

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

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE CÉRIO EM PIGMENTO NANOMÉTRICO À BASE DE
 $\text{TiO}_2 - \text{MoO}_3$

SIARA SILVESTRI

PONTA GROSSA –PR

2011

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

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE CÉRIO EM PIGMENTO NANOMÉTRICO À BASE DE
TiO₂ - MoO₃

SIARA SILVESTRI

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

Orientador: Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani

Co-orientador: Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro

Agência Financiadora: CAPES

PONTA GROSSA –PR

2011

S587i Silvestri, Siara
Influência da adição de Cério em pigmento nanométrico à base
de $\text{TiO}_2 - \text{MoO}_3$ / Siara Silvestri. Ponta Grossa, 2010.
69f.

Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais . Linha de
Pesquisa : Cerâmica), Universidade Estadual de Ponta Grossa -PR.
Orientador: Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani
Co-orientador : Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro

1. Pigmento inorgânico. 2. Dióxido de Titânio. 3. Inovação.
4. Cerâmica. I. Tebcherani, Sergio Mazurek. II. Pianaro, Sidnei
Antonio. III. T.

CDD: 738.14

TERMO DE APROVAÇÃO

SIARA SILVESTRI

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE CÉRIO EM PIGMENTO NANOMÉTRICO À BASE DE TiO_2 - MoO_3

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:



Orientador:

Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani
Departamento de Química, UEPG, PR



Prof.ª Dr.ª Adriana Scoton Antonio Chinelatto
Departamento de Engenharia e Ciência de Materiais, UEPG, PR



Dr. Evaldo Toniolo Kubaski
Itajara Minérios Ltda., PR

Ponta Grossa, 18 de janeiro de 2011.

Dedico este trabalho aos meus pais e ao meu irmão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que contribuíram com a realização deste trabalho. Em especial ao prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani as discussões, sugestões, paciência, incentivo e apoio durante os anos de orientação.

Aos técnicos do laboratório a todo auxílio, suporte e colaboração durante o desenvolvimento do trabalho.

A todos os professores do programa de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais ao conhecimento adquirido.

A CAPES ao apoio financeiro. A todos os colegas de mestrado e iniciação científica ao companheirismo, amizade e momentos de descontração.

Aos meus pais, que nunca mediram esforços para me ajudar, sempre acreditando e me incentivando. Também a todo carinho, amor e educação que me proporcionaram.

Agradeço ao meu irmão a todos estes anos de dedicação, amizade e carinho.

Aos meus amigos pelo apoio e incentivo em todas minhas conquistas.

RESUMO

Pigmentos são pós ou partículas, de origem inorgânica ou orgânica, que devido às propriedades óticas são empregadas, principalmente, para dar cor. É comum as propriedades químicas conferirem aos pigmentos eficiência protetora à corrosão. Este trabalho consiste em estudar um sistema óxido composto de TiO_2 e MoO_3 , na forma de pigmento nanoestruturado e o efeito da adição de Ce_2O_3 . A caracterização colorimétrica dos pós foi feita através da técnica de espectroscopia UV-visível para análise de absorção da luz dentro de uma faixa espectral definida e a determinação das coordenadas colorimétricas do método CIELab. O material foi caracterizado através da técnica de microscopia eletrônica de varredura, difração a laser e difração de raios X. O resultado do sistema estudado foi um pigmento inorgânico com coloração amarela intensa que apresenta propriedades favoráveis para a aplicação em peças cerâmicas e na indústria em geral, até uma temperatura de 1200°C .

Palavras-chave: Pigmento inorgânico, Dióxido de Titânio, Inovação, Cerâmica.

ABSTRACT

Pigments are powders or particles of organic or inorganic origin, and due to their optical properties are mainly used to color. The chemical properties of the pigments often confer efficient protection against corrosion. The aim of this work is to study a system composed of MoO_3 and TiO_2 oxides in the form of a nanostructured pigment and the effect of Ce_2O_3 additions. The colorimetric characterization of the powders was done using UV-visible spectroscopy technique for the analysis of light absorption within a defined spectral range and the determination of colorimetric coordinates of the CIELAB method. The material was characterized using scanning electron microscopy, laser diffraction, and X-ray diffraction. The result of the system studied was an inorganic pigment with an intense yellow color with favorable properties for application in ceramic industry in general, and to a temperature of 1200°C .

Keywords: Inorganic Pigment, Titanium Dioxide, Innovation, Ceramics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Região visível do espectro eletromagnético.....	16
Figura 3.2 Sistema CIEL*a*b.....	21
Figura 3.3 Célula unitária para (a) anatase e (b) rutilo onde os círculos negros representam os oxigênios e os claros, o titânio.....	23
Figura 5.1 Difrátograma de raios X de amostras tratadas a 1200°C durante 10 min. para (a) TiO ₂ - MoO ₃ , (b) TiO ₂ e (c) MoO ₃	36
Figura 5.2 Representação esquemática de substituição dos íons titânio por molibdênio na estrutura rutilo.	38
Figura 5.3 Difrátograma de raios X de amostras tratadas a 1200°C durante 10 min. para (a) TiO ₂ -MoO ₃ + Ce ₂ O ₃ (b) TiO ₂ -MoO ₃ (c) TiO ₂	40
Figura 5.4 Difrátograma de raios X do sistema TiO ₂ -MoO ₃ com adição de 1,0% em mol de Ce ₂ O ₃ (a) 1200°C e (b) temperatura ambiente	41
Figura 5.5 Microscopia eletrônica de varredura do sistema TiO ₂ -MoO ₃ com 20,0% em mol de MoO ₃	42
Figura 5.6 Histograma do tamanho médio das partículas do sistema TiO ₂ -MoO ₃ com 20,0% em mol de MoO ₃	43
Figura 5.7 Microscopia de FEG do sistema (a) TiO ₂ com adição de 20,0% em mol de MoO ₃ e (b) sistema (a) com adição de 1,0% em mol de Ce ₂ O ₃	44

Figura 5.8 Valores de luminosidade (L^*) para as diferentes concentrações de MoO_3	45
Figura 5.9 a^* em função de b^* para diferentes concentrações de MoO_3	46
Figura 5.10 Valores das coordenadas L^* , a^* e b^* para dopagens de 0,0; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 e 1,0 % em mol de Ce_2O_3 em matriz de $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$	48
Figura 5.11: Curva de análise termogravimétrica do sistema $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ com taxa constante de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$	50
Figura 5.12 Gráfico de absorvância da amostra com 20,0% em mol de MoO_3 com variação de temperatura de calcinação e amostra de TiO_2 puro.	51
Figura 5.13 Espectros de absorvância do pigmento cerâmico $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ calcinado á 1145°C com variação na % em mol de MoO_3	52
Figura 5.14 Espectro de absorvância do sistema (a) $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ com adições de (b) 0,3 e (c) 1,0 % em mol de Ce_2O_3	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Absorbâncias e cores complementares.....	17
Tabela 5.1 Parâmetro $L^*a^*b^*$ do método CIELab, das diferentes composições de molibdênio em matriz de titânio.....	47
Tabela 5.2 Valores de “ <i>gap</i> ” para sistema de TiO_2-MoO_3 em relação a variação da temperatura de calcinação e concentração de molibdênio.	54
Tabela 5.3 Valores de “ <i>gap</i> ” para o sistema TiO_2-MoO_3 puro e com adição de Ce_2O_3	55

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1. Características de um pigmento	16
3.1.1. Cor	16
3.1.2. Método CIELab	20
3.2. TiO_2	22
3.2.1. Aplicações.....	22
3.2.2. Propriedades e estruturas	22
3.3. MoO_3 como contra-íon.....	25
3.4. Terras Raras	27
3.4.1. Óxido de cério	28
3.5. Método de Reação no Estado Sólido	28
3.6. Nanotecnologias e Nanopigmentos	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1. Escolha e Preparação do Sistema	32
4.1.1. Caracterização do Pó	33
4.2. Preparação do Pigmento do $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ com Adição de Ce_2O_3	34
5. RESULTADOS	35
6. CONCLUSÃO	57
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	59
8. REFERÊNCIAS	60

1. INTRODUÇÃO

Desde a história da humanidade, a impregnação de cores em peças de utensílios, tem sido uma grande curiosidade e motivo de fascínio por aqueles que fazem uso. É natural que, com a evolução da ciência, o método empírico tenha sido substituído pelo conhecimento e a capacidade de inovação para desenvolver novos pigmentos. Devido à demanda e ao alto valor agregado no desenvolvimento dos pigmentos inorgânicos, a indústria deste segmento tem se tornado cada vez mais sigilosa na geração de novos produtos.

Os pigmentos cerâmicos podem ser obtidos por diferentes métodos de síntese, podendo ser classificados de acordo com o estado físico dos materiais envolvidos na reação e são conhecidos como: preparação por reações no estado sólido [1] (método cerâmico ou mistura de óxidos) e preparação por via úmida (sol-gel [2], co-precipitação [3] e método Pechini [4] ou dos precursores poliméricos). Porém, é conhecido que o método de produção dos pigmentos inorgânicos pelas indústrias ainda é por rota física de mistura de óxidos [5].

A maior parte dos pigmentos cerâmicos são substâncias com estrutura cristalina determinada e produzem cor por ação de íons cromóforos e contra-íons que absorvem e refletem a radiação visível de forma seletiva [6]. Os pigmentos cerâmicos devem apresentar principalmente resistência química, térmica e granulometria adequada e, em determinadas aplicações, como em biocerâmicas, baixa toxicidade ao homem e ao meio ambiente [6-7].

Sabe-se que os pigmentos cerâmicos são usados para colorir bases vítreas. E são descritos como substâncias inorgânicas coloridas que ao serem dispersos nos esmaltes cerâmicos e calcinados, mantêm-se estáveis frente ao ataque do esmalte, colorindo-o [7-8].

Pigmentos à base de TiO_2 são alvos de constantes investigações devido à sua elevada estabilidade e à diversidade de cores que proporcionam quando a este é adicionado um íon cromóforo ou um contra-íon [9].

No campo da nanociência, têm-se procurando atingir novas oportunidades para o processo de tinta e pigmentação. É notável que, nanopigmentos conferem as propriedades de maior rendimento ao processo de produção e melhor definição na estampagem de peças cerâmicas, visto que as partículas são menores e mais definidas que as convencionais [10].

2. OBJETIVOS

Considerando-se a importância da geração de novos pigmentos para a indústria cerâmica este trabalho teve como objetivo geral:

- Desenvolver um nanopigmento binário, estável, inorgânico e inovador a partir do sistema $\text{TiO}_2\text{--MoO}_3$.

Tendo como objetivos específicos:

-Sintetizar nanopigmentos na forma estruturada de TiO_2 e MoO_3 .

-Sintetizar nanopigmentos na forma estruturada de $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ e Ce_2O_3 .

-Verificar se o sistema obtido de TiO_2 e MoO_3 tem viabilidade como pigmento.

-Verificar se ocorrem modificações colorimétricas no sistema $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ após adição de Ce_2O_3 .

-Caracterizar o pigmento obtido por técnica de microscopia eletrônica de varredura para analisar morfologia e tamanho de grão.

-Caracterizar o pigmento obtido por técnica de microscopia eletrônica de emissão para analisar a morfologia do pigmento e tamanho de partícula.

-Caracterizar o pigmento obtido por técnica de difração de raios X para determinação das fases que compõem o pigmento.

-Caracterizar o pigmento obtido por técnica de difração a laser para determinação de tamanho médio de partícula.

-Caracterizar o pigmento obtido por técnica CIELab para avaliar parâmetros de cor.

-Caracterizar o pigmento obtido por técnica de espectroscopia UV-visível para análise de absorção de luz dentro da faixa espectral do visível.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Características de um pigmento

3.1.1. Cor

De uma forma geral, a cor pode ser definida como uma manifestação física da luz modificada, resultante da absorção/reflexão de parte da radiação visível que incide sobre um objeto e, conseqüentemente, resposta do olho humano ao estímulo físico-psicológico provocado. Portanto a cada cor corresponde um espectro característico [11-12-13].

A luz solar emite radiação com comprimentos de onda que vão desde o ultravioleta, passando pelo visível, até o infravermelho. A região denominada visível, como mostra a Figura 3.1, contém comprimentos de onda que vão desde 360 à 770 nm, aproximadamente. Nesse intervalo, estão situadas as radiações que correspondem a todas as cores que o olho humano pode identificar.

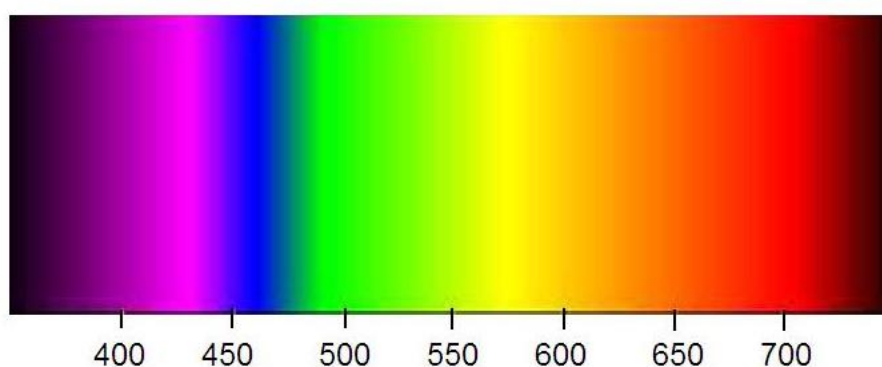


Figura 3.1 Região visível do espectro eletromagnético [11].

Existem sete cores básicas com comprimentos de onda característicos, que varrem toda a região visível do espectro eletromagnético. As cores na ordem crescente do comprimento de onda são: violeta - 390 a 446 nm, anil – 446 a 464 nm,

azul - 464 a 500 nm, verde - 500 a 578 nm, amarelo - 578 a 592 nm, laranja- 592 a 620 nm e vermelho - 620 a 770 nm [11-14]. A soma de todas estas cores produz a cor branca [11-12].

A cor de um objeto é uma decorrência dos comprimentos de onda que ele é capaz de absorver e conseqüentemente dos comprimentos de onda que reflete. Assim, um objeto é visto como amarelo unicamente porque reflete somente a fração do espectro correspondente ao comprimento de onda da cor amarela [11-12]. Cabe ressaltar que a cor visualizada corresponde a não absorvida, como ilustra a tabela 3.1 [11].

Tabela 3.1 Absorbâncias e cores complementares [11].

Intervalo de Comprimento de Onda (nm)	Cor Absorvida	Cor Complementar (ou observada)
650 – 780	Vermelho	Azul esverdeado
595 – 650	Laranja	Verde azulado
560 – 595	Amarelo-verde	Roxo
500 – 560	Verde	Roxo-vermelho
490 – 500	Verde azulado	Vermelho
480 – 490	Azul esverdeado	Laranja
435 – 480	Azul	Amarelo
380 – 435	Violeta	Amarelo-verde

Na indústria cerâmica, os pigmentos são utilizados para dar cor, principalmente, na superfície esmaltada. Na produção da cor, um elétron da banda de valência ganha energia suficiente para alcançar a banda de condução e quando retorna à primeira emite energia de comprimento de onda na região do espectro visível. A esta energia denomina-se “*gap*” de energia ou “*bandgap*” [15].

O valor de “*bandgap*” calculado, em função Kubelka-Munk $K - M = (1-R)^2/2R$, sendo o R é o valor de reflectância, indica a energia mínima necessária para a excitação do elétron, para que este ao retornar ao seu estado fundamental, emita, sob forma de radiação visível, a faixa de comprimento de onda 360-400 nm absorvida [16-17].

Os pigmentos mais usados nas indústrias cerâmicas são compostos por elementos de transição, os quais se caracterizam por apresentar os orbitais d (para os metais de transição, os mais comuns são os da série dos lantanídeos: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu) e f (para as terras raras Ce, Pr e Nd são os mais usados) incompletos e que possibilitam dois fenômenos que são os responsáveis pela pigmentação [18]:

- Transições eletrônicas dentro dos níveis d-d ou f-f, o elétron é excitado para um orbital com energia mais elevada. Os níveis de energia incompletos na banda de valência são importantes para a cor, uma vez que formam níveis intermediários no “*gap*”, permitindo que o elétron alcance um nível de energia mais alto. Como as diferenças entre os orbitais são pequenas, a luz visível fornece a energia necessária para promover esta excitação e assim cores são absorvidas pela luz branca, sendo essa formada pelo somatório de todas as cores. A cor obtida é complementar da cor absorvida (Tabela 3.1);

- Transferências de carga – O elétron é transferido entre um ânion e um cátion encontrando-se em campos octaédricos ou tetraédricos [15].

As cores têm origem nas transições d-d, nas quais um elétron é excitado de um orbital d para outro. Nos complexos octaédricos, a excitação é de um orbital t_{2g} para um orbital e_g . Em um complexo tetraédrico, a excitação é de um orbital e para um orbital t_2 , porque a ordem dos orbitais é invertida [12-18].

A cor dos pigmentos pode variar em função do número de coordenação do metal e da sua natureza. Dessa forma, o íon, seu estado de oxidação e o sítio que ele ocupa influenciam no fenômeno de absorção [14].

São considerados pigmentos inorgânicos todos os pigmentos brancos e uma grande faixa de pigmentos coloridos, sintéticos ou naturais, de classe química de compostos inorgânicos. Como por exemplo: dióxido de titânio, óxidos de ferro, cromatos de chumbo e zinco, verdes de cromo, azul de Prússia, óxidos de zinco, etc. [14].

O método mais comum de obter cor em uma matriz cerâmica é adicionar à matriz, uma fase cristalina, colorida e insolúvel. Essa fase cristalina é denominada pigmento cerâmico e, geralmente, é constituída por óxidos cerâmicos, mistos ou não [14].

Há pelo menos cinco formas separadas de como o pigmento pode ser adicionado à peça cerâmica [14]: na própria formulação do material, como um engobe, abaixo do vidrado, misturado ao vidrado e acima do vidrado. A forma mais comum é misturando ao vidrado, com uma concentração de aproximadamente 5%.

A qualidade de um pigmento cerâmico depende das suas propriedades ópticas e físicas. Estas propriedades estão diretamente ligadas à estrutura cristalina do pigmento [14], sua composição química, pureza, estabilidade [19], e algumas características físicas como distribuição granulométrica, morfologia das partículas, área superficial, etc. [7].

Entre as propriedades ópticas a serem observadas em um pigmento estão à capacidade de o pigmento desenvolver cor (capacidade pigmentante) e a opacidade, ou seja, a capacidade de impedir a transmissão da luz através da matriz. Pigmentos brancos difratam todo espectro da luz visível mais eficientemente que absorvem. Pigmentos pretos comportam-se exatamente ao contrário [20].

3.1.2. Método CIELab

Existem muitos métodos para medidas de cor [21]. Na área de cerâmica, o método CIELab é, usualmente, aceito para especificar a cor de um produto, sendo recomendado pelo CIE (Comission Internationale d' Eclairage) [11-13]. Este sistema é representado graficamente na Figura 3.2.

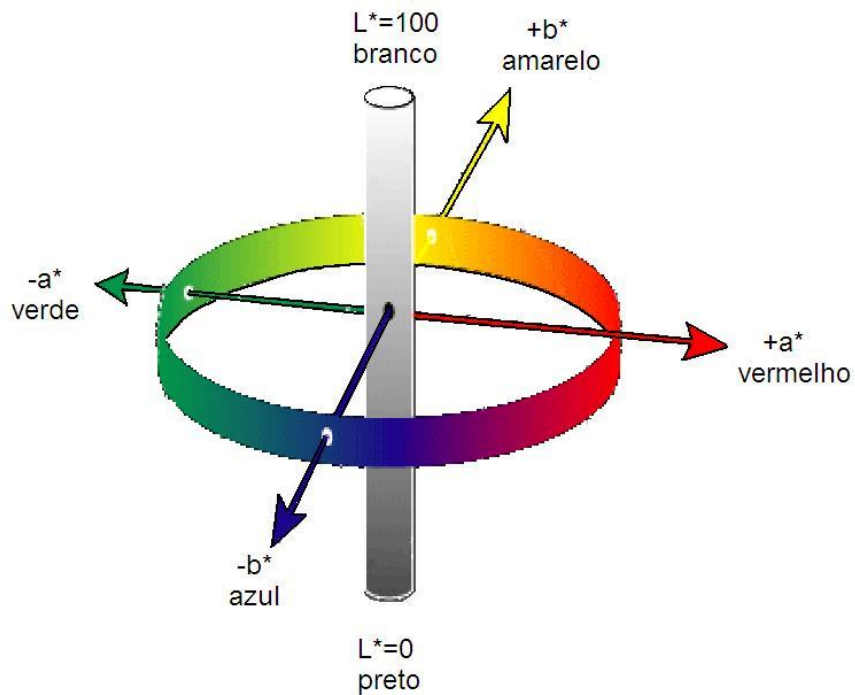


Figura 3.2 Sistema CIE L*a*b* [22].

De uma maneira geral, o sistema faz uso de três parâmetros para a identificação de uma cor [22]:

- parâmetro L^* : indica o grau de luminosidade. Varia entre 0 (preto) e 100 (branco);
- parâmetro a^* : $a^* < 0$ maior participação da cor verde; $a^* > 0$ – maior participação da cor vermelha;
- parâmetro b^* : $b^* < 0$ – maior participação da cor azul; $b^* > 0$ – maior participação da cor amarela.

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

O eixo vermelho e verde é designado pelo termo a^* , quando positivo mostrará a tonalidade vermelha, quando o valor for negativo mostrará o desvio no sentido do verde. O eixo amarelo e azul é designado pelo termo b^* , quando o valor for positivo, mostrará tonalidade amarela, quando o valor for negativo mostrará o desvio para a tonalidade azul. A escala de luminosidade se apresenta perpendicular aos eixos a^* e b^* , varia entre 0 (preto) e 100 (branco) [23].

3.2. TiO_2

3.2.1. Aplicações

O TiO_2 tem sido estudado devido às suas propriedades fotocatalíticas [9-24-25], catalíticas [26], eletrônicas [27-28] e ópticas [20] sendo utilizado na produção de eletrodos eletroquímicos, capacitores e células solares [29-30], por ser biocompatível com o corpo humano [31] e agir como bactericida [32-33]. O TiO_2 tem despertado grande interesse por apresentar propriedades muito semelhantes às do SnO_2 , possuindo aplicações como varistores de baixa voltagem [34], sensores de gases e de umidade [35], em dispositivos ópticos [36], em catalisadores e como uma cerâmica eletrônica com propriedades varistoras [34].

3.2.2. Propriedades e estruturas

O dióxido de titânio (TiO_2) é um composto de baixa solubilidade e baixa condutividade térmica, com um caráter refratário. O TiO_2 é anfótero, embora mais ácido que básico, sendo também polimórfico, podendo existir em três formas

cristalográficas distintas: anatase tetragonal, bruquita ortorrômbica e rutilo tetragonal [6-7].

Bruquita é uma fase que ocorre naturalmente, sendo extremamente difícil de sintetizar; anatase e rutilo também ocorrem naturalmente, mas podem ser sintetizadas em laboratório [37]. O cristal rutilo (tetragonal, índice de refração de 2,76) tem uma estrutura mais compacta que a forma anatase (tetragonal, índice de refração de 2,52), como pode ser visto na Figura 3.3. Isto representa diferenças importantes entre estas duas formas de cristal, como por exemplo, o índice de refração mais alto, maior estabilidade, a densidade mais alta da forma rutilo e a capacidade para desenvolver intensa coloração quando dopados com elementos cromóforos.

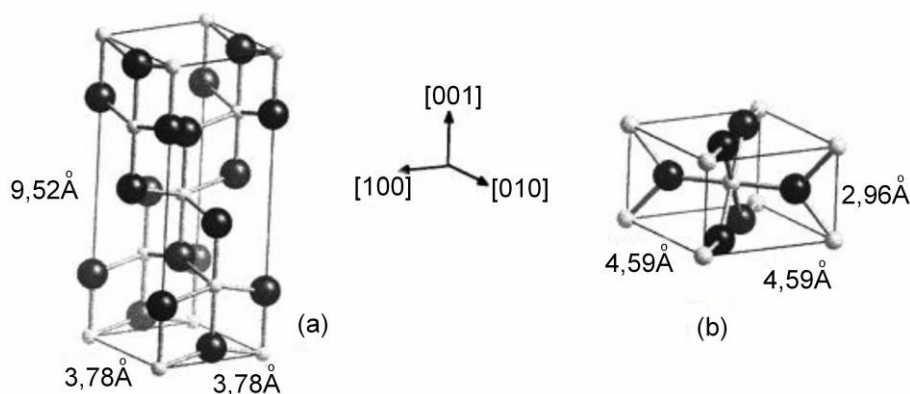


Figura 3.3 Estrutura cristalina para (a) anatase e (b) rutilo onde os círculos negros representam os oxigênios e os claros, o titânio.

Estas são as principais razões para se preferir a forma rutilo para pigmentos cerâmicos, enquanto a estrutura anatase tem sua maior aplicação em sensores de gases e fotocatalise. Em alguns casos, uma mistura de anatase e rutilo demonstram

uma capacidade fotocatalítica melhor que sistemas monofásicos [4-38].

TiO₂ é uma substância cristalina branca com propriedades físicas e químicas mais atraentes que outros pigmentos brancos, como baixa toxicidade, boa estabilidade física e química e a habilidade de espalhar luz devido ao seu índice de refração alto (2,76 para rutilo, 2,52 para anatase). Estas propriedades fazem deste pigmento um componente comum em pinturas de boa qualidade, e substitui pigmentos anteriores baseados em compostos de chumbo [39]. O rutilo é uma fase estável, enquanto anatase e bruquita são metaestáveis [40]. A estrutura rutilo (grupo espacial P4₂mm) é constituída por poliedros de TiO₆ octaédricos, (Figura 3.3 (a)) [11-41]. Envolve um cátion com uma carga + 4 e número de coordenação (NC) = 6. O NC do ânion é igual a $[Va] \times (Nc) / [Vc] = 2 \times 6/4 = 3$, em que Va é a valência do ânion, (Nc) é o número de coordenação do cátion e Vc é a valência do cátion.

Comercialmente, o dióxido de titânio é mais utilizado como pigmentos. O rutilo puro é empregado como pigmento branco em tintas e como agente opacificante de tintas coloridas. O TiO₂ natural é invariavelmente colorido pela presença de impurezas, de modo que o dióxido de titânio puro, quando combinado com íons cromóforos, pode levar à obtenção de pigmentos estáveis química e termicamente, além de um leque de cores, em função do íon metálico utilizado [34].

Os pigmentos coloridos, com estrutura rutilo, normalmente possuem um elemento cromóforo com valência (II) ou (III) e um contra-íon com a valência maior ou igual a (IV) assegurando a eletro-neutralidade. Os contra-íons influenciam a estrutura cristalina, a transformação de fase, as propriedades tecnológicas e as cores obtidas [41-19].

O TiO_2 substitui os pigmentos brancos usados anteriormente, como o “branco de chumbo”, BaSO_4 e CaSO_4 , pois apresenta vantagens sobre o chumbo, como: maior grau de cobertura, não é tóxico e não escurece quando em contato com H_2S [42].

Atualmente, é grande a busca para obtenção de novas estruturas que possam alojar os cátions cromóforos. Para isso, é necessário conhecer de forma mais profunda as estruturas que servem atualmente de redes hospedeiras dos sistemas atuais, de maneira que se possa melhorar a estabilidade dos pigmentos. Com isso será possível ampliar o leque de cores de pigmentos cerâmicos.

Os principais estados de oxidação do titânio são (III) e (IV), na forma de TiO_2 , com configuração d^0 , e Ti_2O_3 com configuração d^1 , respectivamente, quando combinados com oxigênio formando óxidos [42].

A cerca de 450°C o titânio começa a reagir com muitas substâncias. A temperaturas superiores a 600°C se torna altamente reativo. Quando o íon titânio reage com outro metal onde há grande diferença no tamanho entre eles, o composto se cristaliza com a estrutura perovskita que é um arranjo cúbico de empacotamento compacto [42].

3.3. MoO_3 como contra-íon

O íon molibdênio reage facilmente com halogênios, apresentando estados oxidativos que variam em (II), (III), (IV), (V) e (VI) e uma gama de cores quando combinados com diversos elementos, como violeta, azul, verde, amarelo, vermelho, branco e castanho quando em solução ou em forma de óxidos [43].

Sendo que os compostos de molibdênio com valências (IV), (V) e (VI) são considerados os mais importantes, os compostos com menores valências são fortes redutores. Os óxidos de molibdênio são, em sua maioria, óxidos ácidos [44].

Assim sendo, o óxido de molibdênio com valência (VI), MoO_3 , quando aquecido a 500°C , se apresenta na forma de pó grosso com cristais azuis, porém, quando aquecido a 750°C apresenta-se na forma de um pó fino de coloração amarela e a 1200°C , um pó de coloração cinza metálico [16]. O MoO_3 é branco, como esperado para um íon de configuração d^0 , mas torna-se amarelo quando aquecido, devido ao aparecimento de defeitos no retículo do sólido [42].

O íon molibdênio quando ligado a oxigênios, ou outros elementos, apresenta-se em diferentes formas, estrutura cúbica de empacotamento compacto, MoO_3 , rutilo, MoO_2 , e octaédrica, MoO_6 , dependendo do estado oxidativo do Mo [42].

Os compostos de molibdênio são utilizados para tingir seda e lã, para colorir couro e como pigmento azul para porcelanas [45].

O MoO_3 se cristaliza em uma forma de placas, quando submetido a altas temperaturas. Neste caso, os cristais são produzidos por sublimação extra do molibdênio em pó de condensação no ar [36].

O molibdênio é importante na fixação do nitrogênio e está presente nas enzimas de bactérias fixadoras de nitrogênio, é encontrado, também, na natureza como mineral molibdenita, MoS_2 que é convertido em MoO_3 por aquecimento na presença de ar [42].

3.4. Terras Raras

As primeiras aplicações das terras raras apareceram no final do século passado. Durante os quase cem anos que se seguiram, uma vasta gama de utilizações surgiu, sabe-se que, cerca de 90% das terras raras, próximo de 25.000 toneladas, o seu uso é dividido entre três grandes áreas: catálise, vidro / cerâmica e metalurgia [46].

Aplicações em produtos eletrônicos, ímãs, etc., representam apenas poucos por cento em volume, mas desde que eles requerem terras raras individuais de alta pureza, o valor é significativo, ou cerca de um quarto das vendas totais. Alguns exemplos de aplicações atuais e oportunidades são apresentados com ênfase especial nas que se situam na utilização de propriedades químicas das terras raras individuais [46].

Pigmentos à base de $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ são bem conhecidos e produzem coloração amarela com adição de pequenas quantidades de dopante [47], ou com incrementos de óxido de gadolínio [48].

Pigmentos usando $\text{TiCe}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_{4-y}$ também já foram estudados e são utilizados como agentes pigmentantes amarelos [49].

Assim como pigmentos à base de $\text{Ce}_{1-(x+y)}\text{Pr}_x\text{Nd}_y\text{O}_{2-y/2}$, pigmentos desse tipo são caracterizados pela estabilidade térmica, cores intensas e bom poder de cobertura. Devido à sua alta resistência à degradação por esmaltes fundidos e esmaltes, estes pigmentos podem ser classificados como pigmentos de alta temperatura. São adequados para todos os tipos de esmaltes cerâmicos. Além

disso, estes pigmentos são interessantes por dar tons de laranja-rosa em esmaltes cerâmicos [50].

3.4.1. Óxido de Cério

Entre os vários pigmentos baseados em óxido de terras raras conhecidas, o CeO_2 e materiais relacionados têm atraído muita atenção devido à sua opacidade, baixa toxicidade e alta estabilidade térmica [51]. No entanto, suas propriedades cromáticas não são satisfatórias, em comparação com pigmentos tradicionais.

Em geral, a cor de um pigmento inorgânico parece brilhante e pura, quando o mecanismo correspondente de absorção seletiva da luz, está relacionado com uma transição interbanda eletrônica, levando a uma borda de absorção íngreme no espectro visível [27].

A mudança no “*gap*” é determinada pelo grau de sobreposição dos orbitais de valência e pela diferença entre as eletronegatividades dos íons presentes no sistema [49-52].

Estudos recentes investigaram o efeito do Mo^{6+} e Pr^{4+} na tonalidade de pigmentos de $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, ajustando o espaçamento entre as bandas, que não havia sido relatada na literatura antes [53].

3.5. Método de Reação no Estado Sólido

Atualmente, os pigmentos cerâmicos podem ser sintetizados por vários

métodos que permitem a obtenção de óxidos com elevado grau de pureza e alta área superficial. Dentre os métodos químicos mais usados destacam-se reações entre pós reativos [54], co-precipitação [3], sol-gel [36] e hidrotermal [55].

Na síntese do TiO_2 aplicado como pigmento, têm-se estudos de reação no estado sólido [56], “*spray*” pirólise [57] e o método dos precursores poliméricos [58].

O método de reação no estado sólido, ou mistura de óxidos, consiste na mistura estequiométrica dos reagentes de partida e sua posterior homogeneização em um moinho. A reprodutibilidade do processo de síntese é comprometida pela presença de partículas com diversos tamanhos e pela perda da estequiometria em face da volatilização de algumas espécies ou da formação de intermediários indesejáveis [59].

Embora este ainda seja o método mais utilizado industrialmente para obtenção de pigmentos inorgânicos, apresenta algumas desvantagens, como: necessidade de moagem dos produtos devido ao relativamente elevado tamanho de partículas obtido, elevadas temperaturas de calcinação ($700\text{-}1400^\circ\text{C}$), necessidade de lavagem dos produtos em alguns casos (para eliminação de íons que não reagiram) [60-61].

Vários pigmentos cerâmicos de coloração amarela produzidos com diferentes elementos já foram estudados [62-63-64], preparados através de via úmida e/ou sólida, caracterizados e classificados, gerando, cada um, diferentes tonalidades de pigmento. São exemplos, $\text{TiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ para fins de prótese e restauração dentária [62], óxido de cério e molibdênio [63], cromato de bário, cromato de chumbo, sulfeto de cádmio-zinco, sulfeto de cádmio e sulfato de bário, nitrito de potássio e sal de cobalto, óxido de ferro natural hidratado, $\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$, amarelo de níquel-titânio [65],

dentre outros.

3.6. Nanotecnologias e Nanopigmentos

Nanotecnologia é a utilização de materiais, dispositivos e sistemas por meio do controle da matéria em escala nanométrica, isto é, a criação de estruturas e moléculas em nível atômico [66].

A nanotecnologia, assim como a biotecnologia, são altamente inovadoras, com grande impacto econômico, que mobilizam ampla transformação institucional, demandando novas regulamentações e acordos de comercialização e pesquisa [10]. Há um significativo impacto comercial nesta área, que seguramente crescerá no futuro [67].

Os pós cerâmicos nanofásicos (abaixo de 100nm de diâmetro de partícula) possuem uma série de propriedades que são diferentes das obtidas nas partículas convencionais [68]. Os nanopós são utilizados como os materiais fundamentais para a conformação de revestimentos e filmes finos, compósitos poliméricos, massas cerâmicas e produtos sinterizados [68]. Exemplos de nanoestruturas atualmente conhecidas incluem nanotubos de carbono, proteínas e DNA [66].

Obter e caracterizar um pó com características adequadas a cada situação é a fase mais importante de qualquer processo baseado na tecnologia do pó. Segundo Verhulst [69], um dos processos de nanofabricação é derivado da etapa de “*spray-dryer*”.

O uso de nanopigmentos, pode ser justificado através de alguns motivos [70], dentre eles, o fato das partículas resultarem em maior brilho, menor floculação com maior poder de tingimento (para uma concentração fixa). Assim sendo, as partículas menores apresentam superfície com melhor definição e ainda por ocorrer um aumento da área superficial, aumentando a viscosidade [22].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Escolha e Preparação do Sistema

Para o desenvolvimento inicial deste trabalho, foram feitos testes a partir da mistura estequiométrica de dióxido de titânio e óxido de molibdênio. As composições estudadas foram: 90,0; 80,0; 70,0; 60,0; 50,0; 40,0; 30,0; 20,0 e 10,0% em mol de óxido de molibdênio (Vetec, 99%) na matriz de dióxido de titânio (Synth, 91 %).

Realizou-se, em moinho de ágata, a mistura dos óxidos. Esta mistura foi calcinada em forno tipo mufla a temperatura de 1200°C, durante 10 minutos, com taxa de aquecimento de 20 °/min.

Do sistema calcinado, foram observadas visualmente a coloração, a opacidade e a capacidade fundente. Desta forma escolheu-se a concentração de 20,0 e 10,0 % para a constituição do pigmento.

A partir desta seleção, repetiu-se o processo de mistura dos óxidos para as concentrações de 11,0; 13,0; 15,0; 17,0 e 19,0 em mol de MoO_3 na base de TiO_2 .

Dentre as amostras preparadas, pré-selecionou-se a amostra com 20,0 % em mol de MoO_3 por apresentar, visualmente, melhor coloração, opacidade e capacidade fundente.

4.1.1. Caracterização do Pó

Com base na seleção anteriormente descrita, o pigmento foi caracterizado conforme as exigências colorimétricas e morfológicas necessárias para avaliar um pigmento cerâmico.

Utilizando-se a técnica de espectroscopia na região do UV-visível (Varian Cary 50), a capacidade reflectante do pigmento foi caracterizada por espectroscopia de reflectância difusa na faixa do visível, 360-830 nm. Caracterizou-se, também, as variações de energia de “*gap*” em função da temperatura e das transições eletrônicas.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Shimadzu SSX550) e “*field emission gun*” (FEG) (Zeis Supra 35), permitiu visualizar e estimar o tamanho médio e a morfologia dos grãos.

Usando o difratômetro (Shimadzu XRD6000) com radiação Cu K α , com varredura de 10 a 70 ° e passo de 2 °/min, a técnica de difração de raios X possibilitou identificar as fases presentes do pigmento em estudo. A difração a laser (CILAS-920) foi utilizada para determinar o tamanho dos grãos, quanto estes estão dentro da faixa de leitura do equipamento.

A intensidade de uma determinada cor é proporcional ao conteúdo de cátions cromóforos (metal de transição). Por outro lado, a intensidade pode aumentar com a temperatura até alcançar um valor máximo, se mantendo constante em uma faixa de temperatura e diminuir para temperaturas elevadas. Durante o desenvolvimento deste trabalho, foram determinadas as faixas de estabilidade de tonalidade para o

pigmento sintetizado, e discutidas as relações entre cor, através do método CIELab, área superficial e tamanho de partícula.

4.2. Preparação do Pigmento de $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ com Adição de Ce_2O_3

A partir da mistura estequiométrica do sistema de dióxido de titânio comercial TiO_2 (Synth, 91%) com 20,0% em mol de óxido de molibdênio MoO_3 (Vetec, 99 %) como matriz, adicionou-se quantidades de 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 9,0; 15,0; 20,0 e 25,0 % em mol de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99,9 %) com moagem em gral de ágata. Calcinou-se o sistema em forno tipo mufla, até a temperatura final de 1200 °C, durante 10 minutos com taxa de aquecimento de 20 °/min.

Dentre as amostras preparadas, pré-selecionou-se as amostras com porcentagens de dopante Ce_2O_3 que variam de 0,3 a 1,0 % em mol, por apresentarem melhores colorações, opacidade e capacidade fundente após análise visual.

Após calcinados, os pós foram caracterizados por meio das técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Shimadzu SSX550), “*field emission gun*” (FEG) (Zeis Supra 35), técnica de difração de raios X (Shimadzu XRD6000) e difração a laser (CILAS-920). Foram caracterizados ótica e colorimetricamente pela técnica de espectroscopia na região do UV-visível (Varian Cary 50).

5. RESULTADOS

O sistema, TiO_2 com adição de 20 % em mol de MoO_3 , foi caracterizado através de análise de difração de raios X e está representado na Figura 5.1.

Na Figura 5.1, percebe-se que em (a) obteve-se uma estrutura cristalina constituída pela composição das fases representadas em Figura 5.1 (b) e (c), formando o sistema $\text{TiO}_2 - \text{MoO}_3$ em temperatura de síntese de 1200°C durante 10 minutos.

A Figura 5.1 (b) representa os picos característicos do TiO_2 puro na fase rutilo.

O óxido de molibdênio utilizado (Figura 5.1(c)) é de estrutura cristalina pertencente ao sistema ortorrômbico, grupo espacial $P\ bnm$. As reflexões mais intensas correspondem aos planos cristalinos: $hkl = (021)$ ($2\theta = 27,36^\circ$), $hkl = (110)$ ($2\theta = 23,35^\circ$) e $hkl = (040)$ ($2\theta = 25,72^\circ$) [71].

Como os raios iônicos do Titânio e do Molibdênio são muito próximos (0,56 e 0,55) respectivamente, sugere-se que os íons de molibdênio estejam ocupando uma pequena parcela dos íons titânio na estrutura do rutilo, conforme esquematizado na Figura 5.2. Entretanto, a carga do íon Mo (VI) é diferente da carga do íon Ti (II), o que gera defeito de vacâncias na estrutura rutilo alterando as propriedades óticas do pigmento desenvolvido [36-72].

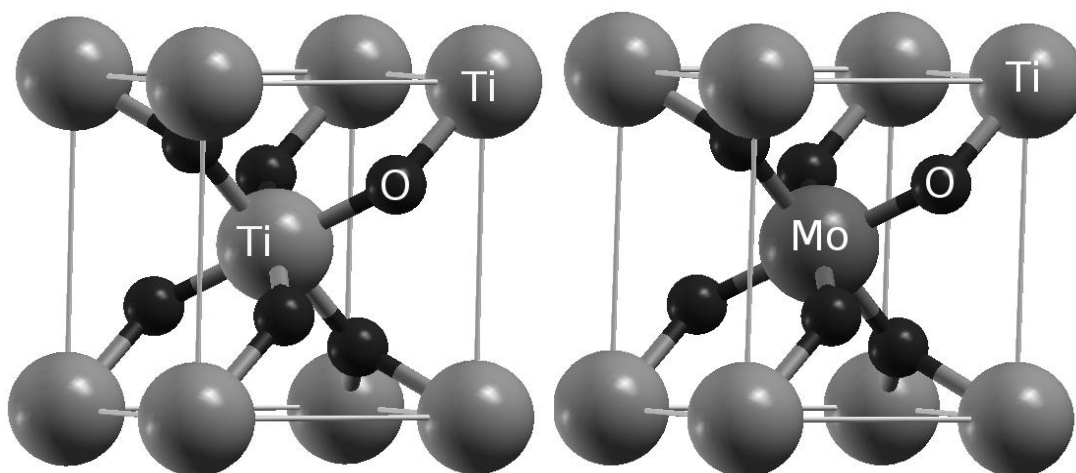
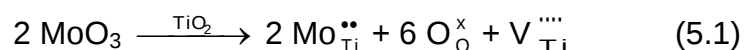


Figura 5.2 Representação esquemática de substituição dos íons titânio por molibdênio na estrutura rutilo.

Esse efeito descrito é observado na reação da equação 5.1 com a utilização da notação de Kröger – Vink.



Segundo a equação 5.1, percebe-se que a adição dos contra-íons reduz a quantidade de vacâncias de oxigênio formada, e o excesso de contra-íons tende a evitar a sua formação. Sendo assim, foi observado que a adição de MoO_3 favorece a formação da fase rutilo.

Esse fato inesperado indica que outros fatores devem estar presentes na transformação de fase. Um desses fatores pode ser a maior facilidade de

organização a curto alcance, pois os íons Ti e Mo apresentam raios iônicos muito próximos.

Assim sendo, sua estrutura representa um estado de transição entre a coordenação tetraédrica e octaédrica, de maneira a formar cadeias ao longo da direção do eixo *c*; essas cadeias apresentam-se condensadas no plano *a-c*, formando, assim, a estrutura em camadas do MoO₃, as quais por sua vez, são unidas ao longo do eixo *b* por interações de Van der Waals [71].

A constituição da fase dos pós e a pureza, do sistema TiO₂-MoO₃ com adição de Ce₂O₃, foram determinadas por difração de raios X, e o difratograma é mostrado na Figura 5.3.

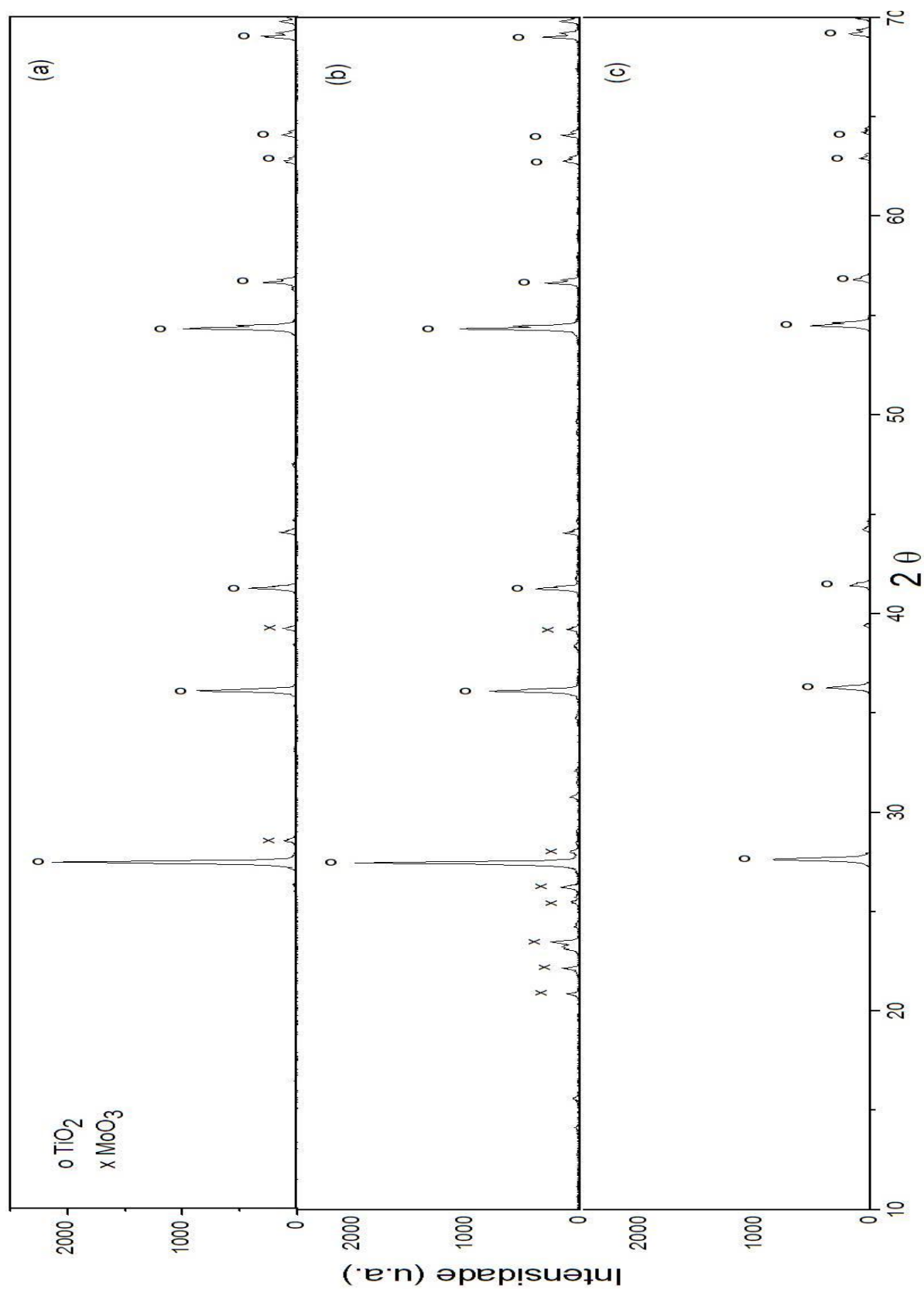


Figura 5.3 Difratoograma de raios X de amostras tratadas a 1200°C durante 10 min. para (a) $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3 + 1,0\%$ em mol Ce_2O_3 (b) $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ (c) TiO_2 .

A Figura 5.3 apresenta o difratograma da amostra de $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ com adição de 1,0 % em mol de Ce_2O_3 . Comparando a amostra (b) e a amostra (c) da Figura 5.3, com a amostra que contém adição de Ce_2O_3 (a), é notável o aumento da cristalinidade do material e a mudança de alguns picos referentes ao MoO_3 , onde pode ter ocorrido uma segregação dos íons de cério.

A adição de 1 % em mol de Ce_2O_3 ao sistema $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ foi avaliada, comparando-se a amostra com e sem calcinação (Figura 5.4).

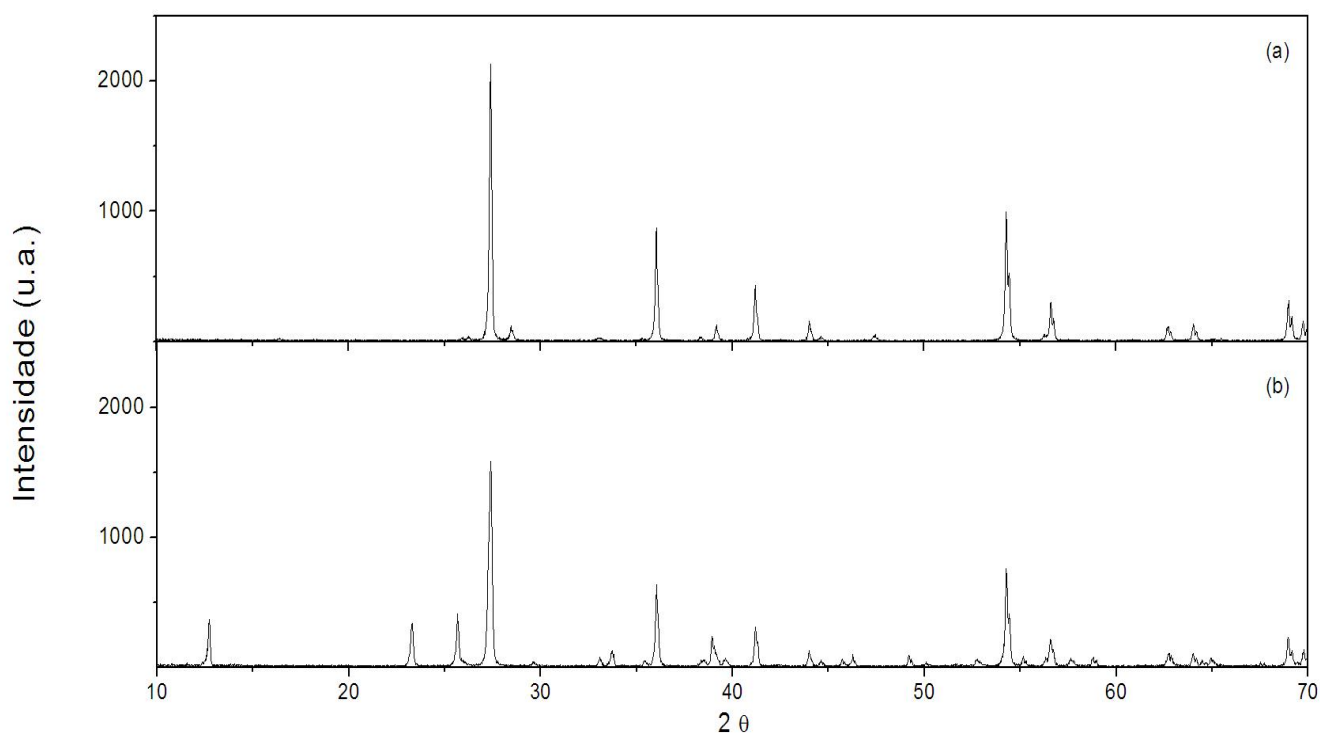


Figura 5.4 Difratograma de raios X do sistema $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ com adição de 1,0 % em mol de Ce_2O_3 (a) 1200 °C e (b) temperatura ambiente.

Na Figura 5.4, é observado que após a calcinação (Figura 5.4 (a)) das amostras do sistema $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ com adição de 1,0 % em mol de Ce_2O_3 , ocorre uma alteração em alguns picos do difratograma, indicando que a introdução de cério ao sistema possui uma tendência favorável à cristalização do TiO_2 , que pode ser observado na redução da largura-meia altura do pico de maior intensidade do difratograma.

À mudanças deste tipo, na estrutura cristalina, pode-se atribuir à transição de transferência de carga entre o íon do Ti^{+4} e elétrons f do Ce^{+3} , ou íons de condução ou de valência do TiO_2 .

As propriedades morfológicas do sistema $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$, foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e está representada na Figura 5.5.

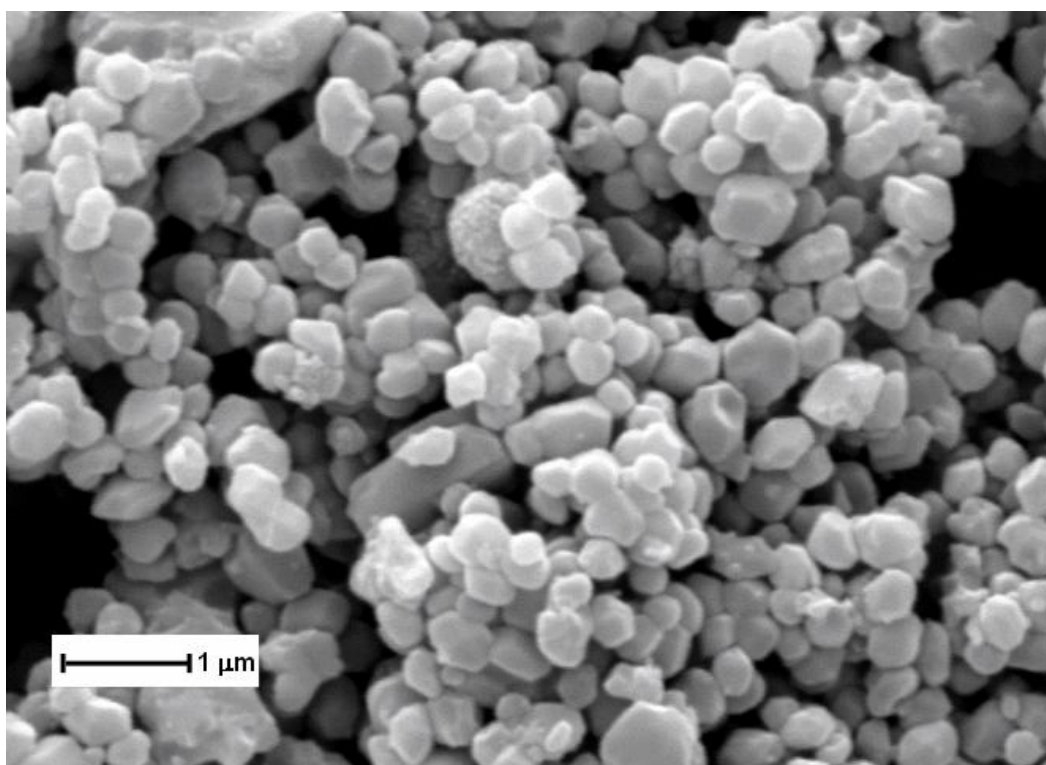


Figura 5.5 Microscopia eletrônica de varredura do sistema $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ com 20,0 % em mol de MoO_3 .

O tamanho de grãos que pode ser observado na micrografia da Figura 5.5 foi analisado utilizando a técnica de difração a laser, onde se obteve uma distribuição no tamanho médio de partículas de 220 nm a 10,0 % e 400nm a 50,0 % (Figura 5.6). Essa diferença na distribuição do tamanho de partículas é justificada devido à presença de aglomerados.

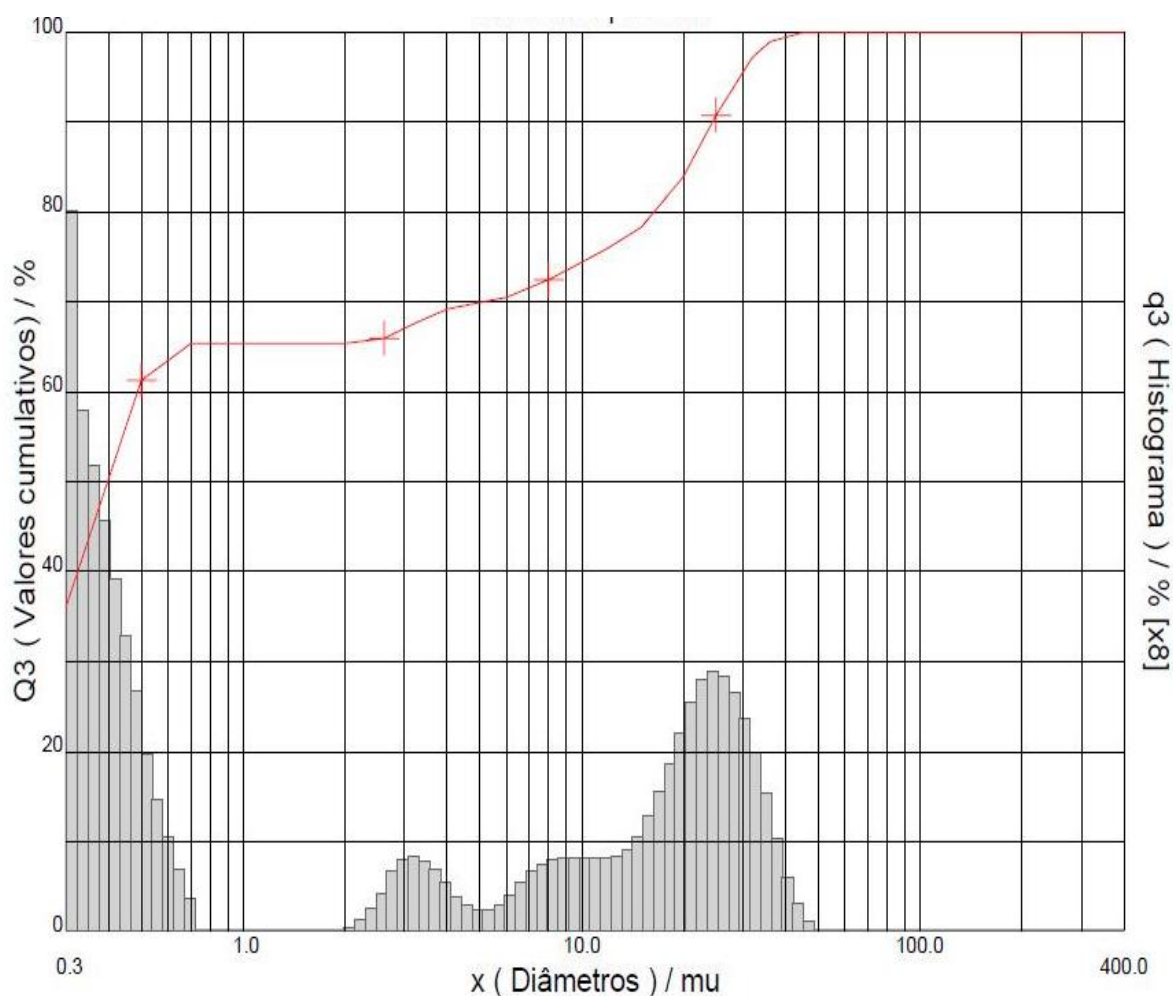


Figura 5.6 Histograma do tamanho médio das partículas do sistema $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ com 20,0 % em mol de MoO_3 .

A propriedade morfológica do sistema TiO_2 com adição de 20,0 % em mol de MoO_3 e este sistema com adição de Ce_2O_3 , foi avaliada por microscopia de “field emission gun” (FEG) e está representada na Figura 5.7.

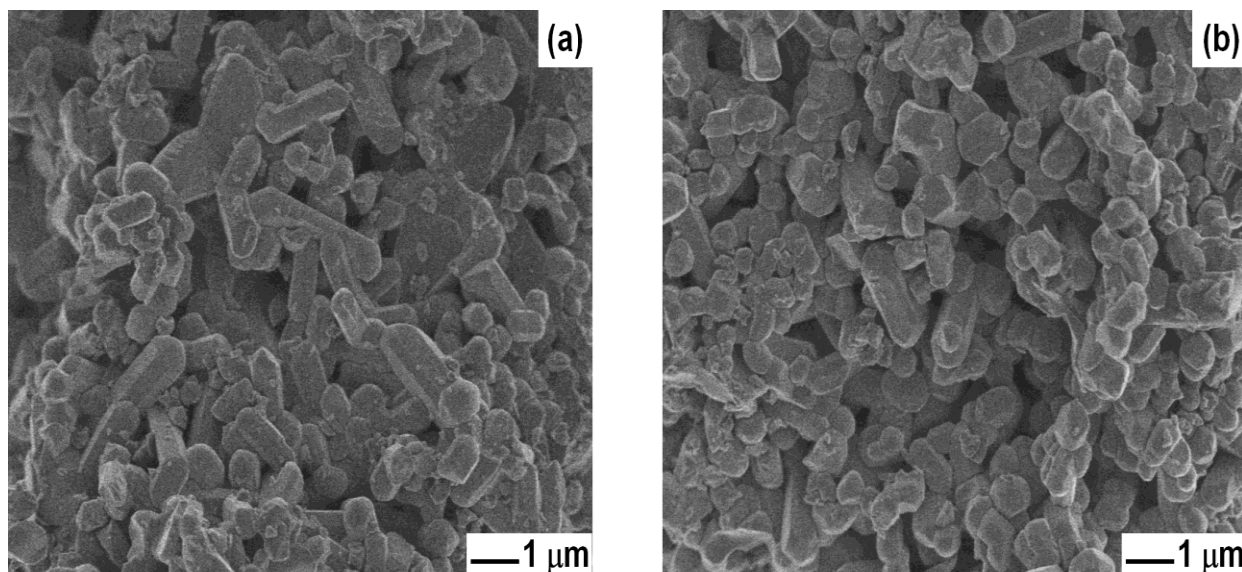


Figura 5.7 Microscopia de FEG do sistema (a) TiO_2 com adição de 20,0 % em mol de MoO_3 e (b) sistema (a) com adição de 1,0 % em mol de Ce_2O_3 .

A micrografia, representada na Figura 5.7, sugere que a adição de Ce_2O_3 não propicia modificações significativas no sistema TiO_2 - MoO_3 . O que ocorre é uma pequena modificação na morfologia para a matriz de titânio, onde os grãos se apresentam, em sua maioria na forma esférica para o sistema binário e, a adição de Ce_2O_3 , torna os grãos levemente alongados.

Os parâmetros de cor, caracterizados pela tonalidade, luminosidade e saturação [52] foi determinado pelo método CIELab, para os dados espectroscópicos na região do visível, que é um método baseado nos três

parâmetros colorimétricos. Os valores de luminosidade, representado por L^* , para o sistema em estudo está representado na Figura 5.8.

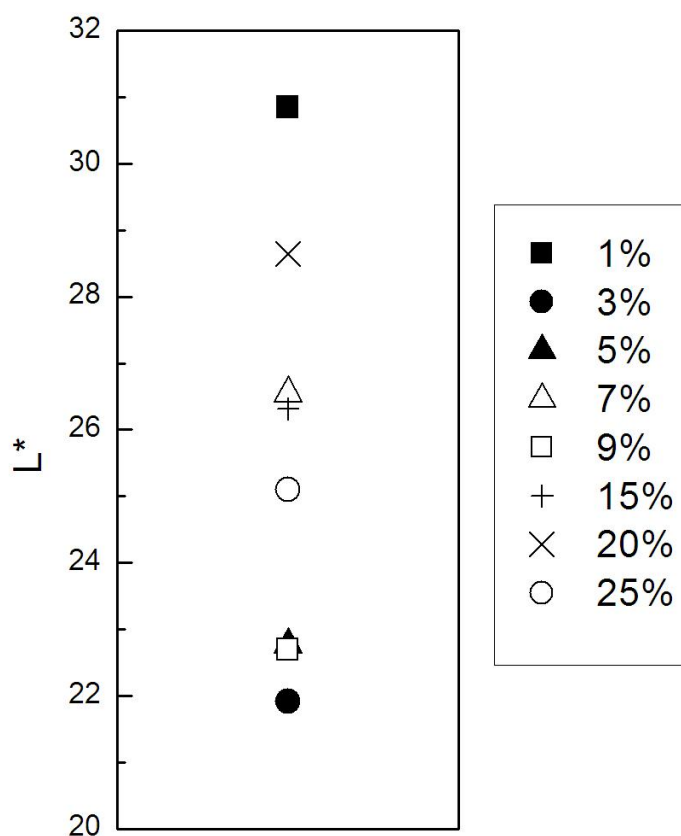


Figura 5.8 Valores de luminosidade (L^*) para as diferentes concentrações de MoO_3 .

O gráfico da Figura 5.8 relaciona as intensidades de luminosidade em função das respectivas concentrações de molibdênio no sistema. Desta forma, as amostras com melhores luminosidades são, primeiramente a que apresenta menor quantidade de molibdênio (1,0 %), seguida da amostra que possui 20,0 % de molibdênio. As porcentagens superiores a 25 % em L^* são para as concentrações de molibdênio em

1,0 % (30,8485), 20,0 % (28,6403), 7,0 % (26,545), 15,0 % (26,3137) e 25,0 % (25,1054).

Por outro lado, os valores de a^* em função de b^* no método CIELab, ilustrados na Figura 5.9, variam de acordo com a concentração de MoO_3 no sistema $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$.

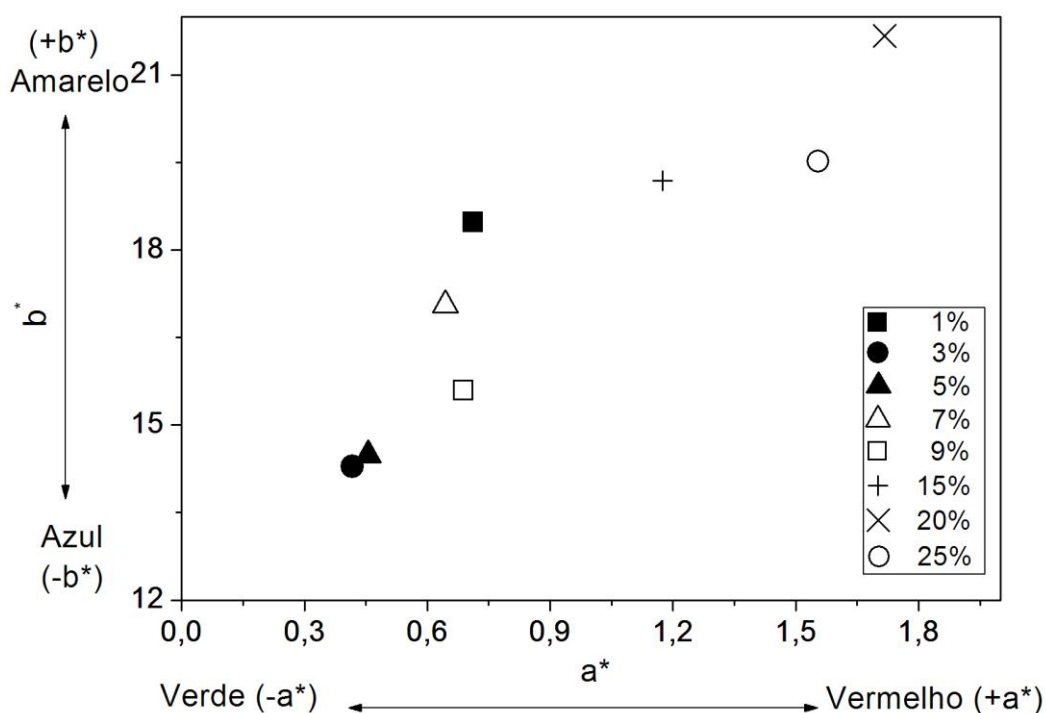


Figura 5.9 a^* em função de b^* para diferentes concentrações de MoO_3 .

Sabendo-se que, as coordenadas CIELab: $-a^*$, a intensidade máxima em verde e, $+a^*$, a intensidade máxima vermelho, $-b^*$, a intensidade máxima azul e, $+b^*$, a intensidade máxima amarelo, pode-se perceber que as amostras com 15,0; 20,0 e 25,0 % em mol de MoO_3 (Figura 5.9) apresentaram um aumento na intensidade para o amarelo ($+b^*$) em relação as demais concentrações.

Os valores absolutos, apresentados nas Figuras 5.8 e 5.9 foram agrupados e as coordenadas de L^* , a^* e b^* podem ser observadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Parâmetro $L^*a^*b^*$ do método CIELab, das diferentes composições de molibdênio em matriz de titânio.

MoO ₃ (Mol)	L^*	a^*	b^*
1 %	30,8485	0,7121	18,4766
3 %	21,9097	0,4171	14,289
5 %	22,7677	0,4562	14,4889
7 %	26,545	0,6449	17,0529
9 %	22,6926	0,6877	15,595
15 %	26,3137	1,1748	19,1851
20 %	28,6403	1,7175	21,6694
25 %	25,1054	1,5543	19,519

Na Tabela 5.1, com relação ao MoO₃, a amostra 1,0 % em mol apresenta maior valor absoluto da luminosidade e a amostra 20,0% em mol possui os melhores valores de a^* e b^* , indicando um pigmento cerâmico com melhor intensidade de cor amarela.

Ainda referente à Tabela 5.1, os valores de a^* e b^* aumentam conforme a adição de MoO₃ no sistema (até 20,0 % em mol), fazendo com que, cor amarela seja intensificada. Isto se deve porque, com adição de MoO₃ no sistema, ocorre o

alargamento e o deslocamento na posição das bandas de condução possivelmente devido ao estreitamento do “*gap*” óptico, ou seja, direcionando para a cor amarela [63-71].

Os parâmetros de cor foram avaliados através do método CIELab com dopagens de 0,3 à 1,0% em mol de Ce_2O_3 no sistema $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ (Figura 5.10).

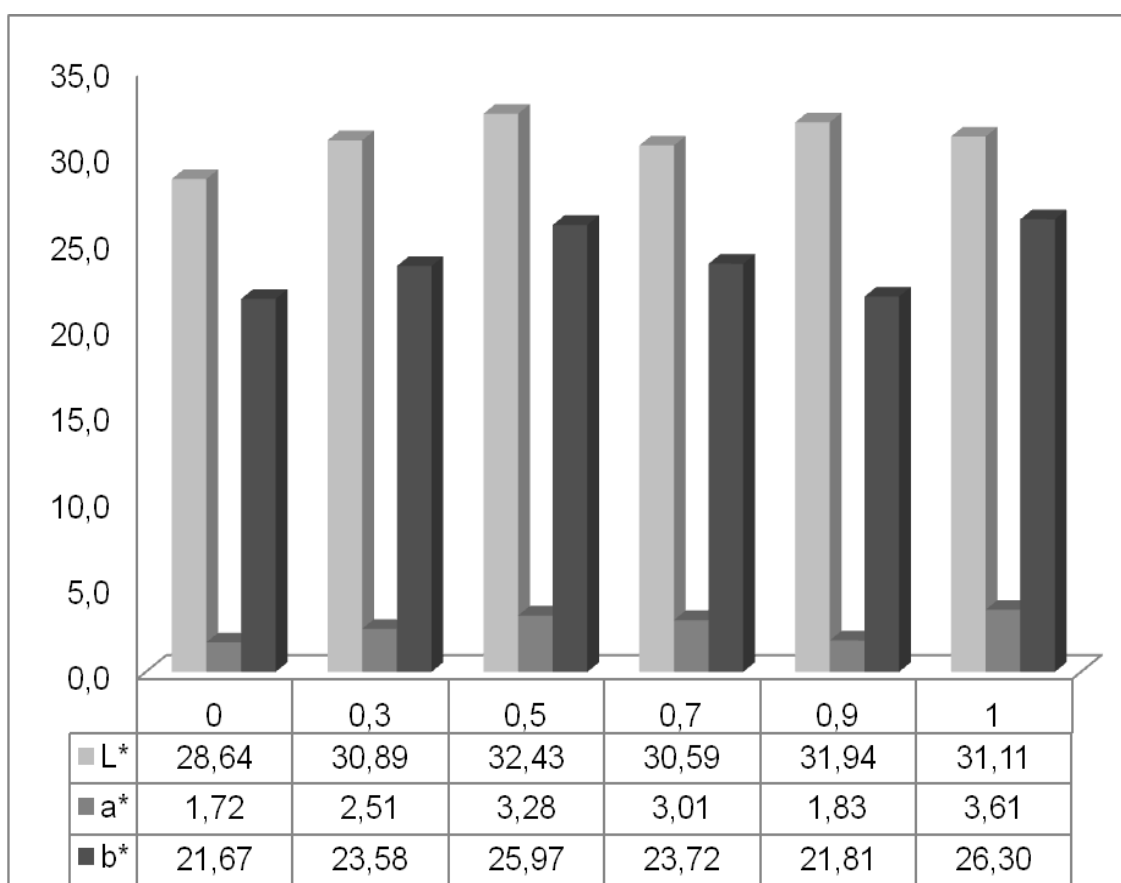


Figura 5.10 Valores das coordenadas L^* , a^* e b^* para dopagens de 0,0; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 e 1,0 % em mol de Ce_2O_3 em matriz de $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$.

Foram comparadas as amostras do sistema $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ com e sem adição de Ce_2O_3 (Figura 5.10). As dopagens de Ce_2O_3 mostraram um aumento na luminosidade, através da coordenada L^* do método CIELab, e na intensidade da cor amarela, pela coordenada $a^* \times b^*$, do pigmento em relação ao pigmento composto somente pela mistura dos óxido de molibdênio e dióxido de titânio.

Com as coordenadas do método CIELab pode-se perceber que com a adição de Ce_2O_3 em matriz de $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$, a intensidade para o amarelo ($+b^*$) é aumentada (Figura 5.10). Sugere-se que esse fenômeno se deve aos íons Ce^{+3} , que são característicos por proporcionarem coloração amarela quando adicionados a uma matriz.

O efeito colorimétrico do sistema TiO_2 e MoO_3 é gerado em função da temperatura por tempo. Para isso, fez-se análise térmica diferencial (TG/DTA) representado no gráfico da Figura 5.11.

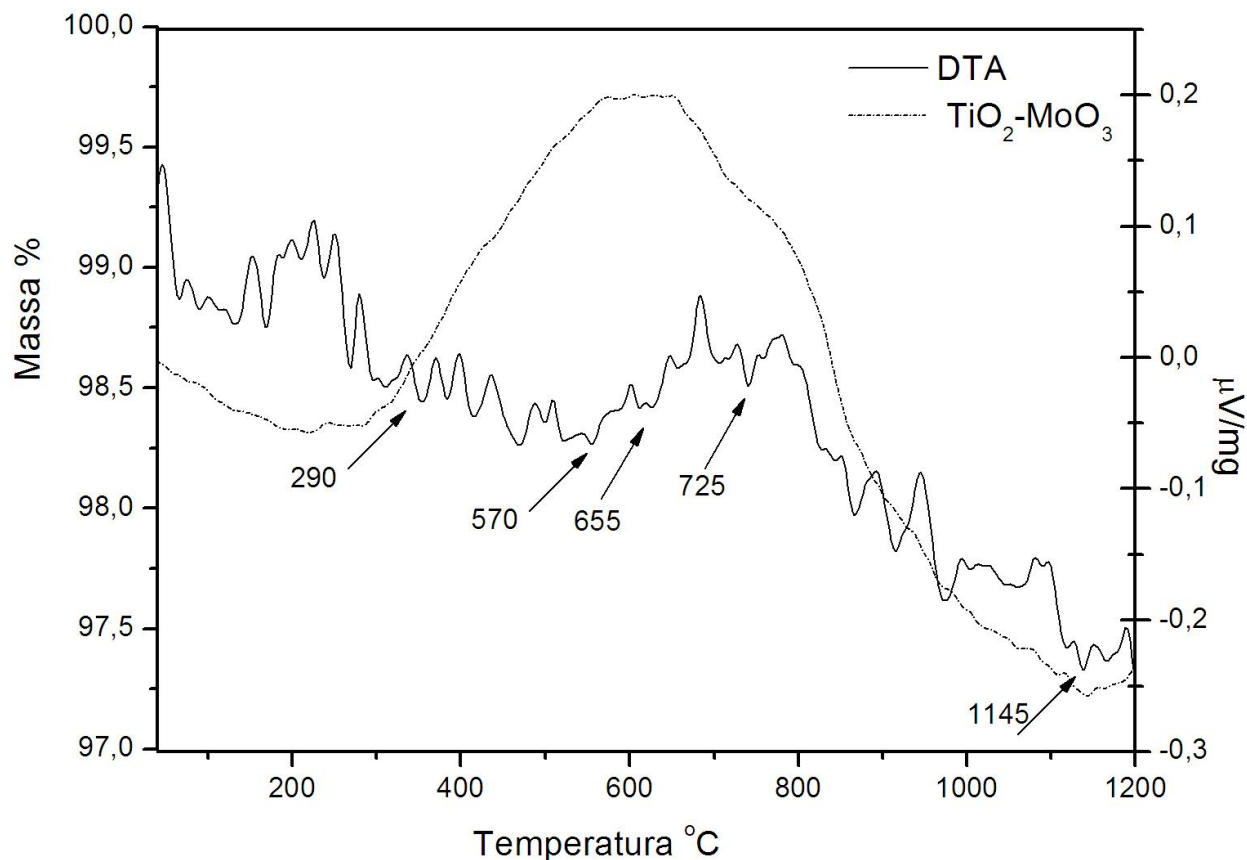


Figura 5.11 Curva de análise termogravimétrica do sistema $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ com taxa constante de aquecimento de 5 °C/min.

Em observação ao gráfico da Figura 5.11, percebe-se que ocorrem inflexões nas temperaturas de 290, 570, 655, 725 e 1145 °C da curva termogravimétrica.

O entendimento é mais bem avaliado quando se realizam análises de espectroscopia na região do visível na correlação da absorbância para amostras calcinadas nas diferentes temperaturas.

Utilizando as informações da curva de TG/DTA da Figura 5.11, avaliou-se o sistema de TiO_2 com adição de 20,0 % em mol de MoO_3 por espectroscopia na região do visível (Figura 5.12).

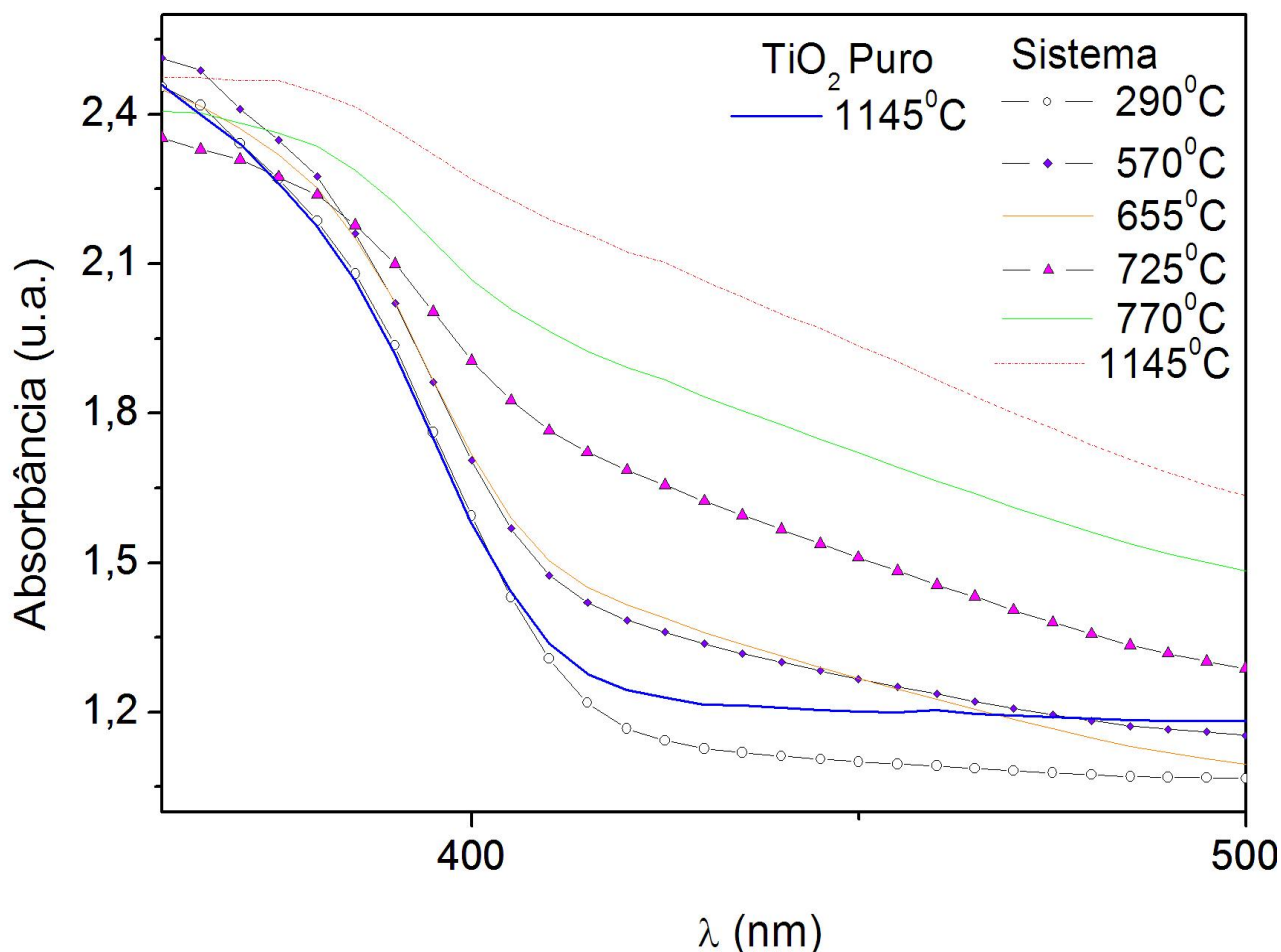


Figura 5.12 Gráfico de absorvância da amostra com 20,0 % em mol de MoO₃ com variação de temperatura de calcinação e amostra de TiO₂ puro.

Conforme a Figura 5.12, de forma geral, a absorvância aumenta conforme ocorre o aumento da temperatura, porém, esta linearidade não ocorre nas curvas representativas do sistema quando calcinado em 570^o e 655^o C. Esta variação de valores de absorvância possivelmente está relacionada à modificação estrutural do sistema em relação ao MoO₃ de ortorrômbico para hexagonal [73].

Para todas as curvas do gráfico da Figura 5.12, observa-se que os espectros apresentam apenas uma banda de absorção na região UV-visível do espectro eletrônico, a qual corresponde ao íon Mo (VI) com configuração eletrônica d⁰. Essa

banda se origina da transição do elétron do nível de valência para o nível de condução, e é atribuída à transferência de carga íon ligante: $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$, geralmente observada entre 200 e 400 nm [74-75].

A correlação da absorbância com todas as concentrações de MoO_3 no sistema pode ser observada na Figura 5.13.

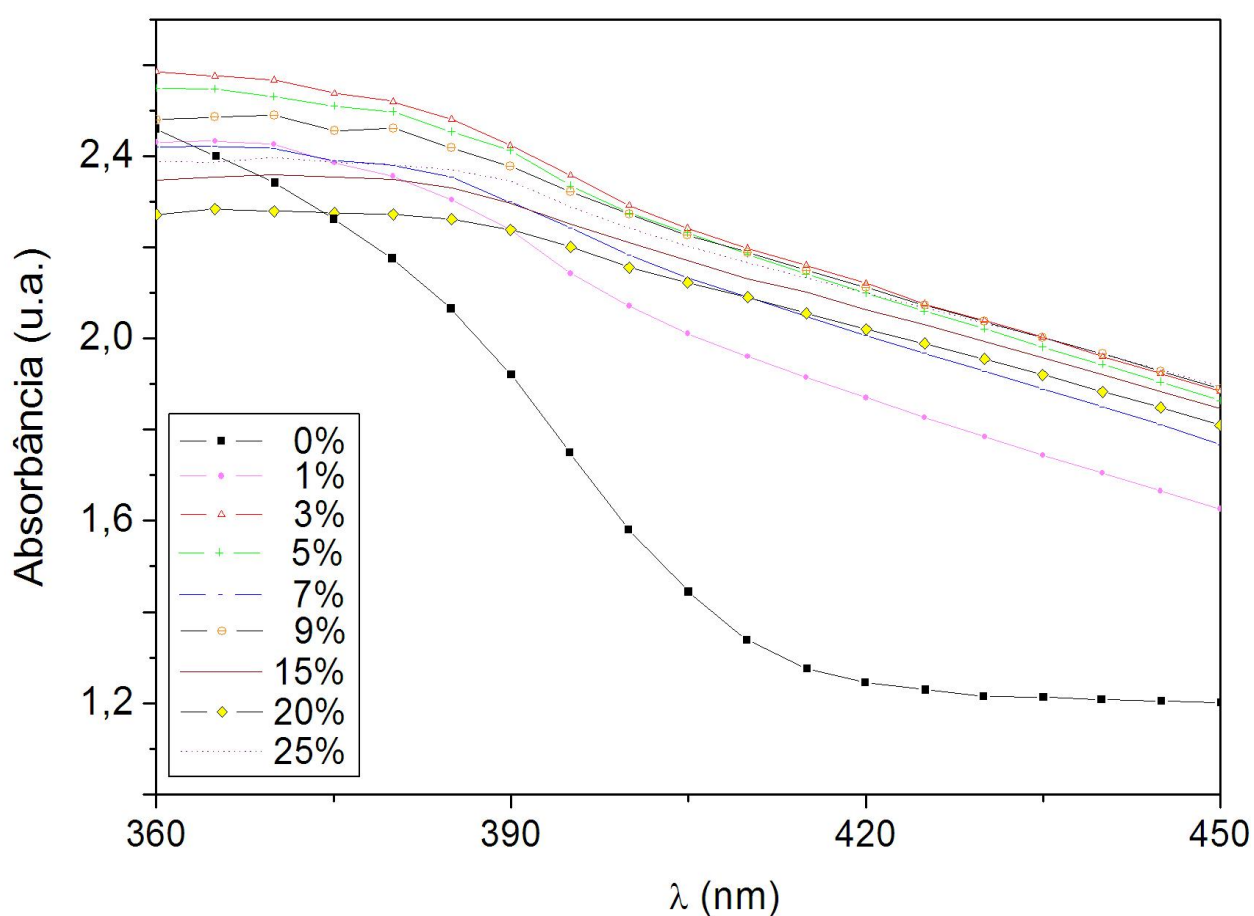


Figura 5.13 Espectros de absorbância do pigmento cerâmico TiO_2 - MoO_3 calcinado à 1145 °C com variação na % em mol de MoO_3 .

Análises de espectroscopia na região do visível foram realizadas para uma avaliação do valor de absorbância para amostras do sistema TiO_2 com 20,0 % em mol de MoO_3 e com adição de diferentes quantidades de Ce_2O_3 (Figura 5.14).

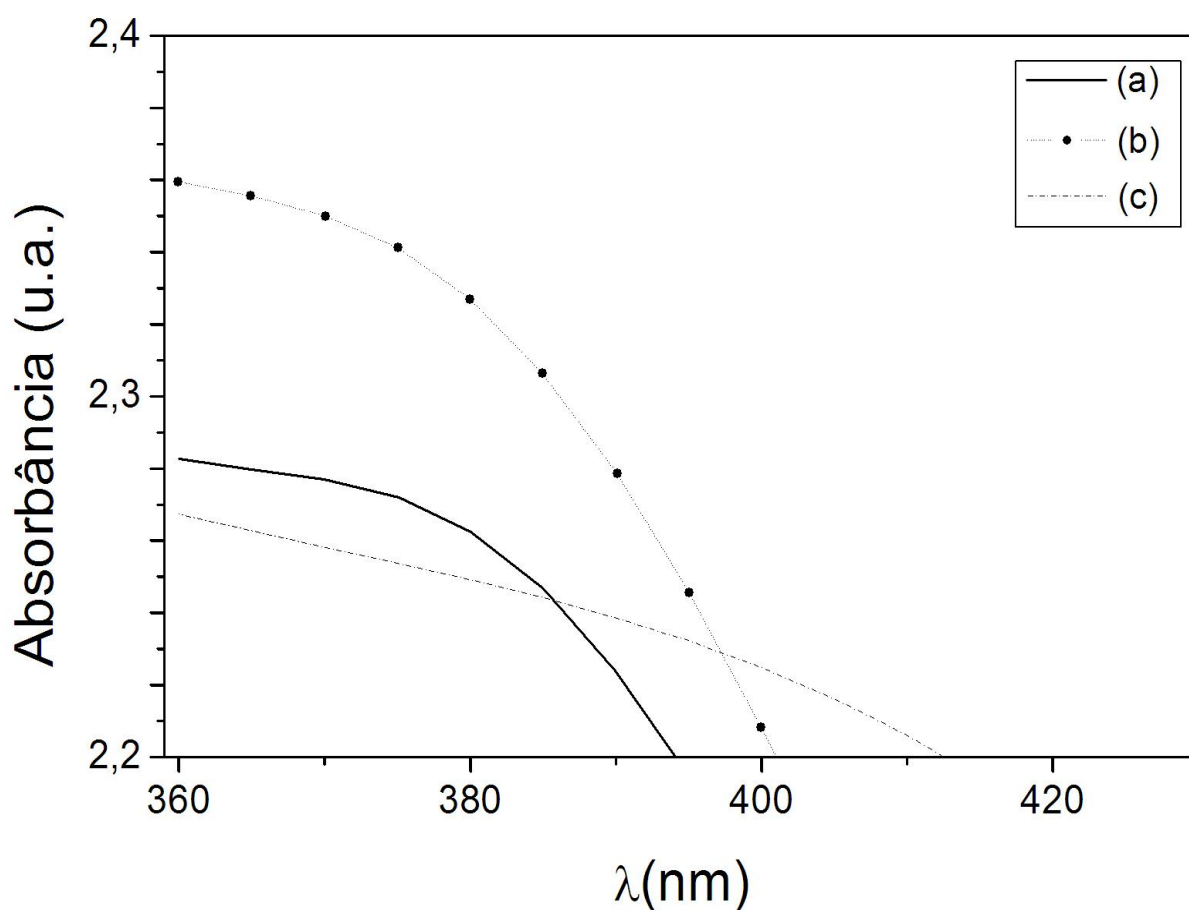


Figura 5.14 Espectro de absorbância do sistema (a) TiO_2 - MoO_3 com adições de (b) 0,3 e (c) 1,0 % em mol de Ce_2O_3 .

Foram feitas dopagens com porcentagens de 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 e 1,0 % em mol de Ce_2O_3 , de maneira que a adição de 0,3 e 1,0 % em mol de Ce_2O_3 é

apresentada na Figura 5.14 (b) e (c), como valores de máximo e mínimo, respectivamente, de absorbância obtida.

Como a faixa de absorbância é estreita, comparando a curva (a) com (b) e (c), a quantidade de Ce_2O_3 adicionado ao sistema $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ não sugere grandes diferenças de absorção.

As curvas de absorbância da Figura 5.12 e da Figura 5.13 contêm os dados necessários para o cálculo do “*bandgap*”, realizados através da função Kubelka-Munk. Estes valores são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 Valores de “*gap*” para sistema de $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ em relação a variação da temperatura de calcinação e concentração de molibdênio.

Adição de MoO_3 em Mol%	Temperaturas Calcinação do Pó	“gap” (eV)
0	1145	3,01
1		2,34
3		2,38
5		2,45
7		2,41
9		2,40
15		2,33
20	290	2,97
	570	2,95
	655	2,94
	725	2,37
	770	2,37
	1145	2,31
25	1145	2,33

Comparado com o TiO_2 puro, o valor de “*gap*” decresce a medida que se eleva a temperatura nos sistemas $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$, independente da concentração de molibdênio (Tabela 5.2). Quando o contra-íon MoO_3 , é introduzindo na matriz gera defeitos de vacâncias na rede cristalina.

De acordo com dados da literatura [76], a reação de transição de fase é fortemente afetada pela presença do MoO_3 , devido a uma maior difusão na rede do TiO_2 , proporcionando um aumento da concentração de vacâncias.

Ao melhor resultado obtido pela adição de MoO_3 em base de TiO_2 , adicionou-se diferentes quantidades de Ce_2O_3 e calculou-se o valor de “*bandgap*”, representado na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 Valores de “*gap*” para o sistema $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ puro e com adição de Ce_2O_3 .

Sistema	“ <i>gap</i> ” (eV)
$\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$	2,31
$\text{TiO}_2\text{-MoO}_3 + 0,3\% \text{ Ce}_2\text{O}_3$	2,23
$\text{TiO}_2\text{-MoO}_3 + 1\% \text{ Ce}_2\text{O}_3$	2,08

A coloração amarela é definida por uma determinada faixa de “*gap*”, sendo assim, quanto menor o valor do “*gap*” obtido, menor é a quantidade de energia necessária para promover a cor. Logo, a adição de Ce_2O_3 ao sistema $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ favorece o decréscimo do “*gap*” (Tabela 5.3).

A cor desenvolvida depende do número de elétrons desemparelhados. Os pigmentos derivados de terras raras mostram a sua cor característica devido à intensa carga de transferência de interações entre um doador e um receptor com o íon geralmente no papel de um receptor.

O uso do cério como dopante em sistema de mistura de óxidos, apresenta, em resposta à cor, falhas de energia e fenômenos de deslocalização de elétrons, em bandas de condução e de valência.

6. CONCLUSÃO

Este pigmento pode ser classificado como científico, por contribuir à sociedade com a pesquisa e o desenvolvimento de um produto inédito. Assim como, tecnológico, por ser facilmente aplicado em escala industrial e também inovador, pois, diferentemente de outras composições relatadas na literatura, este pigmento mostra-se perfeitamente capaz de produzir uma coloração amarela a partir da reação de mistura dos óxidos de TiO_2 e MoO_3 , no estado sólido e a adição de Ce_2O_3 intensifica a coloração do sistema.

Os parâmetros colorimétricos medidos para o sistema de TiO_2 com MoO_3 adicionado, estão de acordo com a análise estrutural e espectroscópica. Seus valores estão dentro da faixa típica de absorvidade, em espectro ultravioleta-visível, característicos de pigmento cerâmico de intensidade e tonalidade amarelos. Este estudo demonstra que os íons Mo^{+6} do pigmento podem ser capazes de substituir íons Ti^{+4} na rede cristalina do rutilo dando intensa coloração amarela de pigmento $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$.

Na amostra com 20,0 % em mol de MoO_3 , as bandas de condução estão mais próximas, ou seja, o “*gap*” é menor, atingindo com mais eficiência o comprimento de onda necessário para absorver a cor amarela. E as bandas estão mais próximas, pois, a estrutura rutilo fica saturada de defeitos de vacância causados na estrutura pela adição de íons Mo^{+6} .

O sistema binário desenvolvido preenche todos os requisitos necessários para um bom pigmento cerâmico de coloração amarela, ou seja, é não tóxico, não

emite gás, é solúvel homogeneamente em frita, suporta temperaturas elevadas e requer baixa energia (*“gap”* = 2,31 eV) para atingir a colocação amarela.

O Ce_2O_3 quando adicionado ao sistema $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ mostrou-se bastante favorável por aumentar a intensidade e luminosidade da cor amarela, por diminuir a energia (*“gap”*) necessária para a promoção desta cor e por facilitar a produção de um pigmento com partículas menores que o sistema ao qual foi adicionado.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Visto que, a proposta deste trabalho consistiu em desenvolver uma nova metodologia de preparação de pigmento cerâmico via síntese de rota química, torna-se evidente que a viabilização desta proposta cria uma linha de pesquisa com inúmeras possibilidades de aplicações. Desta forma, sugere-se como alguns trabalhos futuros o estudo:

- impregnação desde pigmento em inúmeros tipos de superfícies vítreas;
- impregnação em superfícies poliméricas e metálicas;
- aplicação desde pigmento em próteses dentárias;
- efeito bactericida do pigmento quando aplicado em cerâmicas de revestimento;
- efeito fotoluminescente do pigmento dopado com cério;
- utilização do pigmento desenvolvido para confecção de varistores.

8. REFERÊNCIAS

1. DONDI, M.; MATTEUCCI, F.; ZAMA, I.; CRUCIANI, G. High-performance yellow ceramic pigments $\text{Zr}(\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sn}_{x-y}\text{V}_y\text{M}_y)\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{In}, \text{Y}$): Crystal structure, colouring mechanism and technological properties. **Materials Research Bulletin**, v. 42, p. 64-76, 2007.
2. DEL, 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, p. 3603-11, 2004.
3. 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. 189-91, 2005.
4. ZENATTI, A.; CASALI, G. M.; PASKOCIMAS, C. A.; ORTIZ W. A.; LEITE E. R.; LONGO, E. Magnetic Behavior at Low Temperatures of Ti Oxide. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 24, p. 241-5, 2002.
5. SHIRPOUR, M.; SANI, M. A.; MIRHABIBI, A. Synthesis and study of a new class of red pigments based on perovskite YAlO_3 structure. **Ceramics International**, v. 33, p. 1427-33, 2007.
6. CASALI, G. P. **Pigmentos de TiO_2 Dopado com Metais de Transição Cromo e Manganês**. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSCar, 2001. Dissertação de mestrado.
7. BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA A. P. Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial. **Cerâmica Industrial**, v. 3, n. 4, p. 13-17, 1998.

8. MORAES, C. N. Controle da Variação de Tonalidade na Decoração de Revestimento Cerâmico. **Cerâmica Industrial**, v. 4, p. 32-6. 1999.
9. ALLEN, N.; EDGE, M.; VERRAN, J.; STRATTON, J.; MALTBY, J.; BYGOTT, C. Photocatalytic titania based surfaces: Environmental benefits. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 9, p. 1632-46, 2008.
10. CASTRO, B. S.; SANTOS, J. L. Legitimação social de novas tecnologias: análise de estratégias na introdução das bionanotecnologias. **XIV Congresso Brasileiro de Sociologia**, v. 22, p. 1-26, 2009.
11. CANDEIA, R. A. **Síntese e Caracterização de Pigmentos Cerâmicos à Base de Ferrita**. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2004. Dissertação de mestrado.
12. MELCHIADES, F. G. Cores e Tonalidades em Revestimentos Cerâmicos Introdução Aspectos que Influenciam a Visualização das Cores. **Cerâmica Industrial**, v. 4, n. 1, p. 11-18, 1999.
13. ZASSO, C. F. A Influência da Granulometria de Corantes e Esmaltes no Desenvolvimento das Cores Introdução. **Cerâmica Industrial**, v. 2, p. 41-50, 1997.
14. XAVIER, C. S. **Pigmentos Nanométricos, Constituídos por Ferritas, Obtidas pelo Método dos Precursores Poliméricos**. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2006. Dissertação de mestrado.
15. CALLISTER, W. D. **An Introduction materials science and engineering**. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1991.

16. MARINOVA, Y.; HOHEMBERGER, J. M.; CORDONCILLO, E.; ESCRIBANO, P.; CARDA J. B. Study of solid solutions, with perovskite structure, for application in the field of the ceramic pigments. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 213-20, 2003.
17. DONDI, M.; CRUCIANI, G.; GUARINI, G.; MATTEUCCI, F.; RAIMONDO, M. The role of counterions (Mo , Nb , Sb , W) in Cr- , Mn- , Ni- and V-doped rutile ceramic pigments Part 2 . Colour and technological properties. **Ceramics International**, v. 32, p. 393-405, 2006.
18. SCHABBACH, L. M.; BONDIOLI, F.; FERRARI A. M.; MANFREDINI, T.; PETTER, C. O.; FREDEL, M. C. Color in ceramic glazes: Analysis of pigment and opacifier grain size distribution effect by spectrophotometer. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 1777-81, 2008.
19. SHEVELL, S. **Science of Color**. Oxford: Elsevier, 2003.
20. CAVALCANTE, P. M.; DONDI, M.; GUARINI, G.; RAIMONDO, M.; BALDI, G. Colour performance of ceramic nano-pigments. **Dyes and Pigments**, v. 80, p. 226-32, 2009.
21. PETRA, S. Study of $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ pigments. **Thermochimica Acta**, v. 395, p. 251-5, 2003.
22. LEE, W.; DO, Y. R. K. D. Enhancehent of Photocatalytic Activity of Titanium (IV) oxide with Molybdenum (VI) oxide. **Materials Research Bulletin**, v. 28, p. 1127-34, 1993.

23. LU, C.; WU, W.; KALE, R. B. Synthesis of photocatalytic TiO₂ thin films via the high-pressure crystallization process at low temperatures. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 213-18, 2007.
24. KOUTCHIKO, S.; YOO, Y.; PETRIC, A.; DAVIDSON, I. Effect of ceria on properties of yttrium-doped strontium titanate ceramics. **Ceramics International**, v. 32, p. 67-72, 2006.
25. GOUBIN, F. Optical properties of CeBO₃ and CeB₃O₆ compounds: first-principles calculations and experimental results. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, n.1, p. 89-100, 2004.
26. KNAUTH, P. Solute segregation, electrical properties and defect thermodynamics of nanocrystalline TiO₂ and CeO₂. **Solid State Ionics**, v. 136-137, n.1-2, p. 1215-24, 2000.
27. HERMAN, G. X-ray photoelectron diffraction study of an anatase thin film: TiO₂ (001). **Surface Science**, v. 447, n.1-3, p. 201-11, 2000.
28. SURESH, C.; BIJU, V.; MUKUNDAN, P.; WARRIER, K. Anatase to rutile transformation in sol-gel titania by modification of precursor. **Polyhedron**, v. 17, n. 18, p. 3131-35, 1998.
29. HOLGERS, K. M.; THOMSEN, P.; TJELLSTRÖM, A.; ERICSON, L. E. Electron microscopic observations on the soft tissue around clinical long-term percutaneous titanium implants. **Biomaterials**, v. 16, n. 2, p. 83-90, 1995.

30. CHO, M.; CHUNG, H.; CHOI, W.; YOON, J. Linear correlation between inactivation of *E. coli* and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection. **Water research**, v. 38, n. 4, p. 1069-77, 2004.
31. KIM, B. Bactericidal effect of TiO₂ photocatalyst on selected food-borne pathogenic bacteria. **Chemosphere**, v. 52, n. 1, p. 277-81, 2003.
32. SOUSA, V. C.; OLIVEIRA, M. M.; BUENO, P. R.; BACELAR, W. K.; ORLANDI, M. O.; et. al. SnO₂ and TiO₂ based electronic ceramics. **Cerâmica**, v. 2, n. 303, p. 136-43, 2001.
33. SHIBATA, N. Direct Imaging of Reconstructed Atoms on TiO₂ (110) Surfaces. **Science**, v. 322, p. 570-3, 2008.
34. LI, Y. X.; GALATSIS, K.; WLODARSKI, W.; PASSACANTANDO, M. Microstructural characterization of MoO₃ ± TiO₂ nanocomposite thin films for gas sensing. **Sensors and actuators B**, v. 77, p. 27-34, 2001.
35. BLASCO, J. M. Morphological and Structural Characterization of a Titanium Dioxide System. **Science**, v. 5803, n. 99, p. 271-5, 2000.
36. WANG, Z.; CHEN, J.; HU, X. Preparation of nanocrystalline TiO₂ powders at near room temperature from peroxo-polytitanic acid gel. **Materials Letters**, v. 43, p. 87-90, 2000.
37. KORN, M. Comparison of decomposition procedures for analysis of titanium dioxide using inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 71, n. 1, p. 41-8, 2002.

38. HUANG, C.; GUO, Y.; LIU, X.; WANG, Y. Structural and optical properties of $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ films prepared by sol-gel spin coating. **Thin Solid Films** v. 505, p.141-4, 2006.
39. MATTEUCCI, F.; CRUCIANI, G.; DONDI, M.; RAIMONDO, M. The role of counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni- and V-doped rutile ceramic pigments Part 1. Crystal structure and phase transformations. **Ceramics International**, v. 32, p. 385-92, 2006.
40. LEE, J.D. **Concise inorganic Chemistry**. Wiley India Pvt. Ltda, 2008.
41. HE, T. Photochromism of molybdenum oxide. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 4, n. 2, p. 125-43, 2003.
42. RADA, M.; RADA, S.; PASCUTA, P.; CULEA, E. Structural properties of molybdenum-lead-borate glasses. **Spectrochimica acta**. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy, v. 77, n. 4, p. 6-11, 2010.
43. GERHARD, A. **Industrial Inorganic Pigments**. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2004.
44. PARTINGTON, J. **Química General e Inorgânica para Estudantes Universitários**, Madri: Dossat S.A, 1962.
45. NIINISTRO, L. Industrial Applications of the Rare Earths. **Inorganica Chimica Acta**, v. 140, p. 339-43, 1987.
46. SULCOVÁ, P. Cerium Dioxide Fluorite Type Pigments. **Dyes and Pigments**, v. 37, n. 1, p. 65-70, 1998.

47. SULCOVÁ, P. The synthesis and analysis of $\text{Ce}_{0.95-y}\text{Pr}_{0.05}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y}$ pigments. **Dyes and Pigments**, v. 52, p. 89-93, 2002.
48. KUMARI, L. S.; GEORGE, G.; RAO, P. P.; REDDY, M. L. The synthesis and characterization of environmentally benign praseodymium-doped TiCeO_4 pigments. **Dyes and Pigments**, v. 77, p. 427-31, 2008.
49. SULCOVÁ, P. The synthesis of $\text{Ce}_{0.95-y}\text{Pr}_{0.05}\text{Nd}_y\text{O}_{2-y/2}$ pigments. **Dyes and Pigments**, v. 47, p. 258-9, 2000.
50. SMITH, H. **High Performance Pigments**, Ohio: Wiley VCH, 2001.
51. JANSEN, M.; LETSCHERT, H. Inorganic yellow-red pigments without toxic metals. **Nature**, v. 404, n. 6781, p. 980-2, 2000.
52. VISHNU, V.; GEORGE, G.; REDDY, M. Effect of molybdenum and praseodymium dopants on the optical properties of $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$: Tuning of band gaps to realize various color hues. **Dyes and Pigments**, v. 85, n. 3, p. 117-23, 2010.
53. ARRUDA, M. E.; NUNES, M. S.; HOHEMBERGER, J.M. Síntese no Estado Sólido de Pigmento Azul Turquesa a Partir de Silicato de Zircônio-Vanádio. **17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais** p. 1-12, 2006.
54. SATYANARAYANA, L. Nanosized spinel NiFe_2O_4 : A novel material for the detection of liquefied petroleum gas in air. **Materials Chemistry and Physics**, v. 82, n. 1, p. 21-6, 2003.

55. VICENT, J. B.; BADENES, J.; LLUSAR, M.; TENA, M. A.; OS, G. M.,
Differentiation between the Green and Turkish Blue Solid Solutions of Vanadium
in a Zircon Lattice Obtained by the Sol-Gel Process. **Journal of Sol-Gel Science
and Technology**, v. 352, p. 347-52, 1998.
56. CAIUT, J. M.; DEXPERT-GHYS, J.; KIHN, Y.; VÉRELST, M.; DEXPERT, H.;
RIBEIRO, S. J.; MESSADDEQ, Y. Elaboration of boehmite nano-powders by
spray-pyrolysis. **Powder Technology**, v. 190, n. 1-2, p. 95-8, 2009.
57. SEONG-JIM, K. Aqueous TiO_2 suspension preparation and novel application of
ink-jet printing technique for ceramics patterning. **Journal of Materials Science
Letters**, v. 17, p. 141-4, 1998.
58. LIMA, P. Rotas de Síntese e a Homogeneidade dos Precursores de Mulita e
Corderita. **Química Nova**, v. 21, n. 5, 1998.
59. CASQUEIRA, R. **Rochas e Minerais Industriais**, Rio de Janeiro: CETEM/MCT,
2008.
60. CAVA, S.; TEBCHERANI, S.; SOUZA, I.; PIANARO, S.; PASKOCIMAS, C.;
LONGO, E.; VARELA, J. Structural characterization of phase transition of Al_2O_3
nanopowders obtained by polymeric precursor method. **Materials Chemistry and
Physics**, v. 103, n. 2-3, p. 394-9, 2007.
61. SANTOS, S. F. Síntese de Pigmentos Ceramicos. Comunicação Técnica
elaborada para **Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, p. 1-12,
2006.

62. JANARDHANAN, K.; SRINIVASAN, R.; MEENA, J. Cerium molybdenum oxides for environmentally benign pigments. **Dyes and Pigments**, v. 75, p. 687-92, 2007.
63. BARCELOS J. **Pigmentos Orgânicos**. Disponível em <<http://www.joaobarcelos.com.br/artigos.htm>> Acesso em: 25 out. 2010.
64. BARCELOS J. **Pigmentos Inorgânicos**. Disponível em <<http://www.joaobarcelos.com.br/artigos.htm>> Acesso em: 25 out. 2010.
65. ROCO, M. Nanotechnology: convergence with modern biology and medicine. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 14, n. 3, p. 337-46, 2003.
66. CRAIGHEAD, H. G. Nanostructure science and technology: Impact and prospects for biology. **National Science and Technology Council**, 2003.
67. SINGHAL, A. On nanoparticle aggregation during vapor phase synthesis. **Nanostructured Materials**, v. 11, n.4, p. 545-52, 1999.
68. VERHULST, D.; SABACKY, B. J.; SPITLER, T. M.; PROCHAZKA, J. A New Process for the reduction of Nano-sized TiO₂ and Other Ceramic Oxides by Spray Hydrolysis. **Altair Nanomaterials Inc.** 89502, 2003.
69. SINGH, A. Nano-quasicrystalline phase formation in Mg–Cd–Yb alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 342, n. 1-2, p. 261-4, 2002.
70. DONDI, M.; MATTEUCCI, F.; BALDI, G.; BARZANTI, A.; CRUCIANI, G.; ZAMA, I.; BIANCHI, C. L. Gray-blue Al₂O₃-MoO_x ceramic pigments: Crystal structure, colouring mechanism and performance. **Dyes and Pigments**, v. 76, p. 179-86, 2008.

71. MESTL, G.; HERZOG, B.; SCHLOGL, R.; KNOZINGER, H. Mechanically Activated MoO_3 Particle Size, Crystallinity, and Morphology. **Langmuir**, v. 9, p. 3027-34, 1996.
72. RESSLER, T.; WALTER, A.; HUANG, Z.; BENSCH, W. Structure and properties of a supported MoO_3 -SBA-15 catalyst for selective oxidation of propene. **Journal of Catalysis**, v. 254, n. 2, p. 170-9, 2008.
73. HOSSEINIZORI, M.; BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; TAHERINASSAJ, E. Effect of synthesis parameters on a hematite-silica red pigment obtained using a coprecipitation route. **Dyes and Pigments**, v. 77, n. 1, p. 53-8, 2008.
74. BRAUN, S.; APPEL, L. G.; CAMORIM, V. L.; SCHMAL, M. Thermal Spreading of MoO_3 onto Silica Supports. **American Chemical Society**, v. 104, p. 6584-90, 2000.
75. WENDT, S.; SPRUNGER, P. T.; LIRA, E.; MADSEN, G. K.; LI, Z.; HANSEN, J. Ø.; MATTHIESEN, J.; et.al. The role of interstitial sites in the $\text{Ti}3d$ defect state in the band gap of titania. **Science**, v. 320. n. 5884, p. 1755-9, 2008.
76. MATTEUCCI, F.; CRUCIANI, G.; DONDI, M.; GASPAROTTO, G.; TOBALDI, D. M. Crystal structure, optical properties and colouring performance of karrooite MgTi_2O_5 ceramic pigments. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, n. 11, p. 3196-210, 2007.