

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

RENATA MARTINS DA SILVA

SÍNTESE DE MATERIAL PARTICULADO AMARELO A BASE DE TiO_2 CONTENDO
 MoO_3 E Bi_2O_3

PONTA GROSSA
2013

RENATA MARTINS DA SILVA

SÍNTESE DE MATERIAL PARTICULADO AMARELO A BASE DE TiO_2 CONTENDO
 MoO_3 E Bi_2O_3

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

Orientador: Prof. Dr. Sergio Mazurek
Tebcherani

Co-orientador: Dr. Evaldo Toniolo Kubaski

PONTA GROSSA
2013

S581 Silva, Renata Martins da
Síntese de material particulado amarelo a base de TiO_2 contendo MoO_3 e Bi_2O_3 / Renata Martins da Silva. Ponta Grossa, 2013.
44 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani.

Coorientador: Evaldo Toniolo Kubaski

1. Pigmento inorganico. 2. Rutilo. 3. TiO_2 . 4. $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.
5. $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. I. Tebcherani, Sergio Mazurek. II. Kubaski, Evaldo
Toniolo III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em
Engenharia e Ciência de Materiais. IV. T.

CDD: 666.04

RENATA MARTINS DA SILVA

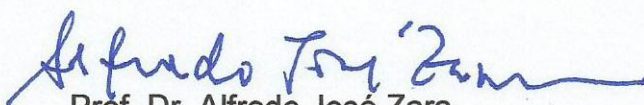
SÍNTESE DE MATERIAL PARTICULADO AMARELO A BASE DE TiO_2
CONTENDO MoO_3 E Bi_2O_3

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



Prof. Dr. Alfredo José Zara
Doutor em Química (Físico-Química)
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. Mário Lúcio Moreira
Doutor Ciências (Físico-Química)
Universidade Federal de Pelotas

Dedico a Deus, aos meus pais Antonio e Divone e amigos.
Pelo amor e incentivo, a todos eles, meu carinho e gratidão.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, imenso amor e cuidado incessante.

Aos meus pais Antonio e Divone que sempre me apoiaram com amor e paciência, me deram forças para não desistir e, mais do que isso, trabalharam sacrificando seus sonhos em favor dos meus. A tia Nilda pelo amor, carinho e orações ao longo desses anos.

Ao meu orientador e professor Dr Sergio Mazurek Tebcherani pela orientação, e mais do que isso pela amizade, conversas, opiniões, incentivos. Obrigada por sua paciência, dedicação e disposição em todo esse tempo de pesquisa.

Aos queridos companheiros de trabalho e salinha Evaldo e Suélen pelos momentos de amizade, risos, apoio nas horas difíceis, carinho e compreensão.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Aos meus amigos da igreja aliança pelo carinho e alegria de sempre.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Foi sintetizado um material particulado a base de TiO_2 , contendo uma pequena quantidade de compostos de bismuto e de molibdênio apresentando boa reprodutibilidade. O material foi produzido a partir de uma composição de 99% (mol%) de rutilo TiO_2 e 1% de MoO_3 , previamente misturados e calcinado a 1200 °C. A composição estudada consistia de 99,8% da mistura acima e 0,2% de subnitrato de bismuto hexahidratado, $\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9 (\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Esta mistura em pó [(99,8% de TiO_2 + MoO_3 e 0,2% de $\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9 (\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)], foi homogeneizada e calcinada em forno tubular a 1200 °C, utilizando-se quatro taxas de aquecimento diferentes: 1, 30, 40 e 60 °C /min. O pó calcinado foi caracterizado por difração de raios X (DRX) para identificação das fases resultantes, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliação da microestrutura e grau de aglomeração dos pós, o tamanho de partículas foi estimado por espectroscopia de fotocorrelação (PCS) e as propriedades colorimétricas através das coordenadas CIEL*a*b*. O DRX indicou a presença das fases TiO_2 , $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ sendo estas dependentes das taxas de aquecimento utilizadas. A cor amarela foi atribuída à presença de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\gamma^*\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ e $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. As taxas de aquecimento diferentes não apresentaram nenhuma influência relevante sobre a morfologia do pó, porém o tamanho de partícula do pó mostrou-se adequado para a utilização do material, como um pigmento inorgânico.

Palavras-chave: Pigmento Inorgânico. Rutilo. TiO_2 . $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. $\gamma^*\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$. $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

ABSTRACT

Was synthesized particulate material based on containing a small amount of bismuth compounds and molybdenum with satisfactory reproducibility. The material was produced starting from a composition of 99% (mol %) of rutile TiO_2 and 1% of MoO_3 , which were previously mixed and calcined at 1200°C . The composition studied consisted of 99.8% of the above mixture and 0.2% of bismuth subnitrate hexahydrate, $\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9 (\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. This powder mixture [(99.8% of $\text{TiO}_2 + \text{MoO}_3$ and 0.2% of $\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9 (\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)] was homogenized and calcined in tubular furnace at 1200°C using four different heating rates: 1, 30, 40 e $60^\circ\text{C}/\text{min}$. The as-calcined powder was characterized by X-ray diffraction (XRD) for identification of the phases resulting, scanning electron microscopy (SEM) to evaluate the microstructure and degree of agglomeration of powders and particle size was estimated by laser scattering technique. The color properties were expressed as CIEL*a*b* coordinates. X-ray patterns indicated the presence of TiO_2 , $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ depending on the heating rate. The yellow color was attributed to the presence of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\gamma^*\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ e $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. The different heating rates showed no relevant influence on the powder morphology, but the particle size of the powder was suitable for using the material as an inorganic pigment.

Keywords: Inorganic Pigment. Rutile. TiO_2 . $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. $\gamma^*\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$. $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Classificação de Pigmentos cerâmicos segundo a cor	15
Figura 2.2 - Classificação dos Pigmentos cerâmicos segundo sua estrutura cristalina	16
Figura 2.3 - Representação das coordenadas colorimétricas CIEL*a*b*	19
Figura 2.4 - Cristal e estrutura cristalina do TiO ₂	21
Figura 2.5 - Estrutura do rutilo. (a) Vista em perspectiva; uma célula unitária. (b) Perspectiva poliédrica, entre duas cadeias do tipo rutilo octaédrico	22
Figura 2.6 - Estrutura cristalina do rutilo com representação da célula unitária e a estrutura do trirutilo como composição dupla dos eixos de rotação incluídos	23
Figura 2.7 - Temperatura de transformação para α - , β - , γ - , δ - e ϵ - Bi ₂ O ₃	24
Figura 2.8 - A estrutura cristalina de MoO ₃ de acordo com a coordenação de oxigênios (esferas grandes) em torno de molibdênio Mo-O (esferas pequenas) com suas distâncias em Å.....	25
Figura 4.1 - Difrátogramas de raios X de amostras tratadas a 1200°C em diferentes taxas de aquecimento (1,30,40 e 60°C/min)	29
Figura 4.2 - Diagrama de fases α -Bi ₂ O ₃ e Bi ₂ Ti ₄ O ₁₁	30
Figura 4.3 - Diagrama de fases Bi ₂ O ₃ - TiO ₂	31
Figura 4.4 - Representação esquemática da estabilidade das estruturas polimórficas do Bi ₂ MoO ₆	32
Figura 4.5 - Coordenadas cromáticas – CIEL*a*b*	33
Figura 4.6 - Micrografias obtidas por MEV para o sistema TiO ₂ -MoO ₃ -Bi ₂ O ₃	36
Figura 4.7 - Tamanho dos grãos por espectroscopia de fotocorrelação	37
Figura 4.8 - Microscopia obtida por MEV para a amostra calcinada a 1200 °C e com taxa de aquecimento de 30 °C/min.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Relação entre a cor absorvida e a cor visível.....	18
Tabela 4.1 - Representação colorimétrica obtida através dos parâmetros L^* , a^* e b^* , para as quatro amostras calcinadas a 1200 °C, com mesma composição em mol, e com taxa de aquecimentos de 1, 30, 40 e 60 °C/min (44)	34

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
DRX	Difração de raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PCS	Espectroscopia de fotocorrelação
CIE	Commision Internationale de l'Eclairage
DCMA	Classification and Chemical Description of the Mixed Metal Oxide Inorganic Colored Pigments

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	4
RESUMO.....	5
ABSTRACT	6
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS	8
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	9
SUMÁRIO	10
1 INTRODUÇÃO.....	11
2 OBJETIVOS GERAIS.....	14
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 REVISÃO DE LITERATURA	15
3.1 CLASSIFICAÇÃO DOS PIGMENTOS CERÂMICOS	15
3.2 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES.....	17
3.3 ASPECTOS SOBRE COLORIMETRIA	18
3.4 ÓXIDO DE TITÂNIO.....	20
3.5 ÓXIDO DE BISMUTO	23
3.6 ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
4.1 SÍNTESE DO PÓ	27
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ.....	27
4.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	27
4.2.2 PARÂMETROS DE COR.....	28
4.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	28
4.2.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOCORRELAÇÃO.....	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
6 CONCLUSÕES.....	39
7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	40
REFERÊNCIAS.....	41

1 INTRODUÇÃO

Estudos sobre a produção de pigmentos cerâmicos e inorgânicos têm se intensificado no campo da ciência dos novos materiais. Estes materiais podem ser utilizados para diversas aplicações, tais como tintas, plástico, borrachas, cerâmicas, esmaltes e vidros. Em geral, os pigmentos são compostos por óxidos metálicos estáveis química e termicamente, além de resistentes ao ataque de ácidos e álcalis (1).

Dentre os métodos mais comuns de síntese, estão: a preparação por reações no estado sólido (método cerâmico ou mistura de óxidos) (2), preparação por via úmida, sol-gel (3), co-precipitação (4) e método Pechini (5). Porém, o método de produção de pigmento inorgânico mais utilizado pela indústria é por rota física de mistura de óxidos (6).

Compostos a base de bismuto, oferecerem um amplo espectro de aplicações incluindo pigmentos, sendo estes menos tóxicos quando comparados a outras classes de pigmentos amarelos existentes, como por exemplo, vanadato de bismuto que fornece tonalidades de cores interessantes do amarelo ao laranja (7). Pigmentos amarelos também podem ser obtidos com a dopagem de íons Ln^{3+} na rede hospedeira do Bi_2O_3 . Estes compostos não produzem apenas cores interessantes, mas também contribuem para um crescimento da estabilidade térmica (8).

Grande parte dos trabalhos com óxido de bismuto concentra-se no óxido Bi_2O_3 , o qual se distingue por apresentar diversas formas polimórficas (8). As cinco fases polimórficas são conhecidas como α , β , γ , δ e ϵ - Bi_2O_3 (9). Sobre condição ambiente, a fase α - Bi_2O_3 (monoclínica) é mais estável. A 729 °C transforma-se em δ - Bi_2O_3 (cúbico) sendo estável até 824 °C, onde alcança seu ponto de fusão. A estrutura do δ - Bi_2O_3 está relacionada com a estrutura da fluorita. Esta fase apresenta uma boa condutividade iônica, devido à alta mobilidade de cargas presentes em sua estrutura (10). Por resfriamento, uma das duas formas metaestáveis pode ser obtida, a fase tetragonal β - Bi_2O_3 a 650 °C, ou a fase cúbica de corpo centrado γ - Bi_2O_3 a 639 °C, que pode ser transformada na fase α entre 650 e 500 °C (11).

Vários relatos na literatura descrevem diversos pigmentos amarelos como, por exemplo, $(\text{Bi}_{(1-x)}\text{Y}_x)_2\text{O}_3$ e $(\text{Bi}_{(1-x)}\text{Ce}_x)_2\text{O}_3$ onde, seus valores de reflectância indicam um pigmento de cor amarelo-alaranjado. O aumento da concentração de terras raras, nessa composição, intensifica a cor diminuindo a luminosidade moderadamente. Estes pigmentos a base de Y e Ce são resistentes ao calor e a produtos químicos, podendo ser utilizados em esmaltes de alta temperatura (12). Outros exemplos são pigmentos a base de Bi_2O_3 dopados com Ho ($(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x$) (13), Er ($(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Er}_2\text{O}_3)_x$) (14), Ln ($(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.7}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_{0.3}$) (8), sendo preparados por calcinação de seus óxidos básicos de partida Ho_2O_3 , Er_2O_3 e Ln_2O_3 com incorporação na rede do Bi_2O_3 . Novamente, a desvantagem destes pigmentos é uso de terras raras, como cromóforo, o que os torna inviável economicamente.

Outra desvantagem dos pigmentos amarelos existentes além da presença de terras raras é a toxicidade como, por exemplo, pigmentos dopados com vanádio (BiVO_4) (7,15), vanádio e tungstênio ($\text{BiVO}_4 \cdot x\text{Bi}_2\text{MoO}_6 \cdot y\text{Bi}_2\text{WO}_6$) (16) e Zircônia ($\text{Bi}_{2-x}\text{Zr}_{3x/4}\text{O}_3$) (17).

O TiO_2 é o pigmento branco mais comumente utilizado na indústria cerâmica e quando dopado com íons cromóforos estáveis, fornece diferentes cores. Como TiO_2 é polimórfico, a fase presente quando adicionada a um componente cromóforo, é um fator importante na obtenção da cor desejada do pigmento sendo a fase rutilo a mais interessante para a adição de um cromóforo (18). As principais vantagens de pigmentos a base de TiO_2 são o seu elevado índice de refração na região visível do espectro e as suas densidades relativamente baixas (19).

O MoO_3 utilizado como dopante tem a vantagem de apresentar uma baixa toxicidade, reduzindo assim o risco de contaminação do meio ambiente. É branco como esperado a partir de um composto caracterizado por um íon de metal de transição com orbitais d^0 , mas torna-se amarelo, em resposta a um aquecimento devido à geração de defeitos na rede cristalina (20). Pode ser considerado como sendo um octaedro distorcido ou também deduzido a partir de unidades básicas de tetraedros de MoO_3 (21).

Como muitos pigmentos amarelos encontrados apresentam elevada quantidade de dopantes, incluindo elementos de alto custo e de elevada toxicidade justifica-se a pesquisa em sistemas óxidos que promovam a coloração amarela, porém com composições que não incluam ou utilizem uma menor quantidade dos dopantes comumente encontrados. Desta forma, este trabalho propõe a síntese de

um material particulado amarelo para uma possível aplicação como pigmento inorgânico a base de TiO_2 , MoO_3 e Bi_2O_3 cuja composição não possui elementos terras raras de elevada toxicidade.

2 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo do trabalho consistiu em preparar e caracterizar um sistema à base de TiO_2 dopado com MoO_3 e Bi_2O_3 visando à utilização como pigmento inorgânico.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar o sistema à base de TiO_2 pelo método de mistura física.

Investigar por técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) a microestrutura e grau de aglomeração dos pós.

Determinar o tamanho médio de grãos através da técnica de espectroscopia de foto correção.

Identificar as fases resultantes do pigmento gerado através da técnica de difração de raios X.

Classificar a coloração dos pigmentos a partir do método $\text{CIEL}^*a^*b^*$.

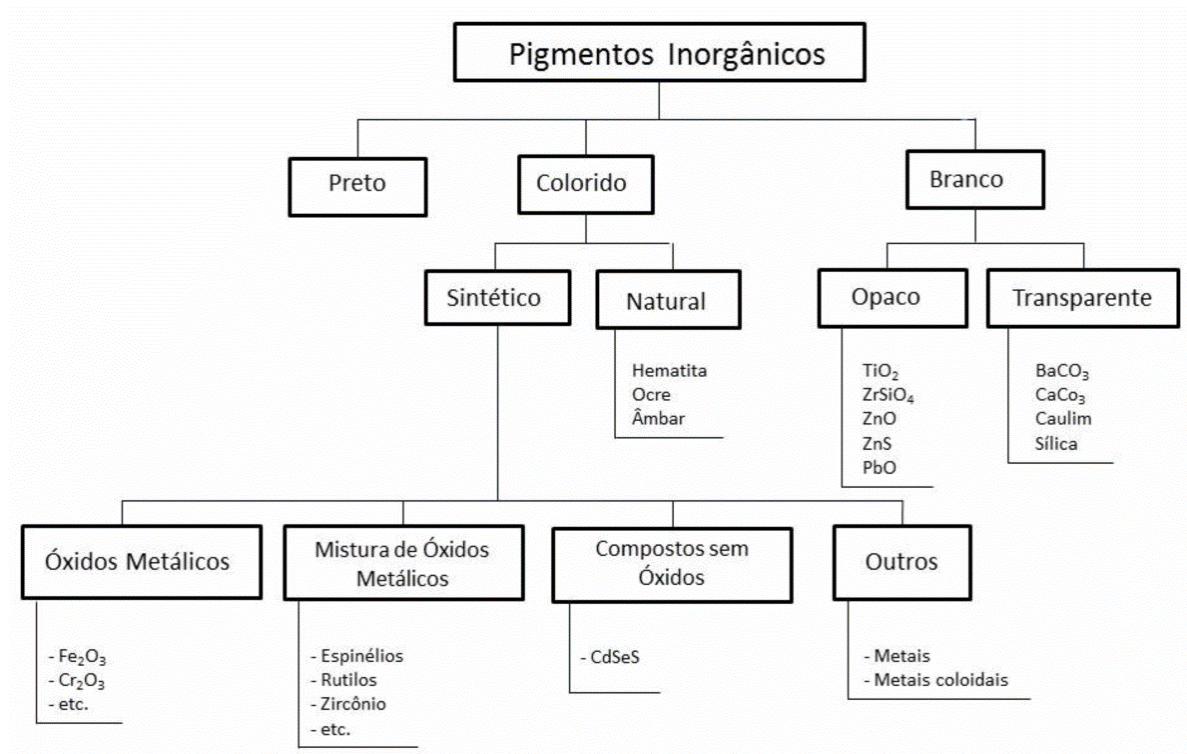
Avaliar a influência das taxas de aquecimento para a síntese dos pigmentos.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 CLASSIFICAÇÃO DOS PIGMENTOS CERÂMICOS

Muitos autores tem tentado classificar os pigmentos estabelecendo critérios claros e racionais para, de uma forma lógica, ordenar os diferentes tipos de pigmentos já existentes. A primeira tentativa foi feita tendo como critério as cores desenvolvidas para cada pigmento, esta classificação é ilustrada na Figura 3.1 (22).

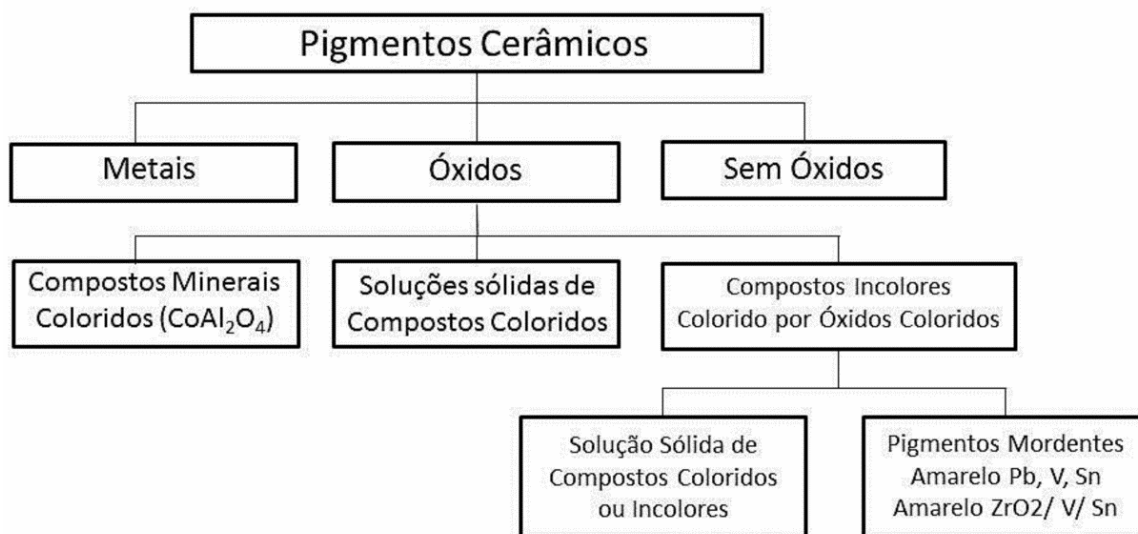
Figura 3.1 - Classificação de Pigmentos cerâmicos segundo a cor



Fonte: LÓPEZ, P. E.; CASTELLÓ, J. B. C.; CORDONCILLO, E. Enciclopedia Cerámica. Tomo I: Esmaltes y pigmentos cerámicos, Universidad Jaime I, Castellón 2001 (22).

López (22) apresentou uma classificação de forma mais sistemática para pigmentos cerâmicos baseada na estrutura cristalina de tais compostos. A Figura 3.2 ilustra um esquema dessa classificação. Pela forma física que produzem cor no esmalte podemos dividi-los em solúveis e insolúveis, onde os solúveis podem ser divididos em três grupos: coloridos produzidos por metais, por óxidos e por compostos que não sejam óxidos.

Figura 3.2 - Classificação dos Pigmentos cerâmicos segundo sua estrutura cristalina



Fonte: LÓPEZ, P. E.; CASTELLÓ, J. B. C.; CORDONCILLO, E. Enciclopedia Cerámica. Tomo I: Esmaltes y pigmentos cerámicos, Universidad Jaime I, Castellón 2001 (22).

Ambos os grupos apresentam uma crescente e grande importância econômica. Qualquer que seja o emprego, tais pigmentos são concorrentes. Entretanto, as propriedades gerais, muito diferentes entre os grupos, sugerem o emprego de um ou de outro em aplicações bem definidas. Os pigmentos orgânicos se diferenciam dos inorgânicos principalmente pela vasta gama de tons muito brilhantes e pelo elevado poder de coloração. Por outro lado, os pigmentos inorgânicos apresentam sobre tudo uma excelente estabilidade química e térmica e também, em geral, uma menor toxicidade para o homem e para o ambiente. Os pigmentos utilizados em aplicações cerâmicas são de natureza predominantemente inorgânica (23).

O método industrial mais utilizado para obtenção de pigmentos prevê a calcinação dos precursores que contêm elementos de transição. Neste caso, a reação, que ocorre no estado sólido, utiliza de diferentes tipos e quantidades de mineralizadores (até 10% em peso, os quais possuem a função de acelerar a cinética de reação) com o objetivo de diminuir as temperaturas de síntese, que variam dos 500 aos 1400 °C conforme o sistema considerado (23).

3.2 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

Pigmentos inorgânicos naturais e sintéticos produzidos e comercializados como pós-finos são parte integrante de muitos revestimentos decorativos e de proteção, sendo utilizados para dar cor a muitos materiais, incluindo esmaltes, corpos cerâmicos e porcelana. Em todas estas aplicações, os pigmentos devem apresentar estabilidade térmica e química à alta temperatura e ser inerte para a ação de vidro fundido (fritas ou auxiliares de sinterização) (24).

Dados importantes para pigmentos inorgânicos compreendem não só propriedades ópticas, mas também dados como tamanho médio de partícula, distribuição de tamanho de partícula e forma de partícula. O modo de expressar o tamanho de partícula médio depende do método de ensaio utilizado ou em que o valor médio reflete melhor a propriedade de pigmento de interesse.

Os tamanhos de partícula médios para pigmentos inorgânicos encontram-se na faixa de 0,01 - 10 μm , sendo geralmente, entre 0,1 e 1 μm (25), para obtenção de uma elevada área superficial, o que garante uma melhor cobertura de superfície com maior número de pontos de reflectância e de espalhamento. Em formulações de tintas, por exemplo, o tamanho de partícula pequeno permite uma dispersão uniforme de uma mistura homogênea com aglutinantes, o que aumenta a resistência mecânica da tinta após a secagem (26).

Existem vários fatores que devem ser considerados na escolha de um pigmento para uma aplicação específica. A escolha do método de aplicação determina os requisitos de processamento, o que para muitas aplicações são os parâmetros mais restritivos a serem superados (27). Por exemplo, um pigmento para a coloração de um suporte cerâmico ou de um englobe deve ser estável a temperaturas de queima geralmente entre 1200 e 1300 °C. Para estar presente em esmaltes deve ser estável na temperatura de queima do esmalte, entre 1000 °C e 1200 °C, e apresentar resistência à corrosão dos fundentes presentes na composição (23).

3.3 ASPECTOS SOBRE COLORIMETRIA

A cor não é uma característica absoluta de um objeto, mas sim uma percepção humana. Ou seja, a cor de um objeto é uma sensação. Cada indivíduo tem uma percepção própria da cor de um determinado objeto que depende de aspectos fisiológicos e psicológicos (28).

Os estímulos da cor, registrados pela retina, são provocados pela distribuição de energia e as propriedades espectrais da luz visível que passa através, ou é refletida, por um objeto. A sensação de cor somente se concretiza após uma complexa operação na qual o cérebro processa os estímulos recebidos. Portanto a cada cor corresponde um espectro característico (28).

Desta forma, as cores do espectro são resultado de cada comprimento de onda específico, representando: de 400 a 435 nm violeta, 435 a 480 nm azul, 500 a 560 nm verde, 580 a 595 nm amarelo, 595 a 605 alaranjado e de 605 a 750 nm vermelho. A Tabela 3.1 apresenta a relação entre a cor absorvida e a cor visível, segundo Mohler (22).

Tabela 3.1 - Relação entre a cor absorvida e a cor visível

λ (nm)	Cor Absorvida	Cor Visível
400 – 435	Violeta (roxo)	Verde – Amarelo
435 – 480	Azul	Amarelo
480 – 490	Azul – Verde	Alaranjado
490 – 500	Verde – Azul	Vermelho
500 – 560	Verde	Roxo
560 – 580	Verde – Amarelo	Violeta (roxo)
580 – 595	Amarelo	Azul
595 – 605	Alaranjado	Azul – Verde
605 – 750	Vermelho	Verde – Azul

Fonte: A autora.

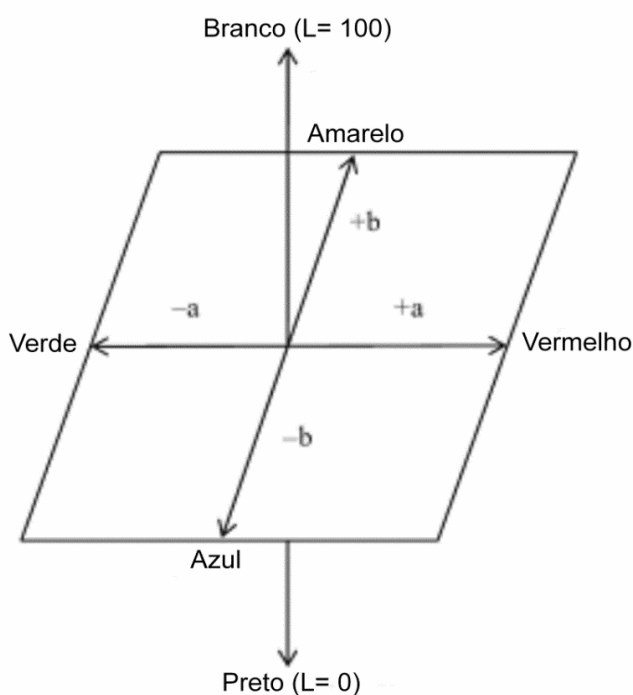
Os pigmentos mais usados na indústria cerâmica são aqueles compostos por elementos de transição, os quais se caracterizam por apresentar orbitais d (para metais de transição) ou f (para terras raras) incompletos e que possibilitem fenômenos que são responsáveis pelo aparecimento de cor:

- As transições eletrônicas dentro dos níveis d – d.
- As transferências de carga, na qual um elétron é transferido entre um ânion e um cátion.

Nos sólidos inorgânicos, outra possibilidade existente para o aparecimento de cor é a transição de elétrons entre bandas de energia (22).

Nossos olhos apresentam três tipos de receptores de diferentes sensibilidades espectrais, estas áreas de sensibilidade espectrais foram determinadas por ensaios da Comissão Internacional de Iluminação (CIE – *Comission Internationale de l'Eclairage*), que são sensíveis a tons de: azul, amarelo, verde e vermelho, Figura 3.3. (29).

Figura 3.3 - Representação das coordenadas colorimétricas CIE a^*b^*



Fonte: SAHIN, S.; SUMNU, S. G. Physical properties of foods: Springer Verlag, 2006p (29).

De uma maneira geral, esse ensaio faz uso de três parâmetros para a identificação de uma cor:

- Parâmetro L^* : indica o grau de luminosidade, variando entre 0 (preto) e 100 (branco);
- Parâmetro a^* : indica a participação das cores verde e vermelha, onde valores para $a^* < 0$ indicam uma maior participação da cor verde e $a^* > 0$ uma maior participação da cor vermelha;
- Parâmetro b^* : indica a participação das cores azul e amarela, onde valores para $b^* < 0$ indicam uma maior participação da cor azul e $b^* > 0$ uma maior participação da cor amarela.

Os parâmetros a^* e b^* são denominados coordenadas cromáticas (27).

3.4 ÓXIDO DE TITÂNIO

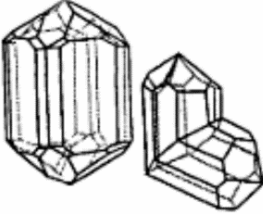
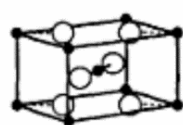
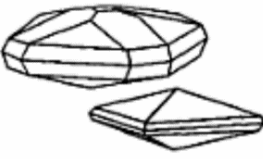
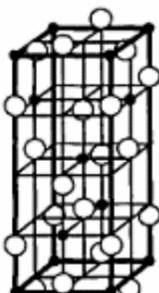
Para ser utilizado como pigmento, um composto deve apresentar um elevado índice de refração. Com a adição de diferentes elementos deve apresentar os seguintes comportamentos: ser estável, sólido, insolúvel em água e solventes orgânicos, de fabricação segura, uso e descarte. Para que TiO_2 possa ser utilizado como matriz em um pigmento deve satisfazer especificações como a fase cristalina, o tamanho de partícula, as características de superfície e de pureza. Tal como acontece com os demais produtos químicos, onde cada característica tem algum efeito sobre sua qualidade e desempenho. Algumas características específicas, no entanto, também ditam as relações de desempenho específicas os quais são atributos de grande importância (30).

As principais vantagens de pigmentos a base de TiO_2 são o seu elevado índice de refração na região visível do espectro e as suas densidades relativamente baixas. Uma consequência do elevado grau de dispersão de luz e da baixa absorção da luz visível é que os pigmentos a base de dióxido de titânio são mais brancos e brilhantes que os outros pigmentos comerciais brancos. Duas outras vantagens do dióxido de titânio são a sua estabilidade química e o fato de que pode ser fabricado com um tamanho de partícula de aproximadamente de $0,2 \mu\text{m}$ (31).

A fase rutilo, entre outros polimorfos do dióxido de titânio, é a estrutura mais

estável termodinamicamente. Portanto o rutilo é o principal mineral de ocorrência natural do dióxido de titânio puro e é muito mais comum que as fases anatase e *brookite* (32).

Figura 3.4 - Cristal e estrutura cristalina do TiO_2

Cristal	Estrutura Cristalina	Densidade g/cm^3	Índice de refração
<u>Rutilo</u> 	 • Titânio ○ Oxigênio	4.3	2.7
<u>Anatase</u> 		3.8	2.5

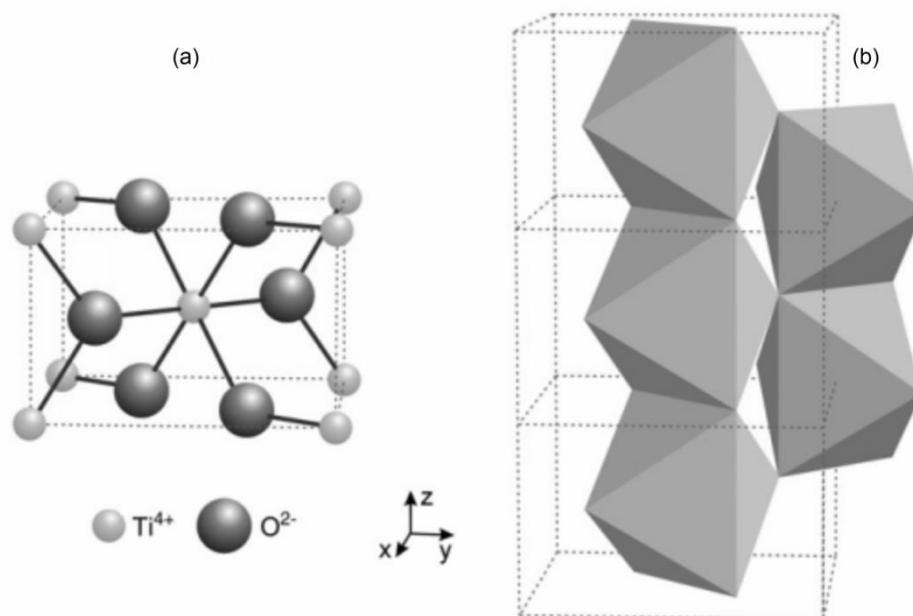
Fonte: KOLESKE, J. V. Paint and coating testing manual: of the Gardner-Sward handbook: ASTM International, 1995p (30).

A estrutura rutilo é amplamente utilizada como um cristal hospedeiro em pigmentos cerâmicos, devido a sua capacidade para desenvolver uma coloração intensa quando dopado com metais de transição e também por apresentar boa resistência a altas temperaturas (aproximadamente 1100 a 1200 °C) e resistência física e química. Acima desta temperatura a fase rutilo pode sofrer um ataque químico da fase vítrea (26).

A estrutura cristalográfica do rutilo é de um prisma plano tetragonal. O rutilo puro é representado esquematicamente na Figura 3.5.

Em sua célula unitária, cada íon de Ti^{4+} é rodeado por seis oxigênios nos vértices de um octaedro regular, ligeiramente distorcido, enquanto cada oxigênio rodeado por três íons Ti^{4+} formando um triângulo aproximadamente equilátero (33).

Figura 3.5 - Estrutura do rutilo. (a) Vista em perspectiva; uma célula unitária. (b) Perspectiva poliédrica, entre duas cadeias do tipo rutilo octaédrico

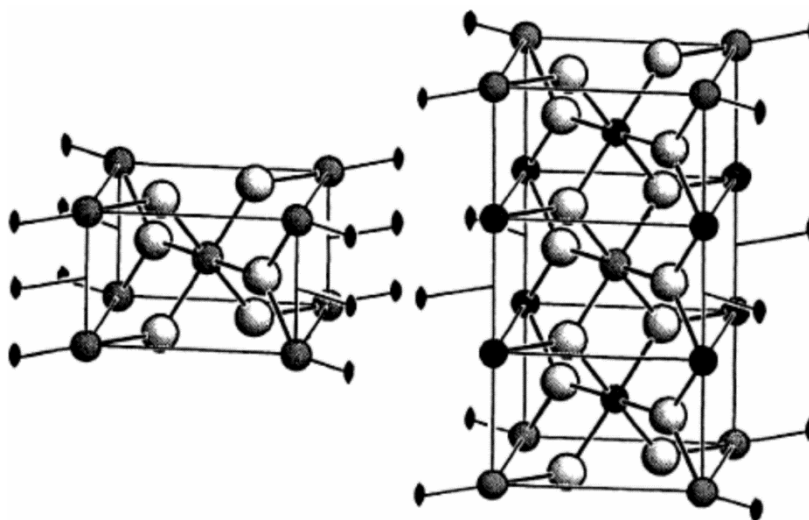


Fonte: MEINHOLD, G. Rutile and its applications in earth sciences. *Earth-Science Reviews*, v.102, n.1, p.4, 2010 (32).

O rutilo é uma das formas cristalinas do óxido de titânio, TiO_2 . Segundo a classificação química estrutural da norma DCMA (*DCMA Classification and Chemical Description of the Mixed Metal Oxide Inorganic Colored Pigments*), a cassiterita que é um óxido de estanho, SnO_2 , é isoestrutural com o rutilo. Juntamente com a fluorita pertence às estruturas do tipo AX_2 (22).

Pode também ser considerado como uma estrutura formada por um empacotamento hexagonal compacto distorcido pelo ordenamento dos oxigênios e, alternativamente, com um empacotamento tetragonal para os oxigênios. A metade das posições octaédricas está ocupada por Ti (IV). Os octaedros de TiO_6 estão unidos obtendo-se uma rede, com um par de arestas do octaedro vizinho, formando assim uma cadeia tridimensional como observado na Figura 3.6 (22).

Figura 3.6 - Estrutura cristalina do rutilo com representação da célula unitária e a estrutura do trirutilo como composição dupla dos eixos de rotação incluídos

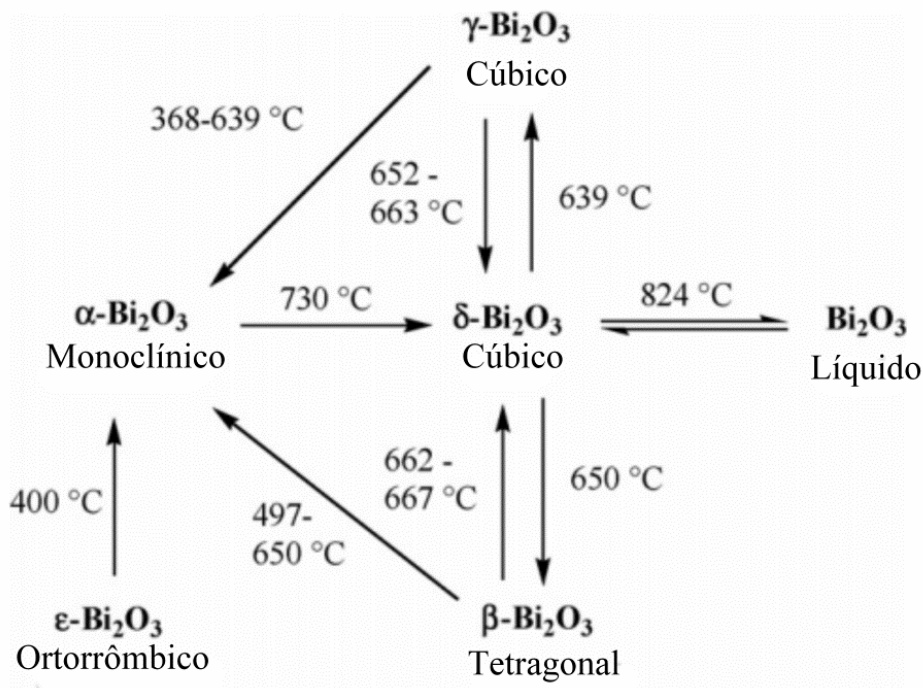


Fonte: MÜLLER, U. Inorganic structural chemistry: New York, 1993p (34).

3.5 ÓXIDO DE BISMUTO

Grande parte dos trabalhos com óxido de bismuto concentra-se no óxido Bi_2O_3 , o qual se distingue por apresentar diversas formas polimórficas de acordo com a Figura 3.7 (9).

Figura 3.7 - Temperatura de transformação para α - , β - , γ - , δ - e ϵ - Bi_2O_3



Fonte: MEHRING, M. From molecules to bismuth oxide-based materials: Potential homo- and heterometallic precursors and model compounds. Coordination Chemistry Reviews, v.251, n.7-8, p.976, 2007 (9).

Em temperatura ambiente, a fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (monoclínica) é mais estável. A 729 °C transforma-se em $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (cúbico) sendo estável até 824 °C, onde alcança seu ponto de fusão (10).

Por resfriamento, uma das duas formas metaestáveis pode ser obtida, a fase tetragonal $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a 650 °C, ou a fase cúbica de corpo centrado $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a 639 °C, que pode ser transformada na fase de α a 650-500 ° (11).

Compostos a base de bismuto, oferecerem um amplo espectro de aplicações incluindo pigmentos, como por exemplo, vanadato de bismuto que fornece tonalidades de cores interessantes de amarelo para laranja. Cores intensas destes pigmentos são baseadas na dopagem com íons Ln^{3+} na rede hospedeira do Bi_2O_3 (8).

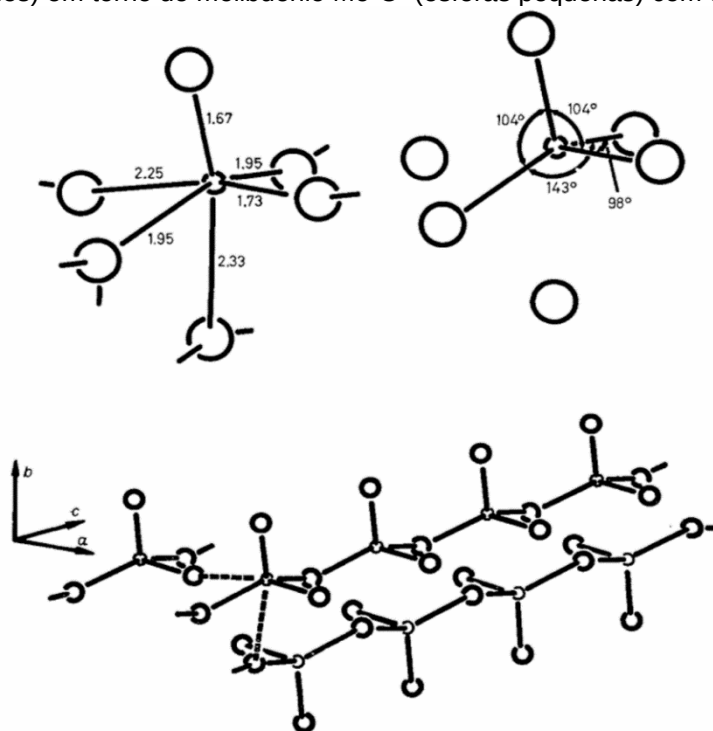
3.6 ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO

A estrutura do MoO_3 pode ser considerada como sendo de um octaedro distorcido ou também deduzida a partir de unidades básicas de tetraedros de MoO_3 (20).

O trióxido de molibdênio é geralmente descrito como uma estrutura em camadas, onde cada camada é composta de uma folha dupla de octaedros de MoO_6 ligados através de forças de van der Waals ao longo do eixo Z por vértices e arestas comuns formando linhas em zigue-zague, ainda que ao longo do eixo X estejam ligados apenas por vértices comuns. De acordo com o eixo Z, cada camada tem átomos de oxigênio comuns a três octaedros diferentes (20).

Uma determinação da estrutura mais recente aponta para uma tendência para quatro vezes a coordenação dos átomos de molibdênio e sugere uma descrição da camada em termos de cadeias tetraédricas como mostra a Figura 3.8 (20, 21), (8).

Figura 3.8 - A estrutura cristalina de MoO_3 de acordo com a coordenação de oxigênios (esferas grandes) em torno de molibdênio Mo-O (esferas pequenas) com suas distâncias em Å



Fonte: PY, M.; SCHMID, P. E.; VALLIN, J. Raman scattering and structural properties of MoO_3 . II Nuovo Cimento B (1971-1996), v.38, n.2, p.272, 1977 (20).

As duas cadeias de canto compartilham tetraedros de MoO_4 que geram uma única camada. A continuação da metade superior da camada é indicada por um tetraedro extra de MoO_4 . As linhas pontilhadas mostram as menores ligações entre as cadeias (20).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento do projeto, o procedimento experimental foi realizado da seguinte forma:

4.1 SÍNTESE DO PÓ

Os pós foram produzidos a partir da composição de 99 % (percentagem em mol de óxido) de dióxido de titânio rutilo, TiO_2 , (Synth, 99 %) e 1% de óxido de molibdênio, MoO_3 (Vetec, 99%), previamente homogeneizados em almofariz de ágata e calcinados a 1200 °C. A esta mistura calcinada foi adicionado 0,2 % de subnitrato de bismuto, $\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9 (\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Synth, 99 %). Esta quantidade de subnitrato de bismuto ao se decompor completamente levaria a 0,16 % de óxido de bismuto. A mistura de pós (composição (99,8 % de TiO_2 + MoO_3) e 0,2 % de $\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9 (\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foi homogeneizada em almofariz de ágata e calcinada a 1200 °C em forno tubular utilizando-se quatro taxas de aquecimento diferentes: 1, 30, 40 e 60 °C/min.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ

Os pigmentos obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX) para identificação das fases resultantes, pelo método CIEL*a*b* para identificação de cor através dos parâmetros colorimétricos L^* , a^* e b^* utilizando-se um iluminante padrão C, conforme o recomendado pelo CIE (*Comissão Internationale de l'Eclairage*), por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliação da microestrutura e grau de aglomeração dos pós e por espectroscopia de fotocorrelação (PCS) para determinação do tamanho das partículas.

4.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas de raios X foram obtidos com as amostras em forma de pó através do método “step scan” de um difratômetro Shimadzu XRD 6000 com radiação CuK a 40 kV e 40 mA e uma taxa de varredura de 2 °/min, de 10 ° a 90 °.

4.2.2 PARÂMETROS DE COR

A capacidade reflexiva do pigmento foi caracterizada por espectroscopia UV-visível por espectroscopia de reflectância difusa (Varian Cary 50 espectrofotômetro), 400-800 nm. As propriedades de cor foram expressas em coordenadas CIEL*a*b*. As coordenadas CIEL*a*b* foram determinadas através do iluminante D65 com um ângulo de observação de 2 °- padrão, utilizando-se sulfato de bário como amostra padrão.

4.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As microscopias foram obtidas através de um equipamento Shimadzu modelo SSX 550. A preparação das amostras para esta análise foi realizada a partir do pó calcinado a 1200°C. O pó foi homogeneizado em almofariz de ágata e peneirado em malha de 400 Mesh.

O sistema óxido foi disperso em solvente orgânico volátil (álcool isopropílico) e distribuído sobre o porta-amostra do microscópio. Foi depositada uma delgada camada de ouro na superfície das amostras, utilizando-se um equipamento Shimadzu modelo IC-50.

4.2.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOCORRELAÇÃO

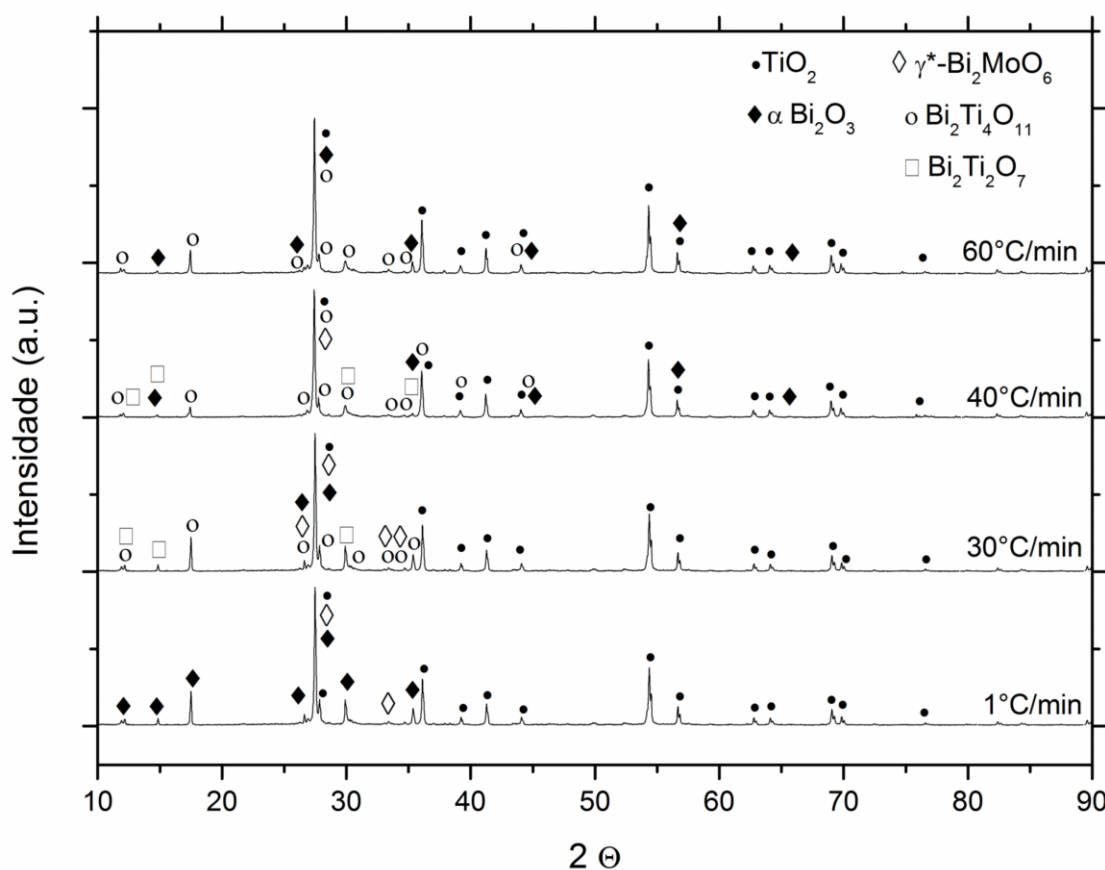
Através da espectroscopia de fotocorrelação (PCS) foi determinado o tamanho médio das partículas e o potencial zeta do sistema em estudo, através do equipamento Microtrac Zetatrac NPA 152.

As medições de tamanho de partícula foram realizadas através da dispersão do pó em água destilada a uma concentração de 1 g/L. A suspensão foi mantida durante 20 minutos em banho de ultrassom antes das medições.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quatro amostras foram obtidas para o sistema. As amostras foram calcinadas a 1200 °C a 1, 30, 40 e 60 °C/min. Os difratogramas de raios X que indicam as fases obtidas para cada uma das taxas de aquecimento utilizadas estão representados na Figura 5.1.

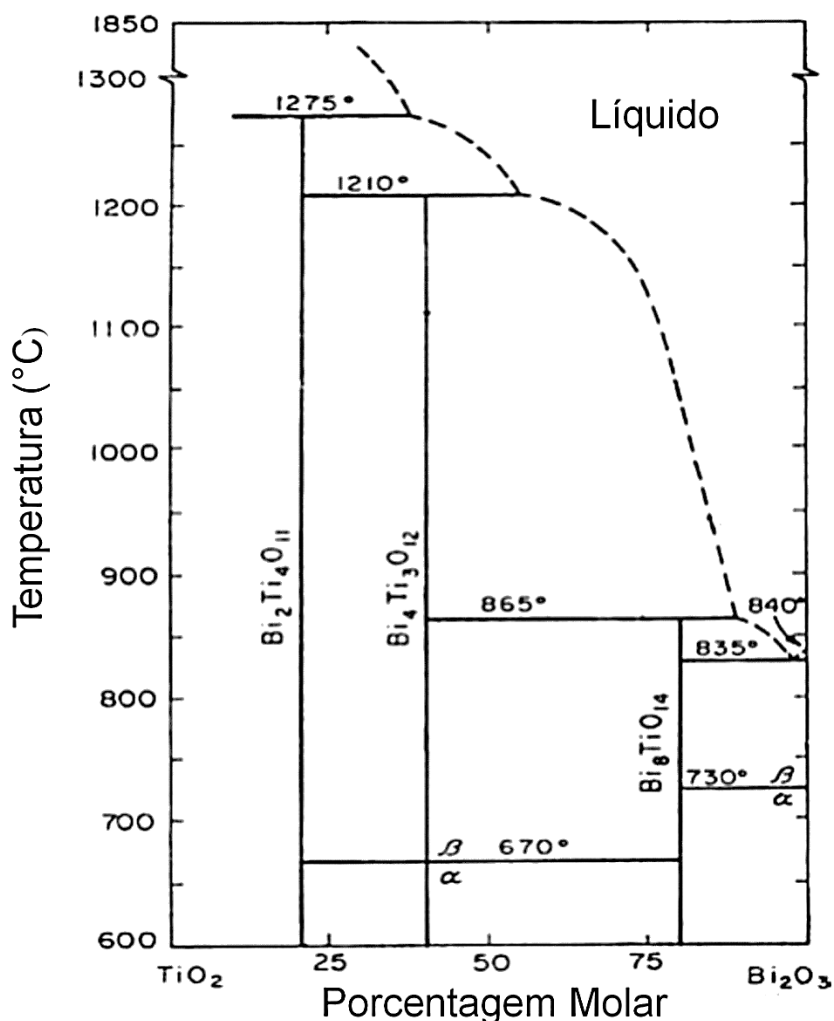
Figura 5.1 - Difratogramas de raios X de amostras tratadas a 1200°C em diferentes taxas de aquecimento (1,30,40 e 60°C/min)



Fonte: A autora

A estabilidade das fases $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ observadas na difração de raios X podem ser confirmadas pelo diagrama de fases apresentado por Partwardhan e Rahaman (35), onde se observa a temperatura de formação das fases e a temperatura de estabilidade de cada uma das fases. A fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtida é estável desde a temperatura ambiente até 730 °C (36).

Figura 5.2 - Diagrama de fases α - Bi_2O_3 e $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$

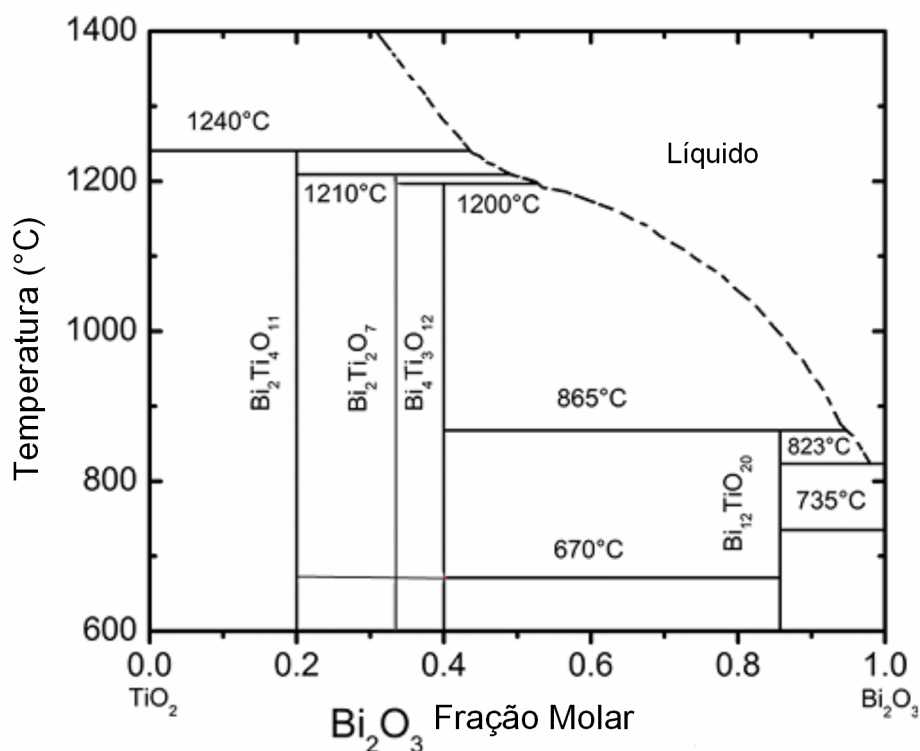


Fonte: PATWARDHAN, J.; RAHAMAN, M. Compositional effects on densification and microstructural evolution of bismuth titanate. Journal of materials science, v.39, n.1, p.133, 2004 (35).

Experimentalmente Akimov e Savchuk (37) relataram que a formação da fase $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ começa a partir de 900 °C e segue por mecanismo de difusão, sendo dependente de sua taxa constante de aquecimento, onde determinou a melhor taxa constante de aquecimento, que foi de 2,5 °C/min para formação dessa fase. Para o presente estudo, com calcinação á 1200 °C em taxa constante de aquecimento de 30,40 e 60 °C/min a fase $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ foi caracterizada, podendo também ser confirmada sua estabilidade para tais taxas constante de aquecimento e temperatura, de acordo com a Figura 5.1.

Masuda e colaboradores (38) publicaram com base em análise térmica diferencial, a existência da fase $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ além das fases $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$. Em trabalho mais recente, Lopez-Martinez e colaboradores (39) obtiveram o diagrama de fases Bi_2O_3 - TiO_2 , por meio de cálculos termodinâmicos, onde observou que seus resultados estavam de acordo com os dados obtidos experimentalmente por Masuda e colaboradores(38).

Figura 5.3 - Diagrama de fases Bi_2O_3 - TiO_2



Fonte: LOPEZ-MARTINEZ, J.E e colaboradores Thermal analysis and prediction of phase equilibria in the TiO_2 - Bi_2O_3 system. *Thermochimica Acta*, v.516, n.1-2, p.38, 2011 (39).

No entanto Jiang e colaboradores (40) em 1992 determinaram que a fase $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ é instável, uma vez que esta fase passa por uma transformação que conduz a formação de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ a 650 °C de acordo com a análise por difração de raios X. O mesmo resultado foi observado por Toyoda e colaboradores (41), os quais relataram que a fase $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ começa a desaparecer em 700 °C, transformando-se a $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$.

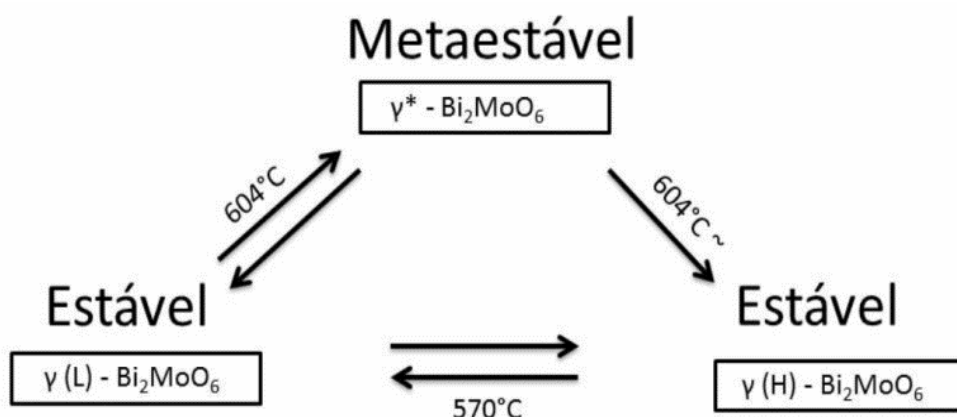
É esperado, portanto, uma transição da fase $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a uma temperatura elevada. Para obtenção dessa temperatura de transição do $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ uma análise

térmica diferencial foi realizada por Elizondo e colaboradores (42). O resultado mostrou o aparecimento de uma transição de segunda ordem a 612 °C, que se estendeu acima de 729 °C. A ausência de um pico bem definido, observado por Elizondo e colaboradores (42) indicou uma transição de fase contínua o que explica a diferença de temperatura de transformação de fase, observadas pelos autores citados.

Assim, combinado o trabalho experimental de Masuda e colaboradores (38) e as previsões termodinâmicas de Lopez-Martinez e colaboradores (39), pode-se afirmar que as fases $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ e $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ possuem instabilidade termodinâmica a partir de 670 °C até 1200 °C. As fases $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ e $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ foram caracterizadas experimentalmente para o sistema em estudo para as taxas de aquecimento de 30 e 40 °C/min por difração de raios X (Figura 5.1).

De acordo com o diagrama de Kodama e Watanabe (1985) (43), a fase γ^* - Bi_2MoO_6 obtida, apresenta diferentes formas polimórficas podendo variar entre metaestabilidade a estabilidade de 570 á 604 °C. A fase γ (L) - Bi_2MoO_6 (onde, (L) está apenas indicando o polimorfo de baixa temperatura) é estável em regiões de baixa temperatura e a fase γ (H) - Bi_2MoO_6 (onde, (H) está apenas indicando o polimorfo de alta temperatura) é estável a altas temperaturas (40, 41) como representado na Figura 5.4.

Figura 5.4 - Representação esquemática da estabilidade das estruturas polimórficas do Bi_2MoO_6

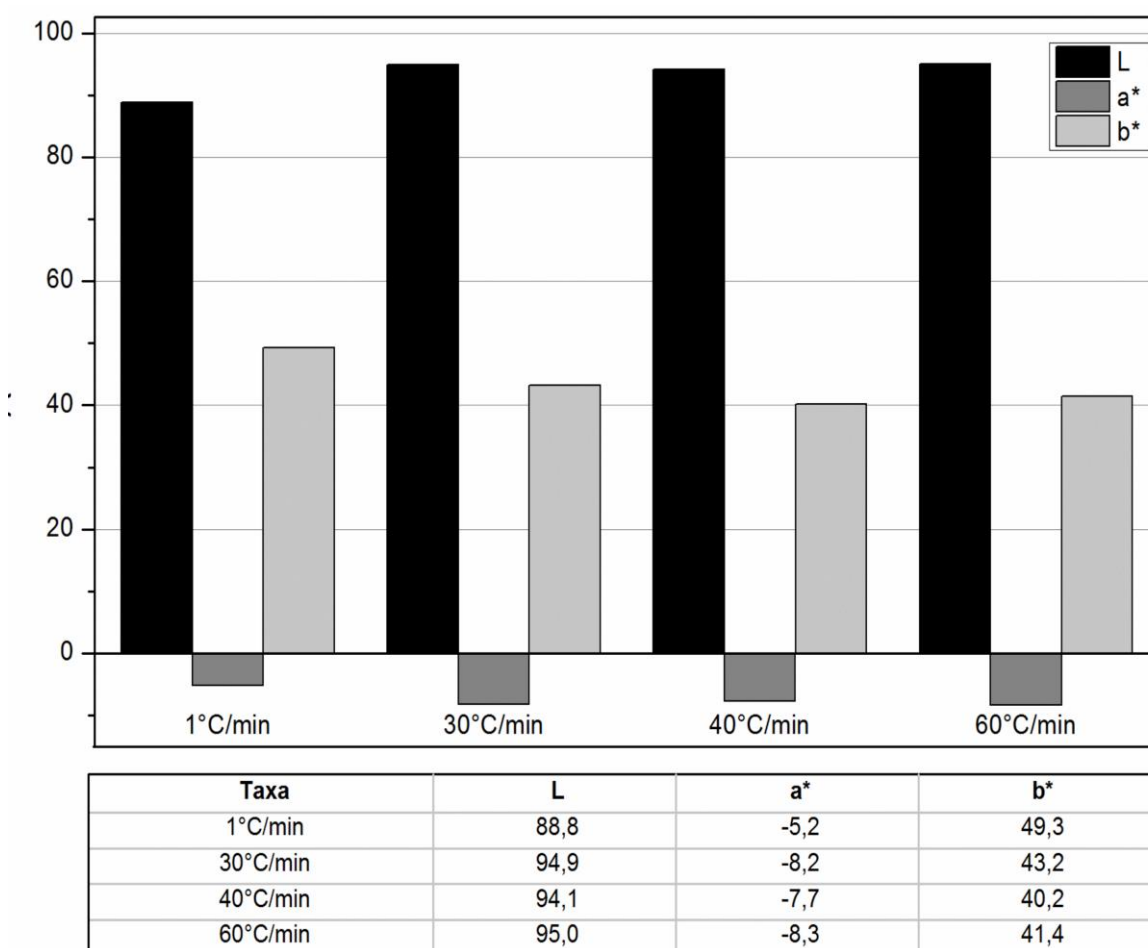


Fonte: KODAMA, H.; WATANABE, A. The relative stabilities of Bi_2MoO_6 polymorphs. Journal of Solid State Chemistry, v.56, n.2, p.228, 1985 (43).

Para o sistema em estudo a fase obtida foi a γ^* - Bi_2MoO_6 metaestável. Sabe-se que as transições $\gamma(\text{H})$ e $\gamma(\text{L})$ - Bi_2MoO_6 são observadas apenas quando aquecidas a uma pressão mais elevada do que pressão atmosférica, porém, tal condição não esteve presente na síntese em estudo e nem em um provável uso do material em aplicações industriais convencionais, como por exemplo, um pigmento inorgânico.

As coordenadas cromáticas (CIEL*a*b*) do material particulado obtido para as quatro amostras calcinadas a 1200 °C em taxas constantes de 1, 30, 40 e 60 °C/min respectivamente, sendo todas de mesma composição, são ilustradas na Figura 5.5, onde o eixo y representa os valores obtidos para L*, a* e b*.

Figura 5.5 - Coordenadas cromáticas – CIEL*a*b*



Fonte: A autora

Todos os pigmentos exibem tons de amarelo, tal como indicado pelos parâmetros medidos L^* , a^* e b^* , como mostra a Tabela 5.1. Em comparação com o DRX, sugere-se que os parâmetros a^* e b^* estão relacionados com as diferentes fases presentes para cada taxa constante de aquecimento. Com a variação das taxas de aquecimento do sistema, para cada uma das amostras (1, 30, 40 e 60°C/min), percebeu-se o aparecimento de maior quantidade de fases presente no produto final, de acordo com a estabilidade de cada uma em cada taxa, bem como, uma redução nos valores de a^* e b^* .

As fases obtidas determinaram a cor amarela observada e a temperatura de trabalho do sistema. Essa informação é coerente, visto que as fases $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\gamma^*\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ e $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ obtidas possuem cor amarela conforme relatado pela literatura (8, 39, 41).

Os valores de L^* , a^* e b^* da Figura 5.5 foram substituídos no programa “*Web Color*” (44) e determinada as correspondentes colorações, como apresentada na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Representação colorimétrica obtida através dos parâmetros L^* , a^* e b^* , para as quatro amostras calcinadas a 1200 °C, com mesma composição em mol, e com taxa de aquecimentos de 1, 30, 40 e 60 °C/min (44)

Taxa de Aquecimento	Cor
1°C/min	 Khaki
30°C/min	 Navajo White
40°C/min	 Pale Goldenrod
60°C/min	 Navajo White

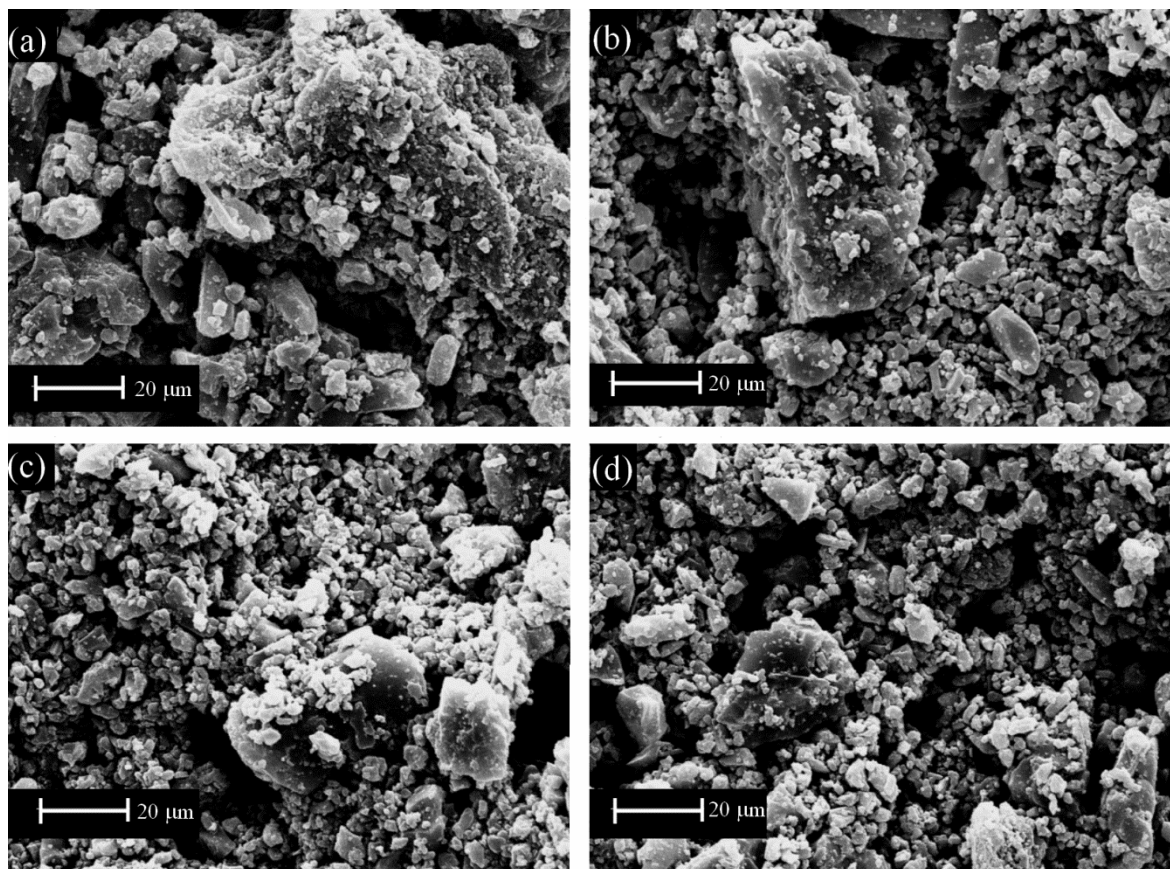
Embora polifásico, o pó obtido apresenta a vantagem de não conter terras raras como dopante, de não apresentar elevado custo comercial, de apresentar baixa toxicidade o que o torna diferente dos pigmentos citados na literatura (7, 8, 13, 14, 16, 17) e de apresentar boa reprodutibilidade, visto que as amostras foram feitas em triplicata.

Outra vantagem é apresentar uma coloração amarela mesmo sendo composto basicamente pela sua matriz TiO_2 com uma quantidade muito pequena dos óxidos de Mo e Bi (dopantes) podendo ser aplicado em faixa de temperatura específica, limitada pela presença de cada uma das fases diferentes formadas durante o processo de síntese para cada amostra (1, 30, 40 e 60 °C/min). Cada fase formada apresenta uma temperatura de estabilidade específica limitando a aplicação dessas amostras obtidas.

Os pós-obtidos nas taxas de aquecimento de 1, 30 e 40 °C/min, tem sua temperatura de trabalho delimitada pela fase γ^* - Bi_2MoO_6 , a 604°C (40), enquanto o pó obtido para a taxa de 60 °C/min consegue estender a faixa de trabalho para um limite de temperatura em 670 °C, devido à estabilidade de trabalho da fase $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ ilustrada no diagrama de fases de Lopes - Figura 5.3 a essa temperatura (36). Pelos limites de trabalho apresentados, os pós não podem ser utilizados como pigmento cerâmico, porém pode-se testar a sua utilização em polímeros, por exemplo, cujas temperaturas de processamentos são bem inferiores a 160 °C (42).

As propriedades morfológicas do sistema $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$, para as diferentes taxas de aquecimento, estão representadas na Figura 5.6.

Figura 5.6 - Micrografias obtidas por MEV para o sistema $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$



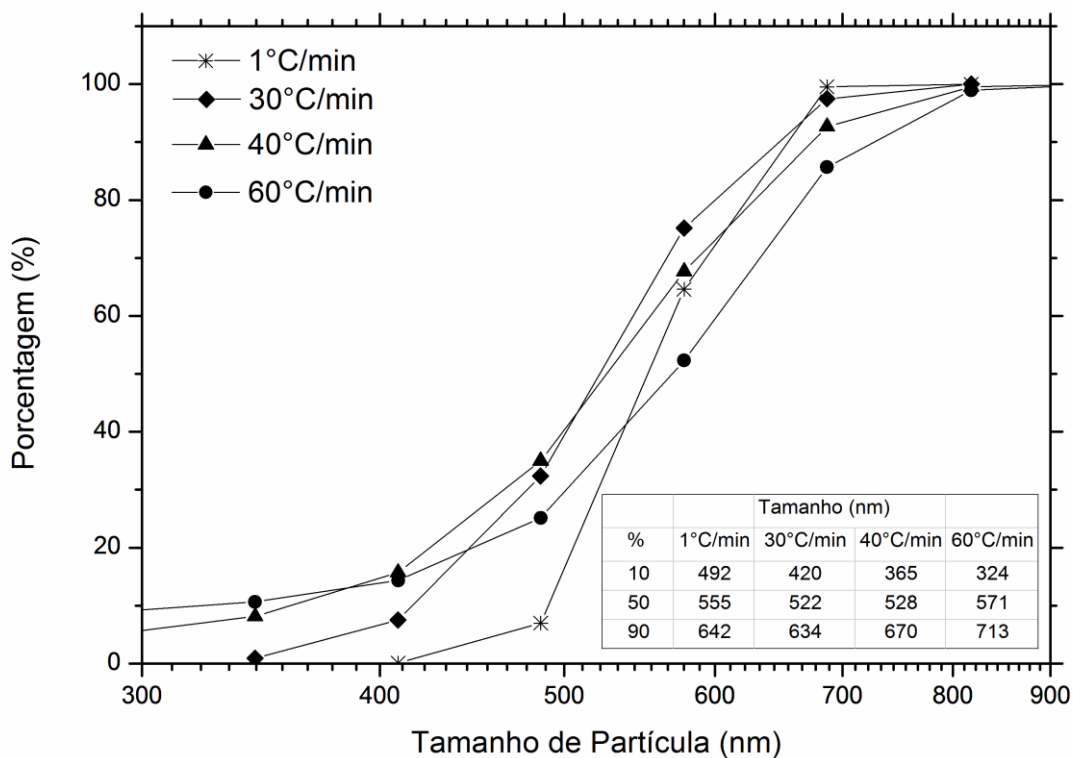
Fonte: A autora

A morfologia dos pós dos sistemas em estudo, quando tratados até a temperatura de 1200 °C, com taxas constantes de aquecimento de (a) 1 °C/min, (b) 30 °C/min, (c) 40 °C/min e (d) 60 °C/min não foi alterada significativamente.

O tamanho dos grãos observados nas micrografias foi analisado por espectroscopia de fotocorrelação (PCS), onde 20,0 % das partículas apresentaram um tamanho médio de partícula menor que 0,22 μm e 60,0 % um tamanho médio menor que 0,4 μm.

A Figura 5.7 mostra a distribuição granulométrica das amostras calcinadas a 1200 °C, com diferentes taxas de aquecimento.

Figura 5.7 - Tamanho dos grãos por espectroscopia de fotocorrelação

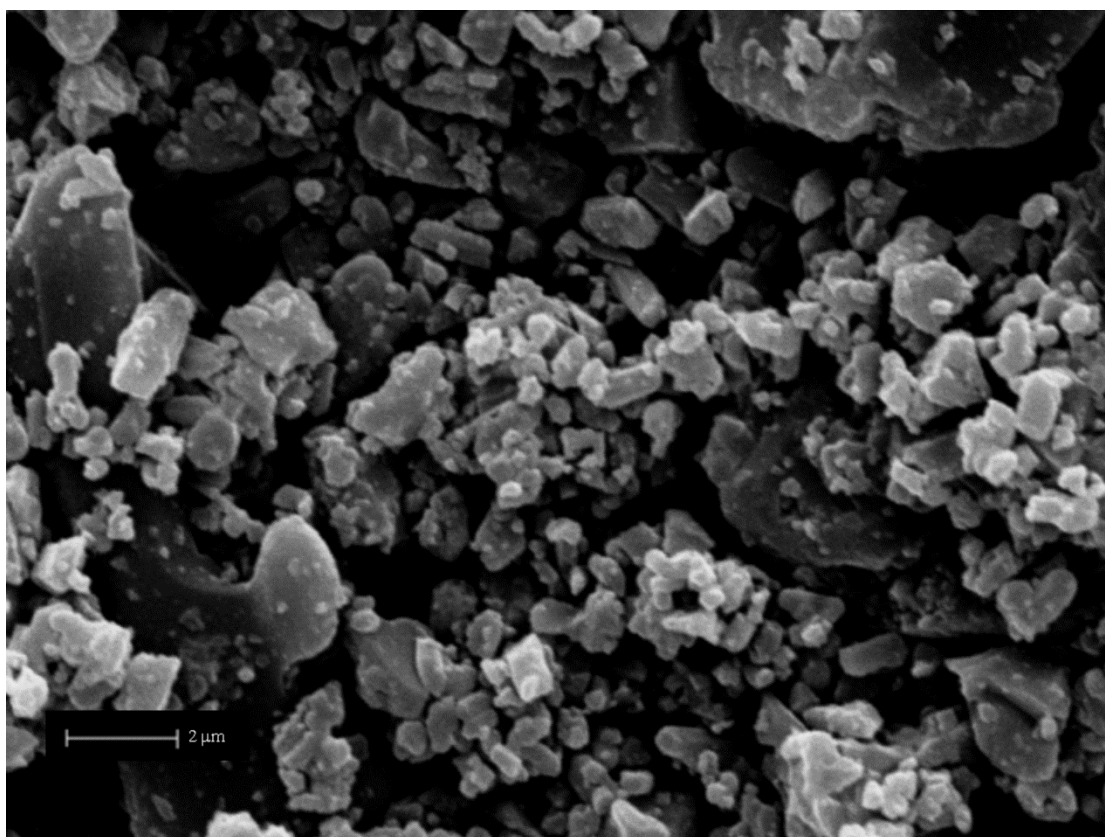


Fonte: A autora

A partir do histograma ilustrado na Figura 5.7, observa-se que os óxidos de molibdênio e bismuto não apresentam grande influência no tamanho de grão na temperatura de 1200 °C de calcinação e para as taxas de aquecimento utilizadas (1, 30, 40 e 60 °C/min). A variação de tamanho de partícula pode estar associada a erros inseridos durante a realização da técnica.

A Figura 5.8 apresenta a micrografia da amostra calcinada a 1200 °C com taxa de aquecimento de 30 °C/min.

Figura 5.8 - Microscopia obtida por MEV para a amostra calcinada a 1200 °C e com taxa de aquecimento de 30 °C/min



Fonte: A autora

O tamanho de grão está adequado para uma possível utilização do material particulado como um pigmento, uma vez que um pigmento precisa apresentar um pequeno tamanho de partícula (em geral inferior a 1 μm).

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível obter um material particulado amarelo a base de TiO_2 contendo como dopantes os óxidos de MoO_3 e Bi_2O_3 . Diferentes dos pigmentos convencionais amarelos relatados na literatura, esse sistema não necessitou de terras raras e nem elementos de elevada toxicidade.

Quando caracterizado pela técnica de difração de raios X, os resultados obtidos foram indicativos de que os parâmetros de cor são influenciados principalmente pela presença das fases formadas durante o processo de calcinação.

Por sua vez, as fases da composição final também são influenciadas pelas diferentes taxas constantes de aquecimento.

Embora polifásico, a temperatura de trabalho do sistema é limitada pela estabilidade de três fases formadas no processo. Para as taxas de aquecimento de 1, 30 e 40 °C/min, a temperatura de trabalho é delimitada pela fase $\gamma^*\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$, a 604 °C, e para 60 °C/min pelas fases $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ e $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ que indicam instabilidade termodinâmica a partir de 670 °C até 1200 °C.

Os dopantes do sistema em estudo não influenciaram no crescimento de grãos em decorrência da temperatura, mantendo um tamanho médio sempre inferior a 1 μm .

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A proposta deste trabalho consistiu no desenvolvimento de um pigmento via síntese de rota química com inúmeras possibilidades de aplicações. Porém, pelos limites de trabalho apresentados em função das fases obtidas, os pós não podem ser utilizados como pigmento cerâmico, por exemplo. Portanto, sugere-se como trabalho futuro a sua aplicação em polímeros cujas temperaturas de processamentos são muitas vezes inferiores a 160 °C e o estudo de composições contendo apenas (a) MoO_3 e Bi_2O_3 , (b) TiO_2 e Bi_2O_3 e (c) MoO_3 e TiO_2 .

REFERÊNCIAS

- 1 SANTOS, S.; DE ANDRADE, M.; SAMPAIO, J.; DA LUZ, A.; OGASAWARA, T. Synthesis of ceria-praseodymia pigments by citrate-gel method for dental restorations. **Dyes and Pigments**, v.75, n.3, p.574-579, 2007.
- 2 RHINE, W. E.; BOWEN, H. K. An overview of chemical and physical routes to advanced ceramic powders. **Ceramics International**, v.17, n.3, p.143-152, 1991.
- 3 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, 2002/07/01 2002.
- 4 SHIRPOUR, M.; SANI, M. A. F.; MIRHABIBI, A. Synthesis and study of a new class of red pigments based on perovskite YAlO_3 structure. **Ceramics International**, v.33, n.8, p.1427-1433, 2007.
- 5 SANTOS, S.; DE ANDRADE, M.; SAMPAIO, J.; DA LUZ, A.; OGASAWARA, T. Thermal study of $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ yellow ceramic pigment obtained by the Pechini method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.87, n.3, p.743-746, 2007.
- 6 BENDIGANAVALA, A. K.; MALSHE, V. C. Infrared reflective inorganic pigments. **Recent Patents on Chemical Engineering**, v.1, p.67-79, 2008.
- 7 VAN DER LINDEN, E. G.; MALTA, L. F. B.; MEDEIROS, M. E. Evaluation of synthetic routes to pigmentary grade bismuth vanadate. **Dyes and Pigments**, v.90, n.1, p.36-40, 2011.
- 8 ŠULCOVÁ, P.; PROKLEŠKOVÁ, E. The effect of lanthanides on color properties of the $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.7}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_{0.3}$ compounds. **Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy**, v.44, n.1, p.27-33, 2008.
- 9 MEHRING, M. From molecules to bismuth oxide-based materials: Potential homo- and heterometallic precursors and model compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, v.251, n.7-8, p.974-1006, 2007.
- 10 ATOU, T.; FAQIR, H.; KIKUCHI, M.; CHIBA, H.; SYONO, Y. A new high-pressure phase of bismuth oxide. **Materials Research Bulletin**, v.33, n.2, p.289-292, 1998.
- 11 NARANG, S.; PATEL, N.; KARTHA, V. Infrared and Raman spectral studies and normal modes of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. **Journal of Molecular Structure**, v.327, n.2, p.221-235, 1994.
- 12 PRABHAKAR RAO, P.; REDDY, M. L. P. Synthesis and characterisation of $(\text{BiRE})_2\text{O}_3$ (RE: Y, Ce) pigments. **Dyes and Pigments**, v.63, n.2, p.169-174, 2004.
- 13 ŠULCOVÁ, P.; TROJAN, M. Thermal synthesis and properties of the $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Ho}_2\text{O}_3)_x$ pigments. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.83, n.3, p.557-559, 2006.

- 14 ŠULCOVÁ, P.; TROJAN, M. Thermal synthesis of the $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Er}_2\text{O}_3)_x$ pigments. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.88, n.1, p.111-113, 2007.
- 15 SCHITTENHELM, H. J.; HILL, R. Process for producing coated bismuth vanadate yellow pigments. 1998.
- 16 WIENAND, H.; OSTERTAG, W.; BITTLER, K. Yellow pigment containing bismuth vanadate and having the composition $\text{BiVO}_4 \cdot x\text{Bi}_2\text{MoO}_6 \cdot y\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 1984.
- 17 ŠULCOVÁ, P.; TROJAN, M. Thermal analysis of pigments based on Bi_2O_3 . **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.84, n.3, p.737-740, 2006.
- 18 VIEIRA, F. T. G.; MELO, D. S.; DE LIMA, S. J. G.; LONGO, E.; PASKOCIMAS, C. A.; JÚNIOR, W. S.; DE SOUZA, A. G.; DOS SANTOS, I. M. G. The influence of temperature on the color of $\text{TiO}_2\text{:Cr}$ pigments. **Materials Research Bulletin**, v.44, n.5, p.1086-1092, 2009.
- 19 ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F.; SING, K. S. W. **Absorption by powders and porous solids**: Academic press, 1998p.
- 20 PY, M.; SCHMID, P. E.; VALLIN, J. Raman scattering and structural properties of MoO_3 . **Il Nuovo Cimento B (1971-1996)**, v.38, n.2, p.271-279, 1977.
- 21 LI, Y. X.; GALATSIS, K.; WLODARSKI, W.; PASSACANTANDO, M.; SANTUCCI, S.; SICILIANO, P.; CATALANO, M. Microstructural characterization of $\text{MoO}_3\text{--TiO}_2$ nanocomposite thin films for gas sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.77, n.1-2, p.27-34, 2001.
- 22 LÓPEZ, P. E.; CASTELLÓ, J. B. C.; CORDONCILLO, E. Enciclopedia Cerámica. **Tomo I: Esmaltes y pigmentos cerámicos**, Universidad Jaime I, Castellón 2001.
- 23 BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A. Pigmentos inorgânicos: projeto, produção e aplicação industrial. **Cerâmica Industrial**, v.3, n.4-6, p.13-17, 1998.
- 24 BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; SILIGARDI, C.; FERRARI, A. M. New glass-ceramic inclusion pigment. **Journal of the American Ceramic Society**, v.88, n.4, p.1070-1071, 2005.
- 25 BUXBAUM, G. **Industrial inorganic pigments**: Wiley-Vch, 2008p.
- 26 CAVALCANTE, P. M. T.; DONDI, M.; GUARINI, G.; RAIMONDO, M.; BALDI, G. Colour performance of ceramic nano-pigments. **Dyes and Pigments**, v.80, n.2, p.226-232, 2009.
- 27 EPPLER, R. A. Selecting ceramic pigments. **Materials & Equipment/Whitewares: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 8, Issue 11/12**, p.1139-1149, 2008.
- 28 MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Cores e tonalidades em revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v.4, n.1-6, p.1-6, 1999.

- 29 SAHIN, S.; SUMNU, S. G. **Physical properties of foods**: Springer Verlag, 2006p.
- 30 KOLESKE, J. V. **Paint and coating testing manual: of the Gardner-Sward handbook**: ASTM International, 1995p.
- 31 ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. **Adsorption by powders & porous solids: principles, methodology and applications**: Academic Pr, 1999p.
- 32 CARDARELLI, F. **Materials handbook: a concise desktop reference**: Springer Verlag, 2008p.
- 33 MEINHOLD, G. Rutile and its applications in earth sciences. **Earth-Science Reviews**, v.102, n.1-2, p.1-28, 2010.
- 34 MÜLLER, U. **Inorganic structural chemistry**: New York, 1993p.
- 35 PATWARDHAN, J.; RAHAMAN, M. Compositional effects on densification and microstructural evolution of bismuth titanate. **Journal of materials science**, v.39, n.1, p.133-139, 2004.
- 36 VILA, M.; DÍAZ-GUERRA, C.; PIQUERAS, J. Laser irradiation-induced α to δ phase transformation in Bi_2O_3 ceramics and nanowires. **Applied Physics Letters**, v.101, n.7, p.071905, 2012.
- 37 AKIMOV, A. I.; SAVCHUK, G. K. Synthesis and Sintering of $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$. **Inorganic Materials**, v.40, n.7, p.716-720, 2004/07/01 2004.
- 38 MASUDA, Y.; MASUMOTO, H.; BABA, A.; GOTO, T.; HIRAI, T. Crystal Growth, Dielectric and Polarization Reversal Properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Single Crystal. **JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS PART 1 REGULAR PAPERS SHORT NOTES AND REVIEW PAPERS**, v.31, p.3108-3108, 1992.
- 39 LOPEZ-MARTINEZ, J.; ROMERO-SERRANO, A.; HERNANDEZ-RAMIREZ, A.; ZEIFERT, B.; GOMEZ-YAÑEZ, C.; MARTINEZ-SANCHEZ, R. Thermal analysis and prediction of phase equilibria in the $\text{TiO}_2\text{--Bi}_2\text{O}_3$ system. **Thermochimica Acta**, v.516, n.1-2, p.35-39, 2011.
- 40 JIANG, A.; HU, Z.; ZHANG, L. Investigations of morphotropic phase transformations in the solid solution of BiTiO and BiTiO accompanied by defect dipole orientation and oxygen vacancy migration. **Journal of applied physics**, v.85, p.1739, 1999.
- 41 TOYODA, M.; HAMAJI, Y.; TOMONO, K.; PAYNE, D. A. Synthesis and Characterization of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films by Sol-Gel Processing. **JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS PART 1 REGULAR PAPERS SHORT NOTES AND REVIEW PAPERS**, v.32, p.4158-4158, 1993.
- 42 ESQUIVEL-ELIZONDO, J. R.; HINOJOSA, B. B.; NINO, J. C. $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: It Is Not What You Have Read. **Chemistry of Materials**, v.23, n.22, p.4965-4974, 2011.
- 43 KODAMA, H.; WATANABE, A. The relative stabilities of Bi_2MoO_6 polymorphs.

Journal of Solid State Chemistry, v.56, n.2, p.225-229, 1985.

44 PROGRAMA WEBCOLOR. Disponível em: <http://www.workwithcolor.com/color-converter-01.htm> Acesso em: 15/06/2012.