



Universidade Federal da Paraíba



Centro de Ciências Exatas e da Natureza

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**Pigmentos Nanométricos, Constituídos por Ferritas,
Obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos**

Camila Soares Xavier

**João Pessoa – PB
2006**

Camila Soares Xavier

Dissertação apresentada ao
Centro de Ciências Exatas e da
Natureza da Universidade Federal
da Paraíba, em cumprimento às
exigências para obtenção do grau
de Mestre em Química.

Orientadores: Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos
Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

João Pessoa – PB

2006

Pigmentos Nanométricos, Constituídos por Ferritas, Obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos

Aprovada em 28 de Julho de 2006

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos - UFPB (Orientadora)

Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza - UFPB (Orientador)

Prof^a. Dr^a. Carlos Paskocimas - UFRN (Membro)

Prof. Dr. Luiz Edmundo Bastos Soledade - (DCR) UFPB (Membro)

Dedicatória

*Aos meus pais (Antonio e Zulmira) e
à minha querida irmã (Tatiane).*

Agradecimentos

A Deus, ser principal da nossa existência;

À minha família que tanto me incentiva no crescimento pessoal e profissional;

À minha orientadora, professora Dr^a Iêda Maria Garcia dos Santos, pela valiosa orientação e principalmente apoio, amizade e confiança, depositados em mim, sem os quais esse trabalho não seria realizado;

Ao professor e orientador Dr. Antonio Gouveia de Souza, por proporcionar o meu início na pesquisa científica junto ao seu laboratório; pela confiança transmitida e amizade;

A Sávio pelo incentivo, companheirismo, carinho e apoio dado durante esses anos;

Aos meus queridos e eternos amigos do LTM e da UFPB Hebert, Soraia, Márcia, Danniely, Sayonara, Renata, Mary, Joselma, José Carlos Jr, André, Raphael, Harley, Glauco, Marcelo, Fagner, Lydianne, Roberlúcia, Marcos, Soraya, Hermesson, Júlio, Breno, Carol, Andréa, Luciana, Geuza, Nataly, Luíza, Kerick, Armstrong, Christiano, Nilton, Jailson, Renato, Anderson, Raul, Amanda, Deiby, Deisy, e Alexssandra pela ajuda, companheirismo e amizade;

Em especial, à minha grande amiga Soraia que tanto contribuiu, não só com o seu grande profissionalismo, mas, também nos momentos de alegria que tanto me proporcionou durante esses anos de eterna amizade;

Aos técnicos Rogério, Lúcia e Sr. Itânio, pelas execuções das análises (IV, TG, DTA e DRX) e pelo inestimável apoio e compreensão, e por aqueles que executaram as demais análises utilizadas neste trabalho;

Aos secretários da coordenação de pós-graduação em química, Marcos Pequeno e Glória pela amizade;

Ao professor Dr. Elson Longo pela gratificante ajuda dada na discussão dos resultados e à toda sua equipe, pelas análises realizadas no LIEC;

Aos meus professores, Dr^a. Marta Maria, Dr^a. Marta Célia, Dr. Soledade, Dr^a. Suzete Trazzi, Dr^a. Maria Rita, Dr. Glimaldo Marino, Dr. Carlos Emmerson, Dr. Jackson que sempre demonstraram compreensão no decorrer deste trabalho;

Aos professores que participaram da pré-banca e banca examinadoras;

Aos órgãos Capes, pela bolsa de estudo concedida e ao CNPq pela ajuda e incentivo que vem dando ao LTM;

E a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a conclusão desta dissertação.

RESUMO

Pigmentos Nanométricos, Constituídos por Ferritas, Obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos

Camila Soares Xavier; Orientadores: Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos e Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza.

As ferritas possuem ampla importância tecnológica na área de materiais, com aplicabilidades em sensores de umidade e de oxigênio, materiais de microondas, pigmentos, materiais magnéticos e elétricos, catálise de hidrogenação, filmes finos, revestimentos cerâmicos, dentre outros. As ferritas $ZnFe_2O_4$ e $NiFe_2O_4$ apresentam estruturas do tipo espinélio normal e inverso, respectivamente. Neste trabalho, a síntese foi realizada pelo método dos precursores poliméricos, que proporciona a homogeneidade química do material, controle preciso da estequiometria, maior reprodutibilidade e cristalização a temperaturas relativamente baixas. As ferritas foram sintetizadas em pH 2 sem moagem (apenas $ZnFe_2O_4$) e nos pH's 2 e 7 com processo de moagem e queima em atmosfera de O_2 , com a finalidade de garantir a obtenção de partículas nanométricas e avaliar a influência do processo de moagem na estrutura dos materiais. A decomposição dos pós precursores foi estudada por análise térmica e após calcinações a diferentes temperaturas, os materiais foram caracterizados por DRX, infravermelho, MEV e Colorimetria. Apenas a síntese de $ZnFe_2O_4$ em pH 2 com moagem levou à obtenção de um produto monofásico. De acordo com os resultados obtidos foi possível verificar que as sínteses com moagem apresentam resultados semelhantes e com evidências de obtenção de partículas nanométricas.

Palavras-chave: Ferritas, método dos precursores poliméricos e pigmento cerâmico.

ABSTRACT

Nanometric Pigments, Constituted by Ferrites, Obtained by Polymeric Precursor Method

Camila Soares Xavier; Orientadores: Prof^ª. Dr^ª. Iêda Maria Garcia dos Santos e Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza.

Keywords: Ferrites, polymeric precursor method and ceramic pigment.

Ferrites display a large technological importance in the area of materials, being applied to sensors of humidity and oxygen, magnetic and electric materials of microwaves, pigments, hydrogenation catalysts, films, ceramic coatings, among others. The ferrites ZnFe_2O_4 and NiFe_2O_4 present structures of the normal and inverse spinel types, respectively. In this work, the synthesis was carried out by the polymeric precursors method, which leads to the chemical homogeneity of the material, accurate stoichiometry control, higher reproducibility and easy crystallization at relatively low temperatures. The ferrites were synthesized in pH 2 without milling (only ZnFe_2O_4) and in the pH's 2 and 7 by milling process and combustion in atmosphere of O_2 , with the purpose of obtaining nanometric particles, as well as evaluating the influence of the milling process on the physical-chemistry properties of the materials structure. The decomposition of precursor powder was studied by thermal analysis and, after heat treatments at different temperatures, the materials were characterized by XDR, infrared spectroscopy, SEM and Colorimetry. Only the synthesis of ZnFe_2O_4 in pH 2 with milling showed a single phase, within the XRD detection limits. According to the results obtained, it was possible to verify that the synthesis with the milling process present similar results, with the evidence that nanometric particles were obtained.

Publicação Durante o Mestrado

Effect of the modifier ion on the properties of MgFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 pigments

C. S. Xavier, R. A. Candeia, M. I. B. Bernardi, S. J. G. Lima, E. Longo, C. A. Paskocimas, L. E. B. Soledade, A. G. Souza, I. M. G. Santos. Aceito para ser publicado no Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (2006).

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
1.1 A Arte dos Primeiros Pigmentos	2
1.1.1 Pigmentos Inorgânicos e a Indústria Cerâmica	4
1.2 Cor e Colorimetria	5
1.2.1 <i>Sistemas Colorimétricos</i>	6
1.3 Os Pigmentos	9
1.3.1 <i>Óxidos de Ferro</i>	11
1.6 Método dos Precursores Poliméricos	19
CAPÍTULO 2	23
OBJETIVOS	23
2.1 Objetivos Específicos	24
CAPÍTULO 3	27
EXPERIMENTAL	27
3.1 Síntese das Ferritas pelo Método dos Precursores poliméricos	26
3.2 Técnicas de Caracterização	28
3.2.1 - <i>Análise Térmica</i>	28
3.2.3 - <i>Difração de Raios X</i>	29
3.2.3.1 - <i>Parâmetro de Rede</i>	29
3.2.3.2 - <i>Tamanho Médio do Cristalito</i>	30
3.2.3.3 - <i>Cristalinidade Relativa</i>	31
3.2.3.4 - <i>Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)</i>	31
3.2.3.5 - <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	31
3.2.3.6 - <i>Coordenadas Colorimétricas</i>	32
CAPÍTULO 4	33
RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
CAPÍTULO 5	68
CONCLUSÕES	68
CAPÍTULO 6	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1 Espectro eletromagnético dos comprimentos de onda (LUZ E COR, 2002).....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 2 . Sistema CIEL*a*b* (A COR EM TRÊS DIMENSÕES, 2003).....</i>	<i>7</i>
<i>Figura 3 Modelo estrutural da estrutura espinélio (Introdução à Química dos Metais de Transição, 1970).....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 4 Representação esquemática do Método Pechini</i>	<i>21</i>
<i>Figura 5 Fluxograma da síntese das ferritas, ZnFe₂O₄ e NiFe₂O₄.....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 4.1.1 Curvas TG / DTA do pó precursor ZnFe₂O₄ sintetizado em pH 2 sem moagem.....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 4.1.2 Curvas TG / DTA do pó precursor ZnFe₂O₄ sintetizado em pH 2.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 4.1.3 Curvas TG / DTA do pó precursor ZnFe₂O₄ sintetizado em pH 7.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 4.1.5 Espectros de absorção na região do infravermelho para a ferrita ZnFe₂O₄, sintetizada no pH 2 sem moagem, em função da temperatura de calcinação.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 4.1.6 Espectros de absorção na região do infravermelho para a ferrita ZnFe₂O₄, sintetizada no pH 2 com moagem, em função da temperatura de calcinação.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 4.1.7 Espectros de absorção na região do infravermelho para a ferrita ZnFe₂O₄, sintetizada no pH 7 com moagem, em função da temperatura de calcinação.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 4.1.8 Difratoograma de raios X para a ferrita ZnFe₂O₄ sintetizada em pH 2 sem moagem</i>	<i>39</i>
<i>Figura 4.1.9 Difratoograma de raios X para a ferrita ZnFe₂O₄ sintetizada em pH 2.....</i>	<i>40</i>

<i>Figura 4.1.10 Difratoograma de raios X para a ferrita $ZnFe_2O_4$ sintetizada em pH 7.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 4.1.11 FWHM para a ferrita $ZnFe_2O_4$, sintetizada nos pH's 2 e 7 com moagem e pH 2 sem moagem, em função da temperatura de calcinação.....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 4.1.12 Parâmetro de rede para a ferrita $ZnFe_2O_4$, sintetizada nos pH's 2 e 7 com moagem e pH 2 sem moagem, em função da temperatura de calcinação.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 4.1.13 Cristalinidade relativa para a ferrita $ZnFe_2O_4$, sintetizada nos pH's 2 e 7 com moagem e pH 2 sem moagem, em função da temperatura de calcinação.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 4.1.14 Fotomicrografia eletrônica de varredura para a ferrita $ZnFe_2O_4$, sintetizada a 1000 °C nos pH's: (a) 2 sem moagem; (b) e (c) 2 e 7 com moagem, respectivamente.....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 4.1.15 Reflectância para a ferrita $ZnFe_2O_4$, sintetizada no pH 2, em função da temperatura de calcinação.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 4.1.16 Reflectância para a ferrita $ZnFe_2O_4$, sintetizada no pH 2, em função da temperatura de calcinação.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 4.1.17 Reflectância para a ferrita $ZnFe_2O_4$, sintetizada no pH 7, em função da temperatura de calcinação.....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 4.1.18 Curva de deconvolução para a ferrita $ZnFe_2O_4$, sintetizada no pH 2 sem moagem, em função do número de onda.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 4.1.19 Curva de deconvolução para a ferrita $ZnFe_2O_4$, sintetizada no pH 2 com moagem, em função do número de onda.....</i>	<i>49</i>

<i>Figura 4.1.20 Curva de deconvolução para a ferrita $ZnFe_2O_4$, sintetizada no pH 7 com moagem, em função do número de onda.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 4.1.21 Gap de energia para a ferrita $ZnFe_2O_4$, sintetizada no pH 2 com e sem moagem, em função da temperatura de calcinação.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 4.1.22 Gap de energia para a ferrita $ZnFe_2O_4$, sintetizada no pH 2 e 7 com moagem, em função da temperatura de calcinação.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 4.2.1 Curvas TG / DTA do pó precursor $NiFe_2O_4$ sintetizado em pH 2.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 4.2.2 Curvas TG / DTA do pó precursor $NiFe_2O_4$ sintetizado em pH 7.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 4.2.3 Espectros de absorção na região do infravermelho para a ferrita $NiFe_2O_4$, sintetizada no pH 2, em função da temperatura de calcinação.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 4.2.4 Espectros de absorção na região do infravermelho para a ferrita $NiFe_2O_4$, sintetizada no pH 7, em função da temperatura de calcinação.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 4.2.5 Difratoograma de raios X para a ferrita $NiFe_2O_4$ sintetizada em pH 2.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 4.2.6 Difratoograma de raios X para a ferrita $NiFe_2O_4$ sintetizada em pH 7.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 4.2.7 FWHM para a ferrita $NiFe_2O_4$, sintetizada nos pH's 2 e 7, em função da temperatura de calcinação.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 4.2.8 Parâmetro de rede para a ferrita $NiFe_2O_4$, sintetizada nos pH's 2 e 7, em função da temperatura de calcinação.....</i>	<i>59</i>

<i>Figura 4.2.9 Tamanho de cristalito para a ferrita NiFe₂O₄, sintetizada nos pH's 2 e 7, em função da temperatura de calcinação.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 4.2.10 Cristalinidade relativa para a ferrita NiFe₂O₄, sintetizada nos pH's 2 e 7, em função da temperatura de calcinação.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 4.2.11 Reflectância para a ferrita NiFe₂O₄, sintetizada no pH 2, em função da temperatura de calcinação.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 4.2.12 Reflectância para a ferrita NiFe₂O₄, sintetizada no pH 7, em função da temperatura de calcinação.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 4.2.13 Curva de deconvolução para a ferrita NiFe₂O₄, sintetizada no pH 2 com moagem, em função do número de onda.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 4.2.14 Curva de deconvolução para a ferrita NiFe₂O₄, sintetizada no pH 7 com moagem, em função do número de onda.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 4.2.15 Gap de energia para a ferrita NiFe₂O₄, sintetizada no pH 2 e 7 com moagem, em função da temperatura de calcinação.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 4.2.16 Cores dos pigmentos (ferritas de zinco e níquel) sintetizadas, em função da temperatura de calcinação.....</i>	<i>67</i>

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1 Classificação dos óxidos de ferro naturais amarelos.....</i>	12
<i>Tabela 2 Classificação dos óxidos de ferro naturais vermelhos</i>	12
<i>Tabela 3 Classificação dos óxidos de ferro naturais marrons</i>	13
<i>Tabela 4 Propriedades típicas de pigmentos de óxido de ferro natural</i>	13
<i>Tabela 5 Óxido de ferro sintético vermelho e amarelo: propriedades físicas e químicas.....</i>	14
<i>Tabela 6 Precursores utilizados para a síntese das ferritas.....</i>	26
<i>Tabela 7 Luminosidade (L*), coordenadas colorimétricas (a* e b*), para a ferrita ZnFe₂O₄, sintetizada nos pH's 2 e 7, em função da temperatura de calcinação</i>	48
<i>Tabela 8 Valores das bandas de absorção após deconvolução dos espectros para as ferritas de zinco.....</i>	50
<i>Tabela 9 Luminosidade (L*), coordenadas colorimétricas (a* e b*), para a ferrita NiFe₂O₄, sintetizada em pH 2 e 7, em função da temperatura de calcinação.</i>	63
<i>Tabela 10 Valores das bandas de absorção após deconvolução dos espectros para as ferritas de zinco.....</i>	65

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

1.1 A Arte dos Primeiros Pigmentos

Os arqueólogos têm descoberto desenhos em cavernas e gravuras sobre rochas que datam de antes da última Era Glacial. Alguns desses desenhos foram feitos em monocromia, com óxidos de ferro ou ocre vermelho. Outros artistas paleolíticos usavam um conjunto de materiais que consistia de cal, carvão, ocre vermelho ou amarelo e terra verde. A técnica empregada era simples, pois as cores eram preparadas com os próprios dedos e algumas vezes prensadas entre pedras. Naturalmente estes desenhos não possuíam nenhuma durabilidade a não ser em ambientes favoráveis (como os das cavernas) (FAZENDA, 1995).

Outro exemplo de uso de pigmentos inorgânicos vem dos egípcios, no período de 8000 a 5800 a.C. Os egípcios são exemplos nas artes decorativas, utilizadas em pinturas de paredes, sarcófagos ou em papiros manuscritos. Foi durante esse período que surgiram os primeiros pigmentos sintéticos, embora algumas das primeiras cores egípcias fossem derivadas de solo natural. O que hoje é conhecido como Azul do Egito era composto de óxido de cálcio, alumina, sílica, resíduos de soda e óxidos de cobre. Era preparado segundo o método descrito por Vitruvius, arquiteto e engenheiro romano, pela calcinação de uma mistura de areia, soda e cobre. Este pigmento tornou-se um importante item de exportação durante os anos posteriores. As cores naturais incluíam ocres vermelho e amarelo, hematita, calcário amarelo, ouro em folha, malaquita (carbonato básico de cobre), carvão, negro de fumo e gesso natural. (FAZENDA, 1995).

No período clássico, os materiais utilizados pelos gregos e romanos eram similares àqueles empregados pelos egípcios. Cola e albuminas de ovo eram usadas como ligantes.

Além dos pigmentos inorgânicos comuns aos egípcios, os romanos conheciam outros artificiais, tais como: chumbo branco (alvaiade), litargírio, zarcão, óxido amarelo de chumbo, verdete e ossos escuros. Muitas das pinturas de Pompéia foram preparadas com massa de óxido de cálcio por artesãos comuns, e a maioria das paredes, pintadas em monocromia (FAZENDA, 1995).

Por sua vez, a técnica de suspender pigmentos em água, com ou sem ligante, era muito comum desde os primórdios da Europa Renascentista, adquirida através dos italianos. A mesma prática prevalecia nas decorações das antigas cavernas do Oriente.

Tanto os antigos chineses quanto os japoneses utilizavam uma série de pigmentos para a preparação de suas cores, tais como azurita, carbonato básico de cobre, malaquita, azul ultramarino, zarcão (vermelho de chumbo), litargírio, caulim, negro de fumo, pó de ouro e outros, provenientes de plantas da região. Muitos desses pigmentos, quando misturados com um ligante adequado, geralmente goma arábica, serviam como pintura sobre finas porcelanas, preparadas pela notável arte oriental (FAZENDA, 1995).

Os índios americanos e os da costa do Canadá usavam carvão vegetal como pigmento preto para suas canoas e outro tipo de carvão para sua pintura facial. Utilizavam também negro de fumo natural, grafite e lignita em pó, como pigmentos negros. Para a cor branca, usavam diatomita retirada do fundo de alguns lagos ou de ossos calcinados de animais silvestres. Os vermelhos eram obtidos a partir da calcinação do ocre amarelo ou torrefação do fungo das pináceas, e os amarelos consistiam do amarelo ocre ou de fungos das pináceas; os azuis e verdes eram preparados do carbonato de cobre e peziza (material proveniente de um fungo que cresce nos restos em decomposição de algumas madeiras) (FAZENDA, 1995).

1.1. Pigmentos Inorgânicos e a Indústria Cerâmica

Como a maioria das ciências, a indústria cerâmica, que tinha sofrido pequenas alterações ao longo do tempo, sentiu o tremendo impacto científico e tecnológico surgido no século XX. O desenvolvimento de pigmentos para a produção de pisos e revestimentos tornou-se uma necessidade devido à grande variação de tonalidades encontradas nas peças cerâmicas. O aspecto estético e em particular a cor freqüentemente representam o parâmetro condicional para a obtenção de um material cerâmico ou vítreo cuja seleção é raramente determinada por propriedades funcionais (BONDIOLI, et al., 1998).

Baixa solubilidade nos vidrados cerâmicos, elevada estabilidade térmica, resistência ao ataque físico e químico de abrasivos, distribuição granulométrica homogênea e relativamente estreita são requisitos indispensáveis para se obter um bom pigmento cerâmico. Desta forma, os pigmentos cerâmicos modernos têm despertado um grande interesse científico e tecnológico, uma vez que os pigmentos se constituem em uma matéria-prima de alto valor agregado.

Entre os principais pigmentos, os materiais cerâmicos que possuem a estrutura espinélio AB_2O_4 vêm se tornando objeto de grande interesse científico e tecnológico devido à capacidade em acomodar diferentes cátions em sua estrutura, permitindo diferentes tipos dopagens e, conseqüentemente, a obtenção de diferentes cores.

Estudos sobre pigmentos cerâmicos, atualmente vêm sendo direcionados para o desenvolvimento de pigmentos estáveis e obtidos a baixas temperaturas e com maior reprodutibilidade. Os aspectos estéticos e, em particular a cor, representam freqüentemente o parâmetro de qualidade mais importante de um material cerâmico ou vítreo (BONDIOLI et al., 1998).

No intuito de otimizar as características dos pigmentos, métodos químicos como sol-gel, co-precipitação, precursores poliméricos têm sido exaustivamente

investigados nos últimos anos por permitirem sínteses com controle mais preciso de estequiometria, controle do tamanho das partículas e da sua morfologia.

1.2 Cor e Colorimetria

A sensação de cor de um pigmento é causada pelo cérebro, proveniente da ação da luz sobre o olho. Toda radiação eletromagnética compreendida entre 400 e 700 nm que recai sobre a retina é percebida como cor. As cores do espectro relacionadas aos comprimentos de onda são: 400 a 430 nm – violetas; de 430 a 485 nm – azuis; de 485 a 570 nm – verdes; de 570 a 585 nm – amarelos; de 585 a 610 nm – alaranjados e por volta de 610 nm a 700 nm – vermelhos (Figura 1).

Quando observada sob a luz branca, uma substância apresenta-se colorida se ela reflete uma porção da luz no espectro visível, pois a outra parte não refletida é absorvida e em seguida é transmitida sob a forma de calor quando os elétrons retornam aos seus subníveis originais. As transições de um subnível d para outro em um complexo são conhecidas como transições d-d, sendo, junto com as transições f-f, as principais responsáveis pelo fenômeno da cor.

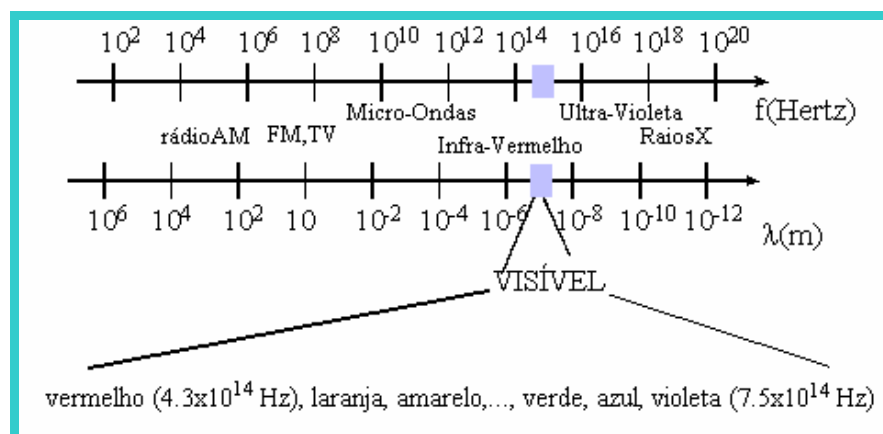


Figura 1 Espectro eletromagnético dos comprimentos de onda (LUZ E COR, 2002)

A cor, de um modo geral, é definida através da posição em que o cátion se encontra nos campos octaédricos e tetraédricos. Como observado por Cooley e Reed (1972), as propriedades do espinelio como cor, difusividade e susceptibilidade magnética podem ser influenciadas de acordo com a ocupação dos cátions em sítios tetraédricos e octaédricos.

Os complexos de metais de transição exibem uma notável e ampla variedade de cores, tanto em solução como constituindo sólidos cristalinos (GOUVEIA, 2002).

1.2.1 Sistemas Colorimétricos

A necessidade de se comunicar através das cores é muito antiga, porém a primeira pessoa a organizar um sistema de classificação de cores consistente foi um artista e professor de arte norte-americano chamado Albert H. Munsell. Ele, em 1905, ordenou chips coloridos de maneira lógica, estabelecendo as três dimensões da cor: LUMINOSIDADE (*value*), que vai desde o branco até o preto, passando por toda a gama de cinzas; TOM (*hue*), que distingue todas as cores do espectro, desde o violeta até o vermelho, passando por azuis, amarelos, laranjas e verdes; e SATURAÇÃO (*chroma*), que é a pureza da cor, diferenciando uma cor intensa (pura) de uma cor suja.

Segundo o Atlas Munsell, todas as cores poderiam ser especificadas, advindo daí algumas vantagens:

- Cada código autodefine a cor e o seu grau de saturação e luminosidade;
- Substitui-se definições vagas e abstratas das cores por uma notação definida;
- Todas as cores podem ser classificadas, pois o sistema possui lacunas que admitem a inserção de novas tonalidades.

Diversos outros sistemas colorimétricos foram desenvolvidos posteriormente. Dentre eles:

- NCS (*Natural Color System*), sueco, utilizado em alguns padrões *scania*;
- RAL, muito utilizado como referência pelos fabricantes de pigmentos
- PANTONE, que é também utilizado como referência para tintas de impressão.

A quantificação da luz é uma tarefa relativamente simples, sendo a sua padronização o aspecto mais importante. Uma organização internacional conhecida como CIE (sigla das palavras francesas *Commission Internationale d'Éclairage*) padronizou várias amostras de luz e publicou como resultado uma tabela, contendo os valores correspondentes às curvas de distribuição do poder espectral referentes aos iluminantes padronizados.

Devido aos problemas de não uniformidade do espaço CIE, muitas pesquisas foram realizadas e novas transformações matemáticas foram propostas sobre os valores originais. Essas transformações basearam-se principalmente em uma nova teoria sobre o mecanismo de visão do ser humano, a teoria das cores oponentes, que serviu de base para a mais popular escala colorimétrica conhecida, o $L^* a^* b^*$ ou CIEL $^*a^*b^*$ (Figura 2), em que os três eixos branco-preto (L^*), vermelho-verde (a^*) e amarelo-azul (b^*) indicam que a cor é percebida através de reações do olho a sensações de cores opostas (FAZENDA, 1995).

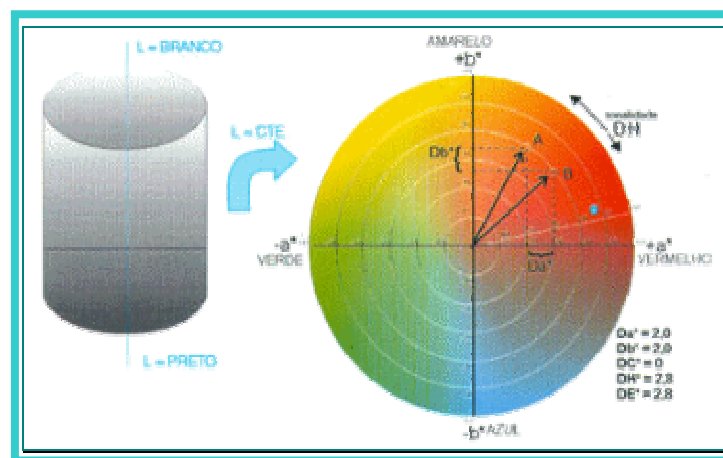


Figura 2 . Sistema CIEL $^*a^*b^*$ (A COR EM TRÊS DIMENSÕES, 2003).

As diferenças de cores em cada eixo podem ser transformadas em uma diferença total de cor chamada de ΔE , que é obtida através da seguinte equação:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

Em que:

ΔL^* : Diferença de luminosidade;

Δa^* : Diferença entre as cores vermelho e verde;

Δb^* : Diferença entre as cores azul e amarelo.

Muitos analistas de cores tendem somente a usar a diferença total, ΔE , para fixar tolerâncias aceitáveis. Este procedimento pode causar problemas na diferenciação entre duas cores, pois um termo não relata uma boa avaliação visual. Dos três aspectos para nossa percepção visual, a tonalidade é mais crítica que a intensidade e a luminosidade. Logo, se uma cor tiver a tonalidade correta, ela poderia estar distante em intensidade ou luminosidade, que isso seria visualmente aceitável. Agora, se considerarmos somente a diferença total de cor, o ΔE , a cor poderia ser reprovada. Portanto, sempre deve ser analisado, juntamente com o ΔE , o valor do ΔH (ângulo formado pelos vetores A e B determinado pela tonalidade), que admite valores muito baixos para a aceitação visual da cor.

Para que haja uma boa avaliação da cor via espectrofotômetro, é necessário que algumas precauções sejam tomadas, tais como:

- Definição dos iluminantes (luz do dia, fluorescentes, etc.);
- Métodos para separar a cor de outras propriedades da aparência do objeto (brilho, textura, etc.) (CANDEIA, 2004).

1.3 Os Pigmentos

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.

A maior parte dos pigmentos consiste de substâncias que possuem uma estrutura cristalina bem definida. Em linhas gerais, estruturalmente, um pigmento cerâmico é formado por uma rede hospedeira, em que se integra o componente pigmentante, ou cromóforo (normalmente um cátion de transição ou de transição interna) e os possíveis componentes modificadores que estabilizam, conferem ou reafirmam as propriedades pigmentantes (CARDA et al., 1992 e LOZANO, 1978). Deste modo, de metais de transição exibem uma notável e ampla variedade de cores, tanto em solução como constituindo sólidos cristalinos, sendo interessantes para o uso como pigmentos. De uma forma geral, são materiais sólidos finamente divididos, insolúveis no meio e utilizados para conferir cor, opacidade, certas características de resistência e outros efeitos.

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 (BURGAIN, 1983).

Há pelo menos cinco formas separadas de como o pigmento pode ser adicionado à peça cerâmica (EPPLER, 1981): 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, sua composição química, pureza, estabilidade, e algumas características físicas como distribuição granulométrica, forma da partícula, área superficial etc (BONDIOLI, 1998).

Entre as propriedades ópticas a serem observadas em um pigmento estão a 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 (BONDIOLI, 1998).

Os elementos que dão cor a sistemas cerâmicos são normalmente metais de transição, caracterizados por uma camada d incompleta ou, em menor quantidade, terras raras, com a camada f incompleta. Quando esses elementos estão isolados, os cinco orbitais d (ou os sete orbitais f) possuem a mesma energia, ou seja, são degenerados. Na presença de um campo cristalino, a degenerescência é quebrada e os orbitais se dividem, energeticamente, em grupos. A diferença de energia entre esses grupos é dada pelo cátion propriamente dito e pela vizinhança iônica (sítios tetraédricos ou octaédricos), ou seja, pelo campo ligante. Essa quebra da degenerescência faz com que ocorram transições eletrônicas entre os orbitais d (ou f) inferior e superior, com uma absorção relativamente pequena de energia, correspondendo a frequências do espectro visível ou do infravermelho próximo. A cor é um fenômeno resultante das porções do espectro visível que não foram absorvidas pelo material (CHIANG, 1997)

De um modo geral, os pigmentos inorgânicos podem ter as seguintes estruturas (CARDA et al., 1992):

- uma estrutura inorgânica definida à qual está integrado algum íon cromóforo. É o caso da granada de uvarovita, $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, em que o íon

Cr^{3+} , que ocupa os sítios octaédricos da estrutura da granada, é o agente cromóforo (KINGERY, 1976 e CARDA et al., 1992);

- A dopagem de uma rede cristalina hospedeira, de cor branca, com um íon cromóforo, como o azul de V e Zr, onde o íon cromóforo V^{5+} entra na solução sólida substituindo o Zr(IV) na rede do ortossilicato ZrSiO_4 , sendo o agente responsável pela coloração turquesa (KINGERY, 1976 e CARDA et al., 1992);
- Uma deposição de uma capa coloidal, de material cromóforo, sobre uma partícula portadora. Denomina-se de "pigmento mordente". É o caso do amarelo de zircônia (CARDA et al., 1992);
- Encapsulamento ou confinamento por oclusão do material cromóforo no interior de uma partícula cristalina protetora. São chamados de pigmentos encapsulados. O exemplo mais conhecido é o roxo de sulfoselenium de Cd, disperso em zirconita (CARDA et al., 1992);

Alguns tipos de estruturas são particularmente interessantes para a obtenção de pigmentos cerâmicos. Alguns exemplos são a badeleita, os boratos, o córundum, as olivinas, os periclásios, os fosfatos, os pirocloros, os rutilos, as zirconitas e os espinélios (BURGAIN, 1983 e BURGYAN, 1979).

1.3.1 Óxidos de Ferro

Os óxidos de ferro, naturais e sintéticos, possuem uma grande importância no mercado de pigmentos pela sua variedade de cores, baixo custo, estabilidade e pela sua natureza não-tóxica.

Pigmentos de óxidos de ferro natural são descritos nas Tabelas 1 a 4, em que se observa que o conteúdo de ferro (Fe_2O_3) varia de tipo para tipo e de fonte para fonte. As várias classificações do minério utilizadas pelas indústrias muitas vezes se baseiam no nome da região de onde eles são derivados, e não em uma classificação mineral exata.

Os óxidos de ferro naturais são usados como pigmentos de cores primárias em tintas industriais, plásticos, papel e cerâmica. Os óxidos de ferro marrom metálico são usados em tintas para estruturas metálicas, conferindo cobertura de baixo custo, e como pigmento que protege o veículo orgânico da degradação de luz, intemperismo ácido e álcalis. Em alguns casos o pigmento promove uma barreira que ajuda a evitar a passagem de umidade até o substrato (FAZENDA, 1995).

As propriedades dos óxidos de ferro natural variam de acordo com a fonte de onde são extraídos. Alguns minérios de ferro estão associados, por exemplo, com quartzo, que é muito difícil de ser moído; outros com sulfato ou matéria orgânica. Assim, estes devem ser submetidos a tratamentos específicos como calcinação, moagem aquosa etc., para a eliminação das impurezas indesejadas.

Tabela 1 Classificação dos óxidos de ferro naturais amarelos

Natureza	Tipos mais comuns	Fonte	Observações
Limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)	Óxido amarelo natural (amarelo claro)	África do Sul	Chamado ocre africano
	Ocre (amarelo claro a escuro)	Índia	Chamado ocre indiano
		França EUA Geórgia Virgínia	De alta qualidade Depósito recente
	Siena (amarelo médio a escuro)	Itália EUA	Extraído como terra de Siena

Tabela 2 Classificação dos óxidos de ferro naturais vermelhos

Natureza	Tipos mais comuns	Fonte	Observações
Hematita (Fe_2O_3)	Óxido vermelho natural ou hematita vermelha (vermelho claro a médio)	Espanha	Chamado óxido espanhol é o mais brilhante dos óxidos vermelhos naturais
		EUA – Nova York	
Limonita calcinada	Siena queimada (laranja avermelhado)	Itália	
		EUA	

Tabela 3 Classificação dos óxidos de ferro naturais marrons

Natureza	Tipos mais comuns	Fonte	Observações
Limonita, carbono e MnO₂	Umber, bruto (marrom esverdeado)	Chipre	Conteúdo MnO ₂ 6-16 % Calcinação leva limonita a hematita e a queima do carbono ao clareamento da cor
	Umber, queimado (marrom intenso)	Chipre	
Limonita ou siderita calcinada	Marrom metálico (avermelhado claro a marrom escuro)	EUA Canadá América do Sul	

Tabela 4 Propriedades típicas de pigmentos de óxido de ferro natural

Propriedades	Óxido	Marrom	Ocre	Siena	Siena	Umber	Umber
	Vermelho	Metálico	(Amarelo)	Bruto	Queimado	Bruto	Queimado
Densidade (g/cm³)	4,35	4,9	2,72	3,44	3,95	3,27	3,69
Absorção de óleo (g/100g)	13	14	32	29	28	44	56
Poder de cobertura (m²/kg)	154	92	8	41	72	51	51
Área superficial específica (m²/g)	4,7	7,1	-	36,2	33,1	102	87
Conteúdo de -Fe₂O₃ (%)	74	98	19	60	70	50	52
-MnO₂ (%)						10	10

1.3.1.1 Óxidos de Ferro Vermelhos Sintéticos

Estes representam o maior segmento dos óxidos de ferro sintéticos e são produzidos seguindo-se um dos quatro processos a seguir:

- A partir de sulfato ferroso (copperas) – Este é calcinado a altas temperaturas para produzir uma linha de vermelhos conhecidos como “cooperas reds”, onde o processo envolve duas etapas de calcinação;

- Por precipitação – Em meio aquoso; a reação consiste na nucleação na qual germes cristalinos são formados pela reação de sal de ferro e um álcali;
- A partir de óxido de ferro preto – Este é submetido a calcinação. O produto final apresenta partículas esferoidais;
- A partir do óxido de ferro amarelo – O processo é semelhante ao do óxido preto, mas as partículas formadas nesse caso são derivadas do óxido amarelo e por isso aciculares (forma de agulhas).

As propriedades do óxido de ferro vermelho variam de acordo com o processo de fabricação, bem como com o tipo de óxido de ferro obtido, como apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 Óxido de ferro sintético vermelho e amarelo: propriedades físicas e químicas.

Cor	Vários Tipos de Vermelho (do claro ao escuro)				Amarelo
Fórmula química	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ .H ₂ O
Classe mineral	Hematita	Hematita	Hematita	Hematita	Goetita
Método de fabricação	Decomposição do FeSO ₄	Precipitação	Calcinação do Fe ₂ O ₃ .H ₂ O	Calcinação do FeO.Fe ₂ O ₃	-
Absorção de óleo (g/100g)	13-24	16-24	48	24	35-55
Tamanho médio de partículas (µm)	0,25-0,30	0,35-0,90	0,75	0,50	0,2-1,5
Tipo de partícula	Esferoidal	Romboédrica	Acicular	Esferoidal	Acicular
Área superficial (m²/g)	2,2-10	3,7-9,4	9,0	5,4	7-15
Fe₂O₃ (%)	99,0	97,5	97,5	99,3	99,0
SiO₂ (%)	0,03	0,05	0,10	0,01	0,05
Al₂O₃ (%)	0,03	0,01	0,01	0,05	0,04
SO₃ (%)	0,50	0,80	0,60	0,10	1,0

Os óxidos vermelhos são usados em plásticos, borrachas, cerâmicas e muitas outras aplicações por causa de sua resistência a ácidos e álcalis, pureza, estabilidade ao calor etc. Eles ajudam na proteção dos veículos em tintas, plásticos, papel e outros produtos contra a degradação da luz por serem fortes absorvedores de ultravioleta (FAZENDA, 1995).

1.3.1.1 Óxidos de Ferro Amarelo Sintético

Os primeiro amarelos foram obtidos a partir do minério de ferro, principalmente ocres e sienas. Para superar as desvantagens existentes nos depósitos do produto natural, como mudanças de cor e pureza química, desenvolveu-se a síntese dos óxidos amarelos.

Os três principais métodos de produção dos óxidos amarelos são:

- Processo Penniman-Zoph – O primeiro passo é a formação de pequenos núcleos ou germes cristalinos, obtidos pela reação de um álcali com uma solução de sulfato ferroso em presença de ar, sob condições que produzam núcleos extremamente finos;
- Precipitação Direta – Este processo se inicia com um núcleo cristalino, como no processo anterior. A diferença é que este não utiliza limalha na etapa de crescimento cristalino;
- Processo Anilina – A produção envolve a redução de nitrobenzeno, utilizando ferro como agente redutor

Os produtos obtidos pelos processos descritos acima apresentam diferenças em suas propriedades físico-químicas.

Os óxidos de ferro amarelos apresentam uma estreita faixa de distribuição de partículas, o que aumenta a pureza da cor. O fato das partículas de óxido amarelo apresentarem forma acicular representa uma característica importante para a indústria de gravação na formulação de fitas de áudio e vídeo.

1.3.1.1 Ferritas

Além das formas já descritas, o óxido de ferro (III) pode também ser combinado com cátions de estado de oxidação +2, dando origem aos espinélios denominados ferritas. A presença desses cátions bivalentes, bem como a mudança na coordenação dos cátions pode levar a diferentes cores, que variam, também como o método de síntese.

Os espinélios são uma das estruturas cristalinas mais interessantes no desenvolvimento de pigmentos estáveis e quimicamente inertes. Nesta estrutura, íons de diferentes estados de oxidação estão presentes tanto em sítios tetraédricos quanto em octaédricos. Além disso, existem diversas formas de se arranjar os cátions nesses sítios (espinélio normal e inverso). Essas características levaram ao desenvolvimento de diferentes cores, sendo estas intensas e estáveis, adequadas ao uso como pigmentos (KINGERY, 1976).

A estrutura do espinélio $MgAl_2O_4$ foi determinada, independentemente, por Bragg e Nishikawa, em 1915 (GAMA, 2000). Seu nome deriva do espinélio mineral, que é uma substância branca composta de $MgAl_2O_4$ e apresenta uma estrutura cúbica com $a = 8,083 \text{ \AA}$.

O grande número de compostos com a estrutura do tipo espinélio, e a sua importância tecnológica, tem resultado no grande interesse na cristalografia e propriedades químicas da estequiometria dos compostos binários AB_2O_4 e soluções sólidas. A estrutura é cúbica de face centrada, e o grupo espacial de simetria é $Fd3m$. (GOUVEIA, 2002).

A Figura 3 representa um composto do tipo espinélio cuja formação é feita pela associação de um óxido trivalente (de caráter ácido) com um óxido bivalente (de caráter básico). Esta estrutura pode ser representada de maneira geral como sendo $AO.B_2O_3$. Sua estrutura cristalina é representada por uma célula cúbica de face centrada, formada por átomos de oxigênio, em que 1/8 dos

sítios tetraédricos e metade dos sítios octaédricos são preenchidos (EPPLER, 1983 e LOZANO, 1978). O tipo de espinélio depende dos cátions usados.

Para um composto com estrutura tipo espinélio, há 96 interstícios entre os ânions em uma célula unitária cúbica de face centrada, sendo 64 interstícios tetraédricos e 32 interstícios octaédricos. Entretanto, somente 24 desses interstícios são ocupados por cátions na estrutura do espinélio, sendo que 8 ocupam interstícios tetraédricos e 16 sítios octaédricos. Dessa forma, permanecem 56 sítios tetraédricos e 16 sítios octaédricos vazios no espaço intersticial da estrutura que, conceitualmente, poderia conter um cátion (EPPLER, 1983).

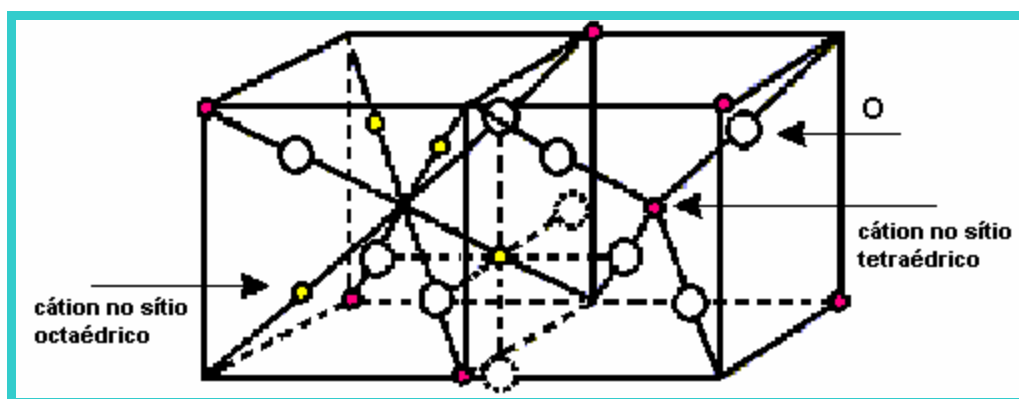


Figura 3 Modelo estrutural da estrutura espinélio (Introdução à Química dos Metais de Transição, 1970)

Existem três tipos de espinélios:

a) Espinélio normal: neste, os cátions divalentes estão nos sítios tetraédricos rodeados por quatro íons de oxigênio e os trivalentes estão nos sítios octaédricos cercados por seis íons de oxigênio, ou seja, cada íon de oxigênio está ligado a um cátion bivalente e a três cátions trivalentes. Essa distribuição pode ser representada como $(A)[B_2]O_4$, com os colchetes referindo-se aos sítios octaédricos e os parênteses, sítios tetraédricos;

b) Espinélio inverso: a distribuição dos cátions ocorre conforme um arranjo inverso, $(B)[AB]O_4$, onde os cátions divalentes e metade dos cátions trivalentes estão nos sítios octaédricos e a outra metade dos cátions trivalentes estão nos sítios tetraédricos (POLETI et al., 1994);

c) Espinélio intermediário: são arranjos intermediários podendo ser representado pela fórmula $(A_{1-x}B_x)[A_xB_{2-x}]O_4$, em que x representa o grau de inversão (SUGIMOTO, 1999).

Quando em escala nanométrica, a distribuição dos cátions nos sítios pode ser alterada, como é o caso da ferrita de zinco, em que Fe^{3+} e Zn^{2+} ocupam os dois tipos de sítios (LOZATO, 1978). Essa mudança se reflete nas propriedades magnéticas dos materiais e também pode se refletir na cor do pigmento.

Dentro dos espinélios, os ferritas se destacam, por possuírem ampla importância tecnológica na área de materiais, com aplicabilidades em sensores de umidade e de oxigênio, materiais de microondas, pigmentos, materiais magnéticos e elétricos, catálise de hidrogenação, filmes finos, revestimentos cerâmicos, dentre outras formas de uso (SPELÁK et al., 2001).

São compostos iônicos que podem ser representadas pela fórmula química MFe_2O_4 , em que M representa qualquer dos elementos metálicos. O protótipo da ferrita é Fe_3O_4 , o mineral magnetita, algumas vezes denominado pedra ímã (CALLISTER, 1940).

Durante a síntese química, um controle da solução é fundamental, uma vez que o ferro é estável em dois estados de oxidação diferentes – Fe^{2+} e Fe^{3+} e a ferrita de metais de transição é constituída de Fe^{3+} . Esse controle pode ser realizado através do pH da solução (MONROS et al., 1990).

A fórmula para Fe_3O_4 pode ser escrita como $Fe^{2+}O^{2-}(Fe^{3+})_2(O^{2-})_3$, em que os íons ferro (Fe) existem em ambos estados de valência +2 e +3 na razão de 1:2 (CALLISTER, 1940). Na estrutura do espinélio inverso da magnetita (Fe_3O_4), metade dos íons trivalentes (Fe^{3+}) estão situados nas posições octaédricas, a

outra metade, nas posições tetraédricas. Os íons divalentes (Fe^{2+}) estão todos localizados nas posições octaédricas.

Ferritas cúbicas tendo outras composições podem ser produzidas pela adição de íons metálicos que substituem alguns íons ferro na estrutura cristalina. Pela fórmula química da ferrita, $\text{M}^{2+}\text{O}^{2-}(\text{Fe}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_3$, em substituição aos íons Fe^{2+} , M^{2+} representa íons divalentes tais como Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} (CALLISTER, 1940).

No presente trabalho, será discutida a síntese e propriedades ópticas das ferritas de zinco (ZnFe_2O_4) e níquel (NiFe_2O_4). Sendo a primeira um espinélio do tipo normal e a última representada pelo espinélio do tipo inverso.

Diversos métodos de síntese têm sido utilizados para a preparação das ferritas estudadas. Podem ser citados o método da mistura de óxidos (Rao et al., 2002), o método da combustão (Li et al., 2003a ; Li et al., 2003b), o método de moagem de alta energia (Bid et al., 2003; Botta et al., 2003) , o método de descarga pulsante (PWD) (Kinemuchi et al., 2002), o método hidrotermal (Satyanarayana et al., 2003), o método Pechini (Berchmans et al., 2004; Candeia et al., 2006), o método de co-precipitação (Huang et al., 1996).

1.6 Método dos Precursores Poliméricos

O uso de métodos químicos de síntese permite obter materiais com maior controle estequiométrico e maior pureza de fases, levando a um melhor controle da cor.

Nos últimos anos, um dos métodos de síntese de óxidos mistos que vem se popularizando é o método Pechini, do qual foi derivado o método dos precursores poliméricos, que se baseia na obtenção de poliésteres a partir de citratos (PECHINI, 1967). Este método foi desenvolvido para a preparação de pós de óxidos multicomponentes, materiais dielétricos com estequiometria

controlada, que através do método convencional (mistura de óxidos) é extremamente difícil. Sua base é o ICP (complexo polimerizável “in situ”).

Este método foi primeiramente desenvolvido por Pechini em 1967 (PECHINI, 1967; CHO *et al.*, 1990) e, em seguida, popularizado por H. Anderson que aplicou o método para fabricar pós de perovskita. Eror e Anderson, em seus trabalhos, afirmam que o método tem sido utilizado com grande sucesso em mais de 100 diferentes misturas de óxidos, como titanato de bário, $Pb_3MgNb_2O_9$, entre outros (LESSING, 1989).

O método dos precursores poliméricos consiste na formação de um quelato entre os cátions metálicos e um ácido carboxílico. Posteriormente, este quelato é polimerizado utilizando um poliálcool, o qual leva à formação de um poliéster, que contém na sua estrutura complexos de íons metálicos homogeneamente distribuídos.

Geralmente, o ácido cítrico é usado como agente quelante e o etilenoglicol como agente polimerizante (KAKIHANA, 1996). A reação de condensação, representada na Figura 4, entre o ácido cítrico e o etilenoglicol, ocorre por volta de 100 °C. A estrutura do polímero ou resina obtida ainda não é totalmente conhecida, mas sabe-se que é dependente do cátion envolvido.

Muitos íons metálicos formam complexos estáveis com o ácido cítrico, visto que este é um ácido polibásico contendo três grupos de ácidos carboxílicos e um grupo hidroxila em uma molécula. A habilidade do ácido cítrico em solubilizar uma extensa faixa de íons metálicos em uma mistura de etilenoglicol e água é de suma importância, especialmente para sistemas envolvendo cátions suscetíveis à hidrólise e que formam precipitados insolúveis em água.

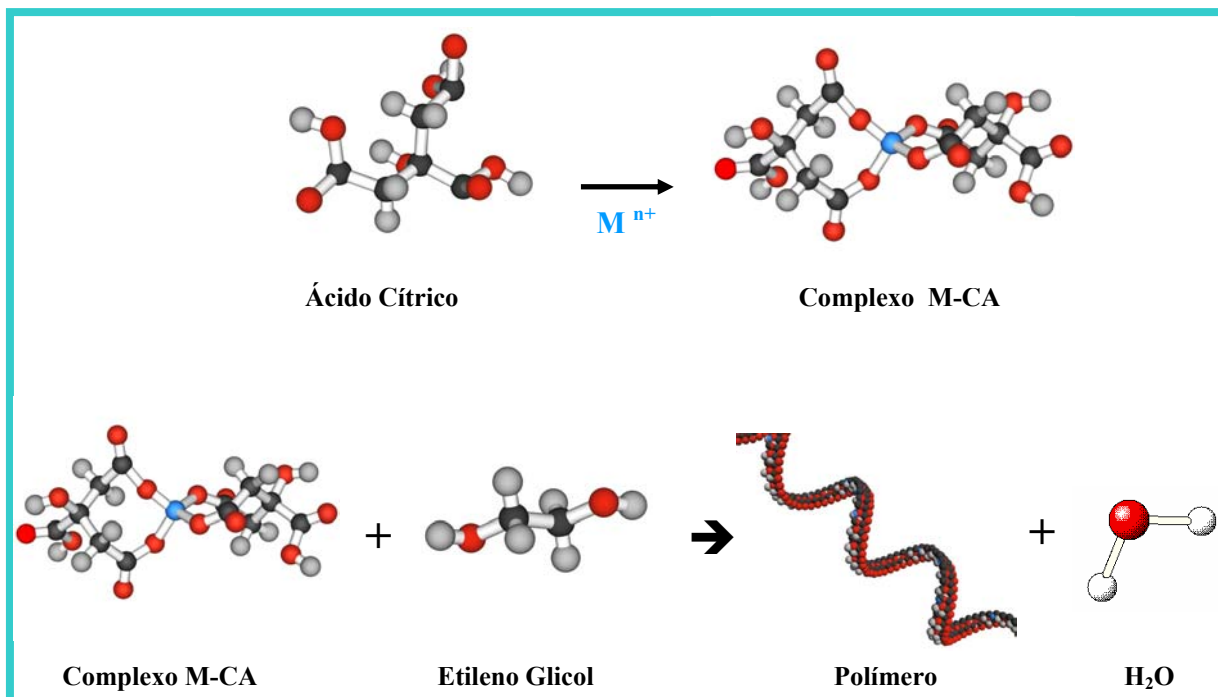


Figura 4 Representação esquemática do Método Pechini

Na finalização do processo, a resina é calcinada à temperatura de aproximadamente 300 °C, para a pirólise do polímero. Após a pirólise, há a eliminação da matéria orgânica residual. Em seguida, o pó é mais uma vez calcinado à temperatura adequada à obtenção da fase e da cristalinidade desejada. Este método de síntese foi utilizado neste trabalho para a obtenção das ferritas.

O método Pechini apresenta como vantagens (LESSING, 1989):

- Homogeneidade química dos multicomponentes em escala molecular;
- Controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas;
- Baixo custo, uma vez que os reagentes usados em maior quantidade são relativamente baratos.

Além disso, este método possui uma característica muito peculiar: a flexibilidade, pois, o mesmo pode ser empregado na obtenção de diversos óxidos, com diferentes estruturas por simples ajuste de variáveis.

Sua desvantagem é a larga quantidade de perda de massa ou formação de fortes aglomerados durante a calcinação (LEITE *et al.*, 1995). A decomposição do material orgânico durante a calcinação pode produzir um aquecimento adicional, devido à combustão, levando à formação de aglomerados parcialmente sinterizados. Por outro lado, a presença de altos níveis de carbono pode levar à formação de carbonatos como fase secundária. Logo, o controle da decomposição térmica do precursor é fundamental para o melhoramento deste método.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

Obter pigmentos inorgânicos nanométricos, baseado na estrutura do espinélio de ferro, utilizando o método dos precursores poliméricos.

2.1 Objetivos Específicos

- Sintetizar pelo método dos precursores poliméricos e caracterizar os pigmentos cerâmicos: ZnFe_2O_4 e NiFe_2O_4 ;
- Determinar o efeito do pH de síntese e da temperatura de tratamento térmico nas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas dos pigmentos;
- Avaliar o efeito do modificador nas propriedades ópticas dos pigmentos e a sua influência na cor final obtida;
- Relacionar os resultados obtidos, buscando conhecer melhor o material sintetizado, de modo a prever seu comportamento em uso.

CAPÍTULO 3

EXPERIMENTAL

3 EXPERIMENTAL

3.1 Síntese das Ferritas pelo Método dos Precursores poliméricos

A preparação dos pigmentos cerâmicos em estudo foi realizada utilizando-se o método dos precursores poliméricos. Este método proporcionou a síntese das ferritas de Zn e Ni, levando à fase espinélio MFe_2O_4 , contendo 1 ou 2 cátions com características cromóforas.

Em um béquer, sob aquecimento e agitação, dissolveu-se o ácido cítrico em água destilada. A solução permaneceu sob aquecimento a uma temperatura de aproximadamente 70 °C. Após a dissolução do ácido, acrescentou-se lentamente o nitrato de ferro e posteriormente adicionou-se o acetato de Zn ou Ni, sendo utilizada a razão 3:1 ácido cítrico/metálico. Em seguida, foi adicionado o etilenoglicol com uma razão em massa de 60:40 em relação ao ácido cítrico. A partir desta etapa deu-se início ao controle do pH com hidróxido de amônio. Para as duas ferritas, a síntese foi realizada nos valores de pH ácido ($\cong 2,0$) e neutro (pH 7). Os precursores utilizados para a síntese das ferritas estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 Precursores utilizados para a síntese das ferritas

Precursor	Pureza (%)	Fonte
Acetato de Zinco	99,5	Vetec
Acetato de Níquel	98	Avocado
Nitrato Férrico	99	Vetec
Ácido Cítrico	99,5	Cargill
Etileno Glicol	99	Vetec

As resinas foram mantidas a aproximadamente 120 °C, sob agitação constante para viabilizar a polimerização da solução pela reação de esterificação do citrato metálico com o etilenoglicol. Em seguida, promoveu-se a evaporação

da água para que ocorresse um aumento na viscosidade da solução, o que resultou em um gel polimérico. Este gel foi submetido a um aquecimento de 300 °C/1 h para a decomposição parcial do polímero e conseqüente formação da resina expandida, também chamada de pó *precursor polimérico*. Posteriormente, este pó precursor foi desaglomerado em almofariz, passado em peneira de 100 mesh. Algumas amostras foram a seguir submetidas ao processo denominado moagem, onde elas sofreram uma nova redução de tamanho de partícula durante 1 h em moinho do tipo atritor, em meio alcoólico. Essas amostras foram calcinadas a 300 °C/12 h em atmosfera de oxigênio. Os pós precursores foram calcinados de 600 a 1000 °C e então caracterizados pelas técnicas de análise térmica (TG/DTA), Difração de raio X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e colorimetria.

O procedimento descrito para a obtenção dos pigmentos pode ser observado no fluxograma apresentado na Figura 5.

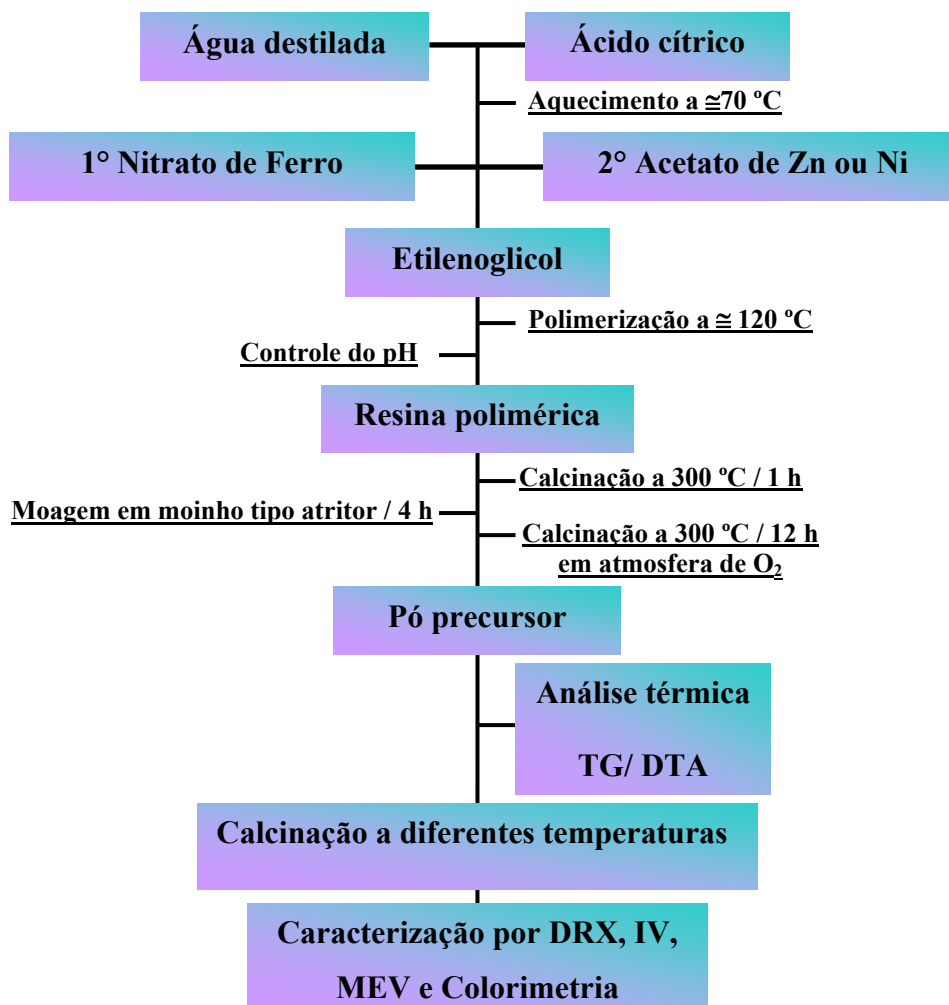


Figura 5 Fluxograma da síntese das ferritas, ZnFe_2O_4 e NiFe_2O_4 .

3.2 Técnicas de Caracterização

3.2.1 - Análise Térmica

A análise de todas as amostras foi realizada a partir dos pós precursores. As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança, marca SDT, modelo TGA-50, em intervalo de temperatura compreendido entre 0 a 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob fluxo de ar sintético. Utilizou-se amostras de aproximadamente de 10 mg e cadinho de alumina.

Todas as análises de DTA foram realizadas a partir dos pós precursores. As curvas de análise térmica diferencial foram obtidas por meio de um analisador térmico diferencial, marca SDT, modelo DTA-50, com atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até a temperatura de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2.3 – Difração de Raios X

Os dados de difração de raios X foram obtidos em um Difratorômetro, marca SIEMENS, modelo D – 5000, na faixa de 2θ variando de 25 a 85° , com um passo de $0,03^{\circ}$ e tempo de passo de $1,0$ segundo, utilizando o cobre como fonte de radiação monocromática. Os resultados da análise foram comparados e analisados com as fichas cristalográficas JCPDS.

A técnica de difração de raios X pode ser usada, não somente para informações sobre a estrutura atômica de um cristal, mas também para se obter o tamanho do cristal em uma amostra (ANDERSON, 1987). Para tal, fez-se necessário à obtenção de um difratograma do padrão de SiO_2 , a fim de eliminar o alargamento de picos, característico do equipamento e desta maneira, realizar os cálculos do tamanho médio do cristalito e parâmetro de rede.

3.2.3.1 – Parâmetro de Rede

Os parâmetros de rede da célula cúbica das ferritas foram determinados a partir das reflexões dos planos $h\ k\ l$ (220), (311), (400) por tratamento matemático dos dados cristalográficos, utilizando o programa Rede 93, desenvolvido na UNESP, Araraquara – SP, baseado nos métodos dos mínimos quadrados (PAIVA-SANTOS, 1989).

3.2.3.2 – Tamanho Médio do Cristalito

A largura dos picos de difração permite caracterizar determinados aspectos de uma fase cristalina. O alargamento destes picos pode ter origem em fatores instrumentais ou na própria característica do material. Desta forma, se o tamanho médio de cristalito for inferior a 2000 Å, ocorre um alargamento dos picos de difração. Já para cristalitos acima de 2000 Å, é necessária a correção em β . Os tamanhos médios de cristalitos podem ser calculados utilizando a equação de Scherrer (equação 2):

$$t = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

Em que:

t = tamanho médio do cristalito;

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética, CuK α ;

θ = ângulo de difração;

β = largura a meia altura (FWHM) do pico de difração, em que se considera (equação 3):

$$\beta^2 = (B^2 - b^2) \quad (3)$$

Em que:

B = largura a meia altura (FWHM) relacionada à amostra;

b = largura a meia altura de um padrão.

Para o referente estudo, utilizou-se o padrão externo de quartzo (SiO₂).

3.2.3.3 – *Cristalinidade Relativa*

A cristalinidade relativa (CR) foi calculada a partir da relação entre as intensidades dos picos de difração de raios X, obtida para os difratogramas das amostras tratadas na faixa de 600 a 1000 °C de acordo com a equação 4:

$$CR (\%) = \frac{I - I_0}{I_{100} - I_0} * 100 \quad (4)$$

Em que:

I = intensidade relativa ao pico da amostra observada;

I₀ = pico de menor intensidade dentre as amostradas relacionadas;

I₁₀₀ = pico de maior intensidade dentre as amostradas relacionadas.

3.2.3.4 – *Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)*

Neste trabalho, as bandas de infravermelho das amostras foram obtidas em uma região de 2000 a 400 cm⁻¹. As amostras foram prensadas em pastilhas de KBr e analisadas em um espectrofotômetro marca Bomem, modelo MB – 102.

3.2.3.5 – *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

As morfologias das partículas dos pigmentos depois da calcinação foram observadas por um microscópio eletrônico de varredura da marca LEO, modelo 1430. Foi feita uma suspensão bastante diluída da amostra em álcool isopropílico. Em seguida, adicionou-se uma gota da suspensão no substrato de vidro, que foi recoberto com filme de carbono.

3.2.3.6 – Coordenadas Colorimétricas

Para se analisar a intensidade da cor das ferritas sintetizadas, foi utilizado um colorímetro Gretac Macbeth Color-eye 2180/2180UV para análises de coordenadas cromáticas e UV-Visível.

O método mede a intensidade de absorção na região visível para obter três parâmetros **L**, **a**, e **b**, medindo o brilho, as intensidades de cor vermelho/verde e amarelo/azul, respectivamente (CANDEIA, 2004).

A coordenada **a** varia do eixo vermelho (**a⁺**) ao verde (**a⁻**), a coordenada **b** varia do eixo amarelo (**b⁺**) ao azul (**b⁻**) e **L** é a coordenada de luminosidade (escala do cinza) onde (**L⁺**) é o branco ao (**L⁻**) que é o preto.

O valor de ΔE representa a variação de tonalidade e pode ser calculado pela equação:

$$\Delta E^2 = L^2 + a^2 + b^2$$

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Ferrita de Zinco (ZnFe_2O_4)

As Figuras 4.1.1 a 4.1.3 representam as curvas TG/ DTA para as ferritas de zinco. Na Figura 4.1.1 (ZnFe_2O_4 pH 2 sem moagem) foram observadas quatro etapas de decomposição térmica do pó precursor. O primeiro pico em torno de 78°C está relacionado à perda de água e de alguns gases adsorvidos na superfície do pó. Os três picos remanescentes (339 , 425 e 489°C) são devido à combustão do material orgânico. A curva DTA mostra um alto pico exotérmico (425°C) referente à reação de combustão do material orgânico.

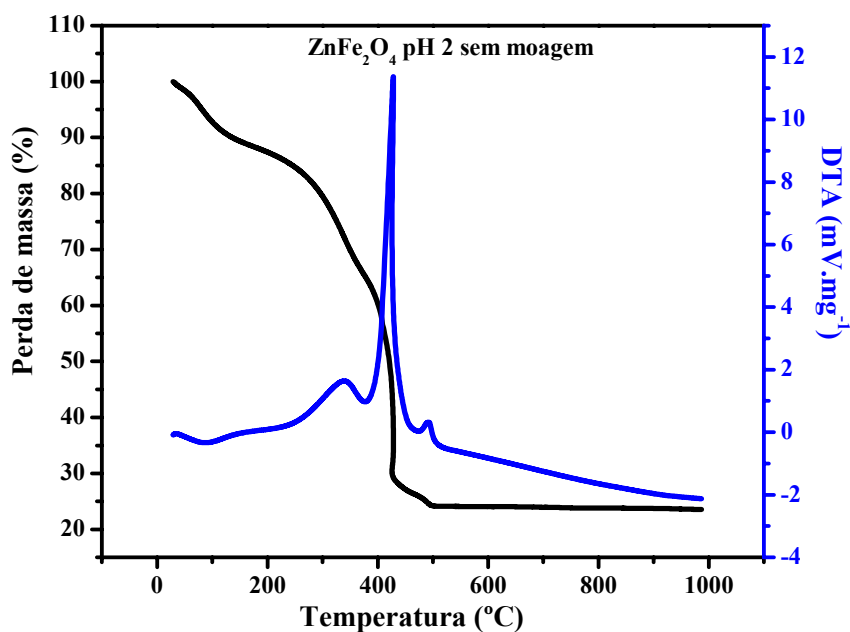


Figura 4.1.1 Curvas TG / DTA do pó precursor ZnFe_2O_4 sintetizado em pH 2 sem moagem.

As Figuras 4.1.2 e 4.1.3 representam a sobreposição das curvas de decomposição térmica (TG/ DTA), dos pós precursores, das ferritas de zinco obtidas com processo de moagem e queima em atmosfera de O_2 nos pH's 2 e 7, respectivamente. A partir das curvas foi possível observar que a síntese em pH 7 apresenta uma maior perda de massa em relação à de pH 2. Este fato pode estar

relacionado à reação de polimerização da cadeia na reação de síntese, pois o meio básico faz permanecer as hidroxilas presentes nos grupos carboxilas do ácido cítrico, e conseqüentemente a energia (temperatura) fornecida ao sistema faz com que haja a eliminação destas em forma de água levando à formação de vacâncias de oxigênio produzindo uma rede polimérica menos rígida, o que facilitará um pouco mais a saída do material orgânico. Também é observado que a partir de 800 °C, em ambas as sínteses, ocorre uma perda de massa, sendo provavelmente devido a uma reação de redução parcial do ferro, de Fe^{3+} para Fe^{2+} , levando a uma mudança na estrutura do material.

As curvas DTA de ambos materiais não apresentaram picos, uma vez que o processo de moagem juntamente com a calcinação em atmosfera de O_2 facilitam uma maior retirada de material orgânico do pó precursor.

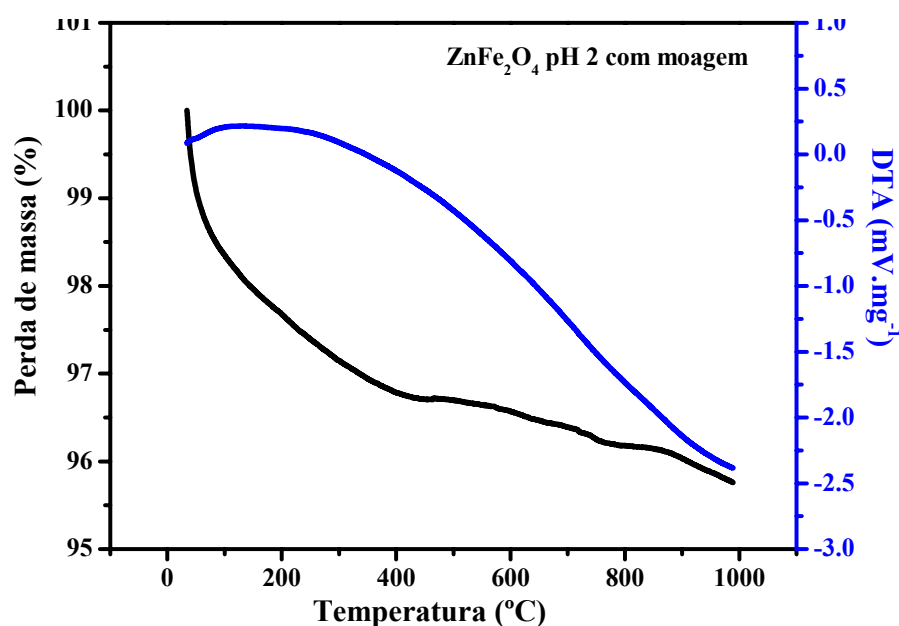


Figura 4.1.2 Curvas TG / DTA do pó precursor ZnFe_2O_4 sintetizado em pH 2.

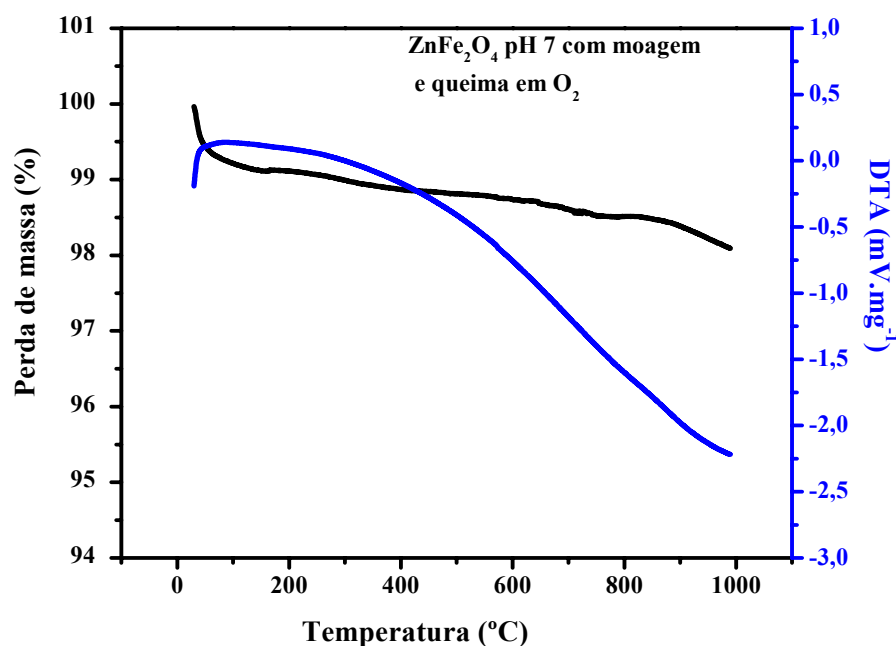


Figura 4.1.3 Curvas TG / DTA do pó precursor ZnFe₂O₄ sintetizado em pH 7.

Os resultados de infravermelho para as ferritas de zinco, com e sem moagem, estão representados nas Figuras 4.1.4 a 4.1.6. Os três espectros apresentaram comportamentos similares nas bandas de vibração. Em torno de 1630 e 1100 cm⁻¹ aparecem estiramentos, provavelmente referentes ao grupo carbonila e hidroxila, respectivamente. O surgimento do grupo hidroxila nas três ferritas pode ser explicado pela formação do complexo polimérico, em que o ferro +3 é complexado com quatro grupos carboxílicos e duas hidroxilas. A presença dos estiramentos maiores de hidroxila, na síntese em pH 7, ocorre devido a maior basicidade do meio de síntese que passa a ser realizada com a presença das três hidroxilas do ácido cítrico.

Estudos de espectros de infravermelho de ferritas realizados por Patil et al. afirmam que a ocorrência de bandas ν_1 em torno de 600 cm⁻¹ tem sido atribuída às vibrações intrínsecas dos complexos tetraédricos e a banda ν_2 em torno de 400 cm⁻¹ às vibrações intrínsecas dos complexos octaédricos, que são vibrações de estiramentos (PATIL et al., 1994).

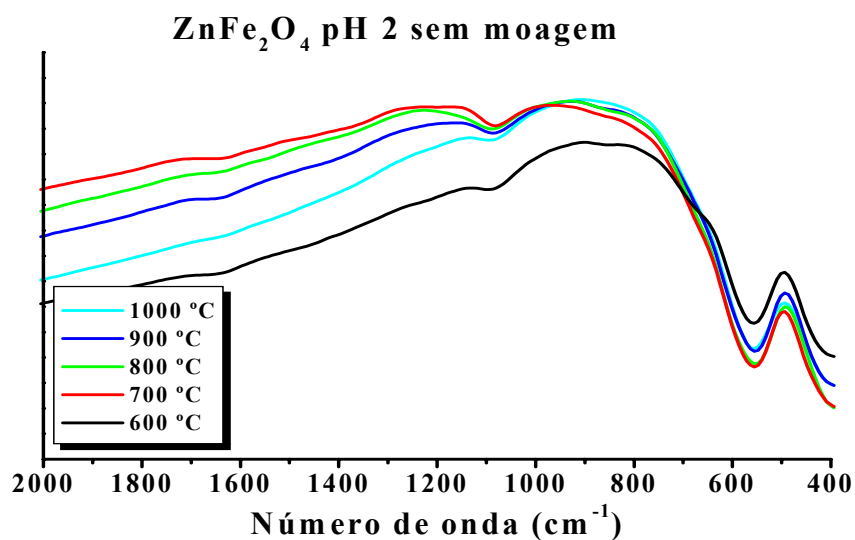


Figura 4.1.4 Espectros de absorção na região do infravermelho para a ferrita ZnFe₂O₄, sintetizada no pH 2 sem moagem, em função da temperatura de calcinação.

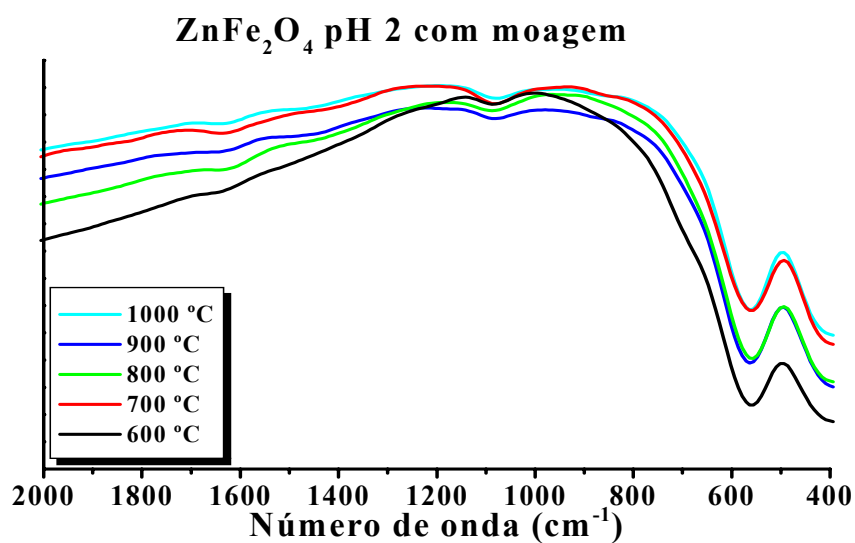


Figura 4.1.5 Espectros de absorção na região do infravermelho para a ferrita ZnFe₂O₄, sintetizada no pH 2 com moagem, em função da temperatura de calcinação.

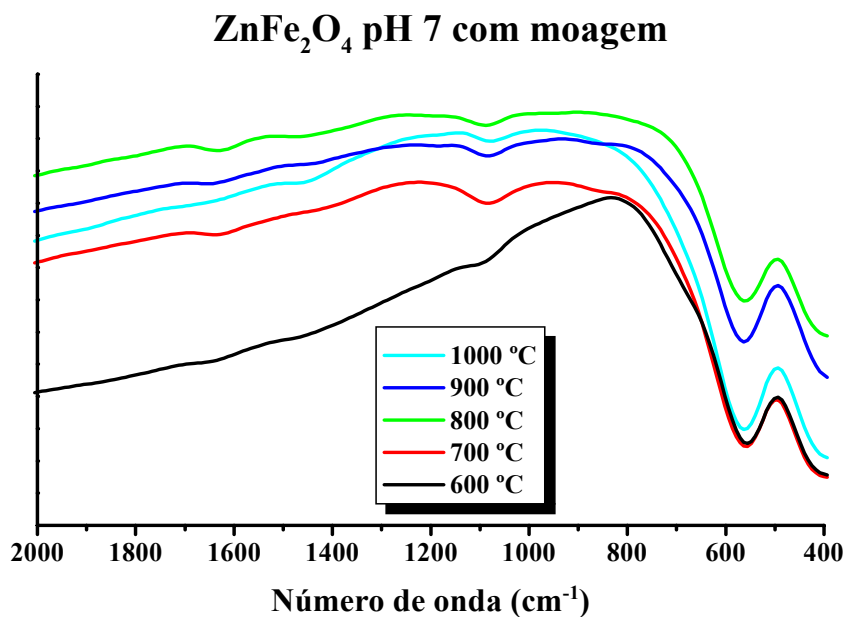


Figura 4.1.6 Espectros de absorção na região do infravermelho para a ferrita ZnFe₂O₄, sintetizada no pH 7 com moagem, em função da temperatura de calcinação.

As Figuras 4.1.7 a 4.1.9 apresentam as curvas de difração de raios X para as ferritas de zinco sintetizadas com e sem processo de moagem. Os picos de difração da ferrita ZnFe₂O₄ foram indexados pela ficha cristalográfica JCPDS 22-1012. A ferrita ZnFe₂O₄ em pH 2 com moagem apresentou-se monofásica, enquanto que ZnFe₂O₄ em pH 2 sem moagem e pH 7 com moagem apresentaram ZnO como fase secundária, uma em 800 e 900 °C e a outra de 600 a 900 °C, respectivamente.

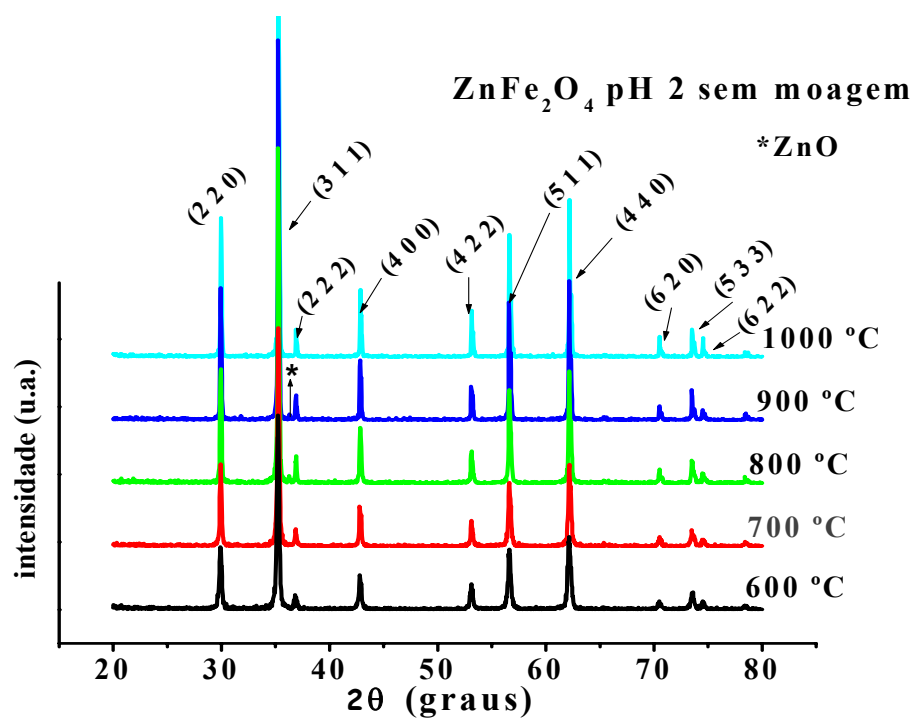


Figura 4.1.7 Difratoograma de raios X para a ferrita ZnFe₂O₄ sintetizada em pH 2 sem moagem.

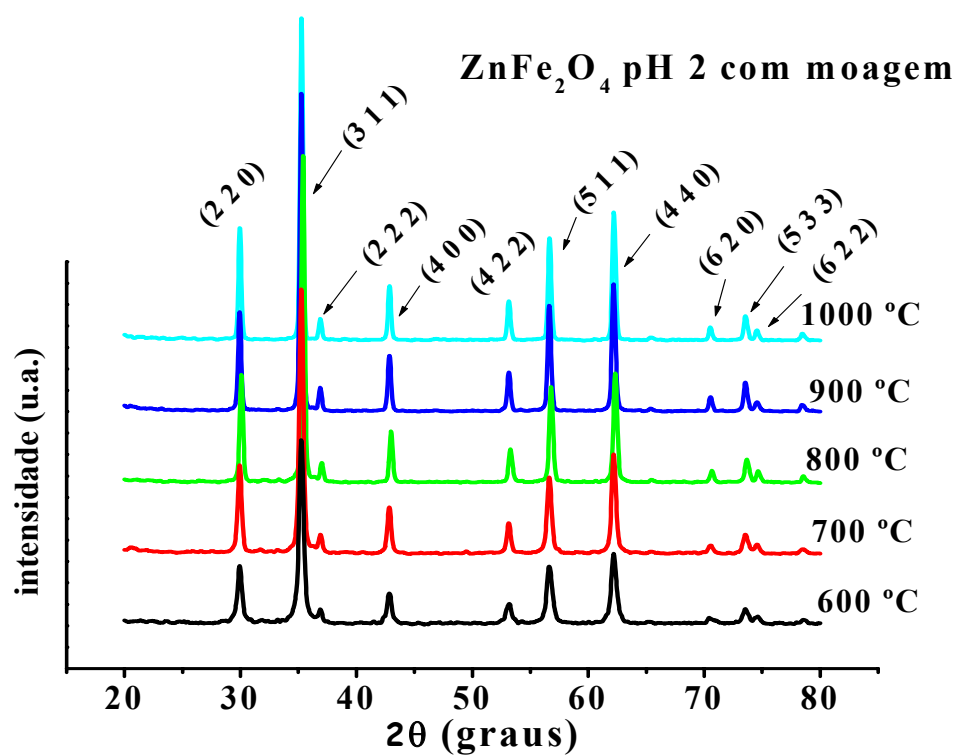


Figura 4.1.8 Difratoograma de raios X para a ferrita ZnFe₂O₄ sintetizada em pH 2.

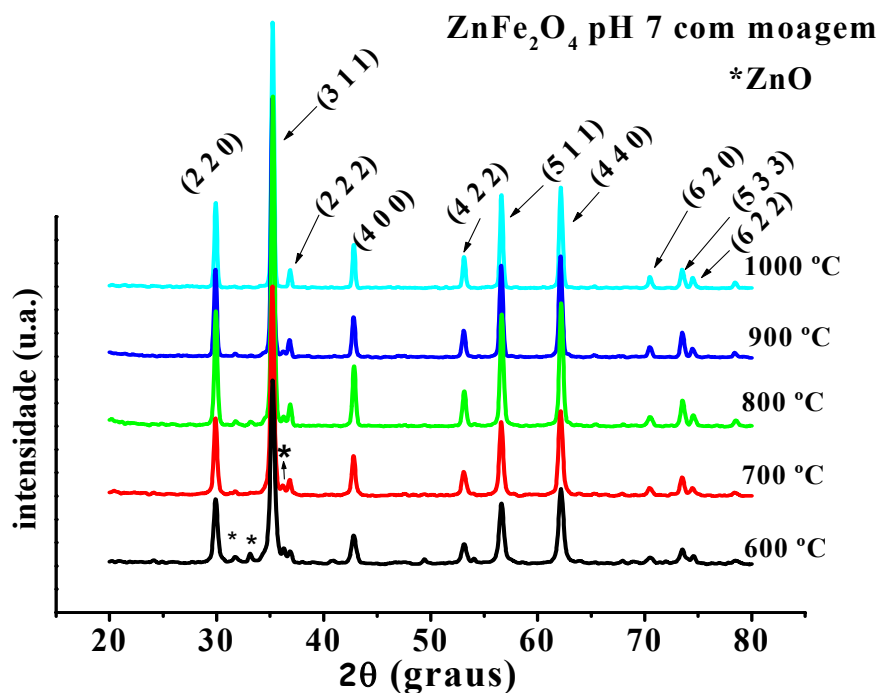


Figura 4.1.9 Difratoograma de raios X para a ferrita ZnFe₂O₄ sintetizada em pH 7. Fase secundária ZnO (*).

No gráfico de largura a meia altura (FWHM) para o ZnFe₂O₄, Figura 4.1.10, foi possível observar que, a síntese em pH 2, com moagem, apresenta resultados maiores do que a síntese sem moagem, o que é uma consequência da maior quantidade de defeitos existentes na rede do material provocada pelo processo de moagem. Quando comparados os resultados de largura a meia altura para as sínteses com moagem, observa-se que os a síntese em pH 2 apresenta uma largura a meia altura maior devido a maior formação de octaedros coordenados por seis oxigênios, o que provoca uma maior distorção no cluster e como consequência a distorção maior no material. Já a síntese em pH 7 deve apresentar octaedros coordenados por seis oxigênios (FeO₆) e complexos pentacoordenados por cinco oxigênios, sendo que a sexta coordenação pode ser constituída por uma hidroxila ou uma vacância de oxigênio (FeO₅.OH ou FeO₅.V_O^{••}), deste modo, a presença dos tipos de cluster na estrutura da ferrita

em pH 7 faz diminuir a tensão na célula do material gerando uma menor quantidade de defeitos e menores valores de largura a meia altura (MURAKAMI, 2000).

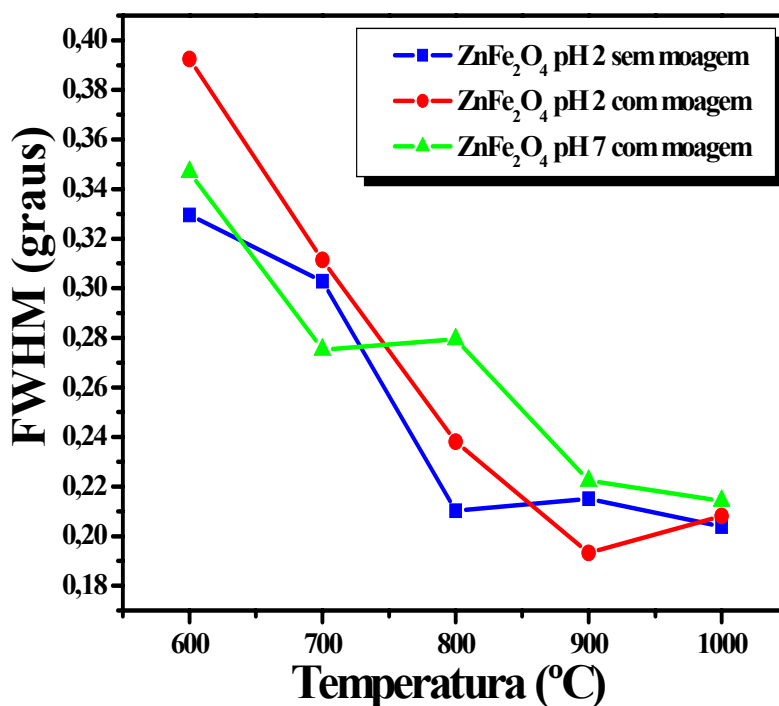


Figura 4.1.10 FWHM para a ferrita $ZnFe_2O_4$, sintetizada nos pH's 2 e 7 com moagem e pH 2 sem moagem, em função da temperatura de calcinação.

De acordo com o gráfico do parâmetro de rede (Figura 4.1.11), as ferritas de zinco apresentam comportamentos semelhantes, com valores próximos do parâmetro teórico, mas com a síntese no pH 7 apresentando valores mais altos, possivelmente associados a um número maior de defeitos. A partir de 900 °C é observado um decaimento no parâmetro de rede indicando uma maior simetria do material.

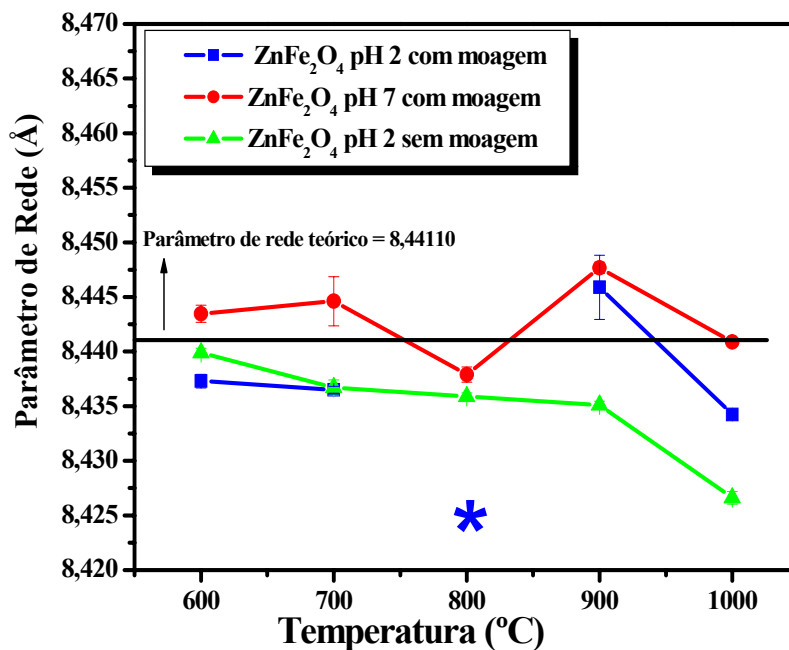


Figura 4.1.11 Parâmetro de rede para a ferrita $ZnFe_2O_4$, sintetizada nos pH's 2 e 7 com moagem e pH 2 sem moagem, em função da temperatura de calcinação.

Os resultados de tamanho de cristalito são apresentados na Figura 4.1.12. De um modo geral, observa-se o crescimento do cristalito com o aumento da temperatura. Isto é atribuído ao fato de que o tamanho de cristalito é termicamente ativado, ocorrendo primeiramente à nucleação dos cristalitos e em seguida, o seu crescimento com a temperatura.

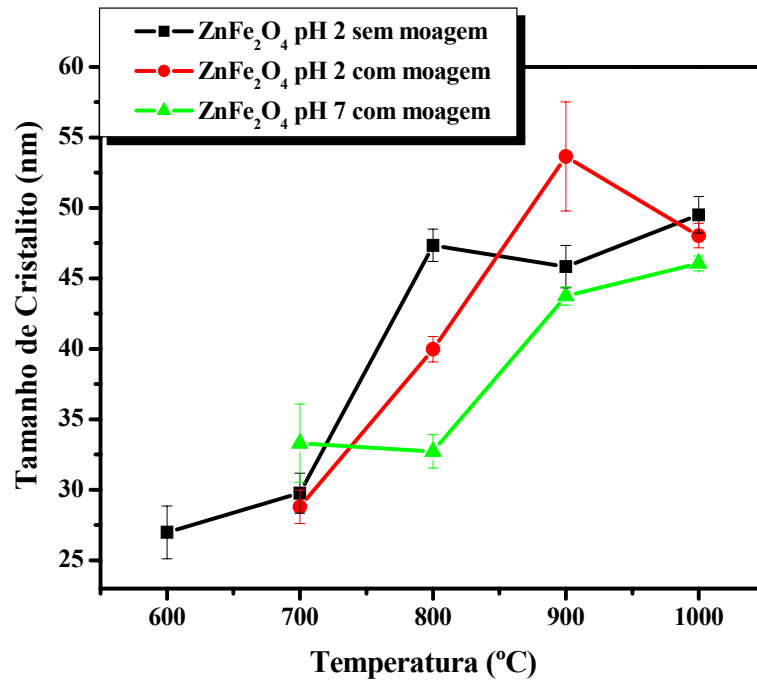


Figura 4.1.12 Tamanho de cristalito para a ferrita $ZnFe_2O_4$, sintetizada nos pH's 2 e 7 com moagem e pH 2 sem moagem, em função da temperatura de calcinação.

Os resultados de cristalinidade relativa são apresentados nas Figuras 4.1.13. Com o aumento de temperatura, observa-se um aumento na cristalinidade relativa.

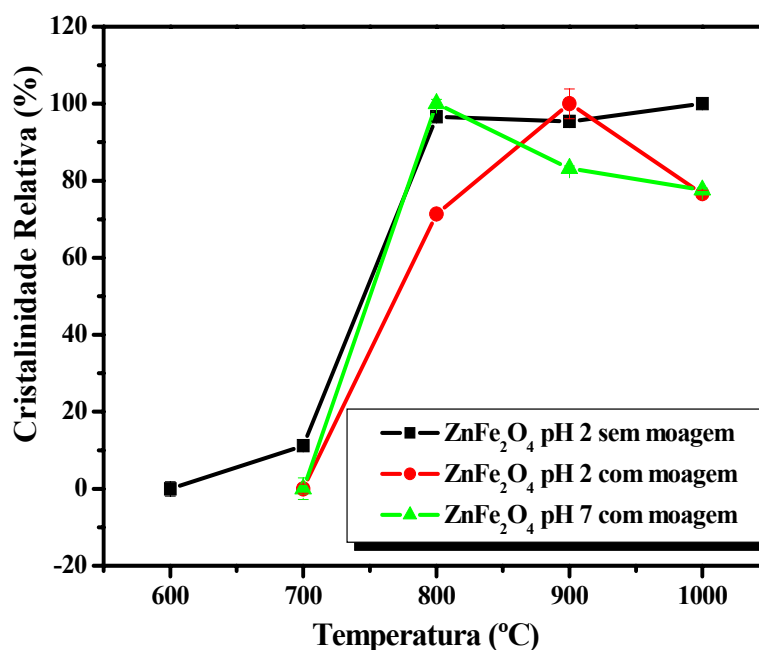


Figura 4.1.13 Cristalinidade relativa para a ferrita $ZnFe_2O_4$, sintetizada nos pH's 2 e 7 com moagem e pH 2 sem moagem, em função da temperatura de calcinação.

As análises de MEV, Figura 4.1.14, indicaram uma homogeneidade mais elevada na morfologia das partículas quando a moagem é realizada, obtendo-se aglomerados com menor densidade. Quando a síntese é realizada em pH 2 o tamanho da partícula e o grau de sinterização diminuem significativamente. A síntese em pH 7 conduz a uma maior quantidade de vacâncias de oxigênio devido à formação dos clusters pentacoordenados, aumentando os defeitos e conseqüentemente, o processo da difusão. Deve-se observar que as amostras moídas apresentaram um comportamento similar com relação à cristalinidade.

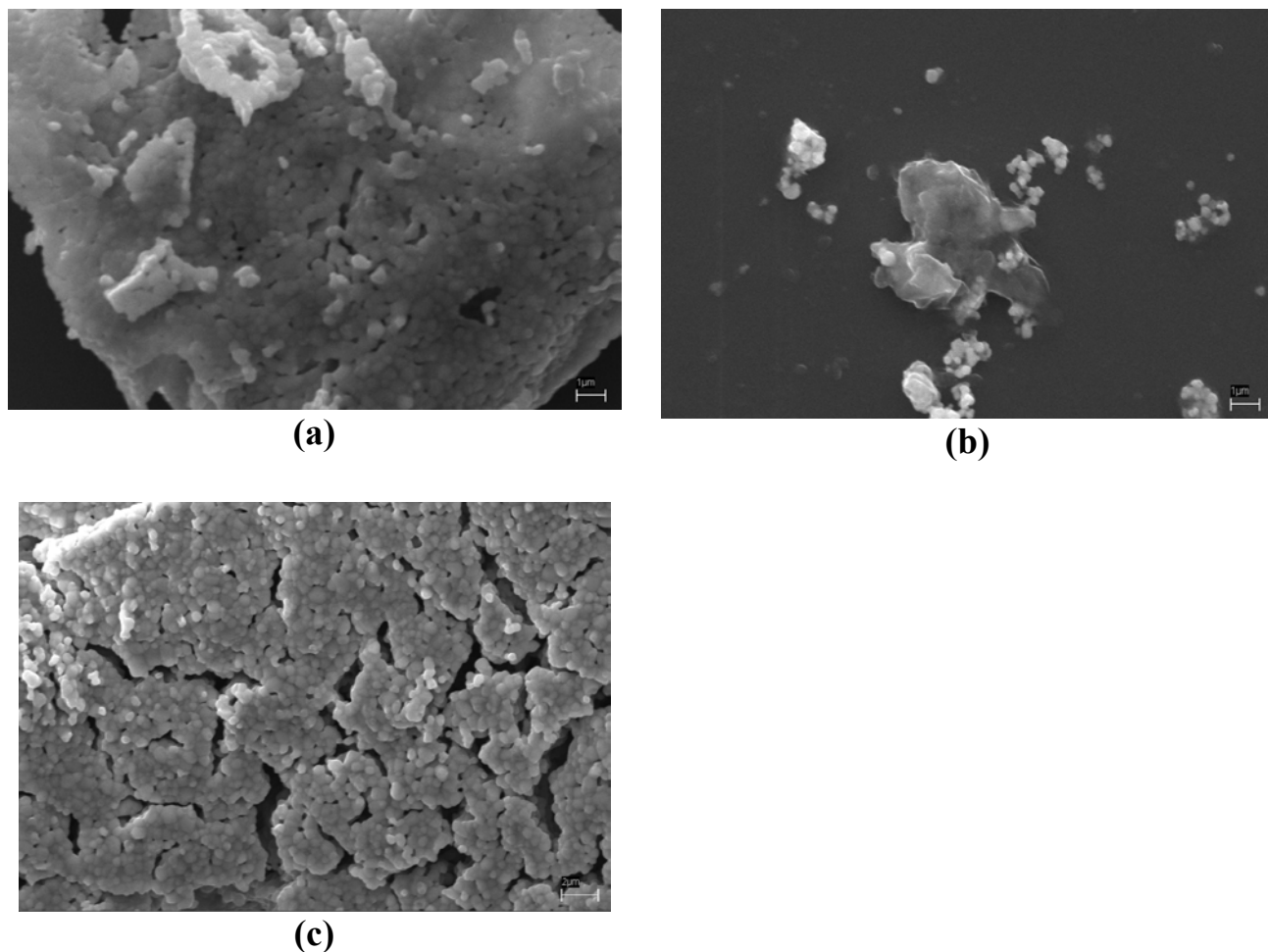


Figura 4.1.14 Fotomicrografia eletrônica de varredura para a ferrita ZnFe_2O_4 , sintetizada a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ nos pH's: (a) 2 sem moagem; (b) e (c) 2 e 7 com moagem, respectivamente.

As curvas de reflectância para as ferritas de zinco, na região do visível, estão apresentadas nas Figuras 4.1.15 a 4.1.17 e os resultados de colorimetria estão apresentados na Tabela 7. Os dados colorimétricos apresentam uma máxima reflectância entre 650 e 700 nm, relacionada à cor vermelha, como observado pelos valores positivos dos parâmetros a^* e b^* . Um parâmetro L^* em torno de 34 foi observado para a síntese em pH 7, indicando a presença de uma cor escura. Os valores dos parâmetros de a^* e b^* variam de forma aleatória. Este resultado pode estar relacionado com a redução do íon Fe^{3+} para Fe^{2+} .

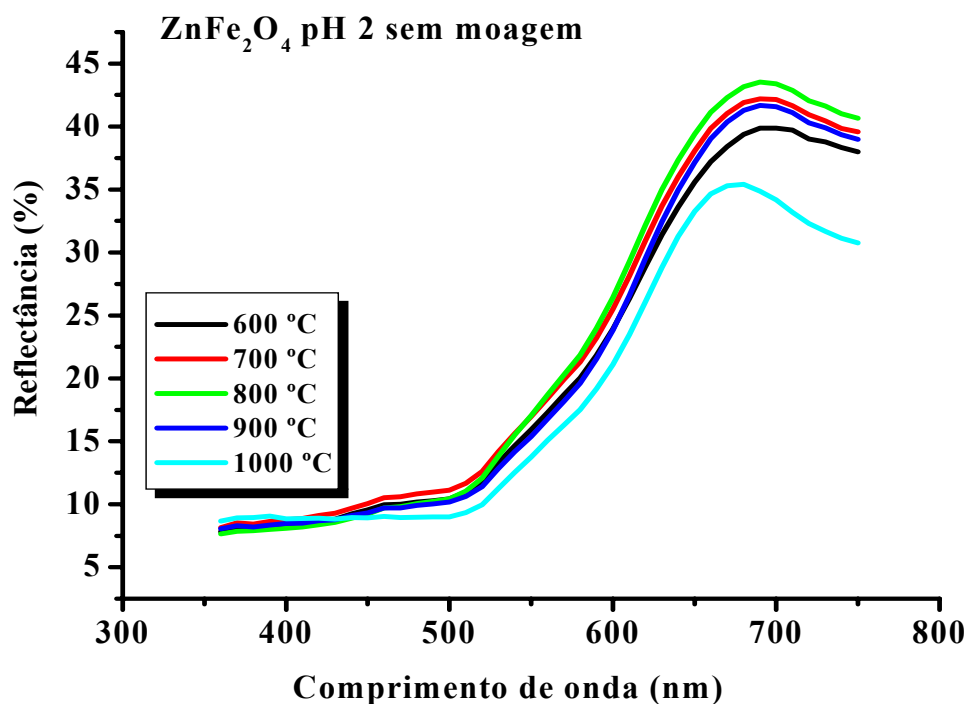


Figura 4.1.15 Reflectância para a ferrita ZnFe₂O₄, sintetizada no pH 2, em função da temperatura de calcinação.

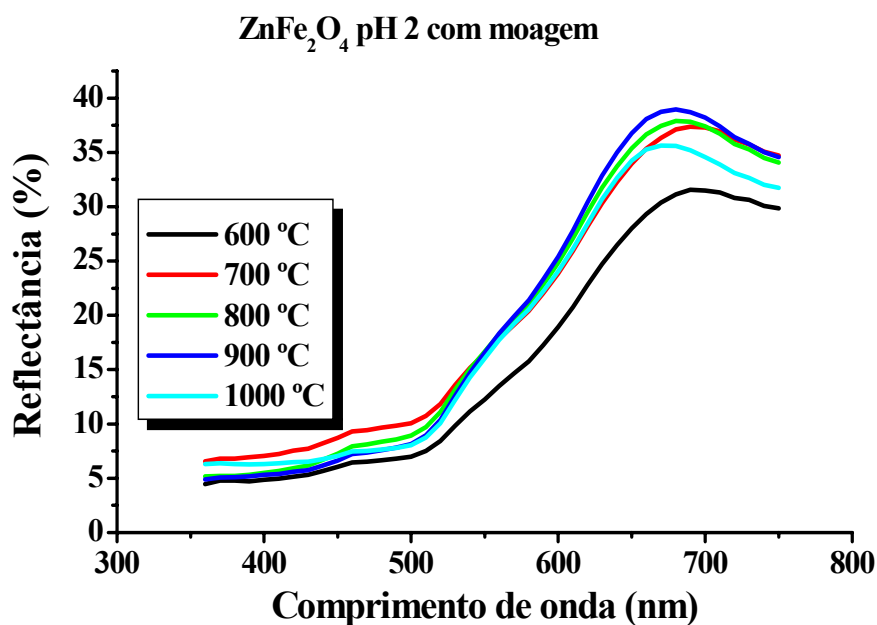


Figura 4.1.16 Reflectância para a ferrita ZnFe₂O₄, sintetizada no pH 2, em função da temperatura de calcinação.

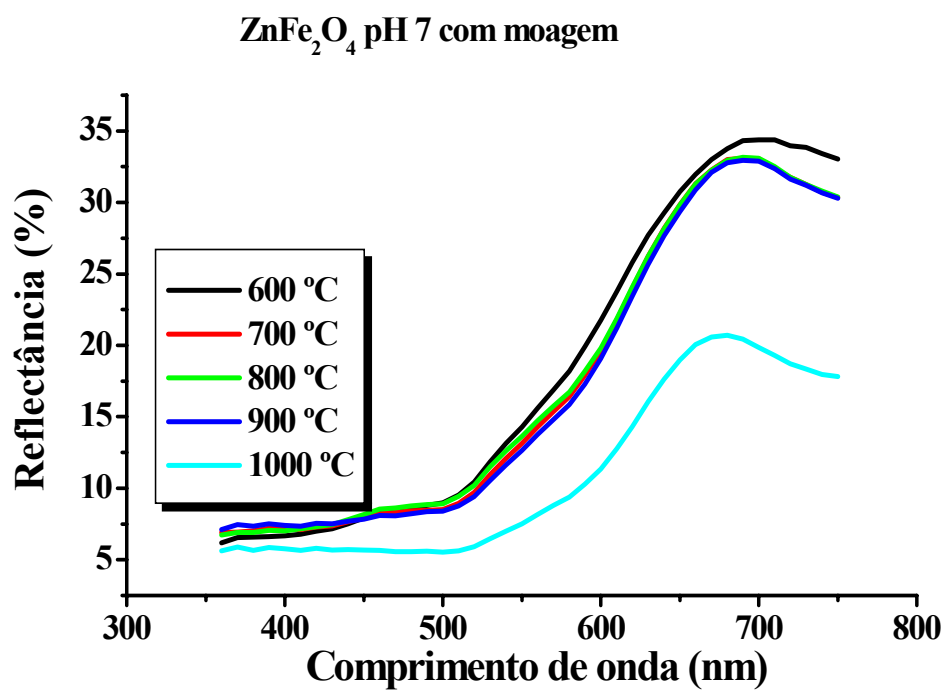


Figura 4.1.17 Reflectância para a ferrita ZnFe₂O₄, sintetizada no pH 7, em função da temperatura de calcinação.

Tabela 7 Luminosidade (L^*), coordenadas colorimétricas (a^* e b^*), para a ferrita $ZnFe_2O_4$, sintetizada nos pH's 2 e 7, em função da temperatura de calcinação

		$ZnFe_2O_4$			
		Temperatura (°C)	L^*	a^*	b^*
pH 2 sem moagem	600		43,36	16,73	18,32
	700		42,63	17,17	19,89
	800		40,59	15,84	16,32
	900		38,56	13,50	12,34
	1000		37,34	15,04	11,67
pH 2 com moagem	600		42,95	15,88	23,08
	700		48,58	14,81	22,50
	800		48,65	16,24	27,72
	900		48,56	17,90	29,93
	1000		47,71	17,14	26,84
pH 7 com moagem	600		46,14	15,39	21,09
	700		44,52	15,51	18,38
	800		45,05	14,56	18,50
	900		43,92	15,71	17,49
	1000		34,87	14,06	10,90

As Figuras 4.1.18 a 4.1.20 mostram a deconvolução do espectro de absorção, na região do visível para as ferritas de zinco e a Tabela 8 mostra os valores das bandas de absorção.

As transições proibidas 4T_1 , 4T_2 - 6A_1 possuem uma forte dependência com Dq , contudo, espécies tetraédricas FeL_4 exibirão essas transições a energias maiores do que as espécies octaédricas FeL_6 , ao contrário da situação usual, a transição 4T_1 - 6A_1 para os cromóforos $Fe(III)O_6$ e $Fe(III)O_4$ devem estar próximos a 11000 e 22000 cm^{-1} , respectivamente (LEVER, 1984).

Observando-se os resultados obtidos da deconvolução dos espectros para as três sínteses de $ZnFe_2O_4$, podemos concluir que as transições identificadas correspondem às absorções de ferro tetraédrico e octaédrico e não é observada a

absorção do zinco, pois este não apresenta transições na região do visível. Acredita-se, portanto que, uma provável inversão no espinélio esteja ocorrendo.

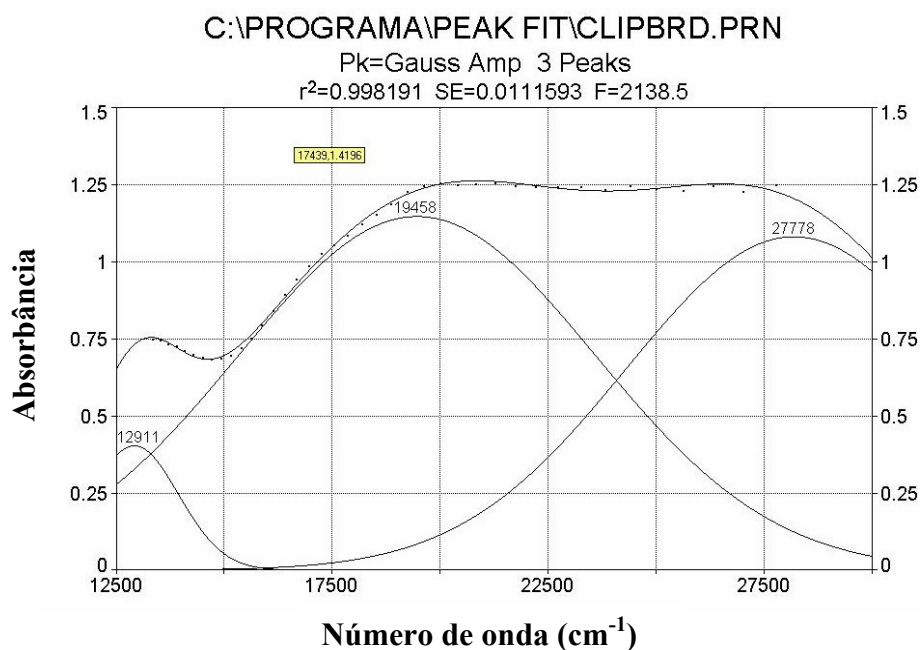


Figura 4.1.18 Curva de deconvolução da absorbância para a ferrita ZnFe_2O_4 , sintetizada no pH 2 sem moagem, em função do número de onda.

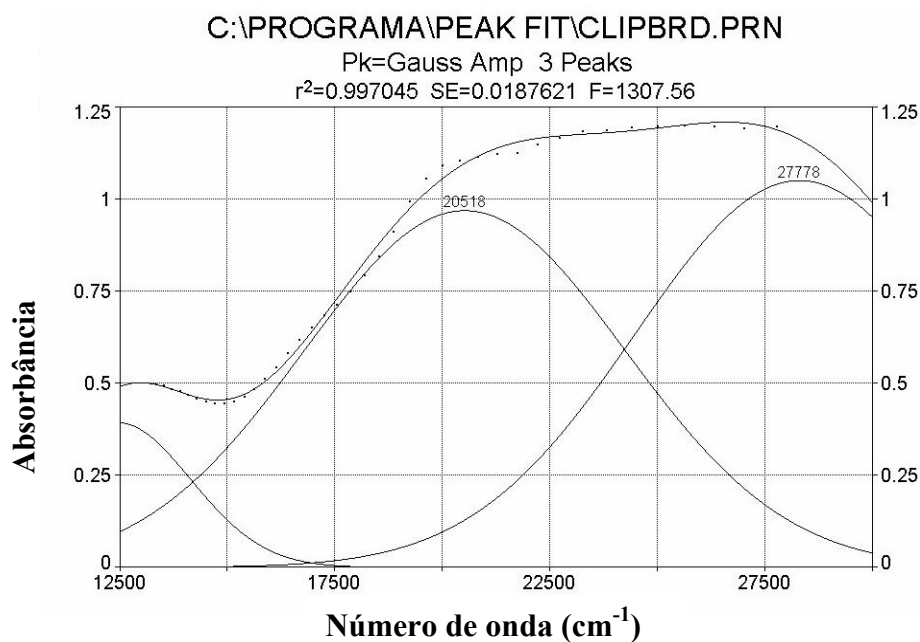


Figura 4.1.19 Curva de deconvolução da absorbância para a ferrita ZnFe_2O_4 , sintetizada no pH 2 com moagem, em função do número de onda.

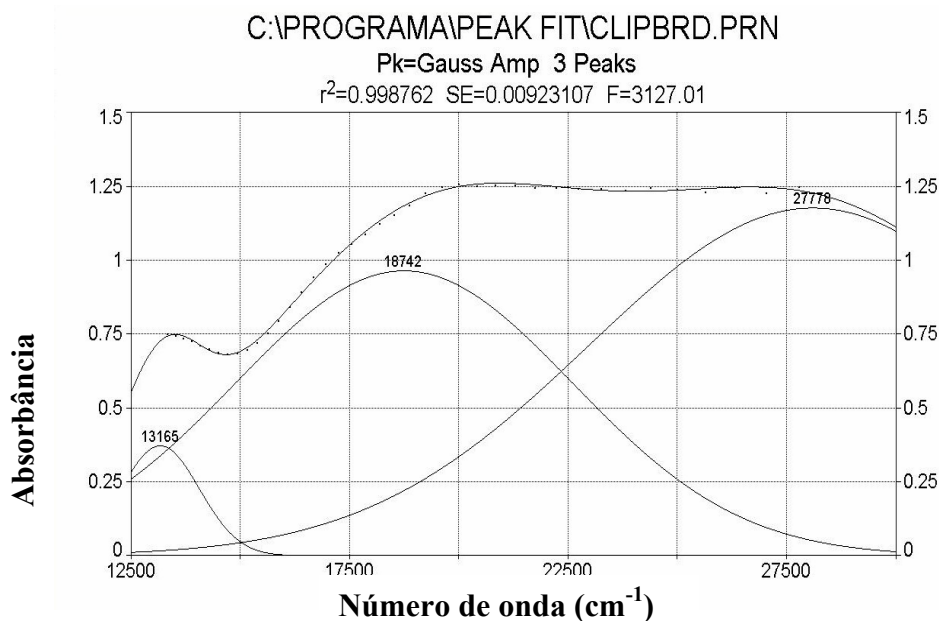


Figura 4.1.20 Curva de deconvolução da absorvância para a ferrita $ZnFe_2O_4$, sintetizada no pH 7 com moagem, em função do número de onda.

Tabela 8 Valores das bandas de absorção após deconvolução dos espectros para as ferritas de zinco.

Amostra	Bandas de Absorção		
	Centro (cm ⁻¹)	% Área	FWHM
ZnFe₂O₄ pH 2 sem moagem	13.148	3,7	2258
	19.328	35,5	8415
	27.778	60,8	11390
ZnFe₂O₄ pH 2 com moagem	13.333	11,7	5855
	18.742	34,7	8118
	27.778	53,6	9824
ZnFe₂O₄ pH 7 com moagem	13.165	3,3	2119
	18.742	36,9	9073
	27.778	59,8	12050

A partir das curvas de reflectância foi feito o cálculo do gap (Figuras 4.1.21 e 4.1.2) utilizando o método TAUC (TAUC, 1972). Para a Figura 4.1.21, observa-se que o processo de moagem diminui o valor do gap, pois a diminuição no tamanho das partículas gera uma maior desordem no sistema, e como consequência cria mais níveis intermediários entre as bandas de condução e de valência, fazendo com que o valor do gap diminua.

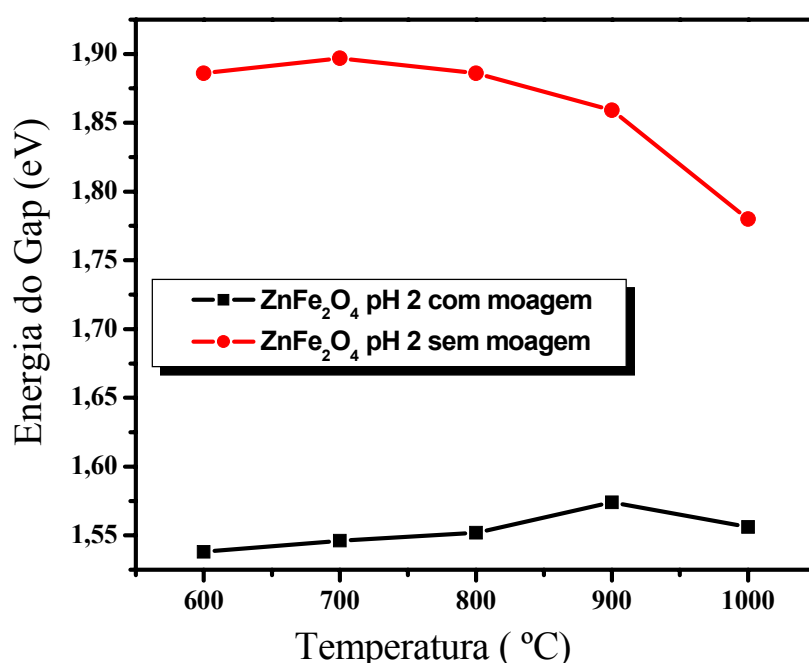


Figura 4.1.21 Gap de energia para a ferrita $ZnFe_2O_4$, sintetizada no pH 2 com e sem moagem, em função da temperatura de calcinação.

A partir da Figura 4.1.22 foi possível observar que, com o aumento da temperatura, o sistema vai-se tornando mais organizado, diminuindo o número de estados intermediários. Com isso, verifica-se um aumento no valor do gap entre 600 e 900 °C para ambas as sínteses com moagem (pH 2 e 7). Ao passar de 900 °C ocorre um ligeiro decréscimo.

O gap obtido para sistema policristalino com fase secundária, não é o verdadeiro gap, pois existe uma forte influência dessa fase secundária nas propriedades ópticas deste composto, tal como, mudança da estrutura com um

aumento significativo de defeitos, que poderão contribuir para modificar o valor real do gap. Assim, o fato do ZnFe_2O_4 obtido com pH 7 ser superior ao do pH 2, ambas as amostras submetidas à moagem, não necessariamente indica uma estrutura mais ordenada. Deve-se considerar que a amostra obtida com pH 7 apresentou uma quantidade de fase secundária, ZnO , suficientemente alta para ser detectada no DRX e que o gap do ZnO é de 3,2 eV, sensivelmente superior ao do ZnFe_2O_4 (KINGERY et al., 1976).

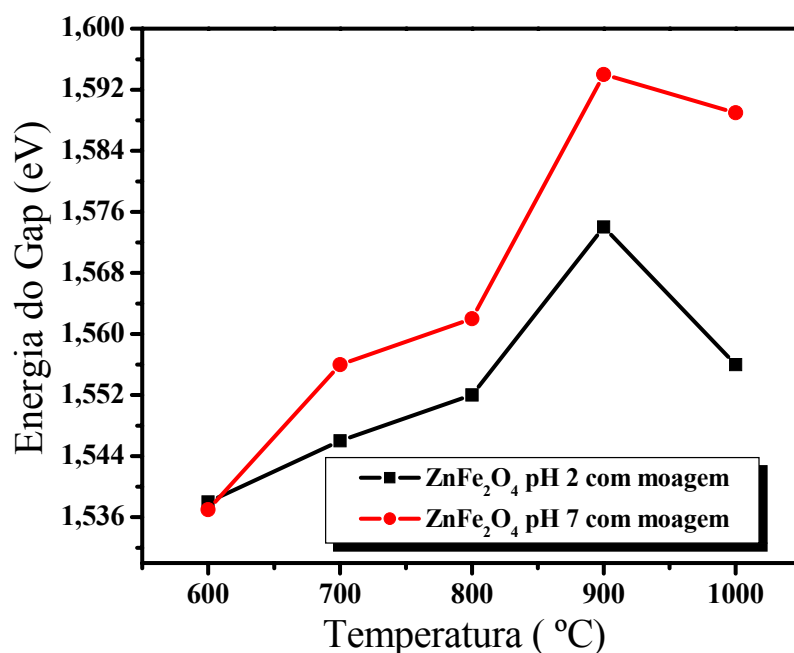


Figura 4.1.22 Gap de energia para a ferrita ZnFe_2O_4 , sintetizada no pH 2 e 7 com moagem, em função da temperatura de calcinação.

4.2 Ferrita de Níquel (NiFe_2O_4)

As curvas sobrepostas TG /DTA dos pós-precursores da ferrita NiFe_2O_4 , sintetizadas a partir de resinas com valores de pH 2 e 7, são apresentadas nas Figuras 4.2.1 e 4.2.2. As amostras foram previamente calcinadas em atmosfera de oxigênio. Em ambas as curvas termogravimétricas, as amostras estudadas apresentaram uma etapa de decomposição térmica, atribuída à perda de H_2O e algum material orgânico remanescente na superfície do pó, que indicaram uma perda de massa em torno de 2,5 e 1,2 % para os valores de pH 2 e 7, respectivamente. Acima de 800 °C uma perda de massa é observada, sendo provavelmente devido a uma reação de redução parcial do ferro, de Fe^{3+} para Fe^{2+} . Para o pó precursor sintetizado em pH 7, um ganho de massa de 1,5 % foi observado, sendo relacionado com oxidação do Ni^{+2} para Ni^{+3} .

As curvas DTA não apresentaram picos, uma vez que a maior parte do material orgânico foi eliminado na calcinação em atmosfera de O_2 .

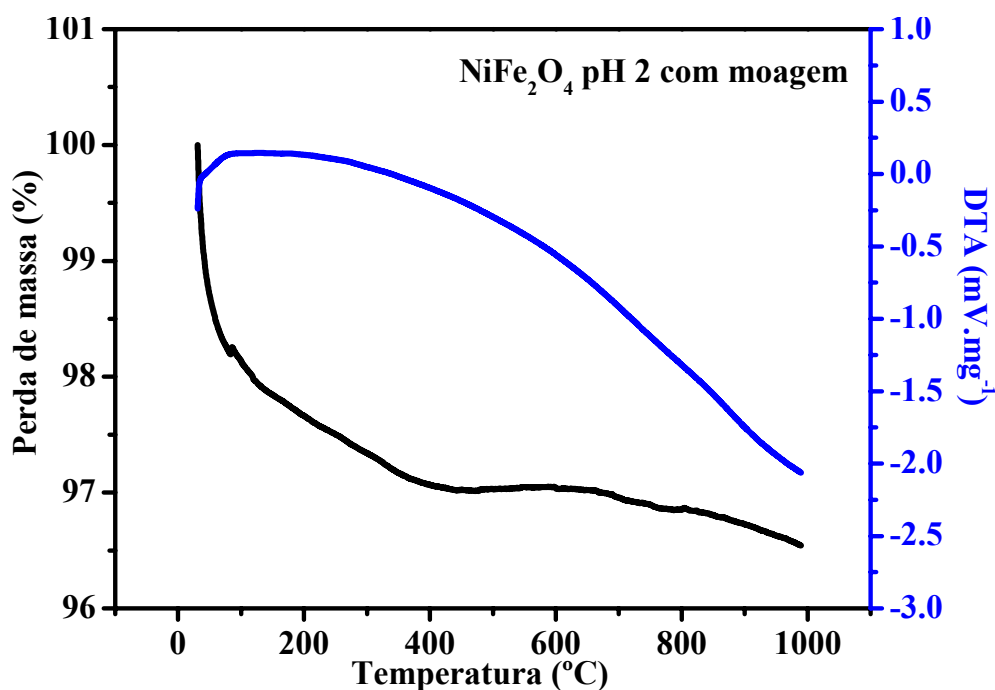


Figura 4.2.1 Curvas TG / DTA do pó precursor NiFe_2O_4 sintetizado em pH 2.

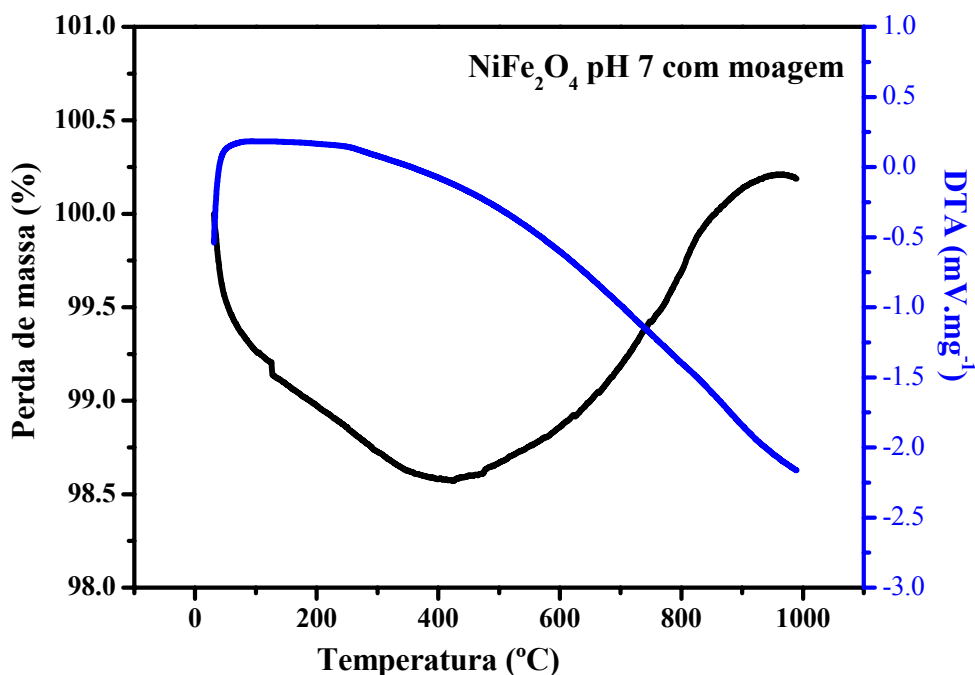


Figura 4.2.2 Curvas TG / DTA do pó precursor NiFe_2O_4 sintetizado em pH 7.

Após o tratamento térmico de 600 a 1000 $^{\circ}\text{C}$ do pó precursor, o material foi caracterizado por IV, DRX e colorimetria.

A partir de estudos desenvolvidos com diferentes materiais, foi proposto que todos os espinélios, normal ou inverso, apresentam quatro bandas ativas na região do infravermelho, designadas por ν_1 , ν_2 , ν_3 e ν_4 , sendo distinguidas as relações de vibrações para grupos octaédricos e tetraédrico (JITIANU, et al., 2000).

Os resultados de espectroscopia na região do infravermelho são apresentados na Figuras 4.2.3 e 4.2.4.

Os espectros, nas diferentes temperaturas de calcinação, apresentam comportamentos similares, no que diz respeito às evoluções das bandas de vibração, nas temperaturas de 600 a 1000 $^{\circ}\text{C}$.

Foi possível observar que a banda de maior frequência (ν_1) está em torno de 600 cm^{-1} e a banda de frequência (ν_2) está em torno de 400 cm^{-1} . Bandas ν_1 e ν_2 são atribuídas à vibração intrínseca dos complexos tetraédricos e octaédricos (HAFNER, 1961 e WALDRON, 1955). Esta diferença na posição das bandas é

observada devido à diferença na distância da ligação $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-}$ para os complexos tetraédricos e octaédricos.

Em torno de 1100 cm^{-1} aparecem estiramentos relacionados à presença de hidroxilas remanescentes na superfície do material. O material preparado em pH 7 também apresenta banda em torno de 1600 cm^{-1} , relacionada à presença de ésteres. A intensidade dessa banda diminui com o aumento da temperatura.

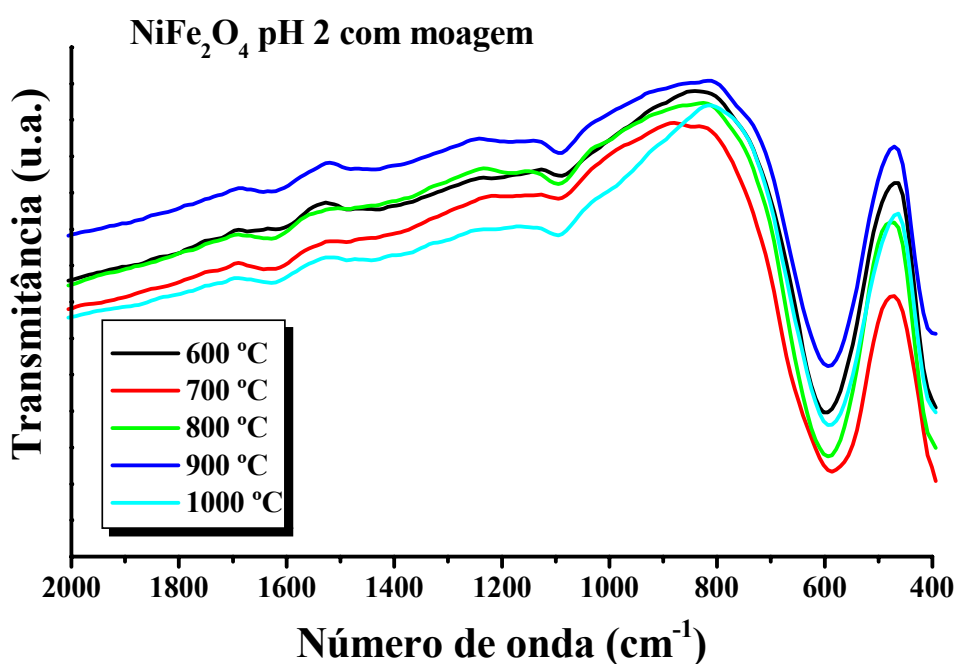


Figura 4.2.3 Espectros de absorção na região do infravermelho para a ferrita NiFe_2O_4 , sintetizada no pH 2, em função da temperatura de calcinação.

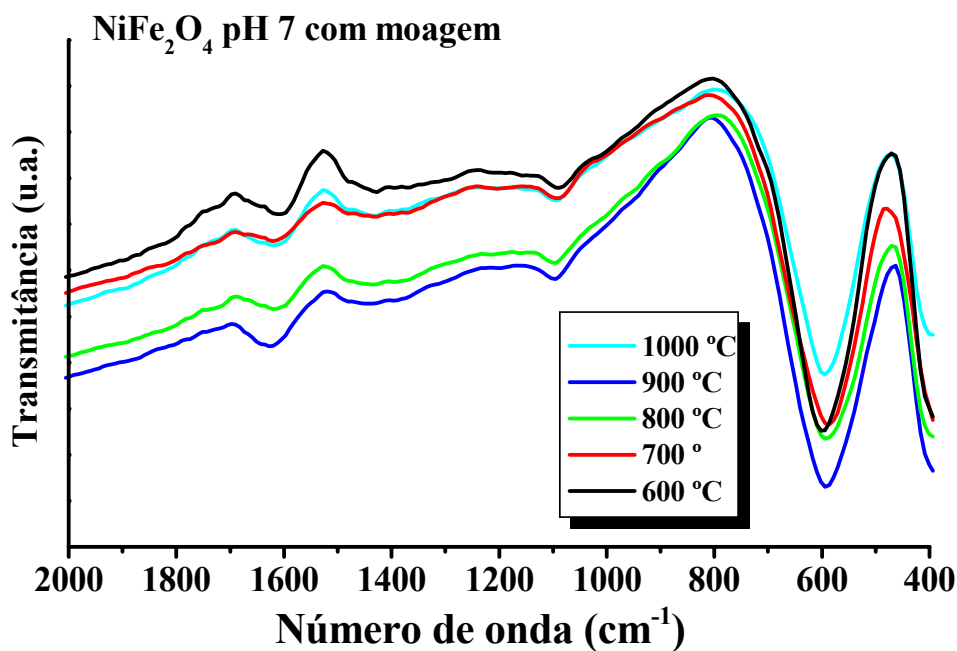
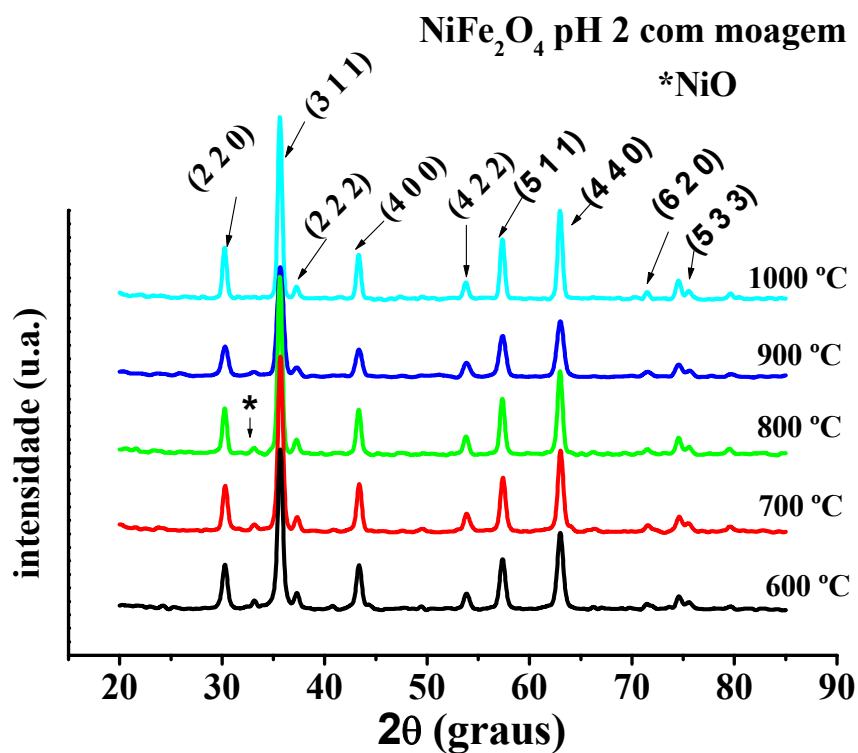
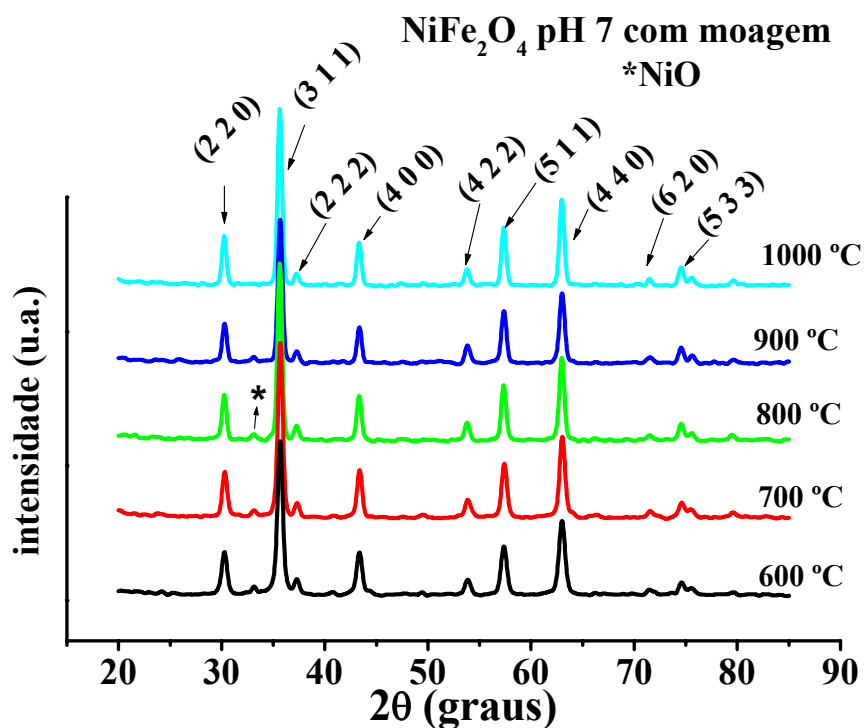


Figura 4.2.4 Espectros de absorção na região do infravermelho para a ferrita NiFe₂O₄, sintetizada no pH 7, em função da temperatura de calcinação.

As Figuras 4.2.5 e 4.2.6 representam os difratogramas de raios X para a ferrita NiFe₂O₄, sintetizada nos valores de pH 2 e 7.

Os picos de difração da ferrita NiFe₂O₄, de ambas as sínteses, foram indexados pela ficha cristalográfica JCPDS 01-074-2081. Pôde ser observado que ambos materiais apresentaram-se monofásicos após calcinação a 1000 °C, indicando um bom resultado para a obtenção desta ferrita pelo método dos precursores poliméricos. Abaixo dessa temperatura, observa-se NiO como fase secundária.

Observa-se um aumento da cristalinidade com o aumento da temperatura em todos os difratogramas. Ao fornecer energia para o sistema, o material amorfo vai se organizando e tornando-se cristalino, o que é evidenciado pelo aumento na intensidade dos picos de difração (SOUZA, 2005).

Figura 4.2.5 Difratoograma de raios X para a ferrita NiFe₂O₄ sintetizada em pH 2.Figura 4.2.6 Difratoograma de raios X para a ferrita NiFe₂O₄ sintetizada em pH 7.

Na Figura 4.2.7, referente a FWHM (largura a meia altura), é observado que para a síntese em pH 2, inicialmente a largura a meia altura é maior do que no pH 7 devido a maior formação de octaedros coordenados por seis oxigênios (FeO_6) que promove uma maior tensão na célula unitária e conseqüentemente uma maior desorganização no sistema. O aumento na temperatura faz com que o sistema gradativamente se organize. Já no pH 7, como ocorre uma maior mistura dos clusters (FeO_6 , $\text{FeO}_5\cdot\text{OH}$ e $\text{FeO}_5\cdot\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$), a célula unitária está com menor deformação e à medida que se fornece energia, as vacâncias de oxigênio começam a ser eliminadas e passa haver maior formação de octaedros coordenados por seis oxigênios causando a tensão na célula unitária. Ela atinge sua máxima deformação a 800 °C, e a partir daí a célula unitária começa a ter um maior grau de organização.

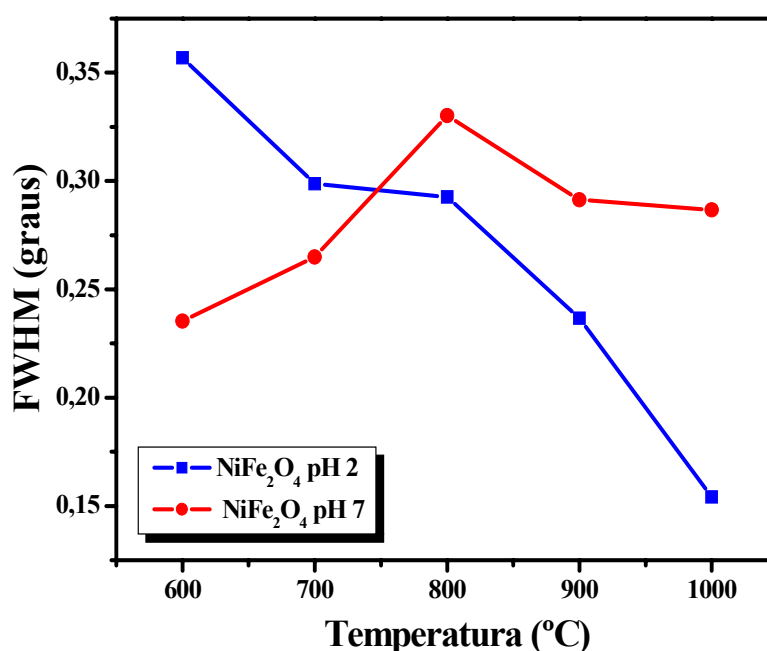


Figura 4.2.7 FWHM para a ferrita NiFe_2O_4 , sintetizada nos pH's 2 e 7, em função da temperatura de calcinação.

A Figura 4.2.8 apresenta os valores de parâmetro de rede obtidos a partir dos difratogramas de raios X, utilizando o programa Rede 93.

O valor teórico do parâmetro de rede extraído da ficha JCPDS 01-074-2081, referente ao sistema cúbico NiFe_2O_4 , é de 8,33790 Å.

Para a ferrita em pH 2 foi observada uma diminuição do parâmetro de rede a partir de 700 °C, provavelmente devido à oxidação do Ni^{2+} para Ni^{3+} . A síntese em pH 7 mostra um parâmetro de rede com valores aleatórios. Acredita-se que esse comportamento seja devido à eliminação das vacâncias de oxigênio, associada à presença de compostos de carbono.

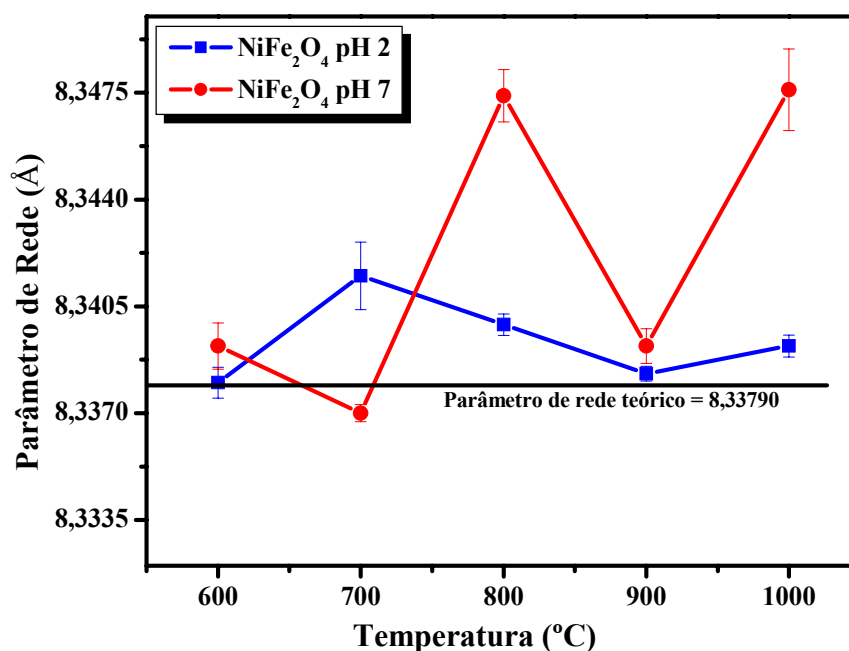


Figura 4.2.8 Parâmetro de rede para a ferrita NiFe_2O_4 , sintetizada nos pH's 2 e 7, em função da temperatura de calcinação.

Os resultados de tamanho de cristalito são apresentados na Figura 4.2.9. Para o pH 2, é observado que o aumento no tamanho dos cristalitos é diretamente proporcional ao aumento da temperatura. É importante observar que com o aumento da temperatura para 1000 °C, este aumento no tamanho do cristalito é bastante considerável, provavelmente devido um processo de difusão atribuído à moagem que proporciona uma maior quantidade de defeitos no material e conseqüentemente, a temperatura facilita o processo de difusão. Os

tamanhos de cristalitos, para a síntese em pH 7, praticamente não se alteram a partir de 800 °C. A eliminação das vacâncias de oxigênio, provavelmente leva a uma redução no processo de difusão, evitando o crescimento súbito dos cristalitos.

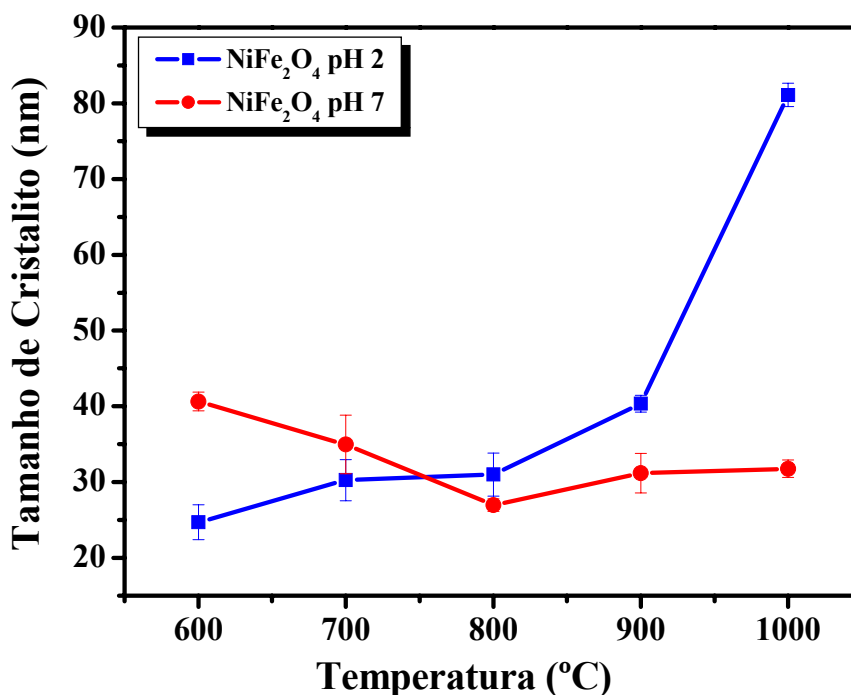


Figura 4.2.9 Tamanho de cristalito para a ferrita NiFe₂O₄, sintetizada nos pH's 2 e 7, em função da temperatura de calcinação.

A cristalinidade relativa mostra um aspecto qualitativo da evolução da cristalinidade do material com a temperatura de calcinação. A partir da Figura 4.2.10 pode ser observada uma maior cristalinidade a 1000 °C para ambas as sínteses. O mesmo resultado foi observado para o tamanho de cristalito. O aumento da cristalinidade e do tamanho de cristalito, com a temperatura, são uma consequência da quantidade de energia fornecida ao sistema, uma vez que a cristalização é um processo termicamente ativado.

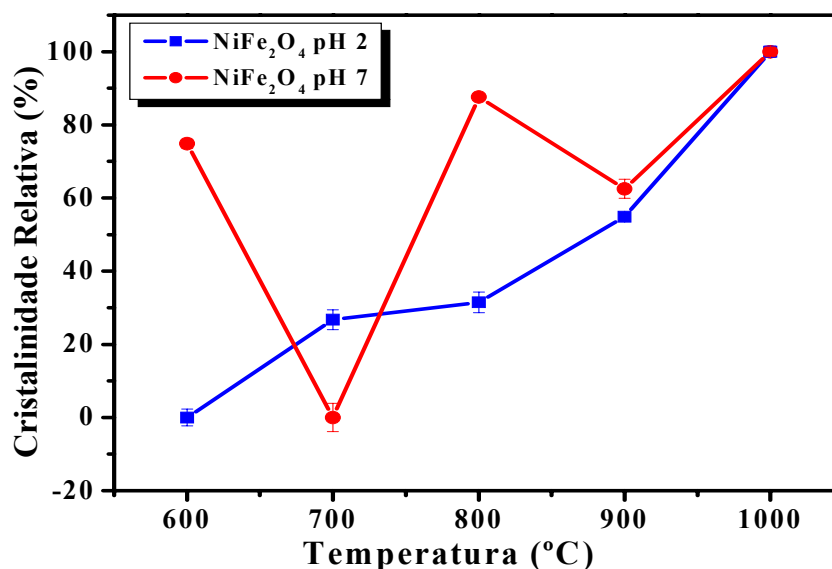


Figura 4.2.10 Cristalinidade relativa para a ferrita NiFe₂O₄, sintetizada nos pH's 2 e 7, em função da temperatura de calcinação.

Todos os resultados indicam que a ferrita sintetizada em pH 2 possui um comportamento mais organizado, com uma evolução gradativa da cristalinidade e do parâmetro de rede. Por sua vez, a ferrita sintetizada em pH 7 possui comportamentos aleatórios, provavelmente relacionados aos defeitos formados pelas vacâncias de oxigênio no material durante o processo de síntese, associados à presença de compostos de carbono.

As curvas de reflectância para as ferritas de níquel, na região do visível, estão apresentadas nas Figuras 4.2.11 e 4.2.12 e os resultados de colorimetria estão apresentados na Tabela 9. Os dados colorimétricos apresentam uma máxima reflectância entre 700 e 750 nm, relacionada à cor marrom, como observado pelos valores positivos dos parâmetros a^* e b^* . Um parâmetro L^* em torno de 37 foi observado, indicando a presença de cores escuras. Os valores dos parâmetros de a^* e b^* aumentam para calcinação em torno de 900 °C, e diminuem a 1000 °C. Este resultado pode estar relacionado com a redução do íon Fe³⁺. Também pode ser observado que as amostras sintetizadas em pH 2 apresentam maiores valores de a^* do que valores de b^* , enquanto ocorre o

inverso na síntese em pH 7, o que pode estar relacionado à diferença de ocupação dos sítios pelos cátions. Em pH 2, esse comportamento se inverte a 900 °C, sendo similar ao pH 7.

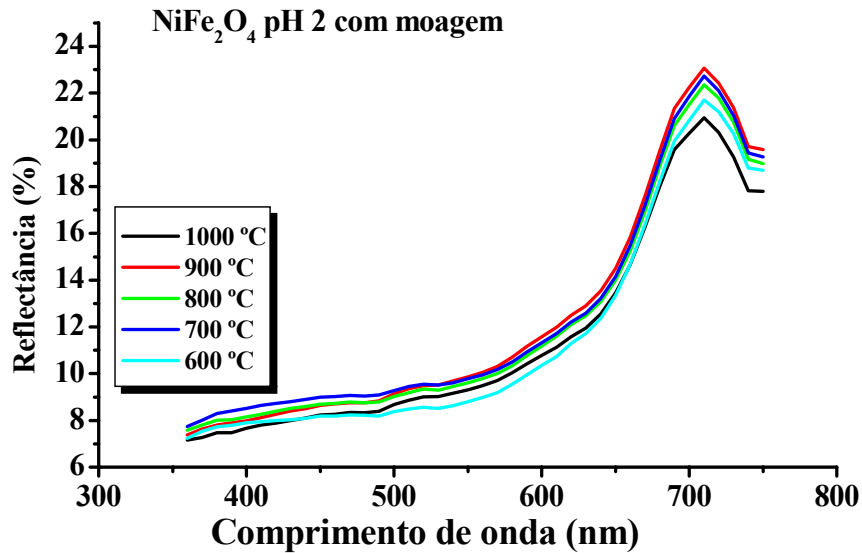


Figura 4.2.11 Reflectância para a ferrita NiFe₂O₄, sintetizada no pH 2, em função da temperatura de calcinação.

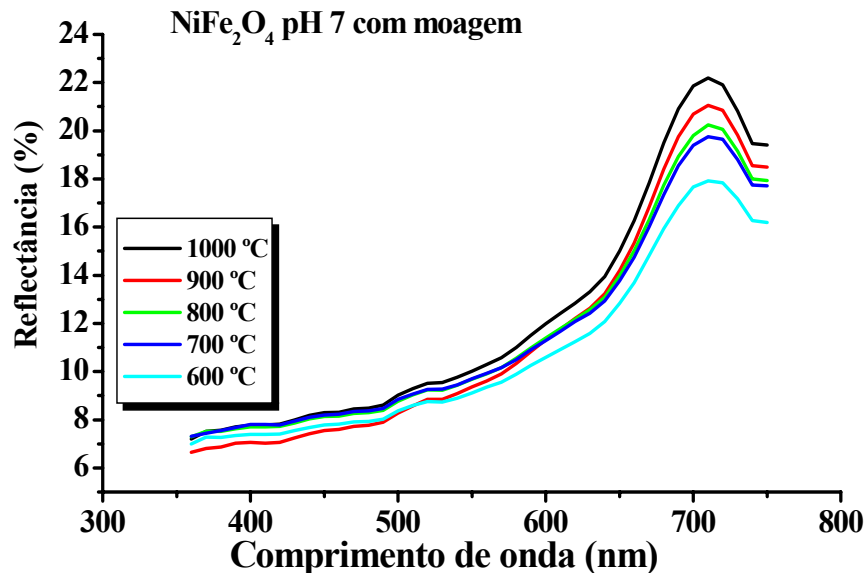


Figura 4.2.12 Reflectância para a ferrita NiFe₂O₄, sintetizada no pH 7, em função da temperatura de calcinação.

Tabela 9 Luminosidade (L^*), coordenadas colorimétricas (a^* e b^*), para a ferrita $NiFe_2O_4$, sintetizada em pH 2 e 7, em função da temperatura de calcinação.

		$NiFe_2O_4$			
	Temperatura ($^{\circ}C$)	L^*	a^*	b^*	$a^* - b^*$
pH 2	600	36,44	4,87	3,70	1,17
	700	38,19	4,36	3,92	0,44
	800	37,85	4,47	4,35	0,12
	900	38,30	4,60	5,31	-0,71
	1000	37,21	4,14	4,86	-0,72
pH 7	600	36,74	3,91	5,59	-1,68
	700	37,82	4,16	5,54	-1,38
	800	37,83	4,42	6,23	-1,81
	900	37,31	5,07	7,43	-2,36
	1000	38,54	4,91	6,89	-1,98

As amostras sintetizadas em pH 2 apresentam uma mudança gradativa no perfil colorimétrico, com valores de b^* se tornando maiores que valores de a^* . Essa mudança pode estar relacionada com o deslocamento dos cátions de um sítio para outro, como indicado pela variação do parâmetro de rede.

Outra possível razão é a redução do Fe^{3+} , como indicado pela curva termogravimétrica.

Para as ferritas sintetizadas em pH 7, observa-se, novamente, um comportamento aleatório dos dados. Esse fato indica um sistema pouco comportado, com difícil controle da eliminação do carbono.

As Figuras 4.2.13 e 4.2.14 mostram a deconvolução do espectro de absorção, na região do visível e Tabela 10 mostra os valores das bandas de absorção.

De acordo com os dados obtidos da deconvolução dos espectros, foi possível observar que a ferrita $NiFe_2O_4$, sintetizada nos dois pH's, apresenta valores conforme a literatura.

No presente caso, a transição relacionada ao níquel octaédrico é do tipo 1E_g , uma vez que o complexo $Ni(H_2O)_6^{2+}$ apresenta essa transição em 15200 cm^{-1} , porém a banda relacionada à transição ${}^3T_{1g}$, em torno de 13800 cm^{-1} é de baixa intensidade e não é observada devido à sobreposição com a banda do ferro octaédrico (LEVER, 1984). A partir disto, pôde ser concluído que a outra absorção identificada corresponde à absorção de ferro tetraédrico, como atribuído à ferrita de zinco.

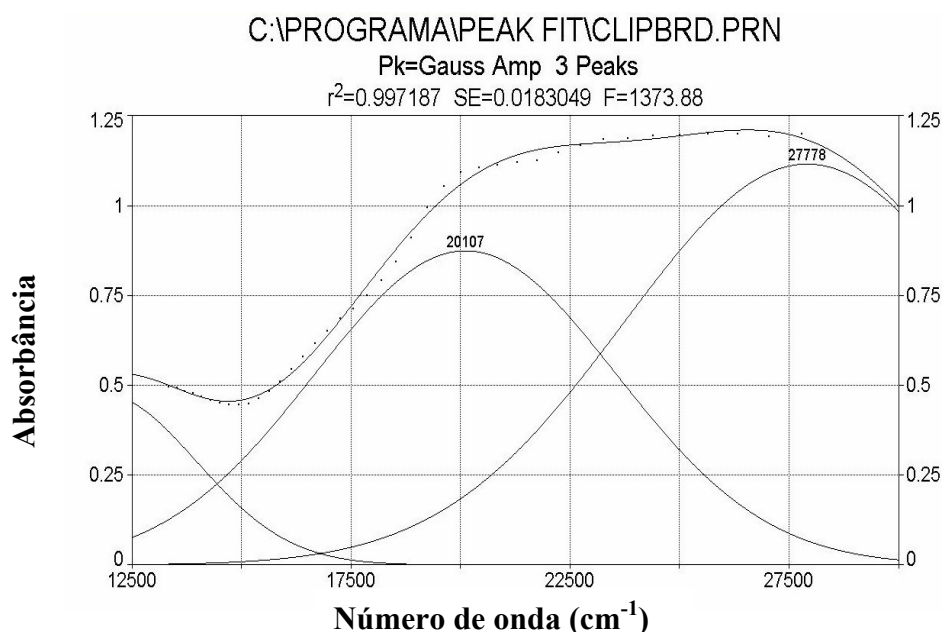


Figura 4.2.13 Curva de deconvolução da absorbância da ferrita $NiFe_2O_4$, sintetizada no pH 2 com moagem, em função do número de onda.

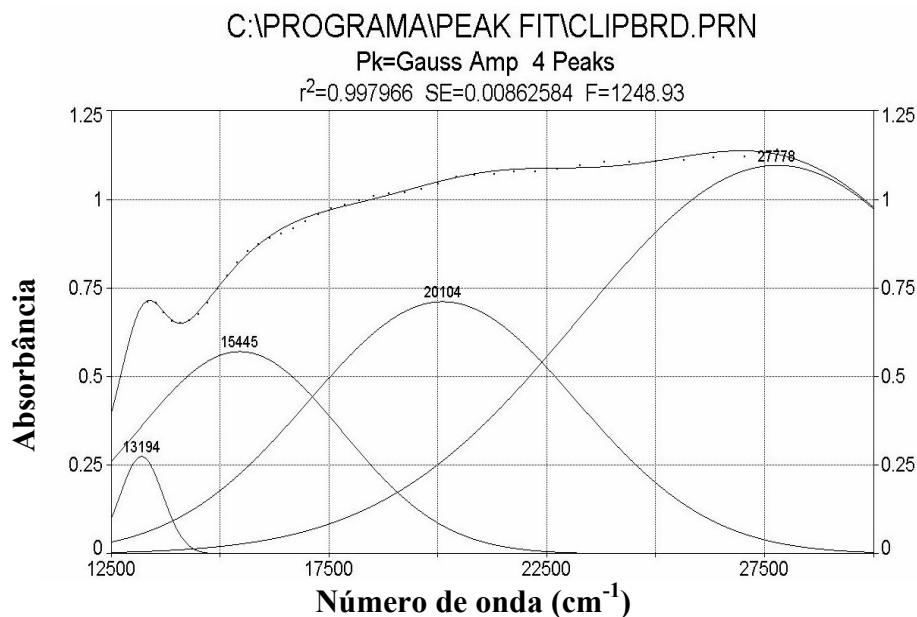


Figura 4.2.14 Curva de deconvolução da absorbância da ferrita NiFe_2O_4 , sintetizada no pH 7 com moagem, em função do número de onda.

Tabela 10 Valores das bandas de absorção após deconvolução dos espectros para as ferritas de zinco.

Amostra	Bandas de Absorção		
	Centro (cm^{-1})	% Área	FWHM
NiFe₂O₄ pH 2 com moagem	13.258	1,3	999
	15.920	24,5	6257
	21.119	27,6	6811
	27.778	46,5	8390
NiFe₂O₄ pH 7 com moagem	13.194	1,6	998
	15.445	15,5	5192
	20.104	25,3	8083
	27.778	57,6	10205

A Figura 4.2.15 apresenta o gap energia das ferritas de níquel obtidas a partir dos dados de reflectância. Observa-se o mesmo comportamento das curvas tanto nas ferritas de níquel quanto nas ferritas de zinco obtidas com moagem. Com o aumento da temperatura o sistema está mais organizado, diminuindo os estados intermediários, com isso verifica-se um aumento no valor do gap entre 600 e 900 °C para ambos pH's. Ao passar de 900 °C ocorre um ligeiro decréscimo. Mais uma vez, se deve ressaltar que para sólidos policristalinos com a presença de fase secundária não é possível o cálculo do gap verdadeiro. No caso do NiFe_2O_4 coexiste a fase NiO , a qual apresenta um gap de 4,2 eV, bastante superior ao do NiFe_2O_4 (KINGERY et al., 1976).

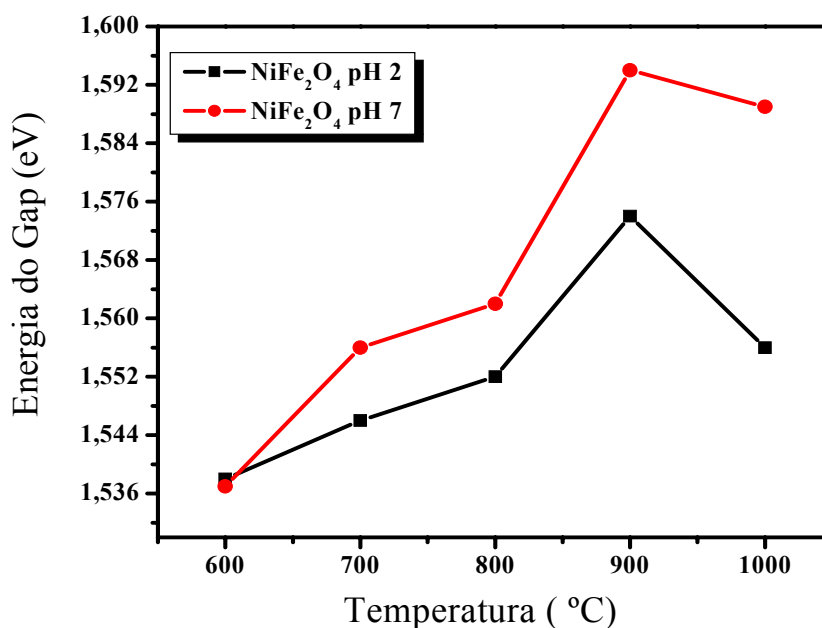


Figura 4.2.15 Gap de energia para a ferrita NiFe_2O_4 , sintetizada no pH 2 e 7 com moagem, em função da temperatura de calcinação.

A seguir (Figura 4.2.16) são mostradas as cores dos pigmentos (ferritas de zinco e níquel) sintetizados, em função da temperatura de calcinação.

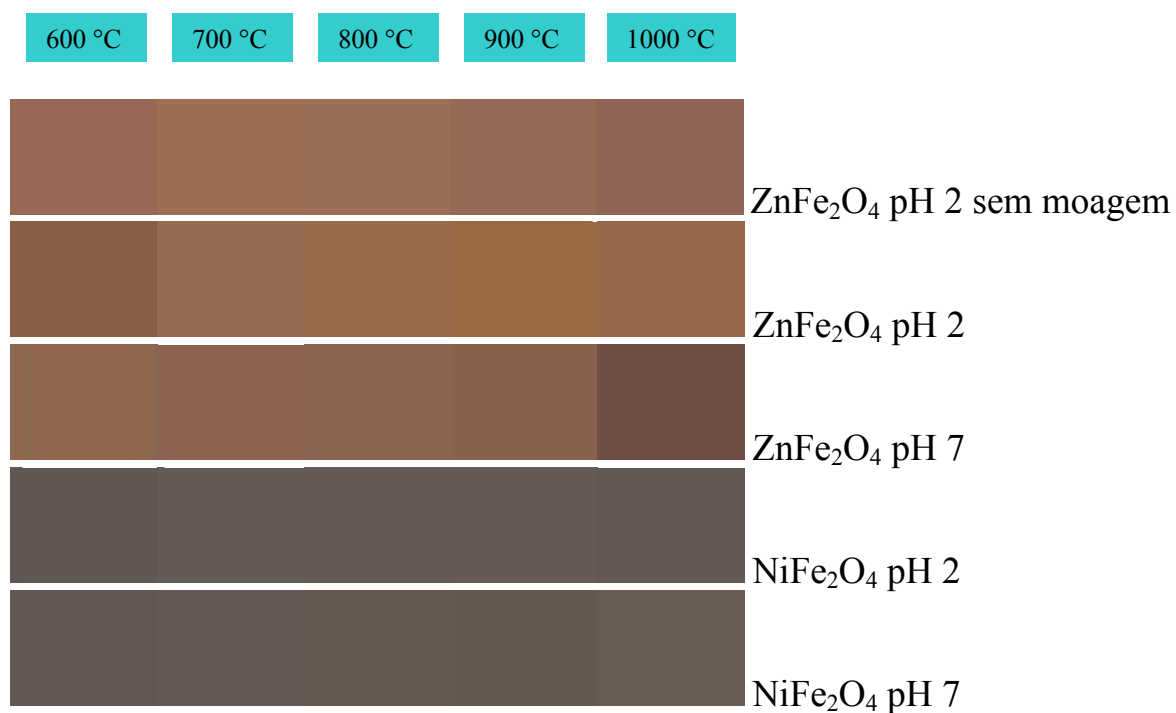


Figura 4.2.16 Cores dos pigmentos (ferritas de zinco e níquel) sintetizadas, em função da temperatura de calcinação.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

O método dos precursores poliméricos, juntamente com o processo de moagem, permitiu a obtenção de materiais nanométricos.

No estudo da decomposição térmica dos materiais foram observados picos exotérmicos para a ferrita de zinco não moída, enquanto que as amostras moídas não apresentam picos. Nas ferritas de zinco, com moagem, foi observada uma perda de massa a partir de 800 °C referente a redução Fe^{+3} para Fe^{+2} . Para o pó precursor NiFe_2O_4 sintetizado em pH 7 moído e tratado com oxigênio, um ganho de massa de 1,5 % foi observado, sendo provavelmente relacionado com a oxidação do Ni^{+2} para Ni^{+3} .

Os espectros de infravermelho apresentaram comportamentos similares para todas as sínteses, apresentando uma maior intensidade do estiramento de hidroxila para as sínteses em pH 7 devido a formação do cluster octaédrico dos íons Fe(III).

De acordo os resultados de DRX, apenas ZnFe_2O_4 pH 2 com moagem foi obtido monofásico, enquanto que ZnFe_2O_4 pH 2 sem moagem e pH 7 com moagem teve ZnO como fase secundária. As amostras de NiFe_2O_4 pH 2 e 7 com moagem apresentaram NiO como fase secundária.

Todas as sínteses apresentaram estiramentos de hidroxila devido o cluster octaédrico dos íons Fe(III).

Os resultados de largura a meia altura indicaram que a síntese em pH 2 para a ferrita de zinco, com moagem, apresenta resultados maiores do que a síntese sem moagem como uma consequência da maior quantidade de defeitos existentes na rede do material. Já para as sínteses com moagem, observa-se que o pH 2 apresenta uma largura a meia altura maior devido a maior formação de octaedros coordenados por seis oxigênios, que como consequência provoca uma

maior distorção no material. O mesmo resultado de largura a meia altura foi observado para a ferrita de níquel.

As ferritas de zinco apresentam comportamentos semelhantes no parâmetro de rede. Já a ferrita de níquel em pH 2 apresenta uma diminuição do parâmetro de rede a partir de 700 °C, provavelmente devido à oxidação do níquel. A síntese em pH 7 mostra um parâmetro de rede com valores aleatórios, possivelmente atribuído à eliminação das vacâncias de oxigênio, associada à presença de compostos de carbono.

De um modo geral, é observado que o aumento no tamanho dos cristalitos é diretamente proporcional ao aumento da temperatura e a cristalinidade relativa mostra um aspecto qualitativo da evolução da cristalinidade do material com a temperatura de calcinação.

Os dados colorimétricos apresentam uma máxima reflectância entre 650 e 700 nm para a ferrita de zinco, relacionada a cor vermelha e 700 e 750 nm, relacionada à cor marrom, referente a ferrita de níquel.

A partir dos resultados obtidos da deconvolução dos espectros para as três sínteses de ZnFe_2O_4 , podemos concluir que as transições identificadas correspondem às absorções de ferro tetraédrico e octaédrico e ferrita de níquel, além das transições do ferro, também é observada a transição do níquel octaédrico.

O gap obtido para sistema policristalino com fase secundária, não é o verdadeiro gap, pois existe uma forte influência desta fase nas propriedades ópticas deste composto. No caso específico as fases secundárias, ZnO e NiO, apresentam gap de 3,2 eV e 4,2 eV, substancialmente superiores aos valores da ordem de 1,5 a 1,6 eV encontrados para as ferritas analisadas.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A cor em três dimensões. Disponível em: <<http://www.cromexbrancolor.com.br>>.
- ANDERSON, H. U.; PENNEL, M.J.; GUHA, J.P. “Polymeric synthesis of lead magnesium niobate powders”. *Advances in Ceramics*, 21, 91-98, 1987.
- BERCHMANS, J. L., SELVAN, K. R., AUGUSTIN, C. O., “Evaluation of Mg²⁺-substituted NiFe₂O₄ as a green anode material”, *Materials Letters* 58, 1928– 1933, 2004.
- BID, S., PRADHAN, S. K., “Preparation of zinc ferrite by high-energy ball-milling and microstructure characterization by Rietveld’s analysis”, *Materials Chemistry and Physics* 82, 27–37, 2003.
- BONDIOLI F.; MANFREDINI T.; A. P. NOVAES DE OLIVEIRA. *Cerâmica Industrial*, 3: 13-17, 1998.
- BOTTA, M. P., BERCOFF, P. G., AGLIETTI, E. F., BERTORELLO, H. R., PORTO LÓPEZ, J. M., “Synthesis and magnetic properties of zinc ferrite from mechanochemical and thermal treatments of Zn- Fe₃O₄ mixtures”, *Materials and Engineering A360*, 146, 2003.
- BURGYAN, A., *Interceram*, 1: 30-32, 1979.
- BURGAIN, A; EPPLER, R.A., *Ceramic bulletin*, [62] 9 1001-1003, 1983.

- CALLISTER Jr., W. D., “Materials Science and Engineering” – 3rd Edition, New York, John Wiley & Sons, 1994.
- CANDEIA, R. A., SOUZA, M. A. F., BERNARDI, M. I. B., MAESTRELLI, S. C., SANTOS, I. M. G., SOUZA, A. G., LONGO, E., “MgFe₂O₄ pigment obtained at low temperature”, Materials Research Bulletin 41, 183–190, 2006.
- 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 em Química.
- CARDA, J., ALARCON, J. e RINCÓN, J. Ma. – “Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos. Su fabricación y utilización” – Faenza Editrice Ibérica – Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Castellón de la Plana, 1992.
- CHIANG, Y-M, BIRNIE III, D., KINGERY, W.D., Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering, John Wiley & Sons, New York, 1997
- CHO, S. G.; JOHSON, P. F.; CONDRATE SR. R. A. “Thermal Decomposition of (Sr, Ti) Organic Precursors during the Pechini Process”. Journal of Material Science, 25, 4738 - 4744, 1990.
- ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA, ADVANCED CERAMICS, <http://www.britannica.com/bcom/eb/article/printable/4/0,5722,127674,00.html>, Britannica.com and Encyclopaedia Britannica, Inc.,2000.

- EPPLER, R.A., Ceramic Bulletin, 60: 562-565, 1981.
- EPPLER, R. A, Journal of American Ceramic Society, 66: 794-801, 1983.
- FAZENDA, J. M. R. “Cor e Colorimetria”. In: Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia. 2 ed. São Paulo: Abrafati, 1995, cap. 4, p. 583 – 586.
- GEIGER, G. – The Nano Explosion – www.ceramicbulletin.org, Junho de 2000.
- GOUVEIA, D. S. “Espinélios $Zn_{7-x}Co_xSb_2O_{12}$ ($x = 0 - 7$) Obtidos pelo método Pechini”. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPb, 2002, Dissertação de Mestrado em Química.
- HUANG, C., MATIJEVI, E., “Preparation and characterization of ultrafine iron-rich nickel ferrites”, Solid State Ionics 84, 249-258, 1996.
- KAKIHANA, M. J. Sol-Gel Sci. and Tech., 6 (1996) 7.
- KESTENBACH, H. J. “Microscopia Eletrônica: Transmissão e Varredura”. Curso Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Paulo, 1994.
- KINEMUCHI, Y., ISHIZAKA, K., SUEMATSU, H., JIANG, W., YATSUI, K., “Magnetic properties of nanosize $NiFe_2O_4$ particles synthesized by pulsed wire discharge, Thin Solid Films” 407, 109–113, 2002.

- KINGERY, W.D., BOWEN, H.K., UHLMANN, D.R. Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, New York, 1976
- LEITE, E. R.; SOUZA, C. M. G.; LONGO, E.; VARELA, J. A. “Influence of Polymerization on the Synthesis of SrTiO₃: Part I: Characteristics of the Polymeric Precursors and their Thermal Decomposition”. *Ceramics International*, 21, 143 - 152, 1995.
- L. E. ORGEL, *Introdução à Química dos Metais de Transição*. São Paulo: Edgar Blücher LTDA, cap. 5 (1970) 60.
- LESSING, P. A. “Mixed-Cation Oxide Powder via Polymeric Precursors”. *Ceramic Bulletin*, 68, 6, 1002 – 1007, 1989.
- LEVER, A. B. P. *Inorganic electronic spectroscopy*. 2^a edição. Amsterdam: Elsevier, 1984.
- LI, Y., ZHAO, J, JIANG, J., HAN, J, “Phase transformation and the mechanism of combustion synthesis of ZnFe₂O₄ ferrite powders”. *Materials Research Bulletin (a)*38, 1393–1399, 2003.
- LI, Y., ZHAO, J, JIANG, J., HE, X., “Influence of oxygen pressure on combustion synthesis of ZnFe₂O₄, *Materials Chemistry and Physics*” (b)82, 991–996, 2003
- LÓPEZ, P. E.; CASTELLÓ, J. B.; CORDONCILLO, E. C. *Esmaltes y Pigmentos Cerámicos*, Castellón: Faeza Editrice Ibérica, 2001.

- LOZANO, R. D., “El Color y su Medición” – De. Americade, Buenos Aires (Argentina), 1978.
- MONROS, G., CARDA, J., TENA, M. ^a, ESCRIBANO, P. e ALARCON, J. Bol. Soc. Esp. Ceramica y Vidrio, [29] 1, pp. 25-27, 1990.
- MURAKAMI, S., HERREN, M., RAU, D., MORITA, M., Inorganica Chimica Acta , 300-302, 1014-1021, 2000.
- M. P. Pechini, Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods using the same to form a capacitor. U. S. Patent 3,330,697, July 11, 1967.
- PADILHA, A. F., AMBROZIO FILHO, F. “Técnica de Análise Microestrutural”. O-hemus, São Paulo, 1985.
- PAIVA-SANTOS, C. O. et al. *Cerâmica*, Influência da adição de La e Sr nos parâmetros estruturais do PbTiO_3 , **35: 153, 1989**.
- PATIL, R.S., KAKATKAR, S.V., SANKPAL, A.M., SAWANT,S.R., Indian . J. Pure Appl. Phys. 32: 193, 1994.
- POLETI, D.; VASOVIÉ, D.; KARANOVÍÉ, Lj. and BRANKOVIÉ, Z. “Synthesis and Characterization of Ternary Zinc-Antimony-Transition Metal Spinel”. Journal of Solid State Chemistry, 112, 39 – 44, 1994.
- RAO, S.S., REDDY, A. C. S., RAVINDER, D., REDDY, R. B., REDDY, D. L., “Ultrasonic investigation on mixed manganese–zinc ferrite”, Materials Letters 56, 175– 177, 2002.

- ROCO, M. C., Nanotechnology research directions, <http://itri.loyola.edu/nano>, 1999.
- SATYANARAYANA, L., REDDY, M. K., MANORAMA, S. V., “Nanosized spinel NiFe_2O_4 : A novel material for the detection of liquefied petroleum gas in air”, *Materials Chemistry and Physics* 82, 21–26, 2003.
- SIEGEL, R. W., HU, E. e ROCO, M. C., Nanostructure science and technology – a worldwide study, <http://itri.loyola.edu/nano>, 1999.
- SHAIKH, A. M. et al., Infrared spectral studies of Zn-substituted Li-Mg ferrites. *Materials Letters*, 44: 192, 2000.
- SINGHAL, A., et. al., On nanoparticle aggregation during vapor phase synthesis, *nanostructured materials*, 11, 4, 545-552, 1999.
- SPELÁK, V.; SCHULTZE, D.; KRUMEICH, F.; STEINIKE, U. AND BECKER, K. D. “Mechanically Induced Cation Redistribution in Magnesium Ferrite and its Thermal Stability”. *Solid State Ionics*, 141 – 142, 677 – 682, 2001.
- SUGIMOTO, M. “The Past, Present, and Future of Ferrites”. *Journal American Ceramic Society*, 82, 269 – 80, 1999.
- TAUC, J.; WOOD, D.L. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *Physical Review B.*, 5:3144, 1972.