora.

Como pode ser observado através dos difratogramas, no SN o íon Mn^{+2} oxida até +4 no composto BaMnO_3 , e para os outros sistemas até +5, que é o caso do composto $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$, sendo que o estado de oxidação +4 mais estável que o +5 (34). As decomposições para o SN ocorrem antes que os demais sistemas, isso explica porque o SN trouxe colorações diferentes. Pode-se observar que a mudança

de coloração pelo método proposto ocorre em temperatura mais baixa que nos métodos com mistura física de óxidos.

5.1.3 Fluorescência de raios X por dispersão de energia

Foram feitas fluorescências para saber a pureza dos sais utilizados para o SN, conforme a tabela 5.2.

Tabela 5.2 Valores de pureza para os reagentes utilizados.

Sal	Fornecedor	Pureza (%) (Fornecedor)	Pureza (%) (Fluorescência)
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	ReaTech	99	100,0
$\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	ReaTech	99,8	99,6
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Vetec	98	99,5

Fonte: A autora.

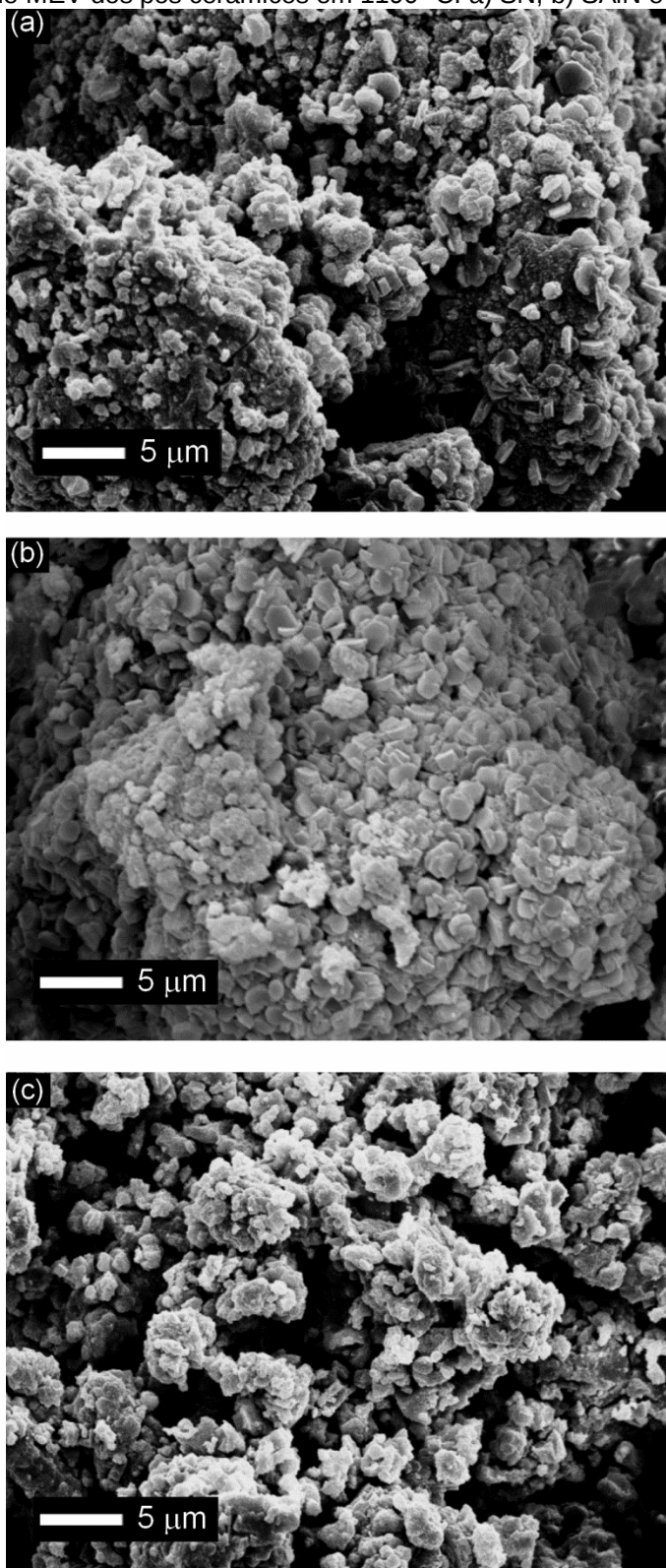
O $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, possui 2% de impurezas referentes principalmente à cloreto (máx. 0,005%), cálcio (máx. 0,005%), plumbo (máx. 0,002%), ferro (máx. 0,002%), magnésio (máx. 0,005%), níquel (máx. 0,02%), potássio (máx. 0,01%), sódio (máx. 0,05%) e zinco (máx. 0,005%), porém essas impurezas não interferiram nos resultados.

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para analisar a morfologia dos sistemas realizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura. Foi necessário fazer micrografias com alta resolução, utilizando-se o emprego da microscopia eletrônica de varredura por campo de emissão (FEG).

A figura 5.11 mostra as micrografias para os três sistemas.

Figura 5.11 Micrografias de MEV dos pós cerâmicos em 1190 °C. a) SN, b) SAIN e c) SAIC.

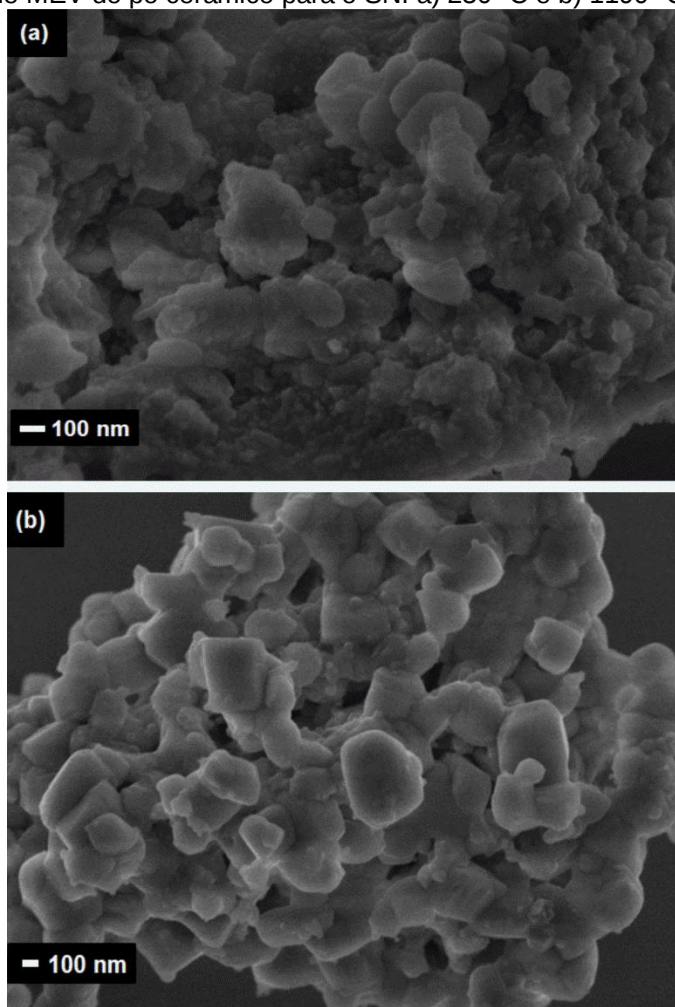


Fonte: A autora.

Para os três sistemas observa-se características semelhantes como formas e tamanhos de partículas irregulares, bem como sua aglomeração.

A figura 5.12 mostra o pó cerâmico para o SN na temperatura de 230 °C e 1190 °C.

Figura 5.12 Micrografias de MEV do pó cerâmico para o SN. a) 230 °C e b) 1190 °C.

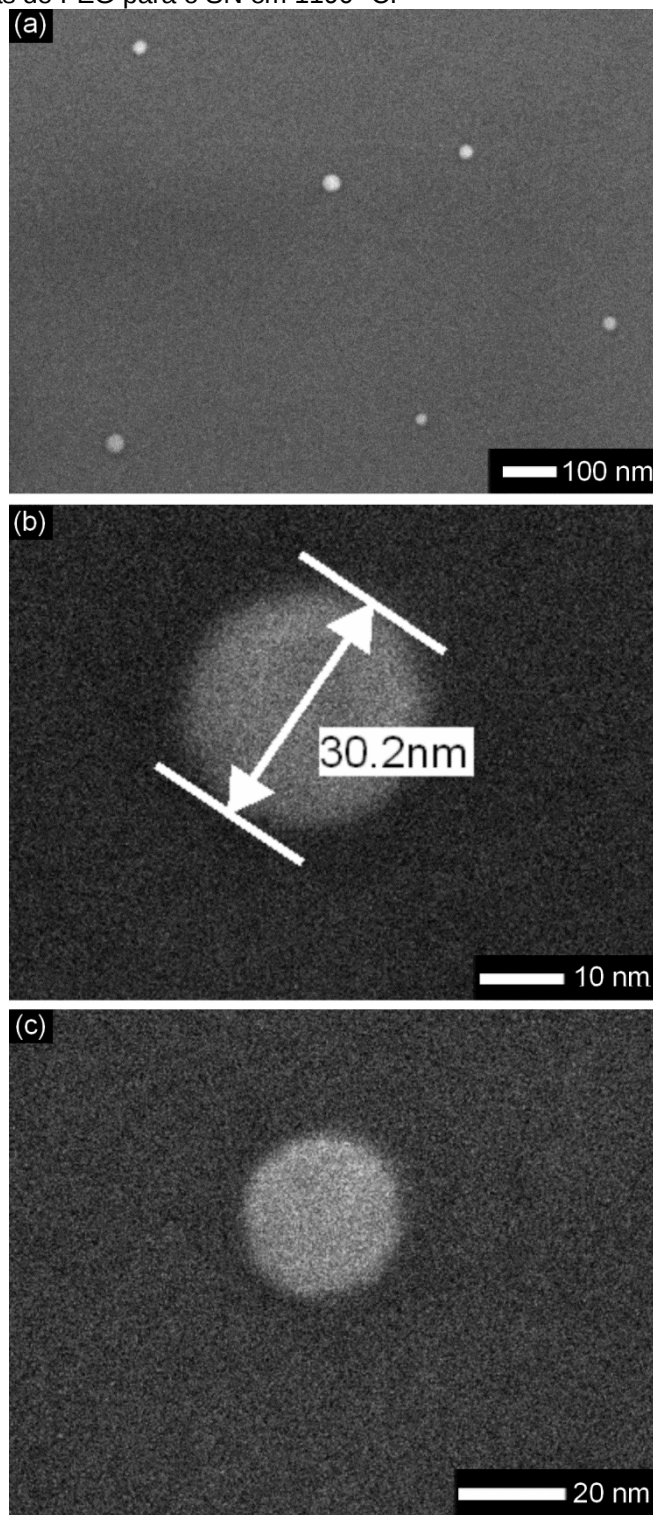


Fonte: A autora.

Observar-se que em 230 °C as partículas estão mais aglomeradas e com tamanhos menores, e com o acréscimo da temperatura aumentam seus tamanhos, o que já era esperado.

As micrografias do SN apresentam distribuição larga quanto ao tamanho de partículas (figura 5.13).

Figura 5.13 Micrografias de FEG para o SN em 1190 °C.



Fonte: A autora.

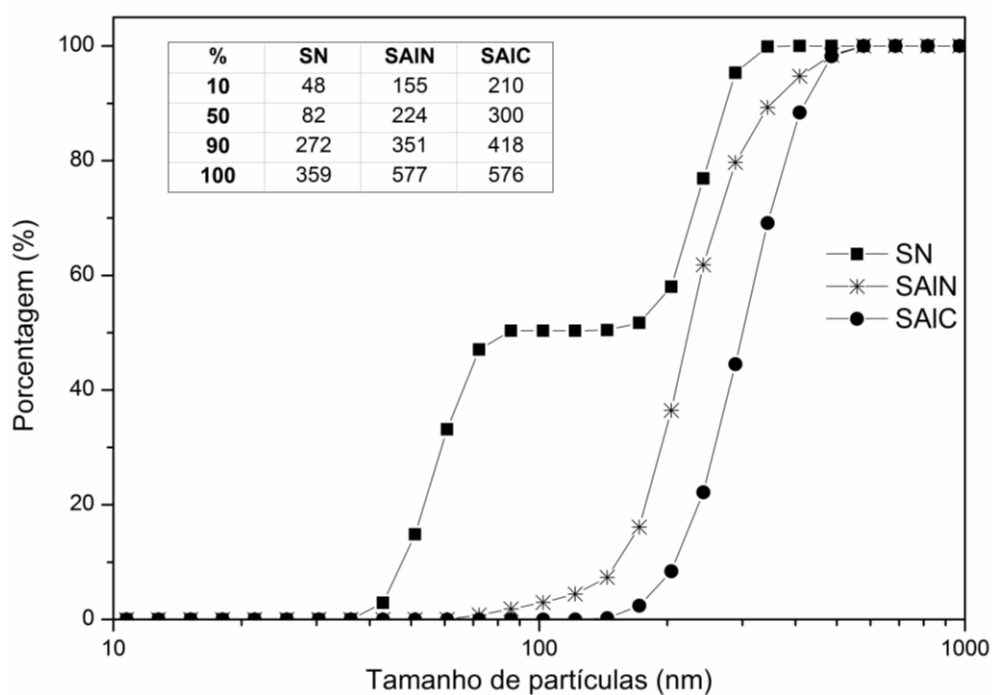
Na temperatura de 1190 °C pode-se observar que o pó cerâmico possui partículas com tamanhos próximos a 20 nm. Pelas micrografias pode-se observar tamanhos de partículas pequenos, o que foi satisfatório, sendo que quanto menor for

à partícula do pó cerâmico, maior será a área superficial. A reflexão da luz nesse pó cerâmico não será a mesma que a do tamanho convencional.

5.1.5 Espectroscopia de Fotocorrelação

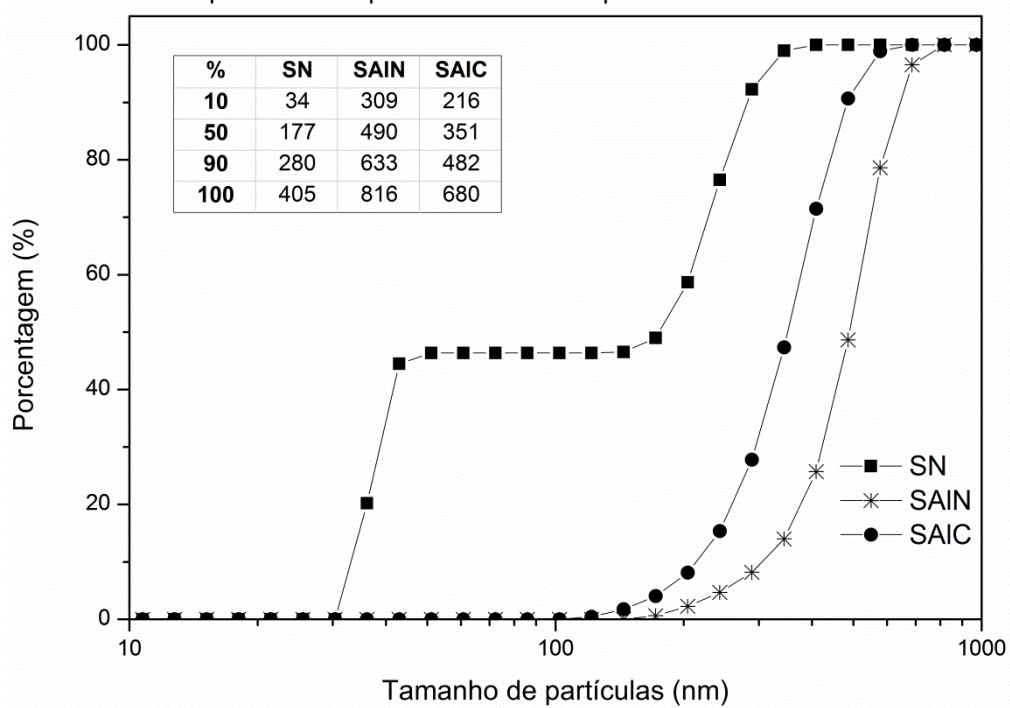
Para saber o tamanho médio das partículas, foram obtidos dados através de um analisador de partículas, como mostrado nas figuras 5.14 a 5.16, nas temperaturas de 230, 610 e 1190 °C respectivamente.

Figura 5.14 Tamanho de partículas do pó cerâmico na temperatura de 230 °C.



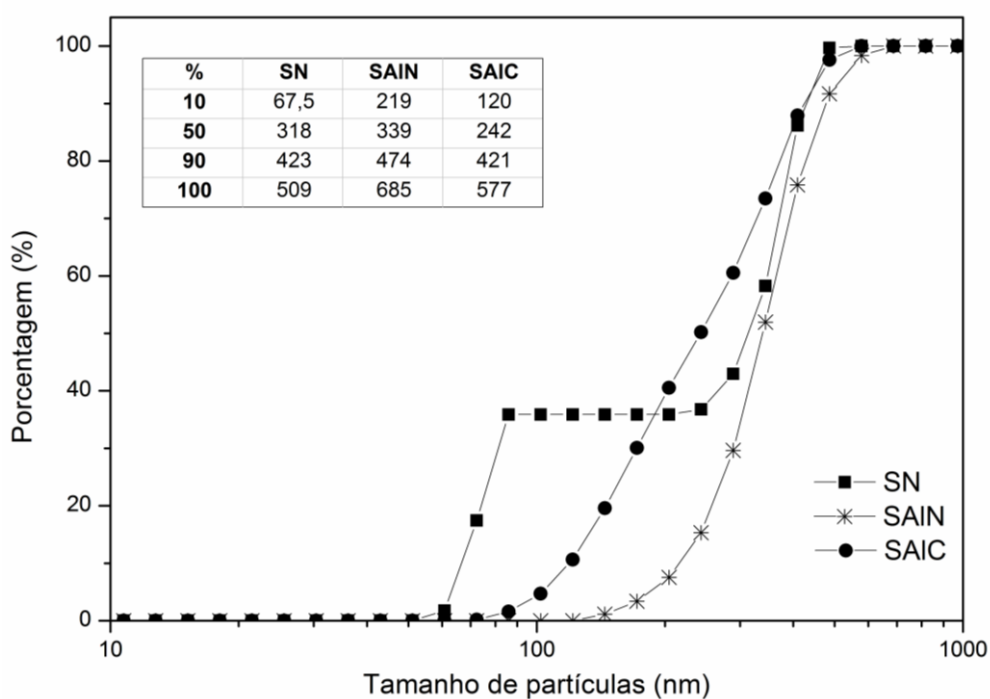
Fonte: A autora.

Figura 5.15 Tamanho de partículas do pó cerâmico na temperatura de 610 °C.



Fonte: A autora.

Figura 5.16 Tamanho de partículas do pó cerâmico na temperatura de 1190 °C.



Fonte: A autora.

Pelos gráficos pode-se observar que para o SN, na temperatura inicial,

intermediária e final obteve-se valores menores de tamanho de partículas. Isso se deve ao método utilizado no preparo do sistema cerâmico. Observa-se também que, para o sistema nanoparticulado, obtem-se uma curva bimodal, devido ao fato do pó cerâmico estar em partes aglomerado, como foi observado nas micrografias que também indicam distribuição bimodal.

Apesar de usar parte do material em solução e parte em suspensão, SAIN e SAIC são monomodais, porém em 1190 °C SAIN inverte em relação ao SAIC, indicando maior sinterização entre as partículas.

5.1.6 Análise Colorimétrica

Avaliou-se a coloração dos pós cerâmicos tratados termicamente entre 230 °C e 1190 °C, através dos parâmetros colorimétricos, obtidos de acordo com o sistema CIE-L*a*b*, cujos valores das coordenadas L*, a* e b* estão descritas na Tabela 5.3, bem como suas temperaturas de calcinação.

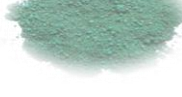
Tabela 5.3 Parâmetros colorimétricos dos pigmentos calcinados em diferentes temperaturas.

Temperatura de Calcinação (°C)	SN			SAIN			SAIC		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
230	70	4,3	17,1	50	7,6	19,6	75	4,15	6,9
460	75	4,2	17,4	60	4,7	14,4	70	2,4	7,8
530	77	3,9	17,1	62	3,0	13,9	65	2,2	6,1
610	79	1,0	15,1	75	1,24	13,8	65	1,8	15,1
700	70	- 17,8	0,22	75	- 7,0	22,5	80	- 5,2	31,0
750	72	- 18,4	- 2,2	76	- 70,7	- 4,5	77	- 44,8	3,7
810	75	- 18,2	- 0,3	77	- 69,8	- 14,9	80	- 47,5	- 7,7
860	75	- 25,2	11,2	75	- 69,9	- 12,6	90	- 73,2	- 14,1
940	80	- 27,4	15,4	75	- 69,3	- 13,4	90	- 76,7	- 17,7
1135	70	- 0,01	40,2	75	- 64,9	- 11,9	78	- 44,1	- 6,6
1190	75	1,3	37,9	75	- 51,4	- 7,8	75	- 37,3	- 4,7

Fonte: A autora.

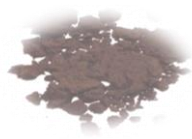
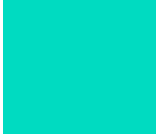
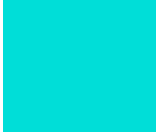
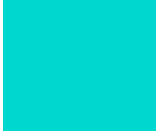
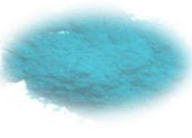
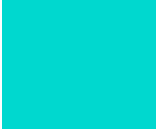
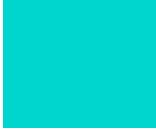
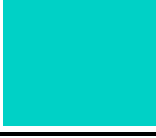
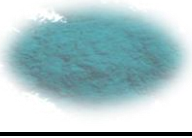
Os valores apresentados na Tabela 5.3, foram substituídos no Programa “Web Color” (63), convertendo-se os valores L*, a* e b*, em uma determinada coloração, que estão descritas nas tabelas 5.4 (SN), 5.5 (SAIN) e 5.6 (SAIC), bem como as respectivas fotos dos pós cerâmicos.

Tabela 5.4 Colorações obtidas para o SN.

Temperatura de Calcinação (°C)	Cor do Programa Web Color	Cor do Pó Cerâmico	Nome da cor por Web Color
230			RosyBrown
460			Tan
530			Tan
610			Silver
700			DarkSeaGreen
750			DarkSeaGreen
810			DarkSeaGreen
860			DarkSeaGreen
940			DarkGray
1135			DarkKhaki
1190			DarkKhaki

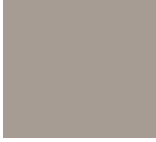
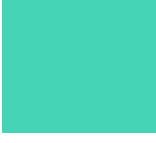
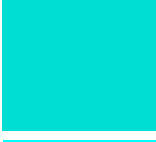
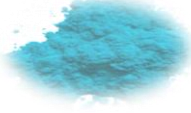
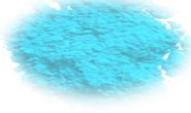
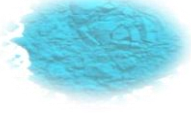
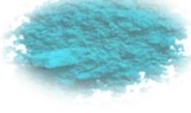
Fonte: A autora.

Tabela 5.5 Colorações obtidas para o SAIN.

Temperatura de Calcinação (°C)	Cor do Programa <i>Web Color</i>	Cor do Pó Cerâmico	Nome da cor por <i>Web Color</i>
230			DimGray
460			RosyBrown
530			RosyBrown
610			Tan
700			Tan
750			DarkTurquoise
810			DarkTurquoise
860			DarkTurquoise
940			DarkTurquoise
1135			DarkTurquoise
1190			DarkTurquoise

Fonte: A autora.

Tabela 5.6 Colorações obtidas para o SAIC.

Temperatura de Calcinação (°C)	Cor do Programa <i>Web Color</i>	Cor do Pó Cerâmico	Nome da cor por <i>Web Color</i>
230			Silver
460			DarkGray
530			DarkGray
610			RosyBrown
700			Tan
750			MediumTurquoise
810			DarkTurquoise
860			Aqua
940			Aqua
1135			Turquoise
1190			MediumTurquoise

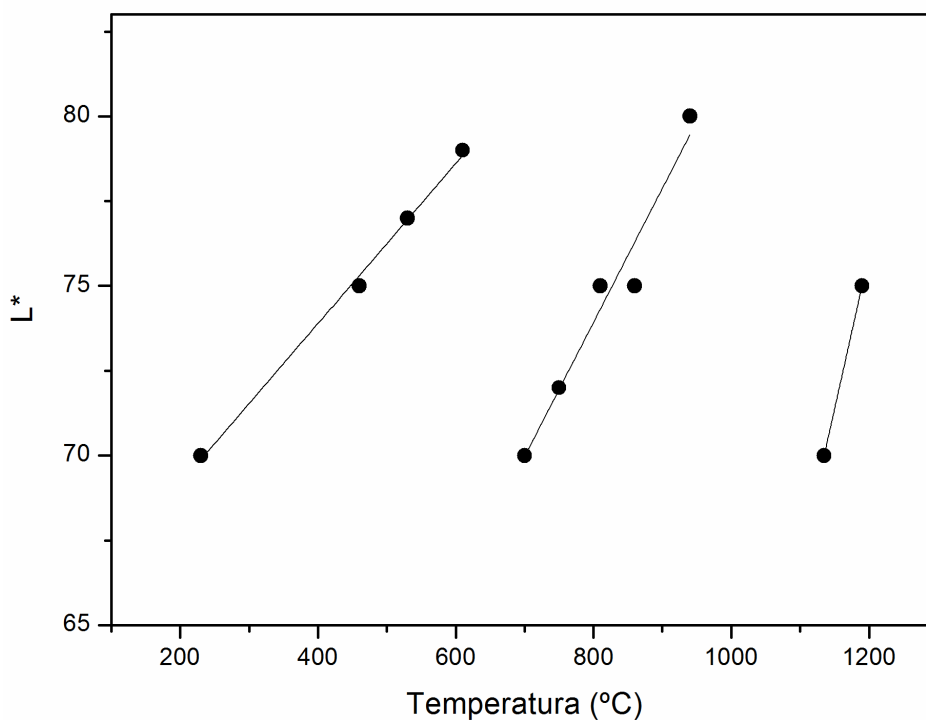
Fonte: A autora.

Pelas imagens, observa-se que em 700 °C tem-se uma mudança de coloração bem definida para o SN, sendo que para os outros sistemas, esta mudança ocorre em 750 °C. Da mesma maneira, nota-se que, em 1135 °C, a coloração novamente muda para o SN, e para os outros sistemas, as colorações se mantiveram.

Sistema Nanoparticulado (SN):

O gráfico 5.17 mostra o crescimento parâmetro colorimétrico L^* , ou seja, a luminosidade (0 preto e 100 branco) nas diferentes temperaturas.

Figura 5.17 Valores respectivos ao crescimento da coordenada colorimétrica luminosidade (L^*) em função da temperatura de calcinação para o SN.



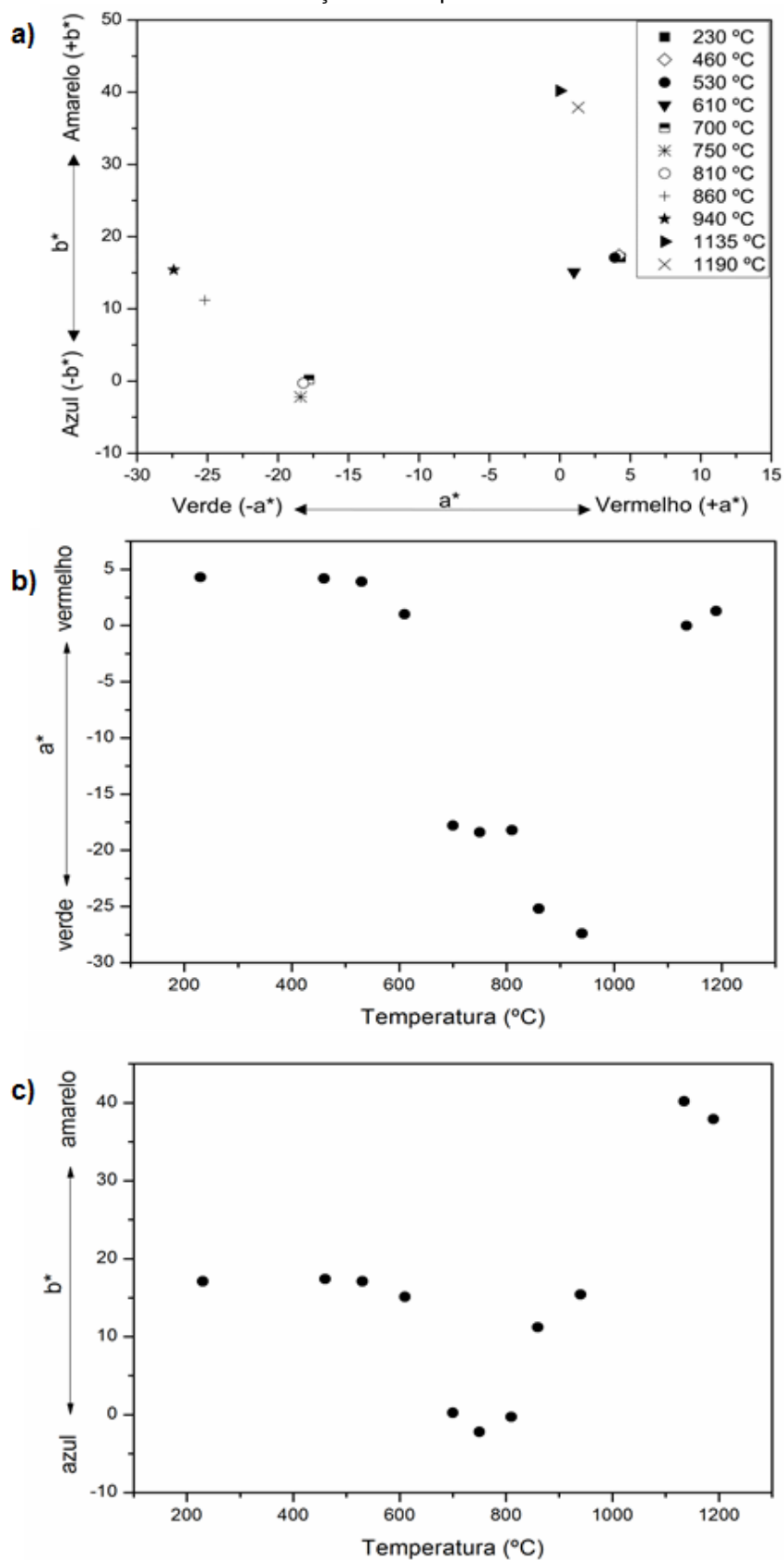
Fonte: A autora.

A coordenada L^* para o SN de 230 °C até 610 °C aumenta de 70 para 79, na passagem de marrom escuro para marrom mais claro. A partir de 700 °C, quando ocorre à primeira mudança de cor, até 940 °C, o parâmetro L^* aumenta com o

acrécimo da temperatura, variando de 70 a 80, porém na segunda mudança bem definida de cor, que ocorre a partir da temperatura de 1135 °C e se mantém em 1190 °C, este parâmetro diminui novamente para 70 e 75, respectivamente.

Comparou-se também os parâmetros colorimétricos a^* e b^* , como pode ser observado no gráfico (Figura 5.18).

Figura 5.18 a) Coordenada colorimétrica a^* em função da coordenada b^* em diferentes temperaturas para o SN, b) Coordenada colorimétrica a^* em função da temperatura e c) Coordenada colorimétrica b^* em função da temperatura.



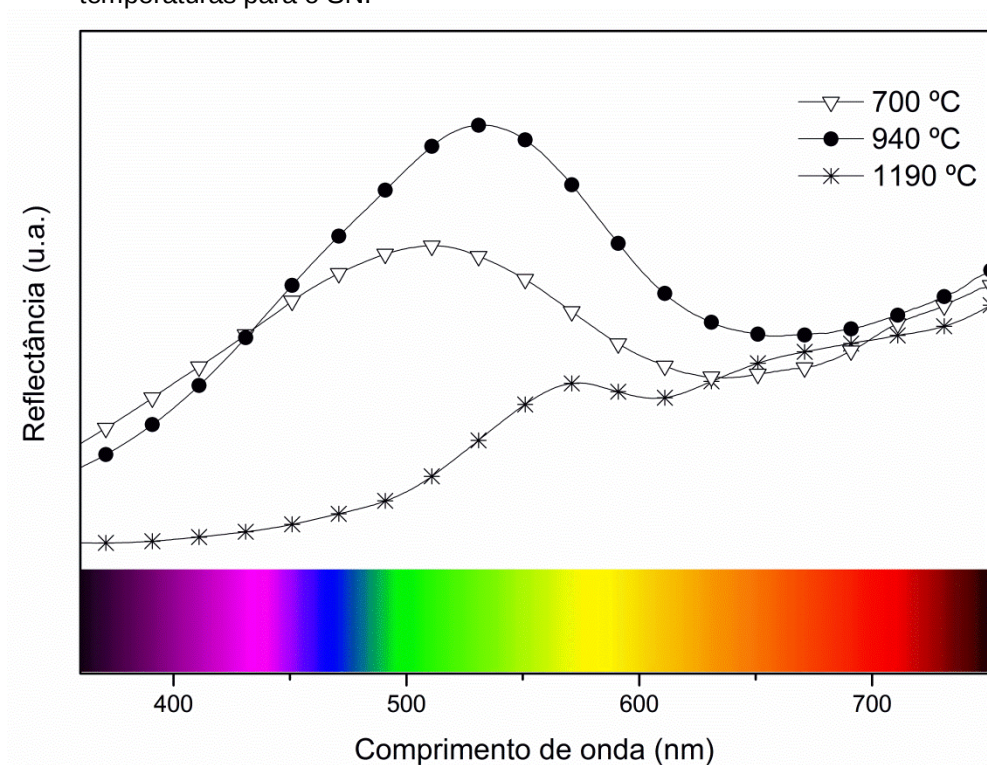
Fonte: A autora.

Até ocorrer a primeira mudança de cor, ou seja, até 610 °C observa-se que os parâmetros a^* e b^* são positivos, tendendo às cores vermelho e amarelo, respectivamente, conferindo com as colorações marrons reais dos pós cerâmicos.

Entre 700 °C até 810 °C, os parâmetros a^* e b^* são negativos, ou seja, tende à cor verde e azul. Até 940 °C, o parâmetro b torna-se positivo, mudando um pouco na tonalidade, mas a mudança na coloração ocorre mesmo, em 1135 °C a 1190 °C, quando os parâmetros a^* e b^* tornam-se novamente positivos, sendo que o b^* possui valor mais alto do que das temperaturas iniciais. Por isso o pó cerâmico tem tonalidade mais amarelada.

A figura 5.19 ilustra o comportamento do espectro de refletância dos pós cerâmicos em função do comprimento de onda para as temperaturas de calcinação de 700, 940 e 1190 °C. Em 700 °C e 940 °C, observa-se bandas bem definidas que correspondem ao comprimento de onda entre 450 a 600 nm, com colorações verdes e finalmente em 1190 °C percebe-se duas bandas, a primeira entre aproximadamente 550 a 600 nm, e outra entre 600 a 700 nm, conferindo uma coloração com tonalidade marrom amarelada. As bandas são referentes às transições eletrônicas d-d do manganês em diferentes estados de oxidação.

Figura 5.19 Espectro de refletância na região do UV-vis para os pós cerâmicos em diferentes temperaturas para o SN.

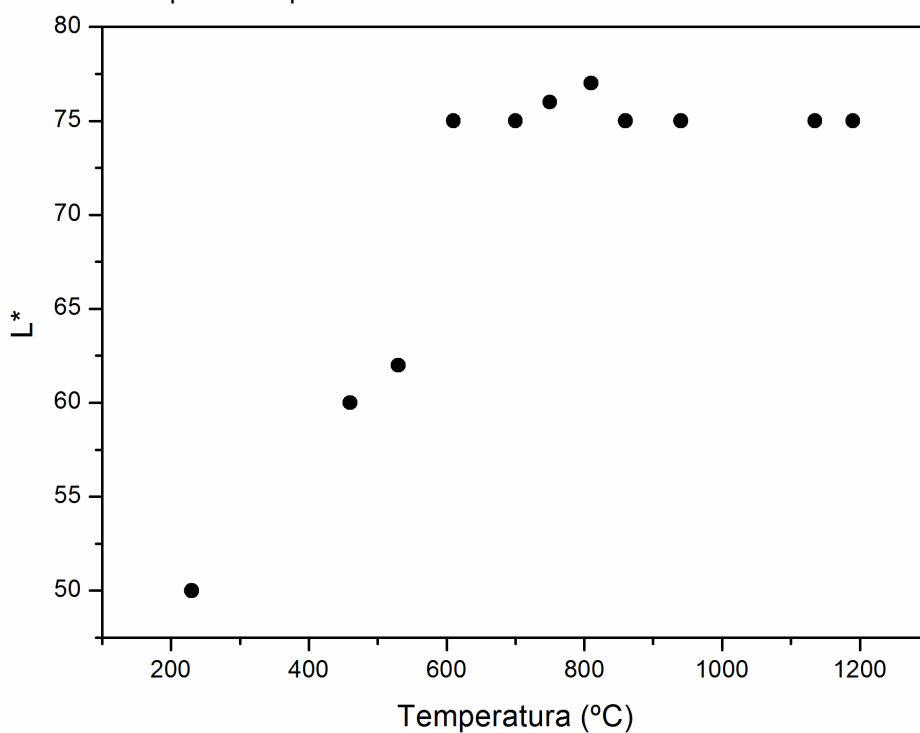


Fonte: A autora.

Sistema com somente Alumina Nanoparticulada (SAIN):

Analisando o SAIN, observa-se que o parâmetro colorimétrico L^* aumenta com o acréscimo da temperatura até 810 °C, e nas temperaturas seguintes esse parâmetro se mantém constante, como mostra a Figura 5.20.

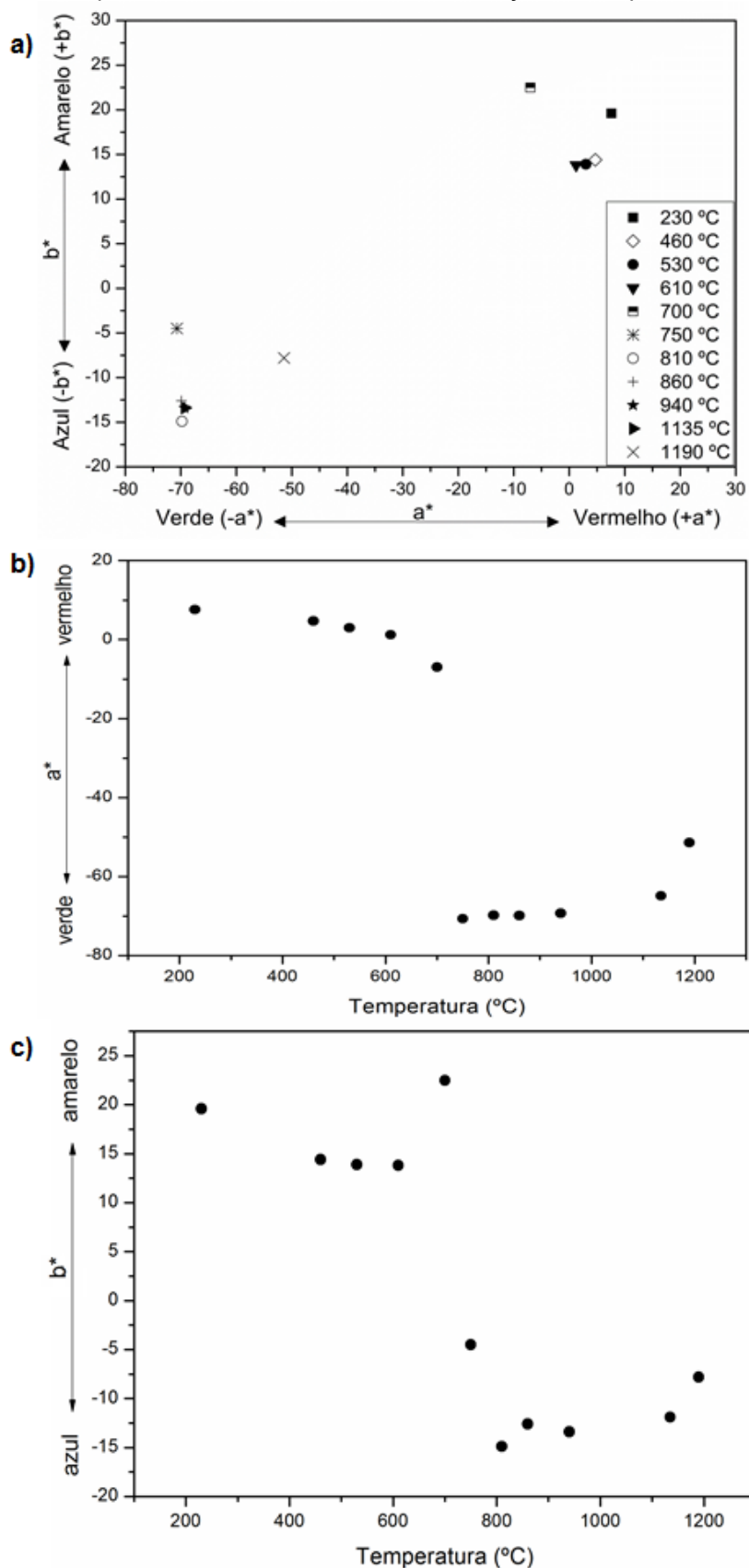
Figura 5.20 Valores respectivos do crescimento da coordenada colorimétrica luminosidade (L^*) em diferentes temperaturas para o SAIN.



Fonte: A autora.

Os parâmetros colorimétricos a^* e b^* até 700 °C mantiveram-se positivos, tendendo à coloração marrom, e a partir da primeira mudança de fase, estes valores tornaram-se negativos, tendendo à cor verde, como pode ser visto na Figura 5.21, que apresenta comportamento dos parâmetros colorimétricos a^* e b^* do sistema SAIN em diferentes temperaturas de calcinação.

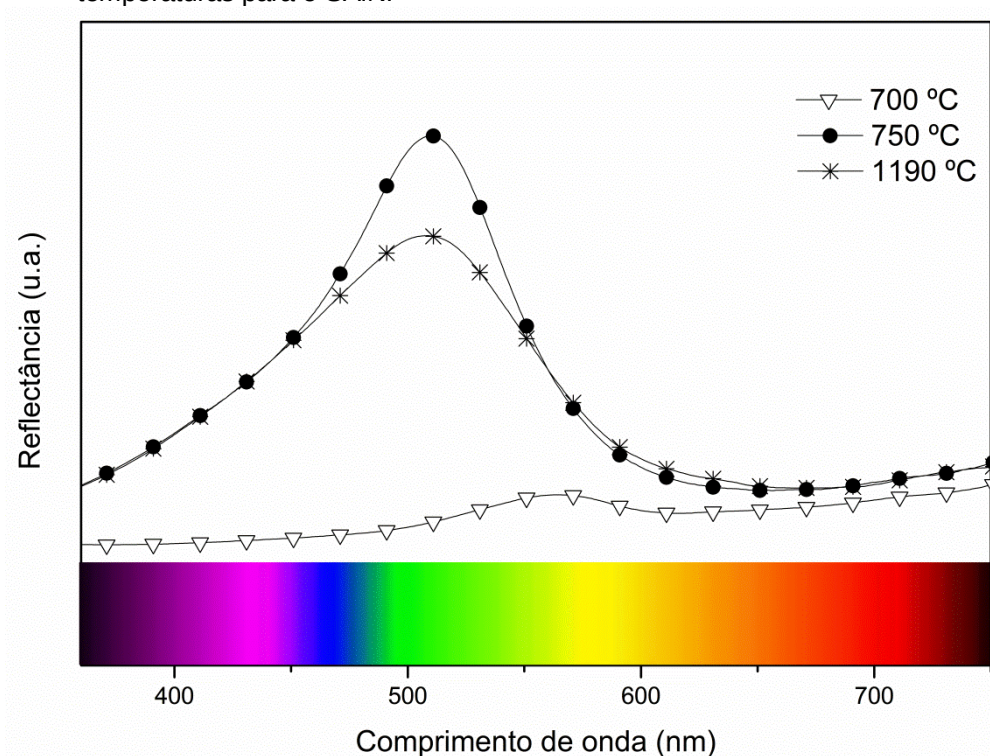
Figura 5.21 a) Coordenada colorimétrica a^* em função da coordenada b^* em diferentes temperaturas para o SAIN, b) Coordenada colorimétrica a^* em função da temperatura e c) Coordenada colorimétrica b^* em função da temperatura.



Fonte: A autora.

A figura 5.22 apresenta o comportamento da reflectância dos pós cerâmicos para o SAIN em função do comprimento de onda durante as mudanças de cores. Esta figura traz informações diferentes do SN, pois na temperatura de 1190 °C, observa-se uma banda bem definida entre 500 e 550 nm.

Figura 5.22 Espectro de refletância na região do UV-vis para os pós cerâmicos em diferentes temperaturas para o SAIN.

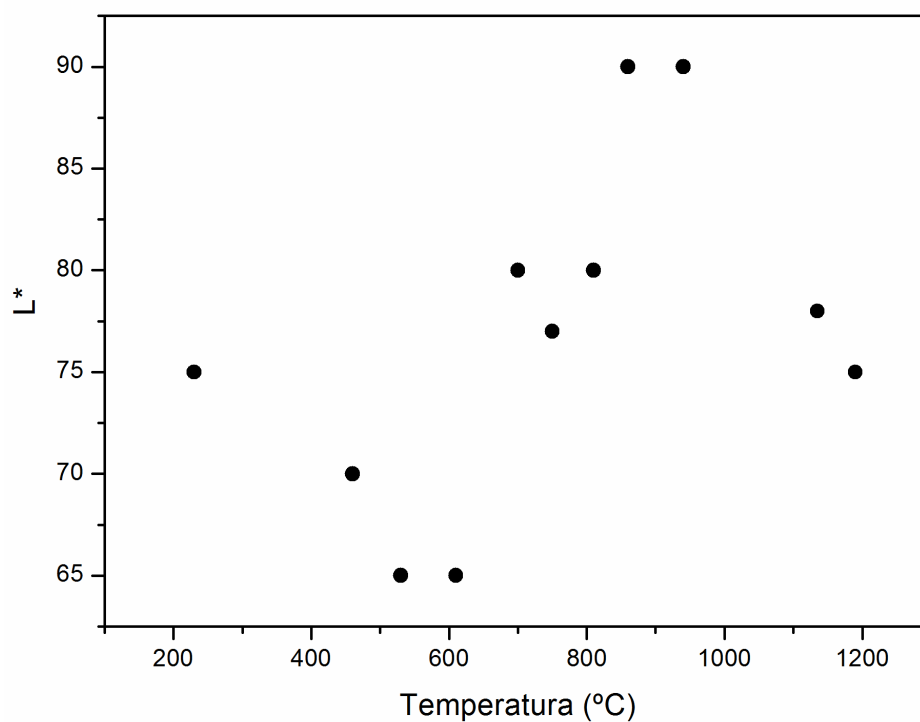


Fonte: A autora.

Sistema com Alumina Convencional (SAIC):

A figura 5.23 mostra que o parâmetro colorimétrico L^* para o SAIC, observa-se que na maioria das temperaturas, estava entre 65 e 80, sendo que esta luminosidade teve um valor máximo em L^* igual a 90, nas temperaturas de 860 e 940 °C, quando a coloração verde apresentou-se mais clara.

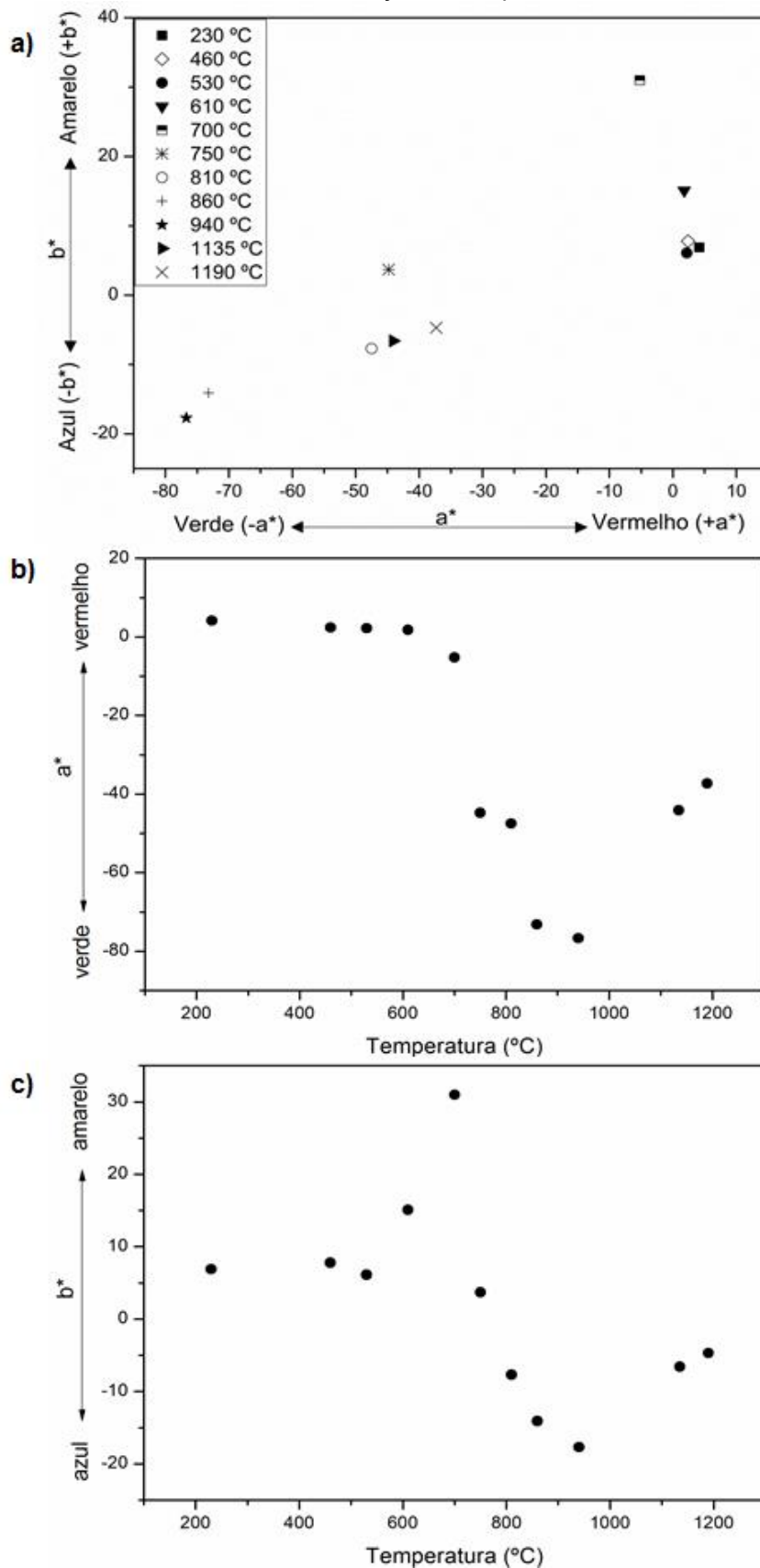
Figura 5.23 Valores respectivos ao crescimento da coordenada colorimétrica luminosidade (L^*) em diferentes temperaturas para o SAIC.



Fonte: A autora.

Os valores das coordenadas colorimétricas a^* e b^* para o sistema SAIC estão representados na figura 5.24. Até a primeira mudança de cor, os parâmetros mantiveram-se positivos, conferindo a coloração marrom. A partir de 750 °C, as colorações observadas foram verdes, com valores maiores do parâmetro a^* a cor verde apresentou-se mais escura e com valores menores a cor verde ficou mais clara.

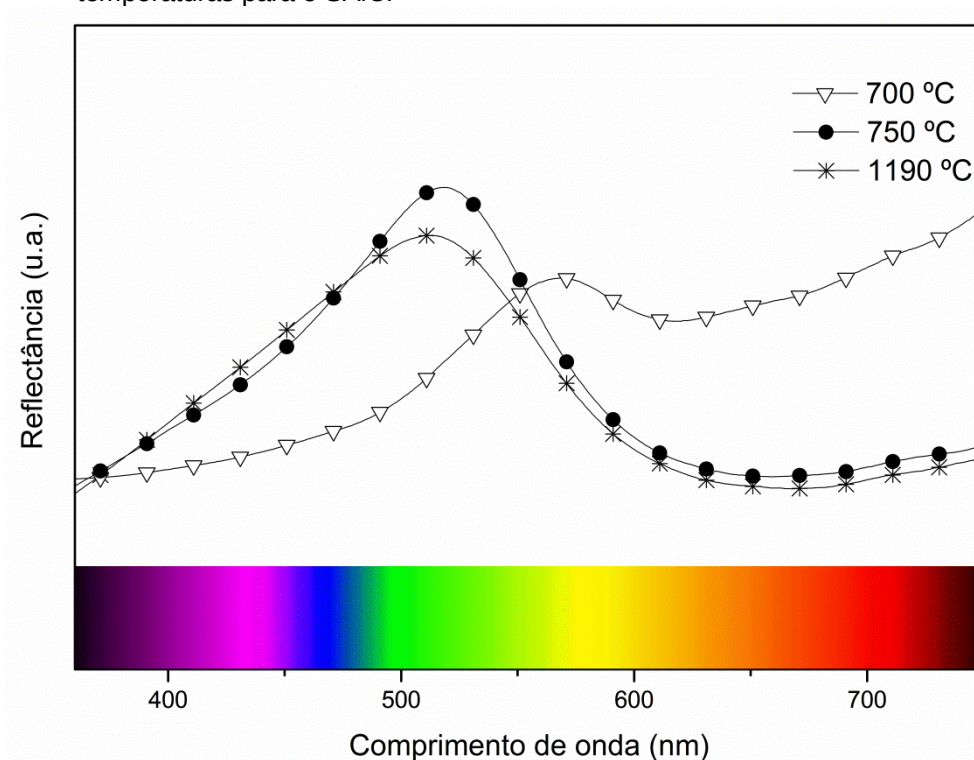
Figura 5.24 a) Coordenada colorimétrica a^* em função da coordenada b^* em diferentes temperaturas para o SAIC, b) Coordenada colorimétrica a^* em função da temperatura e c) Coordenada colorimétrica b^* em função da temperatura.



Fonte: A autora.

A figura 5.25 representa a reflectância para o SAIC, o qual mostra um comportamento semelhante ao SAIN, e diferencia-se na temperatura de 1190 °C do SN.

Figura 5.25 Espectro de refletância na região do UV-vis para os pós cerâmicos em diferentes temperaturas para o SAIC.



Fonte: A autora.

A coloração foi determinante neste trabalho, pois o método utilizado no SN trouxe colorações que não foram observadas para outros sistemas. Comprovou-se através das coordenadas colorimétricas e da reflectância que o sistema com pó cerâmico em tamanhos de partículas menores apresentaram colorações diferentes.

6 CONCLUSÕES

A proposta de um método de síntese para materiais nanométricos permitiu obter um sistema óxido em escala nanométrica.

Esse método teve como principal vantagem a temperatura mais baixa de calcinação do sistema óxido quando comparado a outros métodos de síntese que foram estudados neste trabalho. Esta correlação está associada à decomposição do $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ e também à síntese a partir da temperatura de 1135 °C. Na temperatura de 1135 °C, o pó cerâmico nanoparticulados apresentou uma coloração que não foi observado para os outros métodos de síntese.

Este abaixamento na temperatura de síntese está associado com o pequeno tamanho de partículas que pode ser observado nas micrografias da microscopia eletrônica de varredura.

O método utilizado foi eficaz para síntese de pó cerâmicos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De acordo com os resultados deste trabalho, apresenta-se as seguintes sugestões de trabalhos futuros:

Sintetizar composições comerciais de pigmentos através desse método de síntese.

Testar a metodologia para outros sistemas que sejam beneficiados pelo efeito da miniaturização, tais como, fármacos, sensores, dentre outros.

Caracterizar as fases nas diferentes temperaturas através de métodos de refinamento.

8 REFERÊNCIAS

- 1 FEYNMAN, R. P. **There's plenty of room at the bottom**. Caltech, California Institute of Technology, 1959. Palestra proferida por ocasião da Reunião Anual da Sociedade Americana de Física, Caltech, 1959.
- 2 MELO, C. P.; PIMENTA, M. Nanociências e Nanotecnologia. **Parcerias Estratégicas**, n.18, p. 9-22, Ago 2004.
- 3 BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A. P. N. Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial. **Cerâmica Industrial**, v.3, n.4-6, p.13-17, 1998.
- 4 CASALI, G. P. **Pigmentos de TiO₂ Dopado com Metais de Transição Cromo e Manganês**. 100f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.
- 5 DONDI, M.; MATTEUCCI, F.; ZAMA, I.; CRUCIANI, G. High-performance yellow ceramic pigments Zr(Ti_{1-x-y}Sn_{x-y}V_yM_y)O₄ (M = Al, In, Y): Crystal structure, colouring mechanism and technological properties. **Materials Research Bulletin**, v.42, n.1, p.64-76, Jan 2007.
- 6 DEL NERO, G.; CAPPELLETTI, G.; ARDIZZONE, S.; FERMO, P.; GILARDONI, S. Yellow Pr-zircon pigments - The role of praseodymium and of the mineralizer. **Journal of the European Ceramic Society**, v.24, n.14, p.3603-3611, Nov 2004.
- 7 PISHCH, I. V.; RADION, E. V. Use of the precipitation method in the synthesis of ceramic pigments. **Glass and Ceramics**, v.62, n.47, p.189-191, 2005.
- 8 LISBOA-FILHO, P. N.; ZENATTI, A.; CASALI, G. M.; PASKOCIMAS, C. A.; ORTIZ, W. A.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Magnetic behavior at low temperatures of Ti oxide polycrystalline samples. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.24, n.3, p.241-245, Jul 2002.
- 9 SHIRPOUR, M.; SANI, M. A. F.; MIRHABIBI, A. Synthesis and study of a new class of red pigments based on perovskite YAlO₃ structure. **Ceramics International**, v.33, n.8, p.1427-1433, 2007.
- 10 CADIOLI, L. P.; SALLA, L. D. Nanotecnologia: um estudo sobre seu histórico, definição e principais aplicações desta inovadora tecnologia. p. 98-105.
- 11 KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R.E. C₆₀: Buckminsterfullerene. **Nature**. v. 318, p. 162-163, Nov 1985.

- 12 IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**. V.354, p. 56-58, Nov 1991.
- 13 CRAIGHEAD, H. G. Nanostructure science and technology: Impact and prospects for biology. **Journal of Vacuum Science & Technology**. v. 21, n.5, p. 216-221, 2003.
- 14 SINGHAL, A. On nanoparticle aggregation during vapor phase synthesis. **Nanostructured Materials**, v. 11, n.4, p. 545-52, 1999.
- 15 JANBEY, A.; PATI, R. K; TAHIR, S.; PRAMANIK, P. A new chemical route for the synthesis of nano-crystalline α -Al₂O₃ powder. **Journal of The European Ceramic Society**. v. 21, p. 2285-2289, 2001.
- 16 SRDIC, V. V.; WINTERER, M. Aluminum-doped zirconia nanopowders: Chemical vapor synthesis and structural analysis by Rietveld refinement of X-ray diffraction data. **Chemistry of Materials**, v.15, n.13, p.2668-2674, Jul 1 2003.
- 17 AL'MYASHEVA, O. V.; KORYTKOVA, E. N.; MASLOV, A. V.; GUSAROV, V. V. Preparation of Nanocrystalline Alumina under Hydrothermal Conditions. **Inorganic Materials**, v.41, n.5, p.540-547, 2005.
- 18 JUSTE, J. P.; SANTOS, I. P.; MARZÁN, L. M. L.; MULVANEY, P. Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications. **Coordination Chemistry Reviews**. v. 29, n.17-18, p. 1870-1901, Set 2005.
- 19 SCHABBACH, L. M.; FREDEL, M. C.; PETTER, C. O.; MANFREDINI, B. T.; BONDIOLI, F. Predição da Cor de Esmaltes Cerâmicos Opacos Utilizando o Modelo de Kubelka-Munk. **Cerâmica Industrial**, v.9, n.4, p.32-36, 2004.
- 20 HOSSEINI-ZORI, M.; NASSAJ, E. T.; MIRHABIBI, A. R. Effect of synthesis parameters on a hematite-silica red pigment obtained using a coprecipitation route. **Dyes and Pigments**, p.1-6, 2007.
- 21 LOPES, K. P. **Desenvolvimento de Pigmentos Nanométricos Encapsulados**. 77 f, Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- 22 CAVA, S. S. **Síntese de Pigmentos Nanométricos a Base de Al₂O₃ Dopado com Metais de Transição por meio do Método dos Precursores Poliméricos**. 95 f, Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.
- 23 CANDEIA, R. A. **Síntese e Caracterização de Pigmentos Cerâmicos à Base de Ferrita**. 76 f, Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2004.

- 24 MELCHIADES, F. G.; BOSCH, A. O. Cores e Tonalidades em Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v.4, n.1-6, p.11-18, 1999.
- 25 ZASSO, C. F. A Influência da Granulometria de Corantes e Esmaltes no Desenvolvimento das Cores. **Cerâmica Industrial**, v.2, n.3-4, p.41-49, 1997.
- 26 MILANEZ, K. W.; KNISS, C. T.; BERNARDIN, A. M.; RIELLA, H. G.; KUHNEN, N. C. Caracterização de pigmentos inorgânicos à base de Fe, Zn e Cr utilizando resíduo de galvanoplastia como matéria-prima **Cerâmica**, v.51, p.107-110, 2005.
- 27 VIEIRA, F. T. G. **Influência dos contra-íons (antimônio ou molibdênio) em pigmentos à base de TiO_2 : Cr.** 87 f, Dissertação (Mestrado) Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.
- 28 XAVIER, C. S. **Pigmentos Nanométricos, Constituídos por Ferritas, Obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos.** 77 f, Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.
- 29 ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e Meio Ambiente**, 3ª edição, Bookman, p.115, 301-302, 671.
- 30 RICHERSON, D. W. Dielectric, Magnetic, Optical Behavior. In: **Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design**. New York: Marcel Dekker, p. 300-302, 1992.
- 31 MACHADO, P. P.; HOTZA, D.; PETTER, C.; BERGMANN, C. P. Controle de Qualidade para Revestimentos Cerâmicos Através da Análise Colorimétrica de Superfície Vidrada Monocromática. **Cerâmica Industrial**, v.2, n.3-4, p.51-55, 1997.
- 32 ESCRIBANO, P.; CARDA, J.; CORDONCILLO, E. **Esmaltes y Pigmentos Cerámicos**. In: IBERICA, F. E. Castellon, 2001, p. 189-242.
- 33 SPINELLI, A. **Síntese de pigmento cerâmico contendo óxido de ferro e sílica amorfa.** 75 f, Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.
- 34 LEE, J. D. **Química Inorgânica: Não tão concisa** In. 5ª. ed: Edgard Blucher, 1999, p. 166-170, 371-390.
- 35 APPOLONI, C. R.; QUINONES, F. R. E.; ARAGAO, P. H. A.; DOS SANTOS, A. O.; DA SILVA, L. M.; BARBIERI, P. F.; DO NASCIMENTO, V. F.; COIMBRA, M. M. EDXRF study of Tupi-Guarani archaeological ceramics. **Radiation Physics and Chemistry**, v.61, n.3-6, p.711-712, Jun 2001.
- 36 JIN, P.-J.; HUANG, W.; JIANHUA, W.; ZHAO, G.; WANG, X.-L. The identification of the pigments used to paint statues of Feixiang Cliff in China in late 19th century

by micro-Raman spectroscopy and scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray analysis. **Journal of Molecular Structure**, v.983, n.1-3, p.22-26, Nov 1 2010.

37 KARPOV, A. S.; NUSS, J.; JANSEN, M.; KAZIN, P. E.; TRETYAKOV, Y. D. Synthesis, crystal structure and properties of calcium and barium hydroxyapatites containing copper ions in hexagonal channels. **Solid State Sciences**, v.5, n.9, p.1277-1283, Sep 2003.

38 HANEDA, K.; MORRISH, A. H. Magnetic properties of small particles for possible magneto-optical pigments. **IEEE Transactions on Magnetism**, v.35, n.5, p.3490-3495, Sep 1999.

39 KOKSHAROV, Y. A.; PANKRATOV, D. A.; GUBIN, S. P.; KOSOBUDSKY, I. D.; BELTRAN, M.; KHODORKOVSKY, Y.; TISHIN, A. M. Electron paramagnetic resonance of ferrite nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v.89, n.4, p.2293-2298, Feb 15 2001.

40 YANG, G. Q.; HAN, B.; SUN, Z. T.; YAN, L. M.; WANG, X. Y. Preparation and characterization of brown nanometer pigment with spinel structure. **Dyes and Pigments**, v.55, n.1, p.9-16, Oct 2002.

41 BERNARDI, M. I. B.; CAVA, S.; PAIVA-SANTOS, C. O.; LEITE, E. R.; PASKOCIMAS, C. A.; LONGO, E. Comparison of blue pigments prepared by two different methods. **Journal of the European Ceramic Society**, v.22, n.16, p.2911-2919, 2002.

42 CANDEIA, R. A.; SOUZA, M. A. F.; BERNARDI, M. I. B.; MAESTRELLI, S. C.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G.; LONGO, E. Monoferrite BaFe_2O_4 applied as ceramic pigment. **Ceramics International**, v.33, n.4, p.521-525, 2007.

43 JANEWAY, P. A. Nanotechnology - It's more than size. **American Ceramic Society Bulletin**, v.82, p.31-38, 2003.

44 DAS, R. N.; BANDYOPADHYAY, A.; BOSE, S. Nanocrystalline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ using sucrose. **Journal of the American Ceramic Society**, v.84, n.10, p.2421-2423, Oct 2001.

45 LEVIN, I.; BRANDON, D. Metastable alumina polymorphs: Crystal structure and transition sequences. **Journal American Ceramic Society**, v.81, n.8, p.1995-2012, 1998.

46 Classification and chemical descriptions of the complex inorganic color pigments. In: ASSOCIATION, C. P. M., 2010. p. 11.

47 EKAMBARAM, S. Combustion synthesis and characterization of new class of ZnO-based ceramic pigments. **Journal of Alloys and Compounds**, v.390, n.1-2, p.L4-L6, Mar 22 2005.

48 OCANA, M.; ESPINOS, J. P.; CARDA, J. B. Synthesis, through pyrolysis of aerosols, of $\text{YIn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{O}_3$ blue pigments and their efficiency for colouring glazes. **Dyes and Pigments**, v.91, n.3, p.501-507, Dec 2011.

49 DONDI, M.; LYUBENOVA, T. S.; CARDA, J. B.; OCAÑA, M. M-doped Al_2TiO_5 (M=Cr, Mn, Co) solid solutions and their use as ceramic pigments. **Journal of the American Ceramic Society**, v.92, n.9, p.1972-1980, 2009.

50 AZEVEDO, E. **Síntese e Caracterização de Pigmentos Cerâmicos Silicato de Cobalto Obtidos por Métodos Químicos**. 120 f, Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2000.

51 MUÑOZ, R.; MASO, N.; JULIÁN, B.; MÁRQUEZ, F.; BELTRÁN, H.; ESCRIBANO, P.; CORCONCILLO, E. Environmental Study of Cr_2O_3 - Al_2O_3 Green Ceramic Pigment Synthesis. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 24, n. 7, p. 2087-2094, 2004.

52 LIMA, P. Rotas de Síntese e a Homogeneidade dos Precursores de Mulita e Corderita. **Química Nova**, v. 21, n. 5, 1998.

53 BELMONTE, E. **Espectrometria por fluorescência de raios X por reflexão total: Um estudo simulado utilizando o método de Método de Monte Carlo**. 164 f, Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

54 JANSEN, R. Q. F. **Polymer Encapsulation of Titanium Dioxide: Efficiency, Stability and Compatibility**, 1995, 146 f, Tese (Doutorado) - Technische Universiteit Eindhoven, Helmond, 1995.

55 SCHMIDT, H. Chemistry of material preparation by the sol gel process. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 100, n. 1-3, p. 51-64, 1988.

56 LI, Y. X.; GALATSIS, K.; WLODARSKI, W.; PASSACANTANDO, M. Microstructural characterization of $\text{MoO}_3\pm\text{TiO}_2$ nanocomposite thin films for gas sensing. **Sensors and actuators B**, v. 77, p. 27-34, 2001.

57 LOPES, K. P.; CAVALCANTE, L. S.; SIMÕES, A. Z.; GONÇALVES, R. F.; ESCOTE, M.T.; VARELA, J.A. ; LONGO, E.; LEITE, E. R. NiTiO_3 nanoparticles encapsulated with SiO_2 prepared by sol-gel method. **Journal of Sol-gel Science and Technology**. v. 45, p. 151-155, 2007

58 PIERRE, A.C. Sol-gel processing of ceramic powders. **Ceramic Bulletin**. v. 8, p.1281-1288, 1991.

59 MAEDA, N.; URAKAWA, A.; SHARMA, R.; BAIKER, A. Influence of Ba precursor on structural and catalytic properties of Pt Ba/alumina NO_x storage-reduction catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 103, n. 1-2, p. 154-162, Mar 2011.

60 BECEIRO, J. L.; COSP, J. P.; ARTIAGA, R.; SAAVEDRA, J. T.; NAYA, S. Thermal characterization of ammonium alum. **Journal of thermal analysis and calorimetry**. v. 104, n.1, p. 127-130, 2011.

61 TEJUCA, L. G.; FIERRO, J. L.; TASCÓN, J. M. D. Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides. **Journal Advances in Catalysis**. v. 36, p. 237-328, 1989.

62 SAMULON, E. C. **Magnetic phases of the frustrated spin dimer compound $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$** . 174f. Tese (Doutorado) - Stanford University, 2010.

63 Programa *Web Color*. Disponível em: <<http://www.workwithcolor.com/color-converter-01.htm>>. Acesso em: 18 nov. 2012.