



Universidade Federal da Paraíba  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química



**Pigmentos a Base de Ortotitanato de Magnésio  
Dopado com Cobalto, Ferro ou Manganês**

**Por**

**Márcia Rejane Santos da Silva**

**João Pessoa – PB  
2006**

Márcia Rejane Santos da Silva

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. Dr<sup>a</sup>. Iêda Maria Garcia dos Santos

Prof. Dr. Luiz Edmundo Bastos Soledade

João Pessoa – PB

2006

**Pigmentos a Base de Ortotitanato de Magnésio  
Dopado com Cobalto, Ferro ou Manganês**

Aprovada em 21 de Julho de 2006

**BANCA EXAMINADORA:**

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Iêda Maria Garcia dos Santos - UFPB (Orientadora)

---

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

---

Prof. Dr. Elson Longo da Silva - UNESP (Membro)

---

Prof. Dr. Silmar Andrade Do Monte - UFPB (Membro)

# Dedicatória

*Aos meus pais (Valdemiro e Maria),  
meus irmãos (Mário, Mônica e  
Mércia), a minha querida sobrinha  
Gabryelli Camylli e a Marcio Luis.*

# Agradecimentos

Primeiramente a Deus, pois sem Ele nada somos;

À minha família e aos meus parentes, pelo incentivo e companheirismo;

A Marcio Luis, pelo amor, incentivo, companheirismo e pelo apoio durante estes anos;

À minha orientadora, professora Dr<sup>a</sup> Iêda Maria Garcia dos Santos, pela orientação, apoio, amizade e confiança, depositados em mim;

Ao professor e orientador Dr. Luiz Edmundo Bastos Soledade, pela confiança e amizade;

Ao professor Dr. Antonio Gouveia de Souza, pela confiança e amizade;

Aos meus amigos do LTM Camila, Soraia, Hebert, Lydianne, Glauco, André, Renata, Sayonara, Raphael, Harley, Nataly, Carol, Breno, Anderson, Marcelo, Hermesson, Geusa, Sávio, Roberlúcia, Marcos, Fagner, Andréa, Mary, Danniely, Raul, Francisco, Nilton, Jaílson, Christiano, José Carlos, Manoel, José Carlos Jr., Kerick, Armstrong; aos amigos da UFPB Hanniman, Eliane, Patrícia, Michelle e Liana pela ajuda, companheirismo e amizade;

Aos técnicos Rogério, Lúcia e Sr. Itânio, pelas execuções das análises (IV, TG, DTA e DRX) e pelo apoio e compreensão;

Ao professor Dr. Elson Longo e toda sua equipe, pelas análises realizadas no LIEC;

Ao Dr. José Waldo pelo apoio em realizar as análises Raman;

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

Aos professores, Dr<sup>a</sup>. Maria Aldeiza, Dr<sup>a</sup>. Marta Maria, Dr<sup>a</sup> Marta Célia, Dr<sup>a</sup> Maria Rita, Dr<sup>a</sup>. Suzete Trazzi, Dr. Carlos Emmerson, Dr<sup>a</sup> Regiane, Dr. José Carvalho, Dr<sup>a</sup>. Fátima Carvalho, Dr. Jackson, Dr. Edvan, Prof. Marcedônio;

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

Aos órgãos CAPES, pela bolsa de estudos concedida, e CNPq/MCT pelo incentivo que vem dando ao LTM;

Enfim, a todos aqueles que tenham contribuído de alguma forma para a realização deste trabalho.

**MUITO OBRIGADA!!**

## RESUMO

### **Pigmentos à Base de Ortotitanato de magnésio dopado com Cobalto, Ferro ou Manganês**

Márcia Rejane Santos da Silva; Orientadores: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Iêda Maria Garcia dos Santos e Prof. Dr. Luiz Edmundo Bastos Soledade.

O  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  é um composto metaestável de estrutura espinélio cúbica. Este composto se decompõe em ilmenita e óxido de magnésio, durante o aquecimento. O aquecimento em temperaturas mais elevadas leva à formação do espinélio novamente. O  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  foi sintetizado pelo método dos precursores poliméricos, sendo dopado com 1% em mol de cobalto, manganês ou ferro, de acordo com a estequiometria  $\text{Mg}_{1,98}\text{M}_{0,02}\text{TiO}_4$ . A decomposição dos pós precursores foi analisada termicamente e após a calcinação o material foi caracterizado por DRX, Raman, infravermelho, MEV e Colorimetria. Fases secundárias são observadas ( $\text{MgTiO}_3$  e  $\text{MgO}$ ) acima de 800 °C, com quantidades variando de acordo com o dopante. A adição de  $\text{Fe}^{3+}$  diminui a quantidade de ilmenita formada, como observado nos resultados de DRX e Raman, provavelmente devido a uma menor distorção da célula unitária do espinélio, acomodando melhor os defeitos gerados. Para este dopante, um baixo deslocamento dos picos é observado. Os valores para as coordenadas  $a^*$  e  $b^*$  são negativos para os pós dopados com  $\text{Co}^{2+}$ , indicando uma mistura das cores azul e verde; a adição de  $\text{Mn}^{2+}$  confere cor marrom clara aos pós, o valor de  $a^*$  diminui com a temperatura e o de  $b^*$  diminui até 1000 °C e aumenta a temperaturas maiores; e a adição de  $\text{Fe}^{3+}$  altera levemente a cor dos pós não dopados bem como os valores das coordenadas.

Palavras-chave: ortotitanato de magnésio, espinélio, ilmenita e cor.

## ABSTRACT

### **Pigments Based on magnesium Orthotitanate Doped With Cobalte, Iron or Manganese**

Márcia Rejane Santos da Silva; Orientadores: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Iêda Maria Garcia dos Santos e Prof. Dr. Luiz Edmundo Bastos Soledade.

$Mg_2TiO_4$  is a metastable compound with cubic spinel structure. This compound decomposes giving ilmenite and magnesium oxide, during heating. Further heating leads to spinel formation again.  $Mg_2TiO_4$  was synthesized by the polymeric precursor method, being doped with 1 mol % of cobalt, manganese or iron, according to the stoichiometry  $Mg_{1.98}M_{0.02}TiO_4$ . Decomposition of the precursor powders was evaluated by thermal analysis. After calcination of the precursor powders, the material was characterized by XRD, Raman, infrared spectroscopy, SEM and colorimetry. Secondary phases ( $MgTiO_3$  and  $MgO$ ) are observed after calcination above 800 °C, whose amounts vary with the dopant.  $Fe^{3+}$  addition decreases the ilmenite amount as observed in XRD and Raman results. This is probably related to the small distortion of the unit cell, due to the highest lattice parameter, which leads to a better accommodation of the defects. For this dopant, a low shift of peaks is observed. Chromatic coordinates  $a^*$  and  $b^*$  present negative values for  $Co^{2+}$ -doping, indicating the presence of blue-green color. The addition of  $Mn^{2+}$  leads to a light brown color.  $a^*$  values decrease with temperature, while  $b^*$  values decrease up to 1000 °C, increasing at higher temperatures. The addition of  $Fe^{3+}$  almost does not change the color of the powders, as well as the chromatic coordinates.

Keywords: Magnesium orthotitanate, spinel, ilmenite and color.

## **Publicações Durante o Mestrado**

### **Stability Studies on Undoped and Doped $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ , Obtained by the Polymeric Precursor Method**

**M. R. S. Silva**, S. C. Souza, I. M. G. Santos, M. R. Cassia-Santos, L. E. B. Soledade, A. G. Souza, S. J. G. Lima, E. Longo. Publicado no *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 79 (2005) 421–42.

### **Study of the Influence of pH on Iron Doped $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ Pigments**

S. C. Souza, I. M. G. Santos, **M. R. S. Silva**, M. R. Cássia-Santos, L. E. B. Soledade, A. G. Souza, S. J. G. Lima, E. Longo. Publicado no *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 79 (2005) 451-454.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Os Pigmentos e a Cor</b> .....	<b>2</b>
<i>1.1.1 A Importância dos Espinélios em Pigmentos</i> .....	<b>3</b>
<b>1.2 Cor</b> .....	<b>4</b>
<i>1.2.1 Absorção e Cor</i> .....	<b>4</b>
<i>1.2.2 Cromóforos e Cores</i> .....	<b>5</b>
<b>1.3 Estruturas</b> .....	<b>7</b>
<i>1.3.1 Espinélio</i> .....	<b>7</b>
<i>1.3.2 Ilmenita</i> .....	<b>9</b>
<b>1.4 Ortotitanato de Magnésio</b> .....	<b>9</b>
<b>1.5 Método dos Precursores Poliméricos</b> .....	<b>12</b>
<b>CAPÍTULO 2: OBJETIVOS</b> .....	<b>15</b>
<b>2.1 Objetivo Geral</b> .....	<b>16</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos</b> .....	<b>16</b>
<b>CAPÍTULO 3: METODOLOGIA</b> .....	<b>17</b>
<b>3.1 Preparação do Citrato de Titânio</b> .....	<b>18</b>
<b>3.2 Síntese do Ortotitanato de Magnésio Puro e Dopado</b> .....	<b>19</b>
<b>3.3 Caracterização dos Compostos</b> .....	<b>22</b>
<i>3.3.1 Análise Térmica</i> .....	<b>22</b>
<i>3.3.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho</i> .....	<b>22</b>
<i>3.3.3 Difração de Raios X</i> .....	<b>22</b>
<i>3.3.4 Espectroscopia Raman</i> .....	<b>24</b>
<i>3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura</i> .....	<b>24</b>
<i>3.3.6 Colorimetria</i> .....	<b>24</b>
<b>CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>26</b>
<b>4.1 Análise Térmica</b> .....	<b>27</b>
<b>4.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho</b> .....	<b>32</b>
<b>4.2 Difração de raios X</b> .....	<b>37</b>
<b>4.4 Espectroscopia Raman</b> .....	<b>46</b>
<b>4.5 Colorimetria</b> .....	<b>50</b>
<b>4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	<b>63</b>

<b>CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES .....</b>	<b>67</b>
<b>CAPÍTULO 6: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>69</b>
<b>CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>71</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1 Modelo estrutural de uma célula unitária da estrutura espinélio .....	8
Figura 1. 2 Diagrama de fase do sistema MgO – TiO <sub>2</sub> .....	10
Figura 1. 3 Diagrama de fase do sistema MgO – TiO <sub>2</sub> , em função da temperatura e da pressão .....	11
Figura 1. 4 Método dos Precursores Poliméricos .....	13
Figura 3.1 Fluxograma da Síntese do Citrato de Titânio .....	18
Figura 3.2 Fluxograma da síntese dos compostos pelo Método dos Precursores Poliméricos .....	21
Figura 3. 3 Parâmetros do sistema CIEL*a*b* .....	25
Figura 4. 1 Curvas TG e DTG do pó precursor de Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> .....	27
Figura 4. 2 Curvas TG e DTG do pó precursor de Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> dopado com cobalto .....	28
Figura 4. 3 Curvas TG e DTG do pó precursor de Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> dopado com ferro.....	28
Figura 4. 4 Curvas TG e DTG do pó precursor de Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> dopado com manganês ....	29
Figura 4. 5 Curvas DTA dos pós precursores puro e dopados.....	31
Figura 4. 6 Espectro de absorção na região do infravermelho do Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> puro.....	34
Figura 4. 7 Espectro de absorção na região do infravermelho do Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> dopado com cobalto calcinado a diferentes temperaturas.....	35
Figura 4. 8 Espectro de absorção na região do infravermelho do Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> dopado com ferro calcinado a diferentes temperaturas .....	36
Figura 4. 9 Espectro de absorção na região do infravermelho do Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> dopado com manganês calcinado a diferentes temperaturas.....	36
Figura 4. 10 Difrátograma de raios x do Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> puro calcinado a diferentes temperaturas (*) Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> e (#) MgTiO <sub>3</sub> .....	37
Figura 4. 11 Difrátograma de raios x do Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> dopado com cobalto calcinado a diferentes temperaturas .....	38
Figura 4. 12 Difrátograma de raios x do Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> dopado com manganês calcinado a diferentes temperaturas .....	38
Figura 4. 13 Difrátograma de raios x do Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> dopado com ferro calcinado a diferentes temperaturas .....	39
Figura 4. 14 Influência da adição do dopante na quantidade de ilmenita formada.....	40

Figura 4. 15 Valores de FWHM do pico (104) do $MgTiO_3$ em função da temperatura de calcinação .....	41
Figura 4. 16 Valores de FWHM do pico (311) do $Mg_2TiO_4$ em função da temperatura de calcinação .....	41
Figura 4. 17 Valores de FWHM do pico (311) do $Mg_2TiO_4$ dopado com $Co^{2+}$ em função da quantidade de ilmenita formada e da temperatura de calcinação.....	42
Figura 4. 18 Valores de FWHM do pico (311) do $Mg_2TiO_4$ dopado com $Fe^{3+}$ em função da quantidade de ilmenita formada e da temperatura de calcinação.....	43
Figura 4. 19 Valores de FWHM do pico (311) do $Mg_2TiO_4$ dopado com $Mn^{2+}$ em função da quantidade de ilmenita formada e da temperatura de calcinação.....	43
Figura 4. 20 Tamanho de cristalito do espinélio em função da temperatura de calcinação dos pós precursores .....	44
Figura 4. 21 Tamanho de cristalito da ilmenita em função da temperatura de calcinação dos pós precursores .....	45
Figura 4. 22 Parâmetro de rede das amostras puras e dopadas calcinadas a diferentes temperaturas .....	45
Figura 4. 23 Espectro Raman do pó precursor de $Mg_2TiO_4$ puro calcinado a 700 °C....	47
Figura 4. 24 Espectro Raman do pó precursor de $Mg_2TiO_4$ dopado com cobalto calcinado a diferentes temperaturas.....	48
Figura 4. 25 Espectro Raman do pó precursor de $Mg_2TiO_4$ dopado com manganês calcinado a diferentes temperaturas.....	48
Figura 4. 26 Espectro Raman do pó precursor de $Mg_2TiO_4$ dopado com ferro calcinado a diferentes temperaturas .....	49
Figura 4. 27 Espectros Raman do pós precursores de $Mg_2TiO_4$ dopados e calcinados a 1200 °C, (*) espinélio, (+) ilmenita .....	49
Figura 4. 28 Cores obtidas dos pós precursores não dopados após calcinação .....	50
Figura 4. 29 Cores obtidas após calcinação dos pós precursores dopados com $Fe^{3+}$ .....	50
Figura 4. 30 Cores obtidas após calcinação dos pós precursores dopados com $Mn^{2+}$ .....	51
Figura 4. 31 Cores obtidas após calcinação dos pós precursores dopados com $Co^{2+}$ .....	51
Figura 4. 32 Espectro de Reflectância dos pós precursores não dopados calcinados a diferentes temperaturas .....	55
Figura 4. 33 Espectro de Reflectância dos pós precursores dopados com $Fe^{3+}$ calcinados a diferentes temperaturas .....	55

Figura 4. 34 Espectro de Reflectância dos pós precursores dopados com $Mn^{2+}$ calcinados a diferentes temperaturas .....	56
Figura 4. 35 Espectro de Reflectância dos pós precursores dopados com $Co^{2+}$ calcinados a diferentes temperaturas .....	56
Figura 4. 36 Deconvolução do espectro de absorbância na região do visível do $Mg_2TiO_4$ calcinado a 800 °C.....	59
Figura 4. 37 Deconvolução do espectro de absorbância na região do visível do $Mg_2TiO_4$ dopado com ferro calcinado a 800 °C .....	60
Figura 4. 38 Deconvolução do espectro de absorbância na região do visível do $Mg_2TiO_4$ dopado com manganês calcinado a 800 °C.....	61
Figura 4. 39 Deconvolução do espectro de absorbância na região do visível do $Mg_2TiO_4$ dopado com cobalto calcinado a 800 °C.....	62
Figura 4. 40 Valores de energia do Gap dos pós precursores puro e dopados calcinados a diferentes temperaturas .....	63
Figura 4. 41 Fotomicrografia eletrônica de varredura para o espinélio $Mg_2TiO_4$ não dopado calcinado a 700 °C .....	64
Figura 4. 42 Fotomicrografia eletrônica de varredura para o espinélio $Mg_2TiO_4$ dopado com manganês calcinado a 700 °C .....	64
Figura 4. 43 Fotomicrografia eletrônica de varredura para o espinélio $Mg_2TiO_4$ dopado com cobalto calcinado a 700 °C .....	65
Figura 4. 44 Fotomicrografia eletrônica de varredura da sinterização do espinélio $Mg_2TiO_4$ não dopado calcinado a 700 °C.....	65
Figura 4. 45 Fotomicrografia eletrônica de varredura da sinterização do espinélio $Mg_2TiO_4$ dopado com manganês calcinado a 700 °C.....	66
Figura 4. 46 Fotomicrografia eletrônica de varredura da sinterização do espinélio $Mg_2TiO_4$ dopado com cobalto calcinado a 700 °C .....	66

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3. 1</b>	<b>Precursores utilizados na síntese dos compostos de <math>Mg_2TiO_4</math>.....</b>	<b>19</b>
<b>Tabela 4. 1</b>	<b>Resultados da decomposição térmica dos pós precursores.....</b>	<b>30</b>
<b>Tabela 4. 2</b>	<b>Picos exotérmicos dos pós precursores .....</b>	<b>31</b>
<b>Tabela 4. 3</b>	<b>Dados colorimétricos das amostras no sistema CIELab .....</b>	<b>52</b>
<b>Tabela 4. 4</b>	<b>Valores das bandas de absorção após deconvolução dos espectros .....</b>	<b>58</b>

**CAPÍTULO 1**  
**INTRODUÇÃO**

## 1.1 Os Pigmentos e a Cor

A cor das nuvens, a cor da fachada da casa, a cor do vestido, a cor do carro... É assim que nos referimos à cor, como se ela fizesse parte unicamente da aparência dos objetos. Na observação superficial parece que a cor está no objeto, quase sempre nos esquecendo de que ela se prende à luz, e é constituída de corpúsculos. Na ausência de luz, os objetos deixam de manifestar cor, ainda que continuem sensíveis ao tato da mão que os toca. Com a luz, o objeto se acende e se apaga. Quer observemos a luz, quer observemos os corpos que a refletem, a cor se associa ao comportamento da luz. Por isso, não se pode definir a cor como sendo apenas o elemento visual dos corpos.

No passado, o homem conseguia produzir a cor quase só mediante pigmentos como nas tintas; hoje não só progrediu a indústria das tintas, como também a imagem colorida passou a ser produzida mediante projeção direta de luz, como no cinema e na televisão. A cor estática exerce já neste seu primeiro estágio uma poderosa força de expressão, como se vê na pintura; mas, se além disto ingressar em movimento, como no cinema, é capaz de ampliar imensamente os recursos de expressão.

Em cosméticos e artigos de beleza, por exemplo, a criação e fabricação de um produto, bem como a embalagem e o marketing para sua comercialização estão relacionados essencialmente com as cores. Trata-se de um segmento onde a indústria desses produtos está atenta às modificações de comportamento cultura e tendência, pois os consumidores não querem apenas estar na moda, mas dispor de produtos que permitam vestir um personagem.

Em vista disso, o desenvolvimento de novos pigmentos a fim de proporcionar novas cores, para diferentes aplicações, é necessário.

### ***1.1.1 A Importância dos Espinélios em Pigmentos***

Os óxidos com estrutura espinélio estão sendo investigados no âmbito da Química do Estado Sólido há várias décadas. A razão disto é sua ampla gama de usos, como materiais magnéticos, semicondutores, pigmentos e refratários e também, como uma estrutura modelo para os estudos que exploram a estabilidade relativa dos íons em coordenação octaédrica e tetraédrica (LÓPEZ, 2001). Esta é provavelmente a estrutura mais amplamente utilizada como pigmento e é a que apresenta maior variedade de tonalidades.

A estrutura espinélio é comumente encontrada em sistemas de pigmentos, com praticamente todos os íons pigmentantes sendo acomodados nela (ALARCON et al., 1985). Esta família pode ser dividida em duas classes: os compostos minerais coloridos por componentes que fazem parte desta estrutura e as que servem como rede hospedeira para a inclusão de outro cátion, metais de transição ou lantanídeos.

De todos os diferentes óxidos com estrutura espinélio, os do tipo 3-2 são os mais importantes com respeito ao sistema de pigmentos. Neste sistema, os íons bivalentes podem ser magnésio, manganês, cobalto, níquel, cobre, ferro e zinco. Os íons trivalentes podem ser alumínio, cromo, ferro e, menos freqüentemente, manganês, cobalto e vanádio. Além disso, os espinélios formam uma extensa série de cristais mistos entre os vários íons de forma que as possibilidades de composição são praticamente ilimitadas. Os pigmentos que fazem parte deste sistema incluem pretos, os aluminatos de cobalto azuis, o azul-verde de cobalto-zinco-alumina-cromo, o marrom dos sistemas cromo-ferro-zinco e cromo-alumínio-ferro-zinco, e a maioria dos pigmentos rosa do sistema cromo-alumínio (EPPLER, 1983).

Os espinélios 2-4 também são bastante comuns e alguns deles foram desenvolvidos recentemente como pigmentos. Nesses materiais, os íons

bivalentes podem ser magnésio, manganês, cobalto, níquel, cobre, ferro ou zinco. Os íons tetravalentes podem ser titânio ou estanho.

## **1.2 Cor**

### ***1.2.1 Absorção e Cor***

A cor está diretamente relacionada aos fenômenos de absorção e reflexão da luz, cuja descrição física é feita em termos das mudanças no coeficiente de absorção ou transmissão em função do comprimento de onda da luz.

Nos sólidos, os íons estão muito perto e interagem formando bandas de estados permitidos, ao invés de níveis de energia discretamente separados (KINGERY, 1976).

Centros de cor são comumente observados quando níveis doadores ou aceitadores, que promovem as transições eletrônicas, estão presentes. Materiais óxidos geralmente são centros de cor quando deficientes em oxigênio.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e materiais similares rapidamente escurecem na cor quando mudam sua estequiometria, devido à ocorrência de vacâncias de  $\text{O}^{2-}$ .

Elementos de transição tais como V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, caracterizados pelo subnível d incompleto, e em menor escala os terras raras, de camada f incompleta, são geralmente adicionados a materiais brancos, para produção da cor. Além do próprio íon e do seu estado de oxidação, os fenômenos da absorção são notadamente afetados pelo ambiente iônico. Nesses elementos, os níveis eletrônicos de energia contribuem para a formação da cor, e as cores destes materiais são sujeitas a mudanças nos números de coordenação e na natureza dos íons adjacentes. Tais mudanças descrevem as cores como resultado de cromóforos específicos, íons complexos que produzem efeitos de absorção particulares.

O grande número de orbitais moleculares em sólidos apresenta níveis de energia tão próximos que formam quase uma banda contínua. No caso dos óxidos, o grupo de orbitais preenchidos possui energia mais baixa e é chamado de banda de valência. Esse grupo é separado de um outro, de maior energia, que forma a banda de condução, pois esta é composta de orbitais vazios ou incompletos. Há um intervalo de energia entre estas bandas, que é chamado de *gap*.

Na produção da cor, um elétron da banda de valência ganha energia suficiente para alcançar a banda de condução e quando retorna à primeira emite energia de comprimento de onda na região do espectro visível.

O ortotitanato de magnésio, que é branco, possui seu subnível *d* completo, de forma que não absorve em nenhuma região do espectro visível. Mas, se for adicionado a ele algum íon cromóforo (dopante) é possível a obtenção de variadas cores, como consequência do desdobramento dos orbitais *d*, que pode criar níveis de energia dentro do *gap*, proporcionando um estreitamento entre a banda de valência e a banda de condução, facilitando a promoção do elétron para o nível de maior energia.

### ***1.2.2 Cromóforos e Cores***

Os diferentes íons citados no item 1.2.1 podem promover cores variadas quando adicionados a uma matriz branca. O cobalto, por exemplo, é um cromóforo muito utilizado na produção de pigmentos azuis.

Entre os diferentes pigmentos azuis contendo cobalto, podem ser citados:  $\text{ZrSiO}_4:\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{CoSiO}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnSiO}_4:\text{Co}^{2+}$ . Em algumas matrizes, cores diferenciadas podem ser obtidas, como no  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Co}^{2+}$ .

O  $\text{ZrSiO}_4$  é uma das matrizes preferidas para a preparação de pigmentos cerâmicos, devido à alta estabilidade térmica e química. OCAÑA et al prepararam pós de zirconita dopados com cobalto pelo método de hidrólise de

aerossóis (OCAÑA, 1998). A cor azul foi obtida a 1100 °C com adição de um agente fluxante, NaF, apresentando a coordenada colorimétrica  $b^* = -7,0$ .

As estruturas  $ZnAl_2O_4$  e  $Zn_2SiO_4$  têm se mostrado interessantes redes hospedeiras a fim de minimizar os custos da produção e a toxicidade do cobalto (LLUSAR et al., 2001). Assim, intensas cores podem ser produzidas com uma dopagem muito baixa de cobalto. Por outro lado, o desempenho dos pigmentos de cobalto depende muito de sua estabilidade térmica, de sua reatividade frente aos componentes do vidro e também da coordenação dos íons  $Co^{2+}$  (a coordenação tetraédrica é preferida). O espinélio de Al – Co e o  $ZnSiO_4:Co^{2+}$  foram preparados pelo método convencional de mistura de óxidos com quantidades de 20% e 2,5% em mol, respectivamente. O  $CoAl_2O_4$  apresentou valores muito baixos das coordenadas  $a^*$  e  $b^*$ , indicando pouca reflexão tanto da cor azul bem como da cor verde. O  $ZnSiO_4:Co^{2+}$  por sua vez, apresentou valor de  $b^*$  bastante significativo ( $b^* = -36,0$ ) devido à presença dos íons  $Co^{2+}$  em coordenação tetraédrica.

Um pigmento do sistema  $ZnO - CoO$  fornece intensa cor verde e também possui uma quantidade relativamente baixa de cobalto. ŠULCOVÁ e TROJAN (1998) prepararam pigmentos à base deste sistema pelo método tradicional de mistura de óxidos inserindo até 25% de Co. Esses pigmentos apresentaram uma intensa cor verde e o sistema pode ser um candidato a substituir os pigmentos verdes baseados em cromo (III).

SOUZA, S. (2005) sintetizou pigmentos a base do espinélio de zinco,  $Zn_2TiO_4$ , pelo método dos precursores poliméricos, adicionando até 20% de cobalto na estrutura e obteve a cor amarela.

Observa-se, portanto, que além do método de síntese e dos íons formadores de rede, a ocupação dos sítios tetraédricos ou octaédricos também é um fator importante a ser considerado na obtenção das cores. O cromóforo manganês, assim como o cobalto, também é largamente utilizado na obtenção de pigmentos de diferentes cores.

Como dopante na matriz  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sintetizada por hidrólise de aerossóis, obteve-se a cor rosa (LOPEZ-NAVARRETE e OCAÑA, 2004); neste caso, acredita-se que são ocupados sítios tetraédricos. Na matriz  $\text{ZnO}$ , sintetizada por combustão, a adição de 10% em mol deste íon na estrutura forneceu cor laranja (EKAMBARAM, 2005); Quando adicionado, em quantidades até 20% em mol, ao  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  forneceu ao composto colorações escuras, próximas do preto (SOUZA, S., 2005).

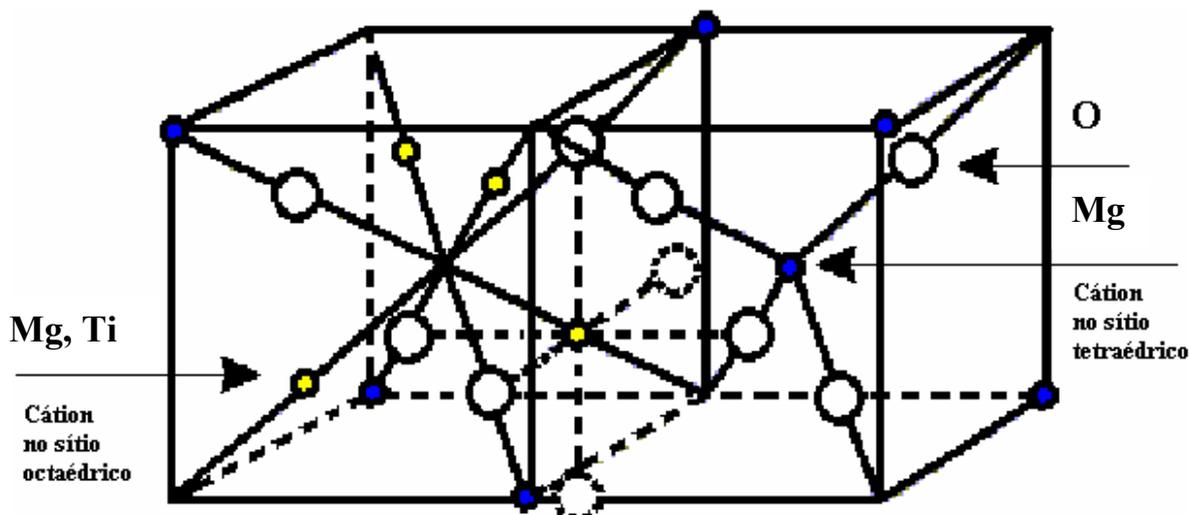
O ferro quando na composição de pigmentos apresenta tonalidades escuras, como o marrom (OZEL et al., 2006).

## 1.3 Estruturas

### 1.3.1 Espinélio

Espinélio é o tipo de estrutura de uma grande variedade de compostos com fórmula geral  $\text{AB}_2\text{O}_4$ . O nome é obtido do mineral  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Os espinélios são importantes na química dos cristais devido aos vários tipos de ordenação que a estrutura pode apresentar (WHITE e DE ANGELIS, 1967).

A Figura 1.1 mostra o modelo estrutural de uma célula unitária de estrutura espinélio. Os espinélios são óxidos complexos com estrutura regular que consiste de uma célula cúbica de face centrada de empacotamento denso e grupo espacial  $Fd3m$  [ $\text{O}_h^7$ ], na qual 1/3 dos íons dos metais estão localizados nos sítios tetraédricos e os íons restantes estão nos sítios octaédricos. Ou ainda, 1/8 dos sítios tetraédricos são ocupados por cátions  $\text{A}^{2+}$  e metade dos octaédricos são ocupados por  $\text{B}^{3+}$  (PALDEY et al., 2005). São mais freqüentemente formados por dois cátions trivalentes e um bivalente e pode ser representado como  $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4$ . Diferentemente desses espinélios, para o  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ , existem dois íons bivalentes para cada íon tetravalente.



**Figura 1. 1 Modelo estrutural de uma célula unitária da estrutura espinélio**

A fórmula do espinélio pode ser escrita como  $(A_{1-x}B_x)^{tet}(A_xB_{2-x})^{oct}O_4$ , em que  $x$  é chamado de parâmetro de inversão. Um espinélio é nomeado inverso desde que  $x$  seja igual a 1. Assim, os íons B ocupam os dois sítios, enquanto que os íons A ocupam somente os sítios octaédricos. Neste trabalho o espinélio é do tipo inverso.

Nos últimos sessenta anos, centenas de pesquisadores publicaram mais de 2100 estudos (MÜLLER-BUSCHBAUM, 2003) em óxidos com composição limitada a  $AB_2O_4$  ou  $A_2BO_4$ . Dentro destas duas famílias de óxidos existem mais de 50 tipos de estruturas individuais. Os mais antigos estudos na investigação de estruturas do tipo espinélio tiveram início pouco tempo depois da descoberta da difração de raios X, com trabalhos publicados referentes à magnetita,  $Fe_3O_4$ . A partir daí, um grande número de trabalhos sobre espinélios de ferro com composição  $AFe_2O_4$ , onde  $A = Mg, Co, Mn, Ni, Cu$  e  $Zn$ , foram examinados, seguidos de espinélios de alumínio (WEY e CHEN, 2006),  $AA_2O_4$  ( $A = Mg, Fe, Co, Ni, Zn, Cu$  e  $Mn$ ), de cromo (LI et al., 2006), de vanádio (VASILIEV et al., 2006), de manganês (TONH et al., 2006) e de titânio (CHAVES et al., 2006), onde este último se apresenta como  $A_2TiO_4$  devido ao estado de oxidação 4+ do titânio.

Devido ao número de sítios desocupados (o que corresponde a 1/2 dos tetraédricos e 1/8 dos octaédricos), que se encontram nas estruturas do tipo espinélio, é possível a inserção de metais cromóforos a um composto branco a fim de obter as mais variadas cores para diversas aplicações.

### **1.3.2 Ilmenita**

A estrutura ilmenita deriva de estruturas do tipo corundum. O corundum corresponde a sesquióxidos do tipo  $\alpha$ - $A_2O_3$ , os quais são constituídos basicamente por um arranjo hexagonal compacto de íons oxigênio, com cátions trivalentes A ocupando 2/3 dos sítios octaédricos. Esta estrutura pertence ao grupo espacial  $R3c=D^6_{3d}$ . Quando metade dos cátions A é substituída por cátions B, origina-se uma estrutura também hexagonal do tipo  $ABO_3$  e três possíveis arranjos podem ocorrer:  $A^{2+}$  e  $B^{2+}$ , ou  $A^{2+}$  e  $B^{3+}$  (como em titanatos do tipo ilmenita) ou, finalmente,  $A^{1+}$  e  $B^{5+}$  (BARATON et al., 1994).

Óxidos mistos do tipo ilmenita, como  $FeTiO_3$ ,  $CoTiO_3$ ,  $NiTiO_3$  e  $MgTiO_3$ , são caracterizados pela segregação dos cátions A e B ao longo dos planos paralelos ao plano principal do hexágono. Contudo, isto proporciona perda de simetria, implicando em variações na estrutura destes óxidos mistos originado o grupo espacial  $R3 = C^2_{3i}$ . Em todos os casos, a célula unitária romboédrica contém seis ânions oxigênio e quatro cátions (duas moléculas  $A_2O_3$  ou  $ABO_3$ ).

### **1.4 Ortotitanato de Magnésio**

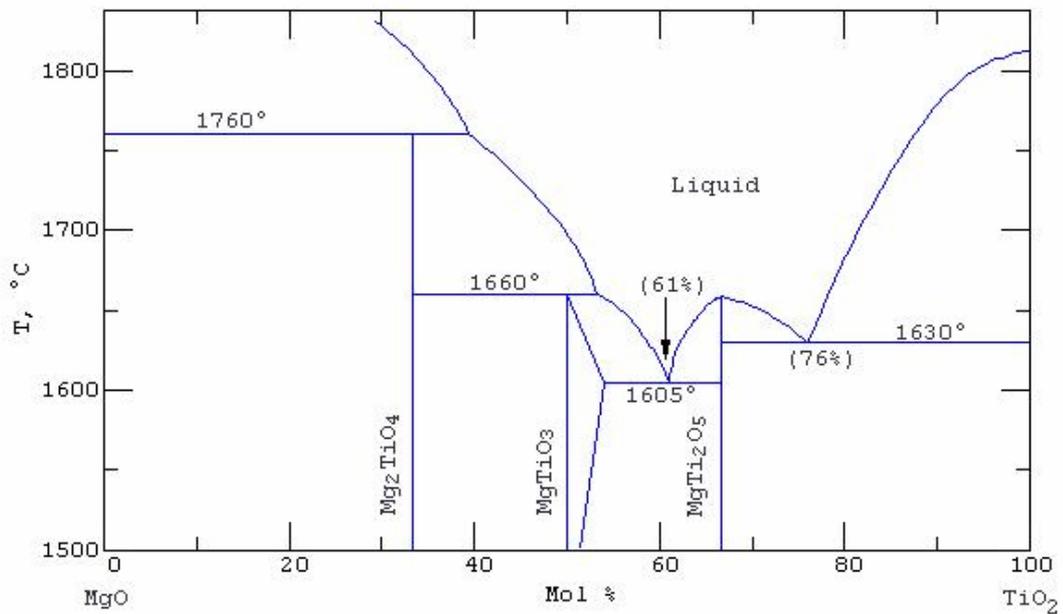
Existem três fases estáveis no sistema  $MgO - TiO_2$ :  $MgTiO_3$ ,  $Mg_2TiO_4$  e  $Mg_2TiO_5$  (KIMMEL et al., 2001). Os diagramas de fase referentes a este sistema são apresentados nas Figuras 1.2 e 1.3.

O ortotitanato de magnésio,  $Mg_2TiO_4$ , é usado como resistor de calor, dielétrico para tecnologia microondas, capacitor para compensação de

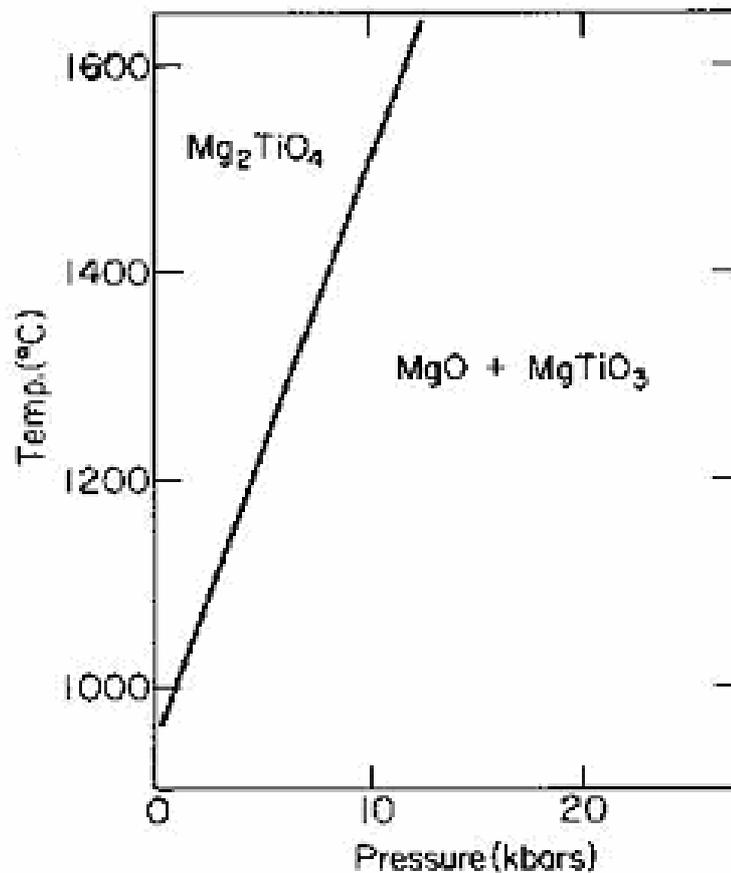
temperatura e material refratário. É um sistema metaestável. Pode ser obtido a temperaturas abaixo de 800 °C, mas se decompõe em MgTiO<sub>3</sub> e MgO com o aquecimento (SHINDO, 1980), de acordo com a equação 1.



A decomposição tem início em 800 °C, com recristalização do espinélio a partir de 1100 °C (SILVA et al., 2005).



**Figura 1. 2 Diagrama de fase do sistema MgO – TiO<sub>2</sub>**



**Figura 1. 3 Diagrama de fase do sistema MgO – TiO<sub>2</sub>, em função da temperatura e da pressão**

O Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> cristaliza no sistema cúbico com uma estrutura do tipo espinélio inverso [Mg(MgTi)O<sub>4</sub>], na qual o magnésio ocupa ambos os sítios tetraédricos e octaédricos e o titânio ocupa apenas os sítios octaédricos.

Os titanatos de magnésio são geralmente sintetizados a elevadas temperaturas, por reação no estado sólido (FLOT e IRVINE, 2000 e FINCH et al., 1995). Recentemente, foram preparados por este método a fim de se estudar suas propriedades físicas (ISOBE e UEDA, 2004). Por outro lado, o espinélio Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> é obtido a temperaturas mais baixas por métodos químicos. MARTÍNEZ-LOPE et al., 1992, fizeram uso da coprecipitação para sintetizar este composto. A morfologia e cristalização dos pós foram estudadas utilizando materiais sintetizados pelo método sol-gel (EL HADIGUI et al., 1989). O método de síntese química, baseado na rota de peróxido (PFAFF, 1994),

também foi utilizado e observou-se o  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  em estado metaestável a baixas temperaturas, apresentando  $\text{MgTiO}_3$  e  $\text{MgO}$  como intermediários.

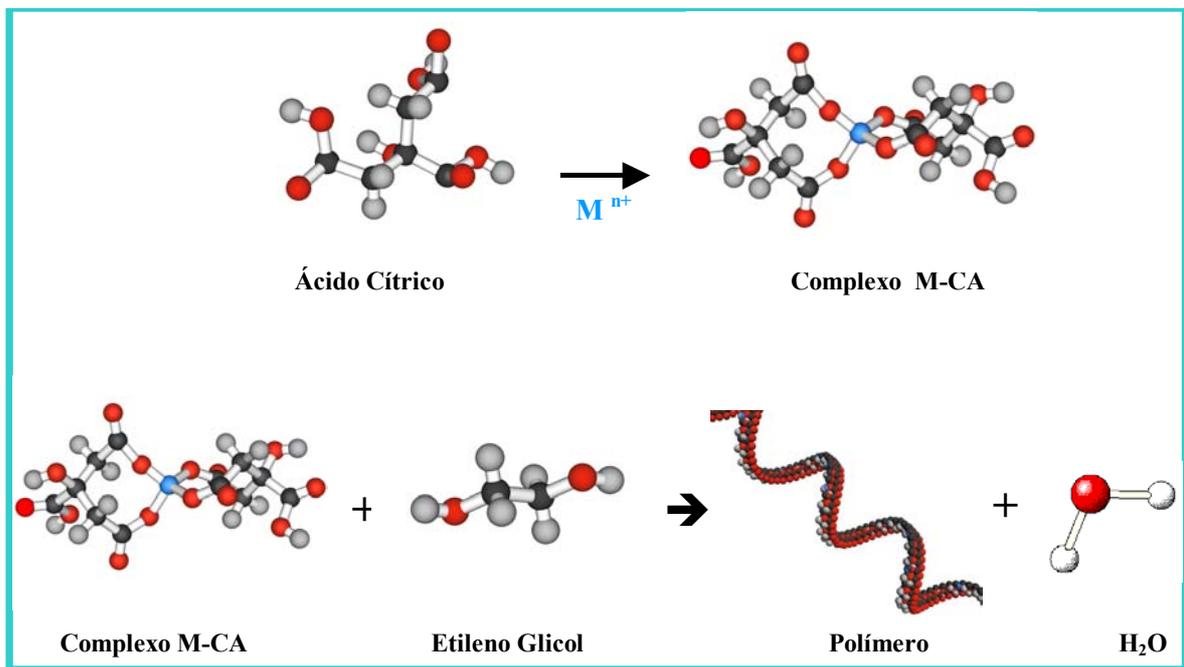
### **1.5 Método dos Precursores Poliméricos**

O método dos precursores poliméricos foi originalmente desenvolvido para preparação de pós de óxidos multicomponentes, mais especificamente, materiais dielétricos com estequiometria controlada, o que, pelo método convencional, é extremamente difícil. Este método foi desenvolvido por Pechini (PECHINI, 1967) e popularizado por H Anderson, que originalmente aplicou o método para obter pós de perovskita. Seu uso tem tido grande sucesso em mais de 100 diferentes misturas de óxidos, como Titanato de Bário,  $\text{Pb}_3\text{MgNb}_2\text{O}_9$  entre outros.

A principal desvantagem deste método é a grande perda de massa associada ao processo e a formação de agregados durante a calcinação, se a concentração de matéria orgânica não for controlada (LEITE et al., 1995a) e (LEITE et al., 1995b). A maior vantagem é o baixo custo do método, uma vez que os reagentes usados em maior quantidade são relativamente baratos.

A idéia geral por trás da rota do método dos precursores poliméricos é reduzir a individualidade dos diferentes íons metálicos, a partir de uma vizinhança estável dos complexos metálicos, o que é obtido através da quelação desses metais. Essa quelação é realizada a partir da reação dos sais metálicos com um poliácido carboxílico (como o ácido cítrico). Em seguida, é feita uma reação de poliesterificação, usando um poliálcool (etileno glicol), promovendo, dessa forma, a polimerização. Com o crescimento desse sistema polimérico, o complexo metálico é imobilizado na rede rígida de um polímero orgânico altamente ramificado, reduzindo assim a segregação de metais e garantindo a estequiometria da composição final. É importante que os cátions estejam distribuídos atomisticamente por toda a estrutura polimérica, uma vez que essa

distribuição dos cátions determina a homogeneidade do óxido final. Com a calcinação da estrutura polimérica em atmosfera oxidante, ocorre a combustão parcial, levando à quebra do polímero. A elevada viscosidade do sistema favorece uma baixa mobilidade dos cátions, evitando que ocorra segregação. Estes cátions são oxidados a partir de 500 °C, formado assim cristalitos de óxidos mistos. Esse processo é exemplificado na Figura 1.4.



**Figura 1. 4 Representação Esquemática do Método dos Precursores Poliméricos**

Muitos íons metálicos formam complexos estáveis com o ácido cítrico (AC), visto que este é um ácido polibásico contendo três grupos de ácidos carboxílicos e um grupo hidroxila em uma molécula. Sendo assim, vários precursores dos cátions podem ser usados. Além disso, a presença de três grupos de ácido carboxílico no ácido cítrico leva à formação de polímeros ramificados randomicamente, fazendo com que a resina possua uma elevada viscosidade, impedindo a segregação dos cátions (KAKIHANA e YOSHIMURA, 1999).

Pós à base de titanatos vêm sendo sintetizados pelo presente método devido às vantagens apresentadas. LEITE et al. (1995a e 1995b) e PINHEIRO et al. (2003) prepararam pós de titanato de estrôncio,  $\text{SrTiO}_3$ , um composto de estrutura perovskita, não observando a presença de fase secundária. SOUZA, M. et al. (2005) sintetizaram  $\text{SrTiO}_3$  com adição de  $\text{Mg}^{2+}$ , observando fase secundária. O  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  (SOUZA, S. et al, 2005b), de estrutura espinélio, monofásico, foi sintetizado com adição de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ . Pós de  $\text{ZrTiO}_4$ , de sistema ortorrômbico, puro e com adição de estanho, cromo e vanádio foram sintetizados monofásicos (LUCENA et al., 2005). O titanato de bismuto,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , também ortorrômbico, dopado com lantânio foi também obtido como monofásico (SIMÕES et al., 2005), apenas com uma distorção na rede que levou a uma mudança no sistema para tetragonal. Ainda o titanato de bário, foi obtido, mas com a presença de fases secundárias (VINOTHINI et al., 2006).

Em relação ao presente trabalho, a síntese do titanato de magnésio, pelo método dos precursores poliméricos, não foi reportada na literatura, bem como a sua utilização como matriz para inserção de cromóforos e aplicação como pigmentos.

## **CAPÍTULO 2**

### **OBJETIVOS**

## 2.1 Objetivo Geral

Sintetizar pigmentos à base de ortotitanato de magnésio ( $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ ), pelo método dos precursores poliméricos, com adição de metais de transição (Co, Fe ou Mn).

## 2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar pigmentos à base de ortotitanato de magnésio, pelo método dos precursores poliméricos, com adição de 1% em mol dos metais de transição  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , de acordo com a estequiometria  $\text{Mg}_{1,98}\text{M}_{0,02}\text{TiO}_4$ ;
- Verificar a influência dos cromóforos na obtenção e estabilidade do composto;
- Caracterização estrutural e morfológica dos pigmentos, em função do dopante e da temperatura de tratamento térmico;
- Caracterizá-los ainda por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia Raman, a fim de verificar as vibrações dos poliedros de coordenação referentes ao composto;
- Estudar a influência dos dopantes nas cores obtidas através de dados colorimétricos e dos espectros na região do visível.

**CAPÍTULO 3**  
**METODOLOGIA**

### 3.1 Preparação do Citrato de Titânio

O citrato de titânio foi preparado com uma relação de 3,0 mols de ácido cítrico para 1,0 mol de metal, para garantir que todo metal participe da formação do citrato.

Em um béquer, sob agitação e aquecimento a 70 °C, o ácido cítrico foi dissolvido em água destilada. Após a total dissolução do ácido cítrico, foi adicionado, lentamente, o isopropóxido de titânio, formando um precipitado branco, que foi dissolvido antes de uma nova adição de isopropóxido.

O volume inicial da solução foi mantido com a adição de água destilada, sempre que necessário. Uma vez adicionado todo o isopropóxido de titânio, dando origem a uma solução com coloração amarelada, a mesma foi filtrada e armazenada para posterior utilização. O fluxograma desta síntese está representado na figura 3.1.

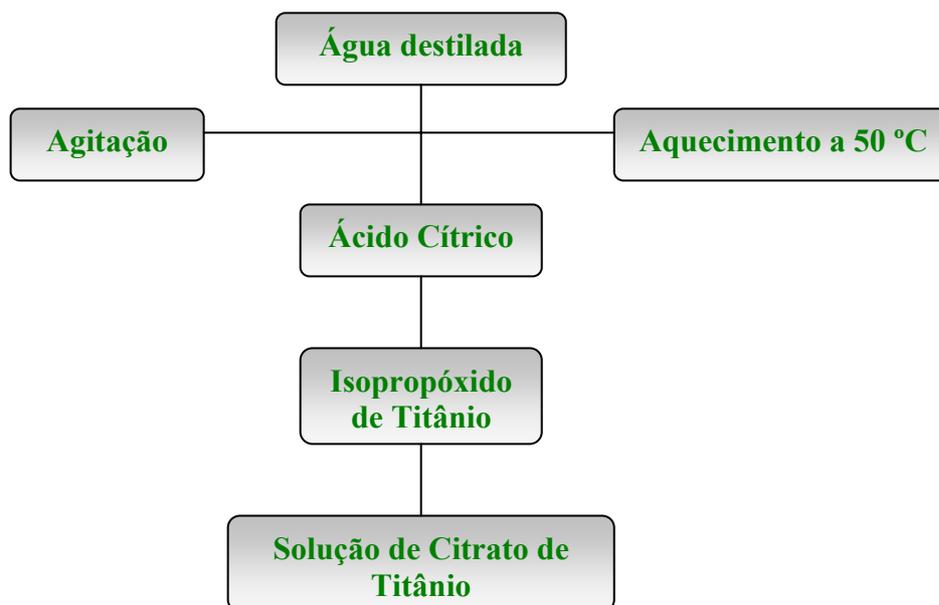


Figura 3. 1 Fluxograma da Síntese do Citrato de Titânio

### 3.2 Síntese do Ortotitanato de Magnésio Puro e Dopado

Os precursores utilizados na síntese do  $Mg_2TiO_4$  puro e dopado estão descritos na Tabela 3.1.

Tabela 3. 1 Precursores utilizados na síntese dos compostos de  $Mg_2TiO_4$

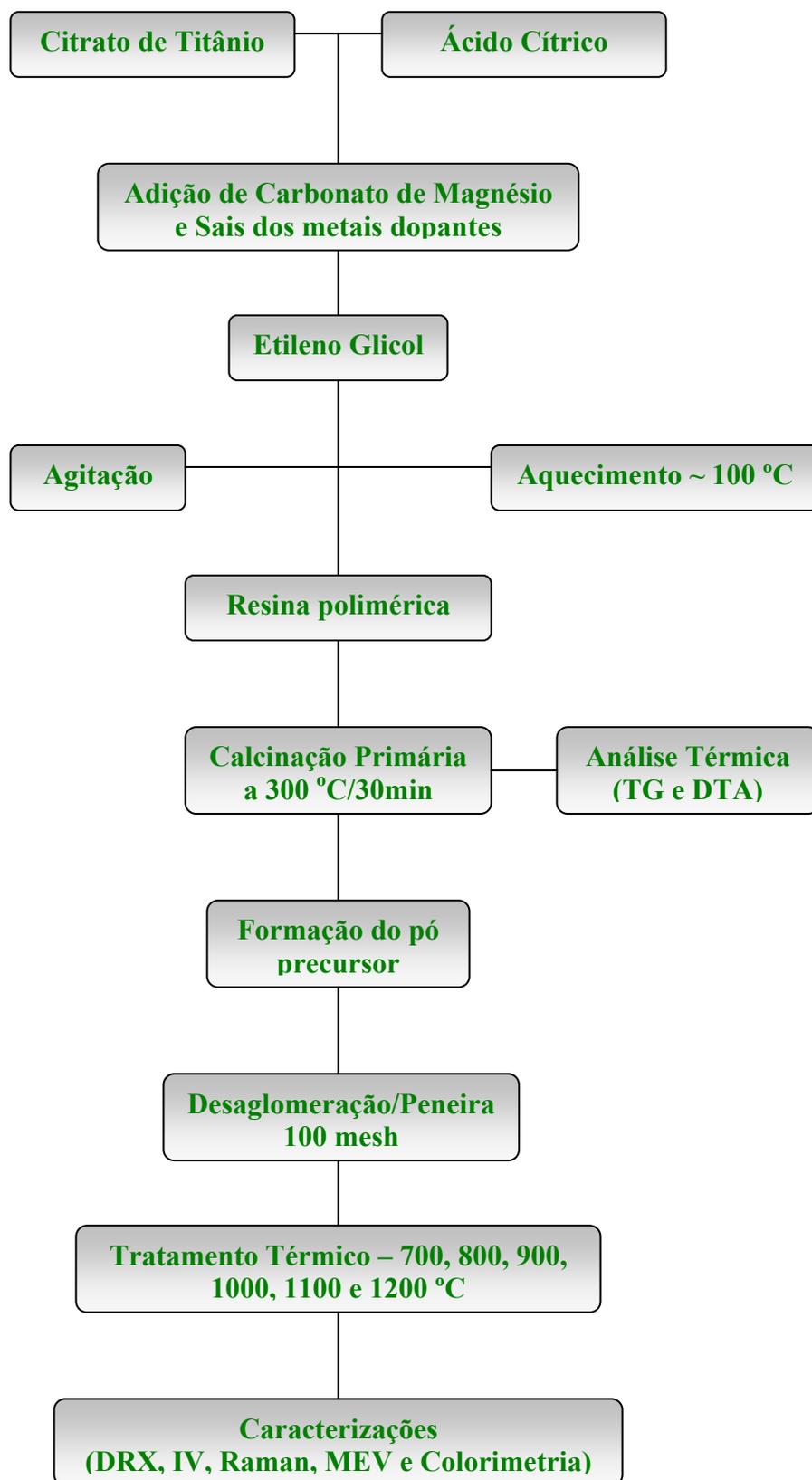
REAGENTE	FÓRMULA QUÍMICA	MM (G.MOL <sup>-1</sup> )	FORNECEDOR	PUREZA
Isopropóxido de Titânio	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	284,26	Hulls – AG	97,0 – 98,0%
Carbonato de Magnésio	$MgCO_3$	84,305	Merck	99,0%
Acetato de Manganês	$C_4H_6MnO_4.4H_2O$	245,09	Vetec	99,0%
Acetato de Cobalto	$Co(OOCCH_3)_2.4H_2O$	249,08	Alfa Aesar	99,0%
Nitrato Férrico	$Fe(NO_3)_3.9H_2O$	409,00	Vetec	98,0%
Etileno Glicol	$C_2H_6O_2$	62,07	Vetec	99,0%
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7.H_2O$	192,13	Cargill	99,5%

Foram sintetizadas amostras para obtenção do espinélio  $Mg_2TiO_4$  puro e dopado em 1% em mol, com os metais de transição  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ou  $Mn^{2+}$ , de acordo com a relação estequiométrica  $Mg_{1,98}M_{0,02}TiO_4$ .

Em um béquer sob agitação, foram adicionados citrato de titânio, ácido cítrico, carbonato de magnésio, o sal do metal dopante (quando da síntese do  $Mg_2TiO_4$  dopado) e por último o etileno glicol. Após a adição de todos os reagentes, a solução foi aquecida a uma temperatura de aproximadamente 100

°C, com o objetivo de formar um gel polimérico chamado de resina, que permaneceu na capela evaporando até a redução do volume inicial à metade. O béquer com a solução foi colocado em um forno tipo mufla para uma calcinação primária a 300 °C por trinta minutos. Esta calcinação decompõe o polímero dando origem a uma resina expandida, que é constituída por um material semi-carbonizado. O aquecimento para calcinação primária foi realizado de forma gradativa.

Este pó precursor foi retirado do béquer, desagregado com o auxílio de um almofariz, e passado numa peneira de 100 mesh. Em seguida, foi calcinado sobre placas de alumina a 700, 800, 900, 1000, 1100 e 1200 °C por 60 minutos em um forno tipo mufla. O fluxograma desta síntese é descrito, a seguir, na Figura 3.2.



**Tabela 3.2 Fluxograma da síntese dos compostos pelo Método dos Precursores Poliméricos**

### 3.3 Caracterização dos Compostos

#### 3.3.1 *Análise Térmica*

As técnicas TG/DTA foram utilizadas para analisar a decomposição térmica dos pós precursores e as diferentes reações de oxidação.

As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança, marca SHIMADZU, modelo TGA-50, em ar, utilizando um fluxo de 50 mL.min<sup>-1</sup>, com uma razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> e panelas de alumina. As curvas DTA foram obtidas em um analisador térmico também da marca SHIMADZU, modelo DTA-50. Os experimentos foram realizados a partir da temperatura ambiente até 950 °C e em torno de 10 mg de amostra foram usadas para cada análise.

#### 3.3.2 *Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho*

Esta técnica de caracterização foi utilizada com a finalidade de se observar e caracterizar as bandas vibracionais dos poliedros de coordenação referentes à estrutura espinélio e fases secundárias, quando houver.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos através de um Espectrofotômetro, marca **BOMEM**, modelo **MB-102**. Os espectros foram registrados na região de 2000 a 400 cm<sup>-1</sup>, em pastilhas de **KBr**.

#### 3.3.3 *Difração de Raios X*

Os difratogramas de Raios X foram obtidos utilizando um Difratômetro, marca Siemens, modelo **D – 5000**, na faixa de  $2\theta = 05 - 75^\circ$ , com um passo de  $0,03^\circ$  e tempo de passo de 1,0 segundo, utilizando a radiação  $K\alpha$  do cobre como fonte de radiação monocromática.

O tamanho médio do cristalito ( $D_c$ ) foi calculado usando-se a equação de Scherrer (3):

$$D_c = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada,  $\theta$  é o ângulo de Bragg e  $\beta$  a largura a meia altura do pico mais intenso, corrigida pela equação (4). Neste caso, o pico (311) para o espinélio e o pico (104) para a ilmenita.

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (4)$$

Onde  $B$  é a largura a meia altura do pico 100% da amostra e  $b$  a largura a meia altura do pico 100% do padrão, quartzo, no presente caso.

O parâmetro de rede foi calculado a partir do programa Rede 93 (PAIVA-SANTOS, 1989), desenvolvido na Unesp – Araraquara, que se baseia no método dos mínimos quadrados. Este cálculo nos fornece uma visão de como a célula unitária se comporta com a adição do cromóforo na rede cristalina.

A quantidade de ilmenita foi estimada usando-se as intensidades dos picos 100% de acordo com a equação (5).

$$MgTiO_3 (\%) = \frac{I_{MgTiO_3}}{(I_{MgTiO_3} + I_{Mg_2TiO_4})} \quad (5)$$

Onde:  $I_{MgTiO_3}$  e  $I_{Mg_2TiO_4}$  são os valores das intensidades dos picos 100 % correspondentes.

### ***3.3.4 Espectroscopia Raman***

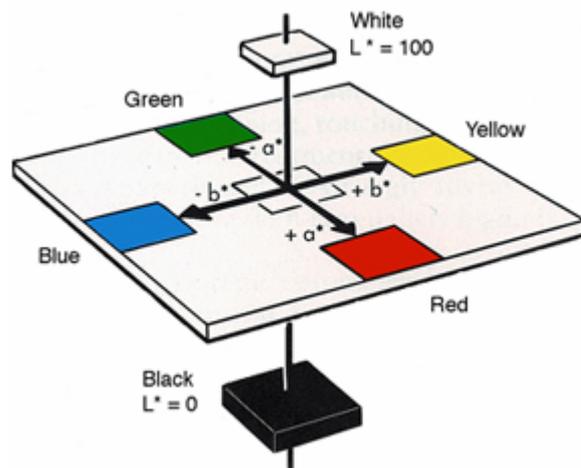
As análises de espectroscopia Raman foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro FT-Raman Bruker, modelo RFS/100/S, usando um laser de Nd: YAG, com potência de 60 mW e comprimento de onda de 1064 nm, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , na região de  $10 - 1000\text{ cm}^{-1}$ .

### ***3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura***

Para análise da morfologia das partículas dos pigmentos calcinados foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca ZEISS DSM, modelo – 940 A. 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.

### ***3.3.6 Colorimetria***

Os parâmetros colorimétricos (Figura 3.3)  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  (que medem o brilho, as intensidades de cor vermelha /verde e amarela /azul, respectivamente), desenvolvidos pela CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) foram medidos por meio de espectrofotômetro Gretac Macbeth Color-eye 2180 na faixa de 360 a 750 nm, utilizando iluminação D65. Esse mesmo equipamento foi utilizado para a medição da reflectância.



**Figura 3.3** Parâmetros do sistema CIE L\*a\*b\*

**CAPÍTULO 4**  
**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 4.1 Análise Térmica

Inicialmente, os pós precursores foram analisados por termogravimetria e análise térmica diferencial, de modo a se avaliar a decomposição do precursor que leva à fase final. As curvas termogravimétricas para todas as amostras apresentam três etapas de decomposição térmica, como pode ser observado nas Figuras 4.1 a 4.4. A primeira está relacionada com a saída de água e de alguns gases adsorvidos na superfície do material. A segunda e terceira etapas estão relacionadas com a decomposição da matéria orgânica.

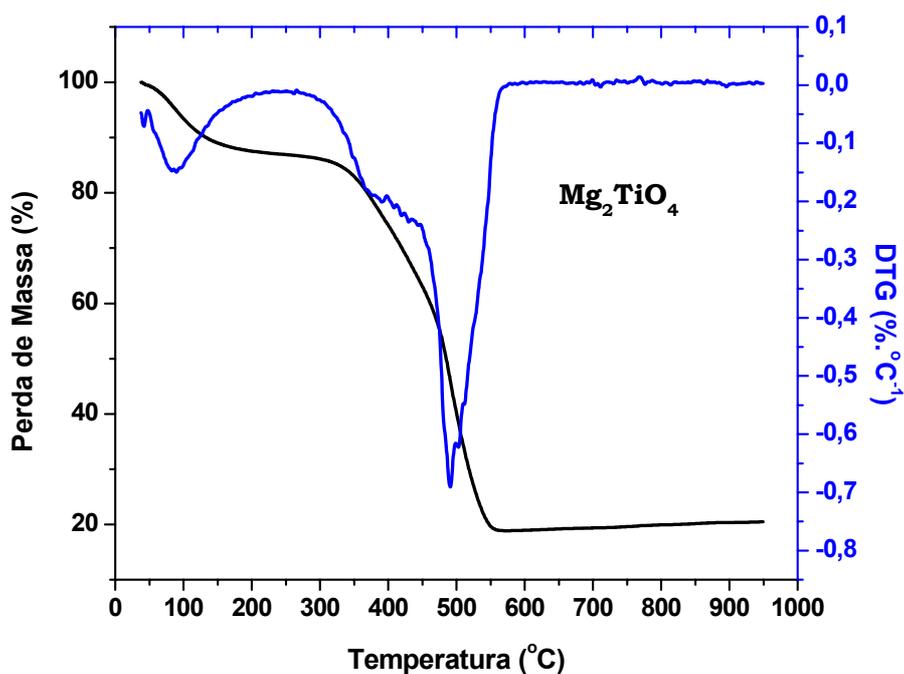


Figura 4. 1 Curvas TG e DTG do pó precursor de Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>

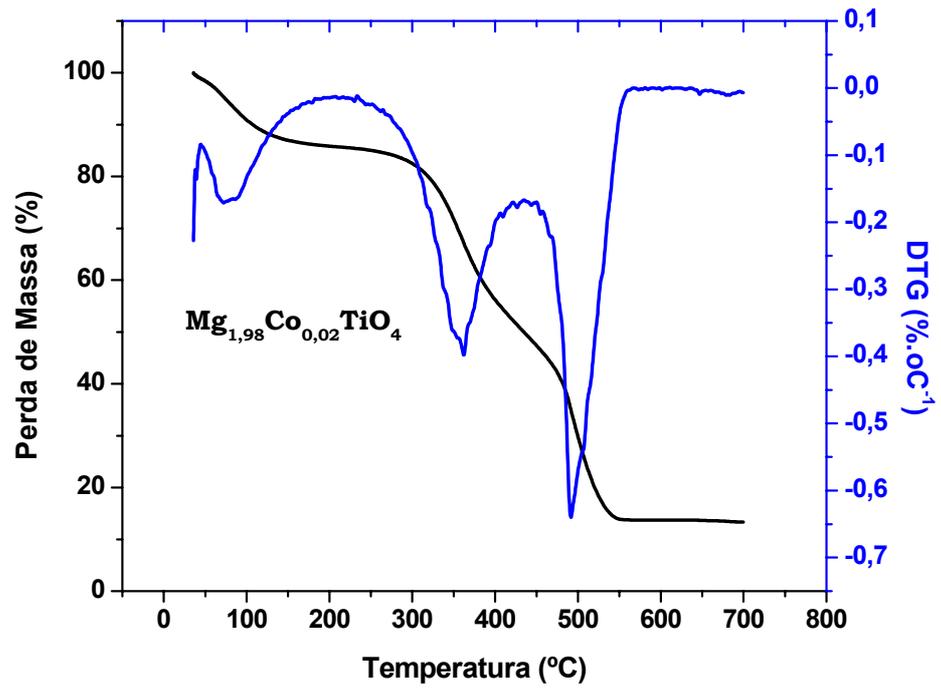


Figura 4. 2 Curvas TG e DTG do pó precursor de  $Mg_2TiO_4$  dopado com cobalto

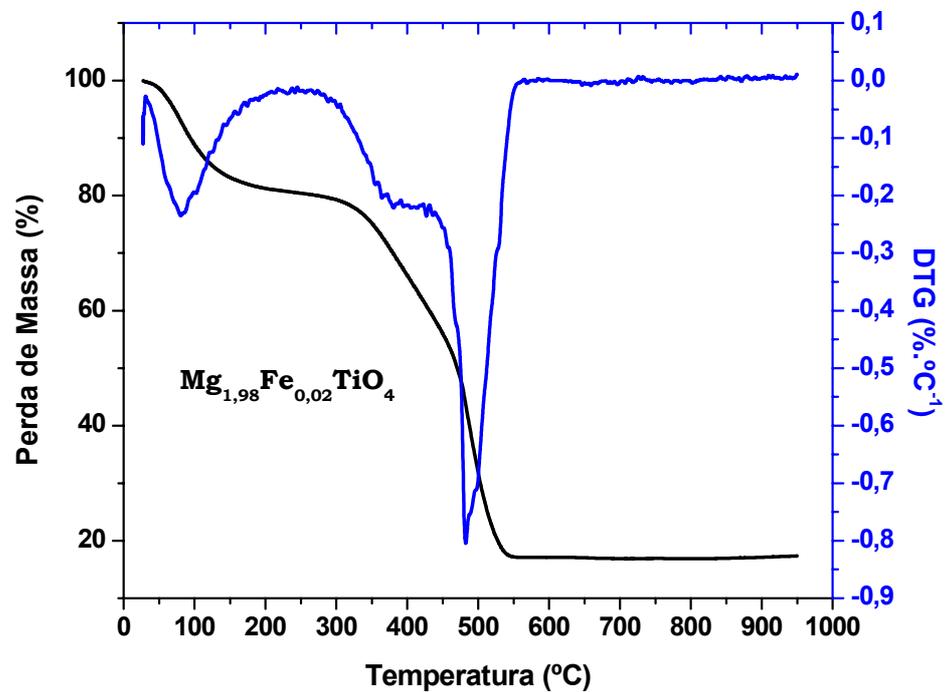
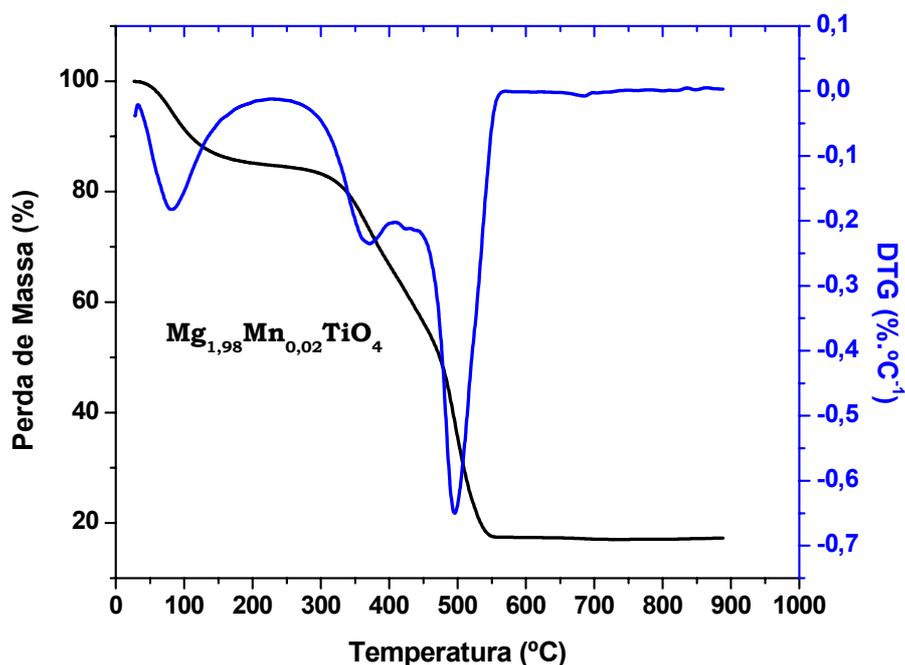


Figura 4. 3 Curvas TG e DTG do pó precursor de  $Mg_2TiO_4$  dopado com ferro



**Figura 4. 4** Curvas TG e DTG do pó precursor de  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  dopado com manganês

Os dados termogravimétricos dos pós precursores estão descritos na Tabela 4.1. É observado que, já a 600 °C, não há mais perda de massa, o que indica a estabilidade térmica dos compostos e a ausência de carbonatos. Também pode ser visto que a adição de  $\text{Co}^{2+}$  provoca uma porcentagem maior de massa decomposta, na segunda etapa, e menor, na terceira etapa, se comparado com adição dos outros dopantes. Avaliando-se a perda total de massa, a amostra dopada com ferro apresenta a menor perda de massa, associada a uma redução na temperatura de decomposição.

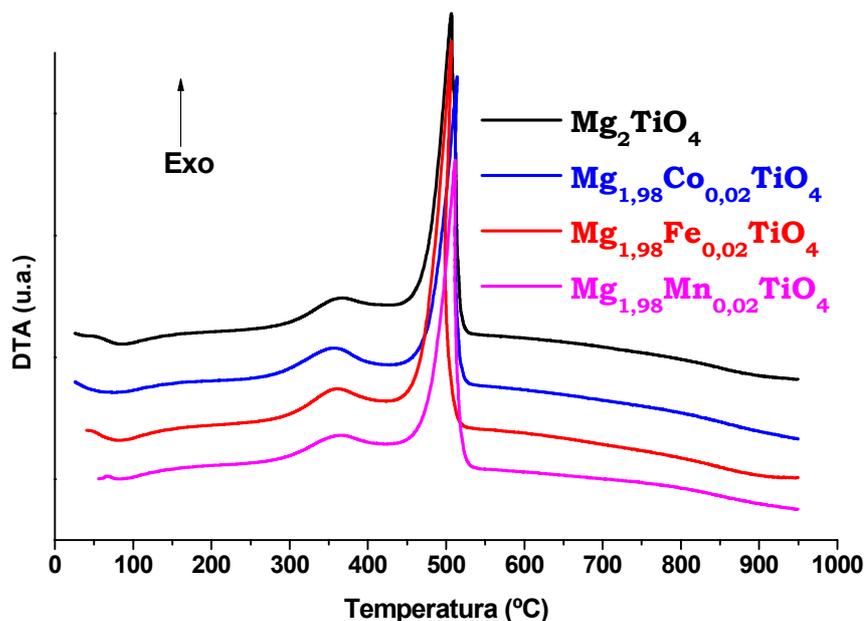
A variação na decomposição dos precursores, com a adição do cromóforo, pode ser devido a dois fatores: uma mudança no tamanho das cadeias carbônicas ou à atuação do cromóforo como catalisador ou estabilizador da decomposição da cadeia carbônica.

**Tabela 4. 1 Resultados da decomposição térmica dos pós precursores**

Amostra	2 <sup>a</sup> Etapa			
	Ti* (°C)	Tf* (°C)	Tp* (°C)	Perda de Massa (%)
<b>Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub></b>	<b>261</b>	<b>436</b>	<b>387</b>	<b>20,4</b>
<b>Mg<sub>1,98</sub>Co<sub>0,02</sub>TiO<sub>4</sub></b>	<b>241</b>	<b>440</b>	<b>362</b>	<b>36,1</b>
<b>Mg<sub>1,98</sub>Fe<sub>0,02</sub>TiO<sub>4</sub></b>	<b>220</b>	<b>380</b>	<b>347</b>	<b>10,9</b>
<b>Mg<sub>1,98</sub>Mn<sub>0,02</sub>TiO<sub>4</sub></b>	<b>232</b>	<b>441</b>	<b>378</b>	<b>26,5</b>
	3 <sup>a</sup> Etapa			
	Ti (°C)	Tf (°C)	Tp (°C)	Perda de Massa (%)
<b>Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub></b>	<b>436</b>	<b>593</b>	<b>496</b>	<b>47,3</b>
<b>Mg<sub>1,98</sub>Co<sub>0,02</sub>TiO<sub>4</sub></b>	<b>440</b>	<b>577</b>	<b>497</b>	<b>35,3</b>
<b>Mg<sub>1,98</sub>Fe<sub>0,02</sub>TiO<sub>4</sub></b>	<b>432</b>	<b>565</b>	<b>489</b>	<b>42,6</b>
<b>Mg<sub>1,98</sub>Mn<sub>0,02</sub>TiO<sub>4</sub></b>	<b>441</b>	<b>587</b>	<b>496</b>	<b>40,8</b>

\* Ti e Tf são as temperaturas inicial e final, respectivamente, e Tp a temperatura máxima de pico da decomposição térmica.

As curvas da análise térmica diferencial apresentam dois picos exotérmicos, de acordo com a Figura 4.5, indicando que uma alta energia foi liberada na decomposição da matéria orgânica com relação às duas últimas etapas indicadas pela análise termogravimétrica.



**Figura 4. 5** Curvas DTA dos pós precursores puro e dopados

De acordo com a Tabela 4.2, a adição de dopantes altera levemente a temperatura dos dois picos. Uma maior alteração é observada com a adição de  $\text{Co}^{2+}$ , associada a uma perda de massa mais acentuada na segunda etapa, como visto na análise termogravimétrica.

**Tabela 4. 2** Picos exotérmicos dos pós precursores

Amostra	1° Pico (°C)	2° Pico (°C)
$\text{Mg}_2\text{TiO}_4$	361	507
$\text{Mg}_{1,98}\text{Co}_{0,02}\text{TiO}_4$	355	514
$\text{Mg}_{1,98}\text{Fe}_{0,02}\text{TiO}_4$	364	507
$\text{Mg}_{1,98}\text{Mn}_{0,02}\text{TiO}_4$	364	511

Essa perda de massa significativa, associada a um processo de combustão, com liberação de grande quantidade de energia, indica que um melhor tratamento do precursor é necessário, como, por exemplo, uma boa moagem e calcinação destes pós em atmosfera de oxidante. Esses processos diminuem a concentração de matéria orgânica a ser eliminada em temperaturas mais elevadas, evitando a formação de agregados, permitindo um maior controle da morfologia dos pós.

## 4.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

O método do fator de grupo de classificação dos modos fundamentais vibracionais dos cristais é certamente o mais poderoso no tratamento de estruturas de cristais simples (WHITE e DE ANGELIS, 1967). Para um espinélio, um espectro típico consiste de duas ou três bandas na região de maior frequência do espectro. Uma quarta banda ocorre a baixas frequências, mas tem sido observada apenas em alguns poucos casos.

O espinélio apresenta estrutura cúbica, contendo oito unidades de  $AB_2O_4$  por célula unitária e pode se apresentar de duas formas: normal  $A[B_2]O_4$  e inverso  $(B)[AB]O_4$ ; os colchetes indicam a posição de sítios com número de coordenação seis e, portanto octaédricos, enquanto os parênteses indicam os sítios tetraédricos. Na fase  $Mg_2TiO_4$ , metade dos cátions  $Mg^{2+}$  ocupam posições tetraédricas, a outra metade e os cátions  $Ti^{4+}$  ocupam posições octaédricas, logo, de acordo com a notação acima, temos os seguintes poliedros de coordenação:  $[TiO_6]$ ,  $[MgO_6]$  e  $[MgO_4]$ .

De acordo com PREUDHOME e TARTE (1971), existem cinco possibilidades de interações vibracionais: (1) entre tetraedros idênticos, (2) entre tetraedros diferentes, (3) entre octaedros idênticos; (4) entre octaedros diferentes e (5) entre grupos de octaedros e tetraedros. Sendo assim, além da força de

ligação e do sítio de coordenação do cátion, a interação entre esses poliedros também altera a região de absorção.

Os grupos coordenados do espinélio são do tipo tetraedro isolado e octaedro condensado (JITIANU et al., 2000). Segundo PREUDHOME e TARTE (1971), quatro vibrações ativas na rede do espinélio pertencem a uma mesma representação (atribuída pela teoria de grupo como  $T_{1u}$ ) e, desta forma, podem interagir umas com as outras. Como consequência, qualquer atribuição de vibrações localizadas de um grupo coordenado definido é necessariamente uma aproximação e, aliado ao fato de que os sítios tetraédricos e octaédricos na estrutura espinélio não estão isolados, é extremamente complicada a atribuição das bandas a qualquer vibração específica.

Uma significativa e realística interpretação do espectro de infravermelho nos espinélios requer uma boa correlação, a qual possa associar a natureza química do cátion e do grupo coordenado, além das interações entre poliedros, com as frequências vibracionais observadas (GOUVEIA, 2002).

Pelo fato de não se observar alteração no grupo espacial, quando ocorre a mudança do normal para o inverso, espera-se que o mesmo número de bandas de absorção seja encontrado em ambos espinélios (LENGLET e HOCHU, 1997). As frequências observadas na região do infravermelho para o espinélio são geralmente designadas por  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  e  $\nu_4$  (JITIANU et al., 2000).

PREUDHOME e TARTE (1971) estabeleceram que, para o espinélio normal, as duas bandas de alta frequência  $\nu_1$  e  $\nu_2$  são essencialmente relacionadas às vibrações da rede em grupos octaédricos. Suas frequências são principalmente determinadas pelas forças de ligação entre o cátion trivalente e o ânion oxigênio. Já as duas bandas de baixa frequência  $\nu_3$  e  $\nu_4$  correspondem às vibrações complexas envolvendo participação simultânea dos cátions octaédricos e tetraédricos sendo, entretanto, uma influência predominante do cátion octaédrico em  $\nu_3$  e do cátion tetraédrico em  $\nu_4$ .

Por outro lado, outros estudos vêm mostrando que as atribuições dadas para o espinélio normal não se aplicam para o espinélio inverso, apesar de o número de bandas ser o mesmo (LENGLET E HOCHU, 1997). Desta forma,  $\nu_1$  é uma vibração mista do cátion tetravalente nos dois sítios cristalográficos e não está apenas relacionado ao octaedro  $[BO_6]$ , enquanto  $\nu_2$  pode ser atribuído aos cátions tetravalentes nos sítios coordenados octaédricos e tetraédricos (LENGLET e HOCHU, 1997).

Os espectros de absorção na região do infravermelho para a amostra de  $Mg_2TiO_4$  pura é ilustrado na Figura 4.6. Os pós apresentaram bandas próximas a  $424\text{ cm}^{-1}$  relacionadas ao estiramento metal – oxigênio. As bandas largas na região de  $800 - 550$  são referentes às vibrações octaédricas ( $MgO_6 - TiO_6$ ) (CHAVES, 2006). A presença de carbonatos (NAKAMOTO, 1986) é evidenciada pelas absorções em  $1488$  e  $1427\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $1087\text{ cm}^{-1}$  é atribuída aos grupos hidroxila, provavelmente localizados na superfície dos pós.

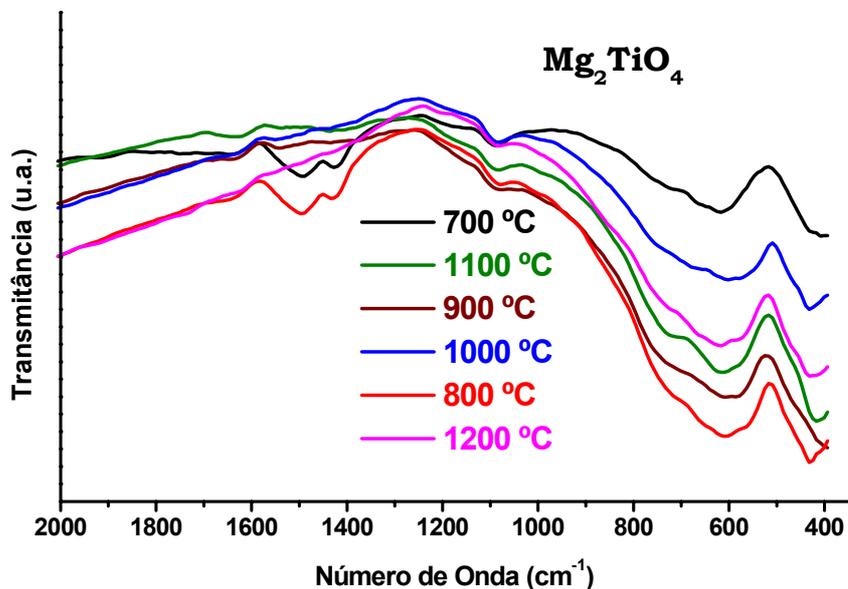
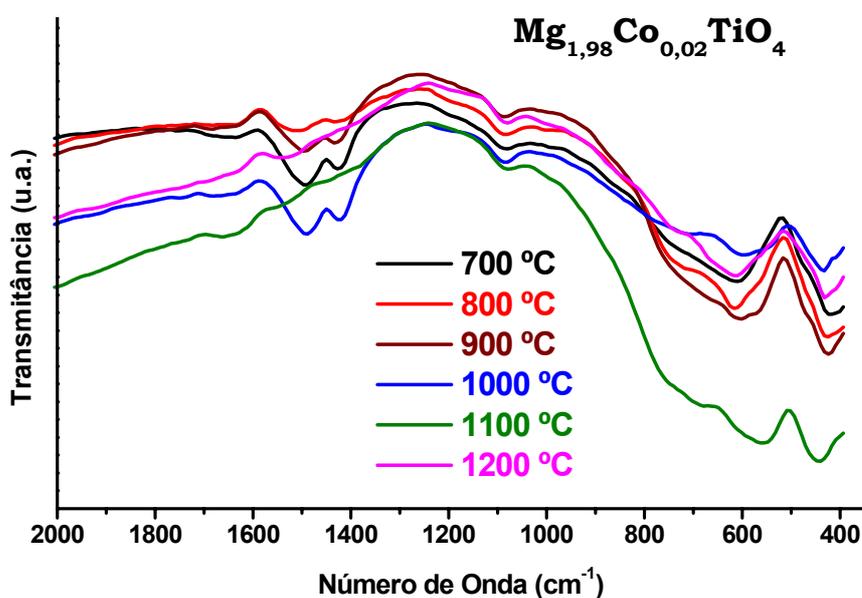


Figura 4. 6 Espectros de absorção na região do infravermelho do  $Mg_2TiO_4$  puro

Para as amostras dopadas com  $\text{Co}^{2+}$ , apresentadas na Figura 4.7, o que se observa é uma diminuição na intensidade das bandas relacionadas a carbonatos com o aumento da temperatura de calcinação, até não serem mais observadas a 1200 °C. Como também permanecem, não havendo deslocamento nem mudança nas intensidades, aquelas referentes aos modos vibracionais das fases envolvidas.



**Figura 4. 7** Espectros de absorção na região do infravermelho do  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  dopado com cobalto calcinado a diferentes temperaturas

Os espectros de infravermelho para as amostras dopadas com  $\text{Fe}^{3+}$  apresentam também as bandas atribuídas a carbonatos que aumentam de intensidade até 1000 °C e desaparecem após essa temperatura. Já as bandas de carbonato das amostras dopadas com  $\text{Mn}^{2+}$  apresentam intensidade máxima em 900 °C, diminuindo com o aumento da temperatura de calcinação.

A banda próxima a 1087  $\text{cm}^{-1}$ , bem como aquelas referentes às vibrações características das fases obtidas, permanecem sem alterações significativas de deslocamento e intensidade, em todos os casos. Esse comportamento pode ser observado nas Figuras 4.8 e 4.9.

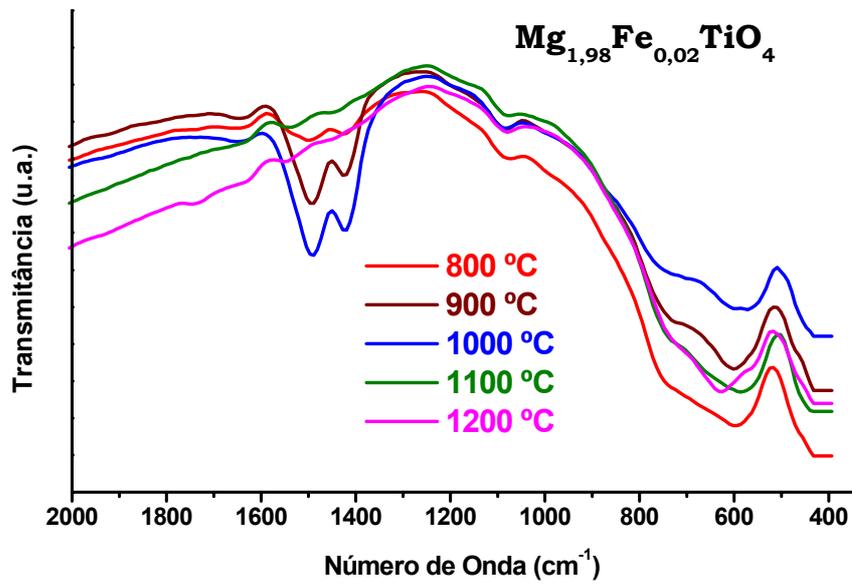


Figura 4. 8 Espectros de absorção na região do infravermelho do  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  dopado com ferro calcinado a diferentes temperaturas

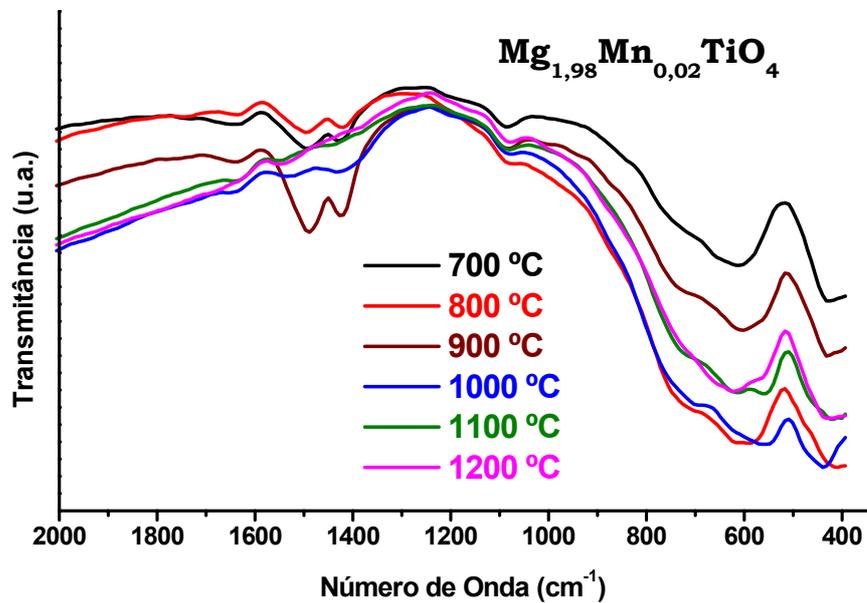


Figura 4. 9 Espectros de absorção na região do infravermelho do  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  dopado com manganês calcinado a diferentes temperaturas

## 4.2 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X para o  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  puro e dopado mostram que o material é monofásico a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , mas se decompõe a partir de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  em ilmenita,  $\text{MgTiO}_3$ , e um pouco de óxido de magnésio,  $\text{MgO}$ . A recristalização do espinélio acontece a partir de  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , o que é indicado por uma significativa diminuição na intensidade dos picos da ilmenita a partir de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , como pode ser observado nas figuras 4.10 a 4.13.

A identificação das fases, bem como dados referentes a elas, foram extraídos das fichas JCPDS 025-1157 para o  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  e JCPDS 006-0494 para o  $\text{MgTiO}_3$ .

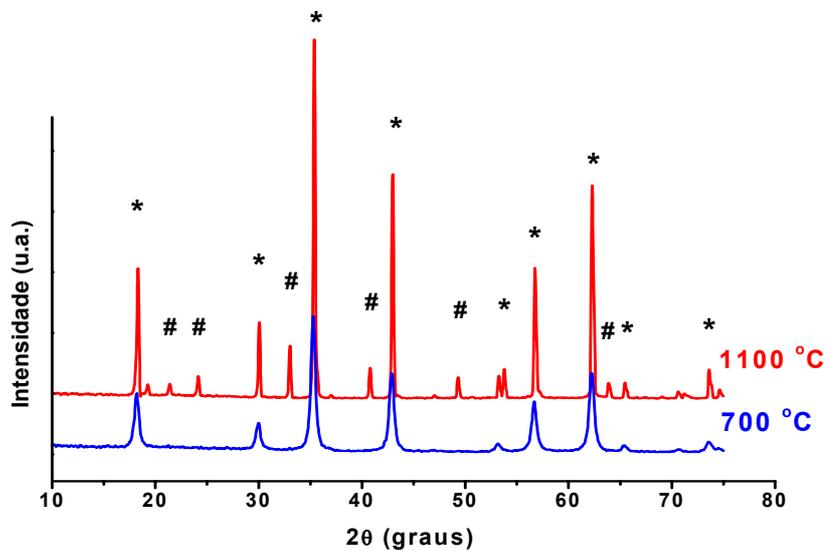


Figura 4. 10 Difratogramas de raios X do  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  puro calcinado a diferentes temperaturas (\*)  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  e (#)  $\text{MgTiO}_3$

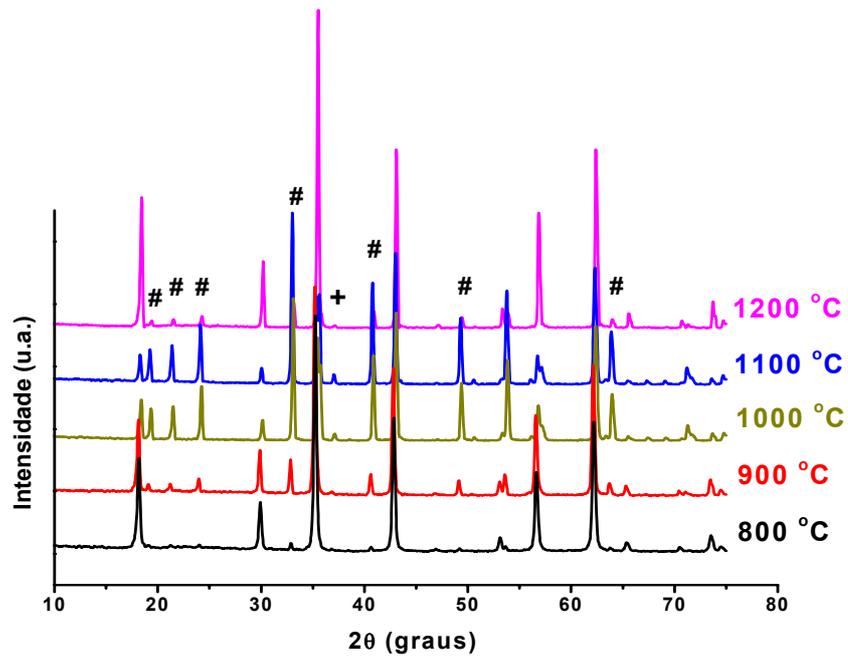


Figura 4. 11 Difratoigramas de raios X do  $Mg_2TiO_4$  dopado com cobalto calcinado a diferentes temperaturas; (#)  $MgTiO_3$  e (+)  $MgO$

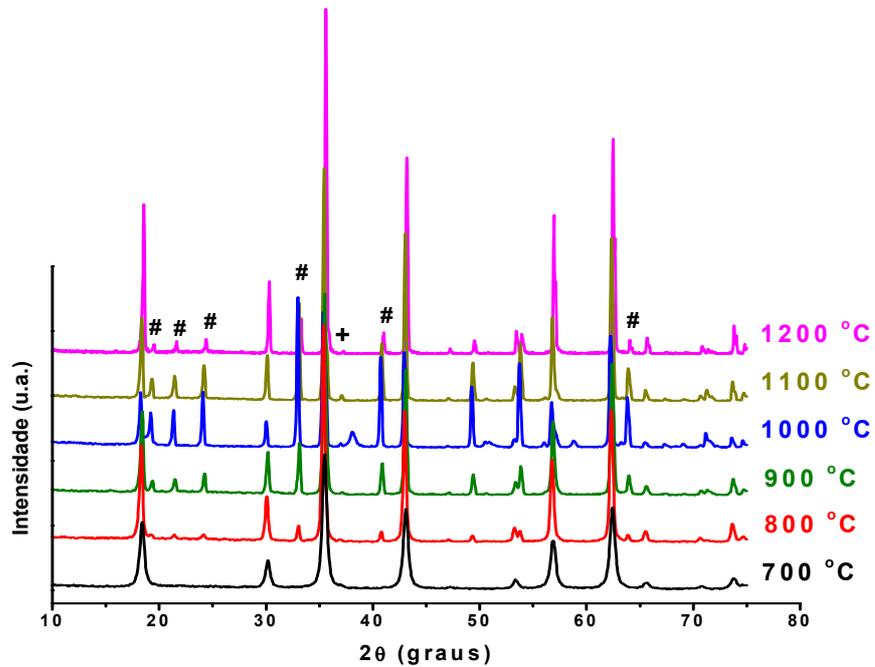
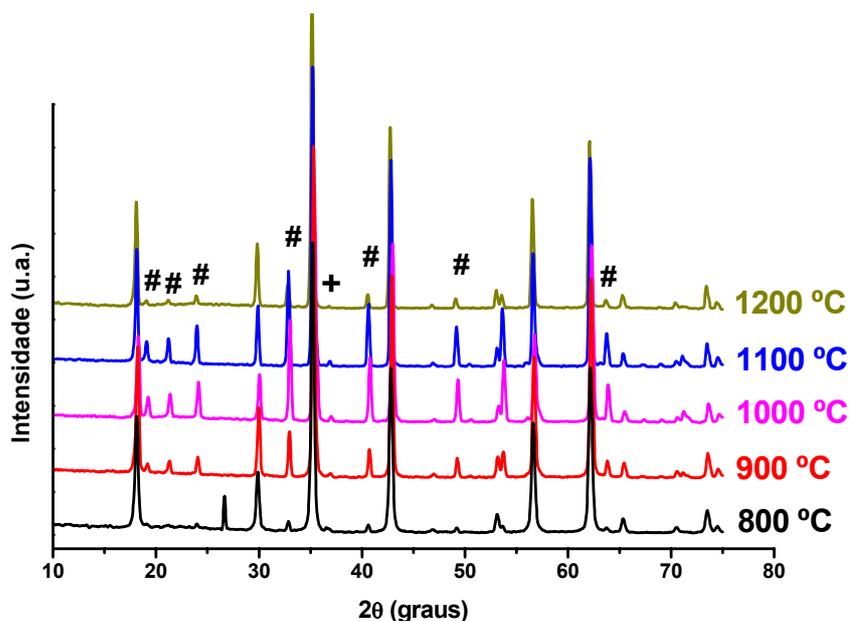


Figura 4. 12 Difratoigramas de raios X do  $Mg_2TiO_4$  dopado com manganês calcinado a diferentes temperaturas; (#)  $MgTiO_3$  e (+)  $MgO$



**Figura 4. 13 Difratomogramas de raios X do  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  dopado com ferro calcinado a diferentes temperaturas; (#)  $\text{MgTiO}_3$  e (+)  $\text{MgO}$**

A adição dos dopantes não altera este comportamento, mas altera a quantidade de ilmenita formada como visto na Figura 4.14. O dopante  $\text{Co}^{2+}$  produz a fase secundária em maior quantidade, seguido de  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Isto pode ser atribuído a uma distorção da célula unitária, que é devido à formação de defeitos. Avaliando o raio iônico dos dopantes, é observado que, em coordenação octaédrica o raio iônico do  $\text{Co}^{2+}$  ( $r = 0,075 \text{ nm}$ ) é similar ao do  $\text{Mg}^{2+}$  ( $0,072 \text{ nm}$ ), entretanto o raio do  $\text{Mn}^{2+}$  ( $r = 0,083 \text{ nm}$ ) é maior que o do  $\text{Mg}^{2+}$ , aumentando a distorção na rede. A substituição por  $\text{Fe}^{3+}$  leva à maior distorção, pois, apesar da menor diferença entre os raios iônicos ( $r = 0,078 \text{ nm}$ ), o estado de oxidação mais estável do ferro é  $3+$ . Com o aumento da temperatura, ocorre a sua redução para  $\text{Fe}^{2+}$ . Deste modo, defeitos, como vacâncias de metal, podem se formar para manter a neutralidade das cargas.

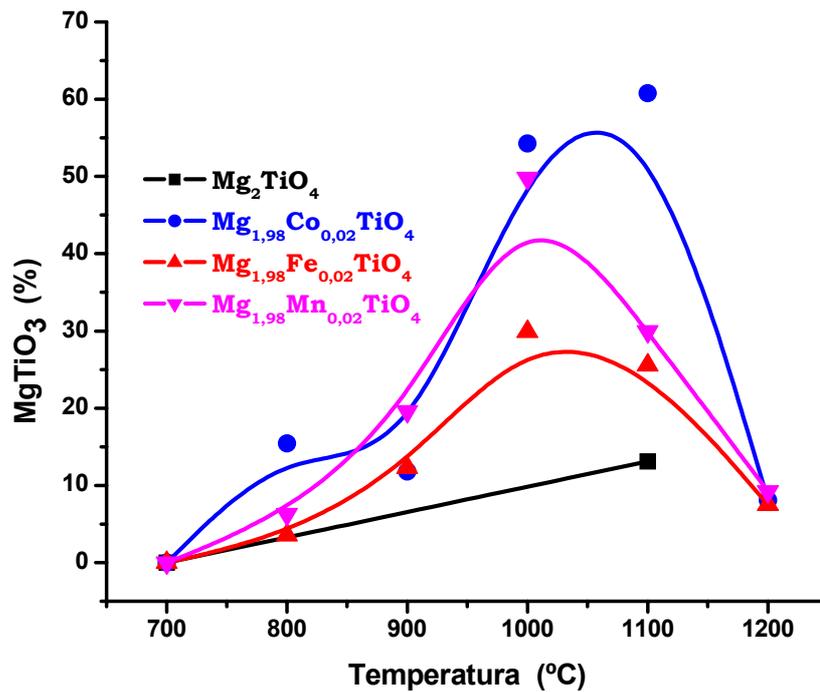


Figura 4. 14 Influência da adição do dopante na quantidade de ilmenita formada

Observando-se o comportamento da largura a meia altura dos picos 100% da ilmenita, é notado que, para o ferro, os valores aumentam com o aumento da temperatura, indicando uma maior desordem do sistema, devido aos defeitos gerados. Para o manganês, os valores diminuem com o aumento da temperatura, indicando a organização deste sistema. Já para o cobalto, o sistema se organiza até 1000 °C, desorganizando-se logo após.

Já para o espinélio, os dopantes ferro e manganês têm comportamentos semelhantes, com uma tendência de organização do sistema, enquanto o cobalto provoca o efeito inverso ao observado para a ilmenita.

Estas observações estão de acordo com o percentual de ilmenita formada, pois o ferro é o que mais contribui para estabilizar o espinélio, seguido do manganês.

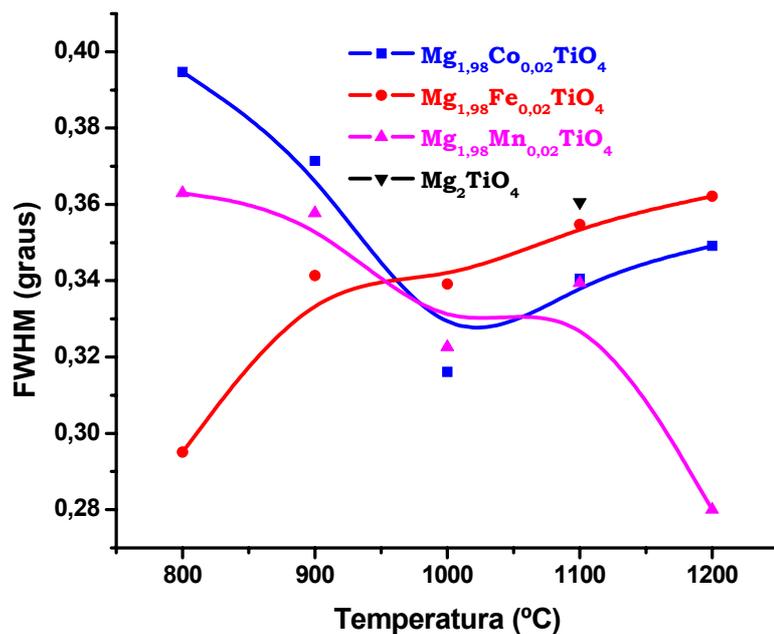


Figura 4. 15 Valores de FWHM do pico (104) do MgTiO<sub>3</sub> em função da temperatura de calcinação

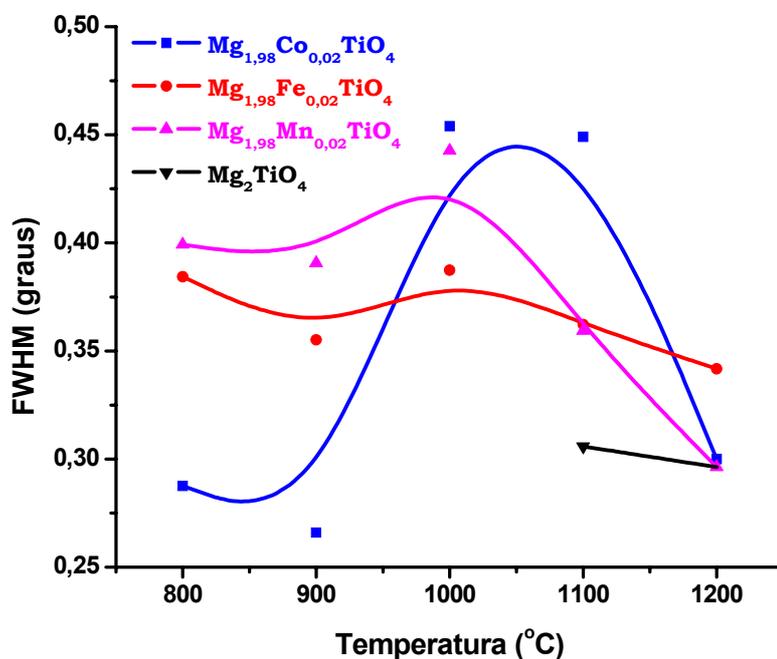


Figura 4. 16 Valores de FWHM do pico (311) do Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> em função da temperatura de calcinação

As Figuras 4.17 a 4.19 mostram que, a partir de 900 °C, os valores de largura a meia altura para o espinélio e a quantidade de ilmenita formada mostram um comportamento bem parecido, independente do dopante. Isto indica que o percentual de  $\text{MgTiO}_3$  formado diminui à medida que o sistema se organiza em favor da estrutura  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ .

No caso do cobalto, isto pode ser explicado pela redução de cobalto (III) a cobalto (II), a qual acontece a partir de 950 °C (CERRI, 1997). Para o manganês, este comportamento pode ser devido a redução de manganês (III) a manganês (II), por volta de 970 °C. Para o ferro, a seguinte observação pode ser feita: ferro (III) é inserido na estrutura com substituição do Mg (II). Com o aquecimento acima de 800 °C, ocorre a sua redução parcial, formando Fe (II). Como essa redução é apenas parcial, há um desbalanceamento de cargas provocando uma desestabilização no sistema, favorecendo assim a fase espinélio.

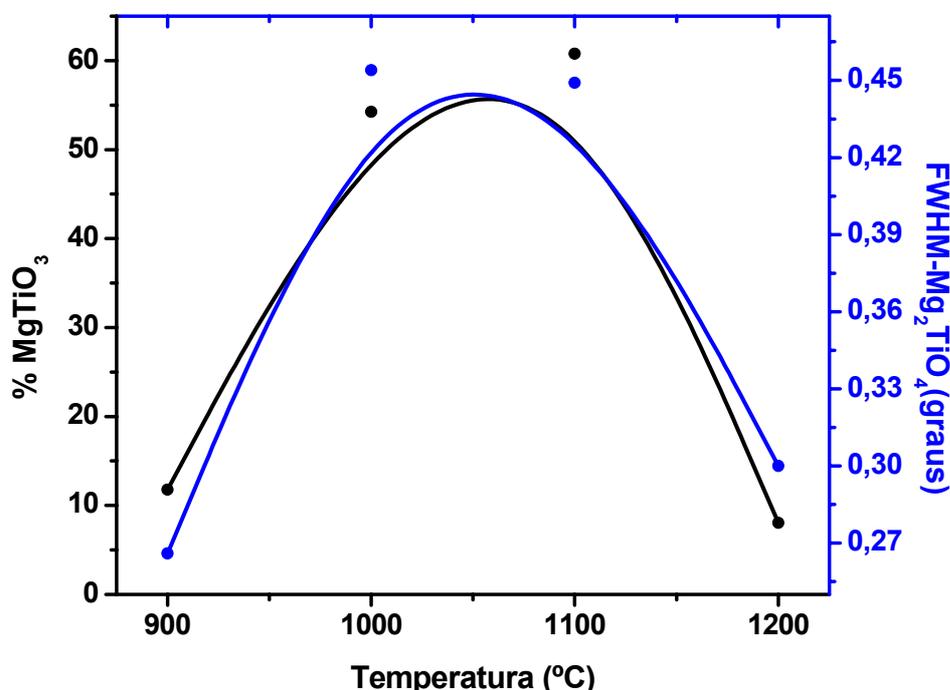


Figura 4. 17 Valores de FWHM do pico (311) do  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  dopado com  $\text{Co}^{2+}$  em função da quantidade de ilmenita formada e da temperatura de calcinação

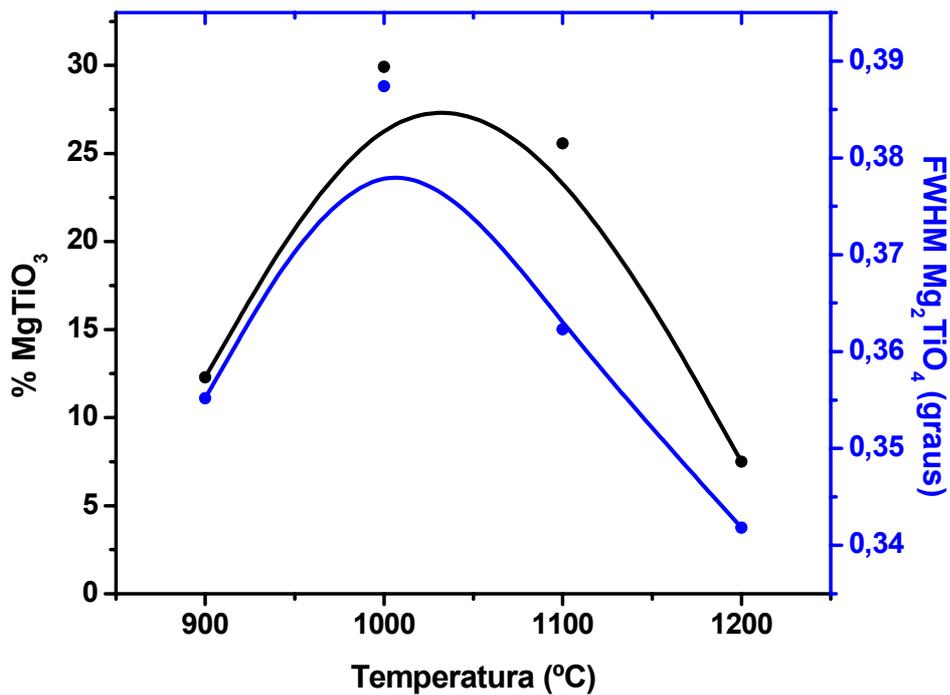


Figura 4. 18 Valores de FWHM do pico (311) do Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> dopado com Fe<sup>3+</sup> em função da quantidade de ilmenita formada e da temperatura de calcinação

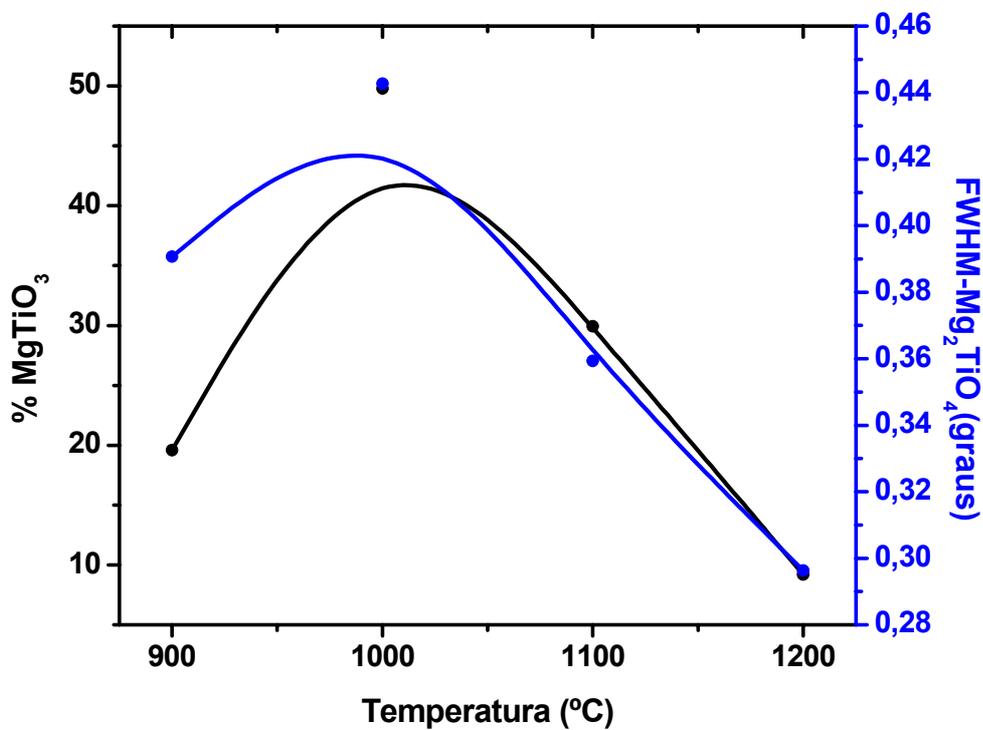


Figura 4. 19 Valores de FWHM do pico (311) do Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> dopado com Mn<sup>2+</sup> em função da quantidade de ilmenita formada e da temperatura de calcinação

O tamanho do cristalito (Figuras 4.20 e 4.21) tem comportamento semelhante à largura a meia altura. Em relação ao espinélio, cresce após 1000 °C e diminui em relação a ilmenita, exceto para o  $Mn^{2+}$ . Isto indica que a desordem é superficial, devido à redução do tamanho do cristalito.

A adição de  $Fe^{3+}$  provoca um aumento no valor do parâmetro de rede do espinélio (8,44090 Å) após 1000 °C, como observado na Figura 4.22. Acredita-se que esse aumento leve a uma melhor acomodação dos defeitos gerados por este dopante diminuindo a distorção da célula unitária, ajudando a estabilizar a fase espinélio. A presença de  $Co^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  leva a uma maior distorção na rede, pois o primeiro diminui com o aumento da temperatura e o último tem um comportamento oscilante não próximo do valor teórico.

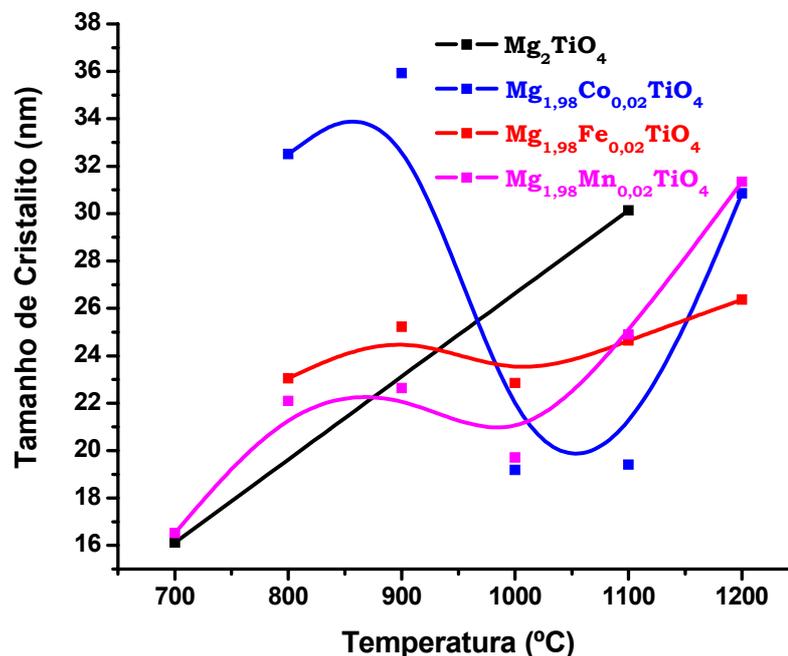


Figura 4. 20 Tamanho de cristalito do espinélio em função da temperatura de calcinação dos pós precursores

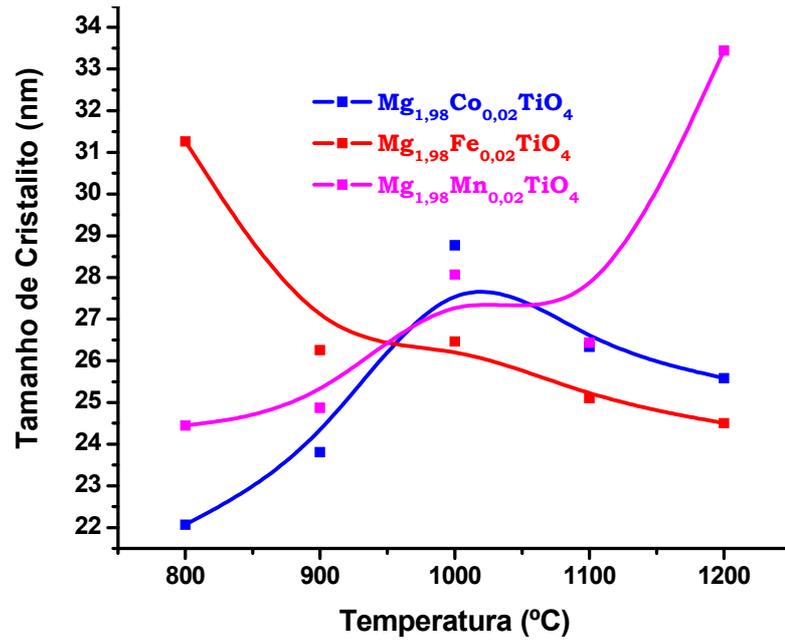


Figura 4. 21 Tamanho de cristalito da ilmenita em função da temperatura de calcinação dos pós precursores

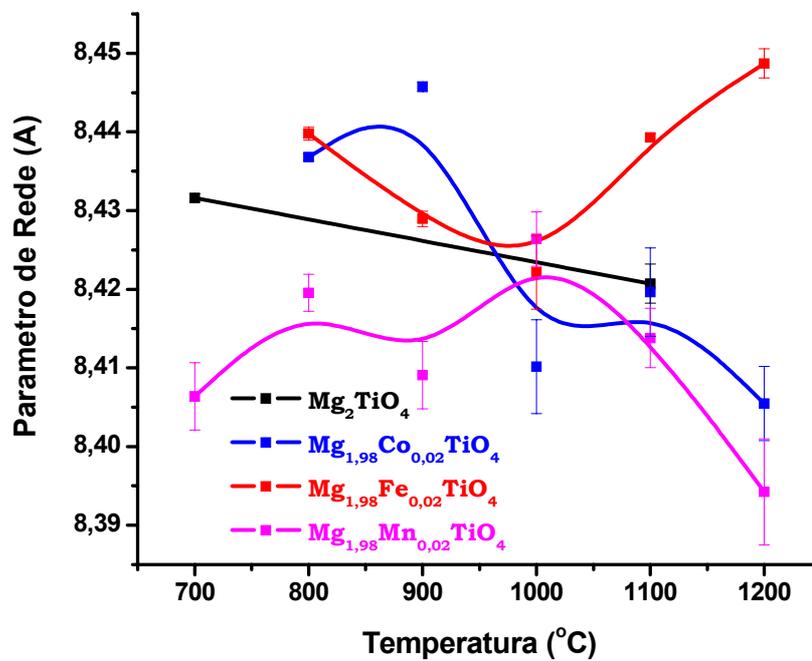


Figura 4. 22 Parâmetro de rede das amostras puras e dopadas calcinadas a diferentes temperaturas

#### 4.4 Espectroscopia Raman

Os modos vibracionais de um espinélio podem ser representados por  $\Gamma = A_{1g} + E_g + F_{1g} + 3F_{2g} + 2A_{2u} + 2E_u + 4F_{1u} + 2F_{2u}$  (CYNN et al, 1992), mas somente cinco são ativos na espectroscopia Raman: o estiramento simétrico ( $A_{1g}$ ), a deformação simétrica ( $E_g$ ) e os três modos  $F_{2g}$  (WEY, 2004); os outros quatro são ativos no infravermelho. Para o espinélio inverso de Li – Ti (ALDON et al, 2004) as regiões que correspondem a esses modos vibracionais são 246, 274, 360, 429 e 680  $\text{cm}^{-1}$ . Se um espectro Raman apresenta mais que esse número de linhas ativas, provavelmente existe uma distorção na simetria  $Fd3m$  (MUKAI, 2005).

Os modos vibracionais para a ilmenita são em número de dez (5 modos  $A_g$  e 5  $E_g$ ), maior do que para o espinélio, levando a um maior número de picos. São observados, para o  $\text{MgTiO}_3$  (WEY, 1994), picos nas regiões de 165, 211, 230, 258, 287, 312, 332, 329, 404, 491, 649, e 720  $\text{cm}^{-1}$ .

O espectro Raman para o  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  calcinado a 700 °C apresenta 14 picos nas regiões de 84, 121, 159, 198, 234, 273, 293, 325, 386, 511, 538, 598, 643 e 732, como mostrado na Figura 4.23. A esta temperatura a fase espinélio é a única presente, de acordo com os resultados de DRX. Entretanto, os picos presentes em 159, 198, 293, 325 e 511  $\text{cm}^{-1}$ , estão melhor relacionados à fase ilmenita, indicando a sua presença já nessa temperatura.

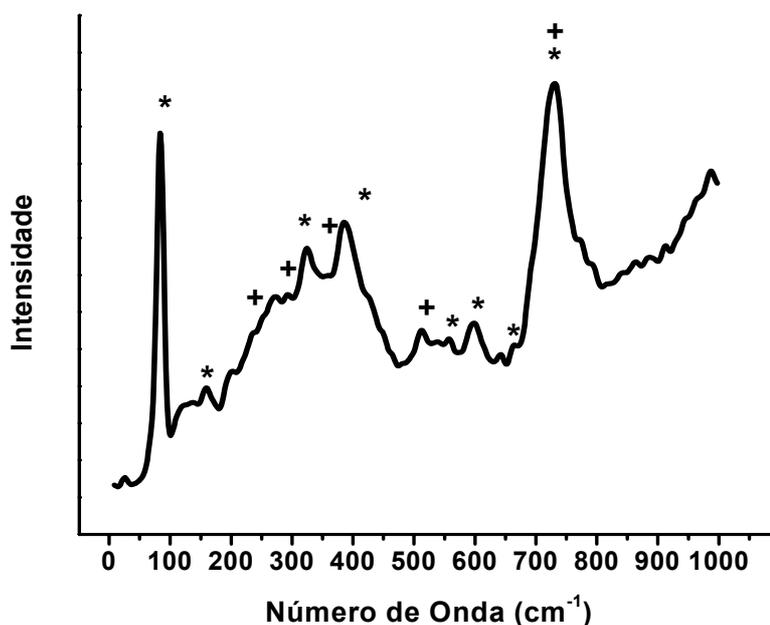
Os picos intensos nas regiões de 84  $\text{cm}^{-1}$  e acima de 700  $\text{cm}^{-1}$  são referentes às vibrações octaédricas, sendo que o último apresenta deslocamentos com o aumento da temperatura e adição de dopantes (704 – 732  $\text{cm}^{-1}$ ), indicando mudanças na simetria do cluster. As vibrações  $\text{MgO}_4$ , provavelmente, se mostram presentes nas regiões 121, 234 e 273  $\text{cm}^{-1}$ , uma vez que estes não aparecem nas amostras dopadas e calcinadas acima dessa temperatura. Ainda com relação aos espinélios observam-se picos pouco intensos nas regiões de 511 e 600  $\text{cm}^{-1}$  desaparecendo a temperatura de 800 °C e reaparecendo a 1200 °C

com a recristalização desta fase. Em 159, 198, 325, 386, e 643  $\text{cm}^{-1}$  observam-se picos referentes às vibrações octaédricas do espinélio ( $\text{TiO}_6$  e/ou  $\text{MgO}_6$ ).

A partir de 800  $^{\circ}\text{C}$  aparecem picos nas regiões de 224, 282, 306, 352 e 485  $\text{cm}^{-1}$  que são referentes às vibrações octaédricas da ilmenita.

Em recente estudo (FIGUEIREDO et al., 2006), foi relatado que os picos em 224 e 282  $\text{cm}^{-1}$  são referentes à vibração O – Ti – O e o pico em 643 refere-se ao estiramento Ti – O.

Para cada dopante, a intensidade e a definição dos picos aumentam até 1000  $^{\circ}\text{C}$  diminuindo a temperaturas maiores, exceto o pico na região de 84  $\text{cm}^{-1}$  que permanece inalterado. Para o  $\text{Fe}^{3+}$  a intensidade máxima dos picos é observada a 900  $^{\circ}\text{C}$ . Esse comportamento pode ser observado na Figura 4.26.



**Figura 4. 23** Espectro Raman do pó precursor de  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  puro calcinado a 700  $^{\circ}\text{C}$ ; (\*) espinélio, (+) ilmenita

Dentre os três, é o  $\text{Fe}^{3+}$  que apresenta picos com as menores intensidades, seguido por  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ , respectivamente. Como observado nos resultados de percentual de fases, o  $\text{Co}^{2+}$  leva a uma maior concentração da fase ilmenita, o

que pode ser visto também nas Figuras 4.24 a 4.27, em que a intensidade dos picos da ilmenita, para o dopante cobalto, é a maior.

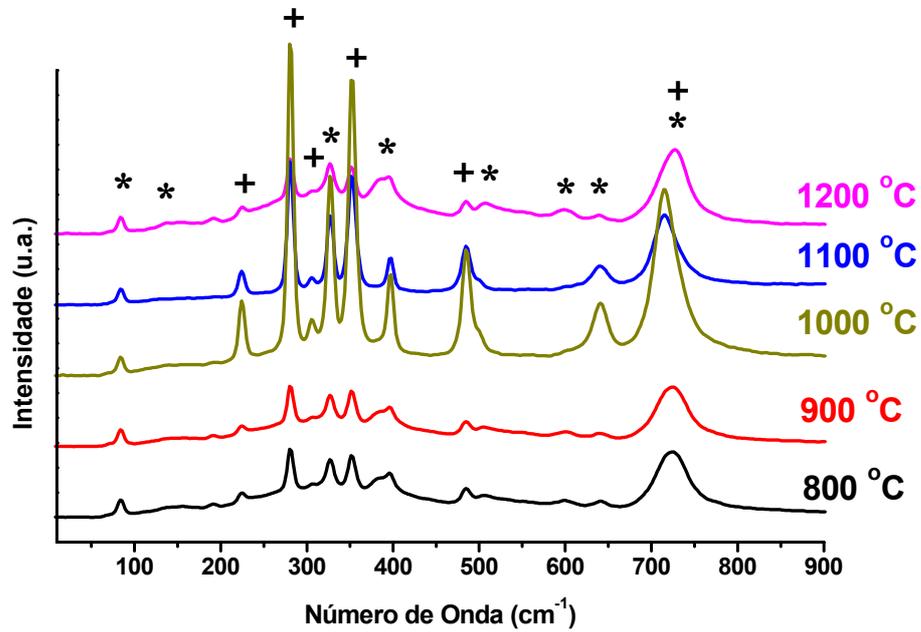


Figura 4. 24 Espectro Raman do pó precursor de  $Mg_2TiO_4$  dopado com cobalto calcinado a diferentes temperaturas; (\*) espinélio, (+) ilmenita

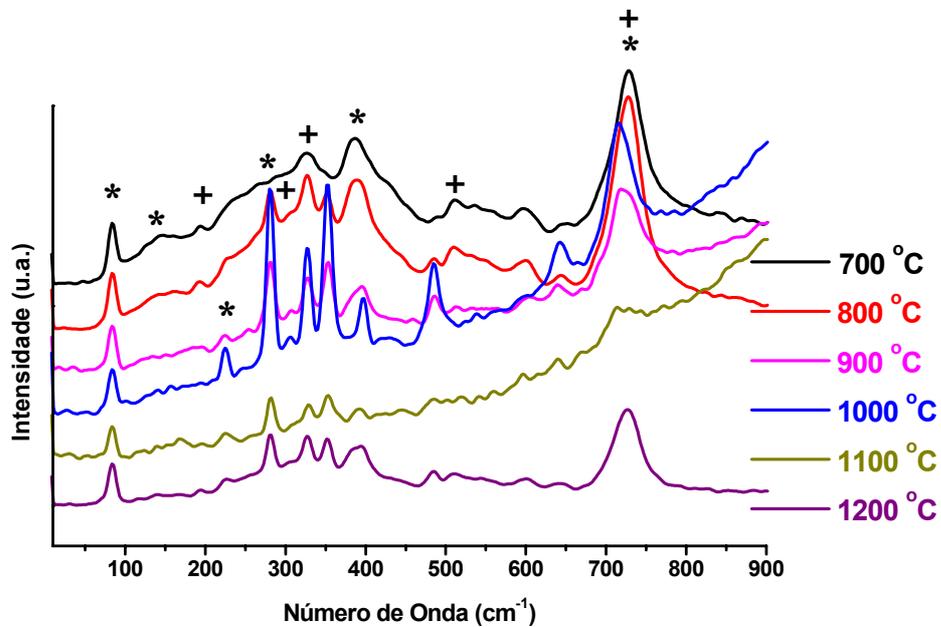


Figura 4. 25 Espectro Raman do pó precursor de  $Mg_2TiO_4$  dopado com manganês calcinado a diferentes temperaturas; (\*) espinélio, (+) ilmenita

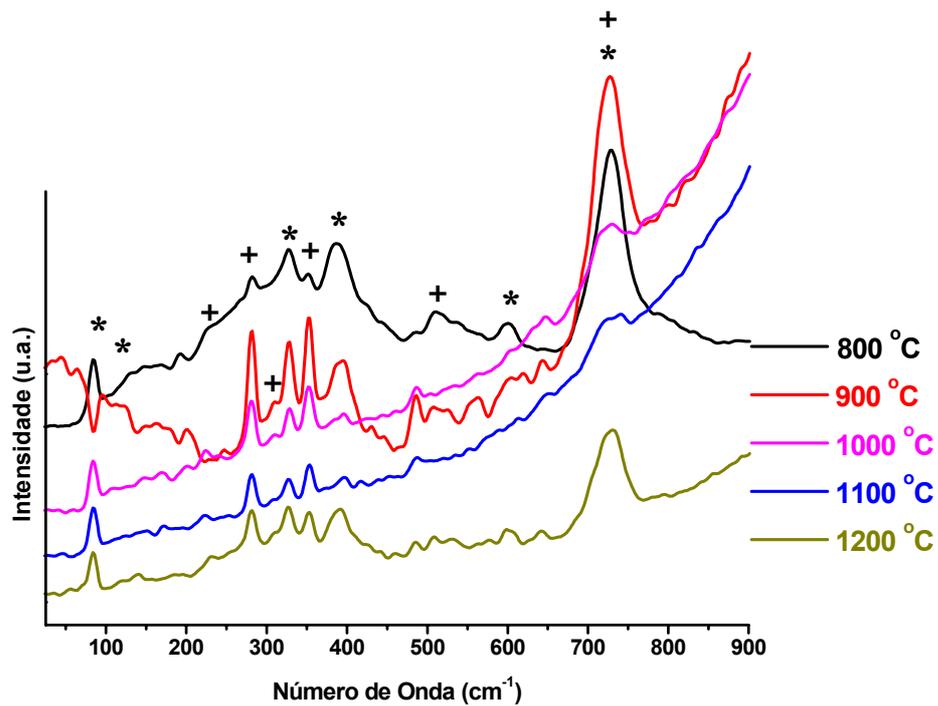


Figura 4. 26 Espectro Raman do pó precursor de Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> dopado com ferro calcinado a diferentes temperaturas; (\*) espinélio, (+) ilmenita

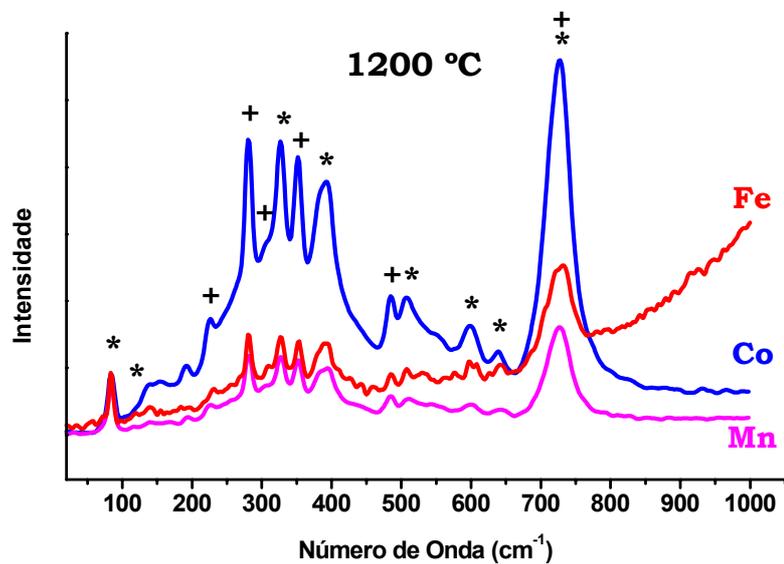
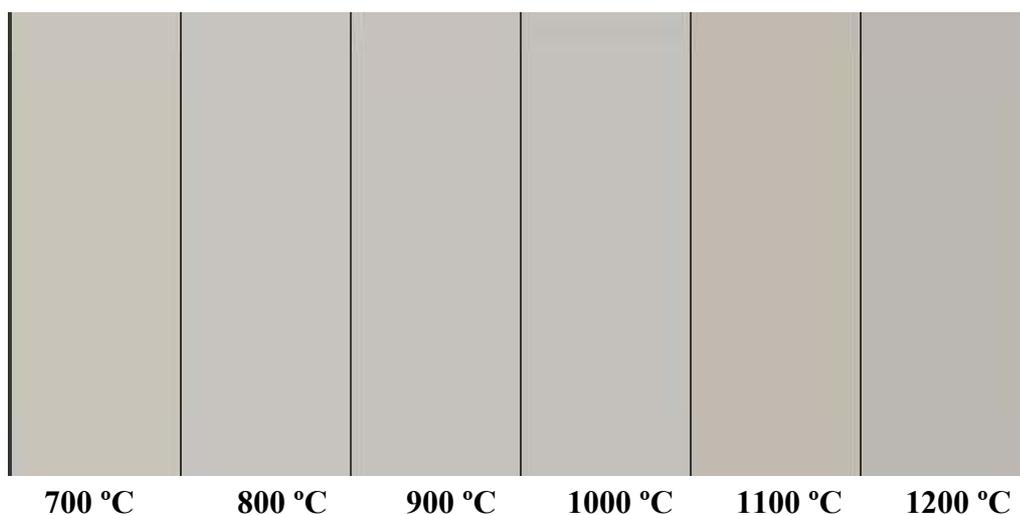


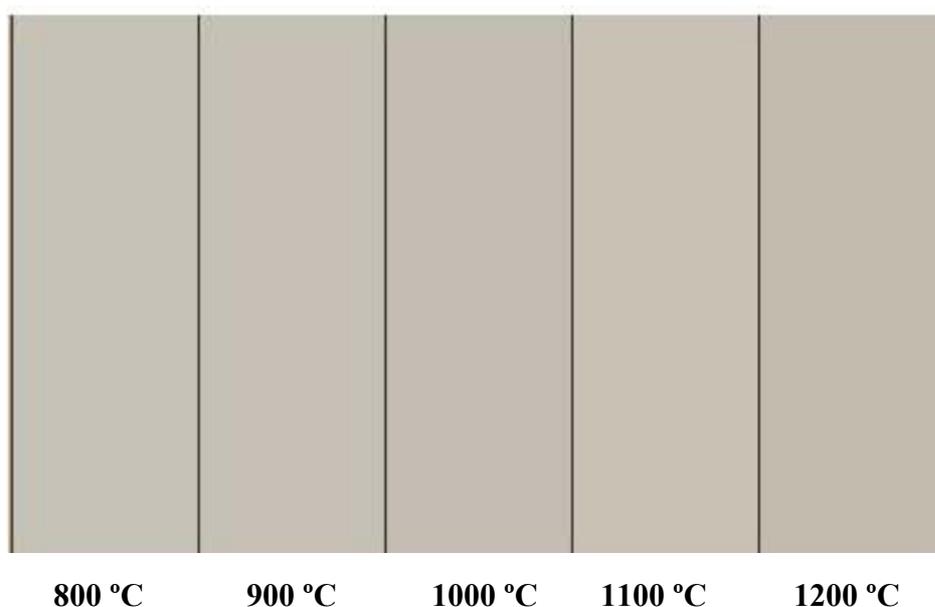
Figura 4. 27 Espectros Raman dos pós precursores de Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> dopados e calcinados a 1200 °C, (\*) espinélio, (+) ilmenita

## 4.5 Colorimetria

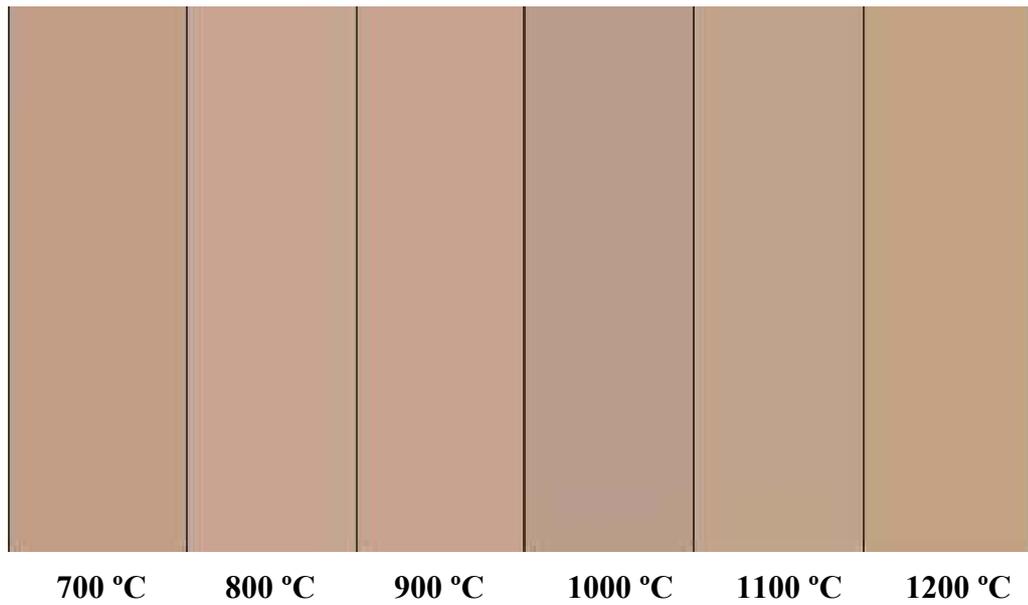
O ortotitanato de magnésio puro não é colorido, como relatado anteriormente. Já com a presença do íon cromóforo  $\text{Co}^{2+}$ , adquire uma coloração azul-esverdeada. Quando foi adicionado o cromóforo  $\text{Mn}^{2+}$ , os pós adquiriram uma coloração marrom clara e para o cromóforo  $\text{Fe}^{3+}$  uma leve alteração na cor, a partir do não dopado, foi observada (Figuras 4.28 a 4.31).



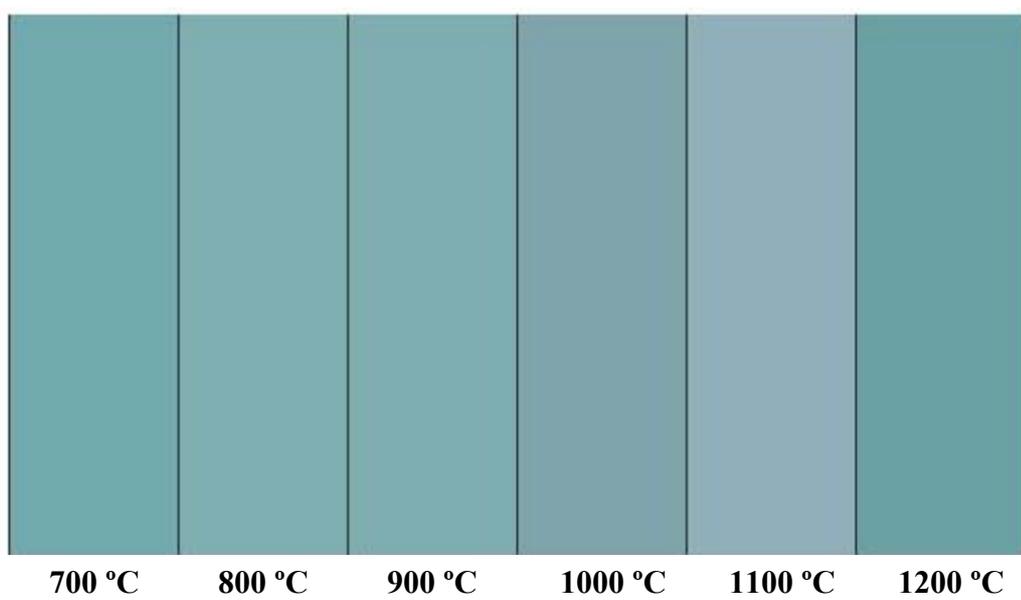
**Figura 4. 28 Cores obtidas dos pós precursores não dopados após calcinação**



**Figura 4. 29 Cores obtidas após calcinação dos pós precursores dopados com  $\text{Fe}^{3+}$**



**Figura 4. 30 Cores obtidas após calcinação dos pós precursores dopados com Mn<sup>2+</sup>**



**Figura 4. 31 Cores obtidas após calcinação dos pós precursores dopados com Co<sup>2+</sup>**

Os resultados de colorimetria estão apresentados na Tabela 4.3.

**Tabela 4. 3 Dados colorimétricos das amostras no sistema CIELab**

<b>Amostras</b>	<b>T (°C)</b>	<b>L</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
<b>Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub></b>	<b>700</b>	<b>81,97</b>	<b>0,49</b>	<b>1,99</b>
<b>Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub></b>	<b>800</b>	<b>80,40</b>	<b>0,30</b>	<b>2,78</b>
<b>Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub></b>	<b>900</b>	<b>81,15</b>	<b>-0,04</b>	<b>2,02</b>
<b>Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub></b>	<b>1000</b>	<b>79,44</b>	<b>-0,02</b>	<b>2,64</b>
<b>Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub></b>	<b>1200</b>	<b>76,09</b>	<b>-0,12</b>	<b>3,38</b>
<b>Mg<sub>1,98</sub>Co<sub>0,02</sub>TiO<sub>4</sub></b>	<b>700</b>	<b>67,24</b>	<b>-18,65</b>	<b>-7,97</b>
<b>Mg<sub>1,98</sub>Co<sub>0,02</sub>TiO<sub>4</sub></b>	<b>800</b>	<b>68,99</b>	<b>-16,33</b>	<b>-6,81</b>
<b>Mg<sub>1,98</sub>Co<sub>0,02</sub>TiO<sub>4</sub></b>	<b>900</b>	<b>68,88</b>	<b>-16,19</b>	<b>-6,75</b>
<b>Mg<sub>1,98</sub>Co<sub>0,02</sub>TiO<sub>4</sub></b>	<b>1000</b>	<b>66,17</b>	<b>-12,50</b>	<b>-7,89</b>
<b>Mg<sub>1,98</sub>Co<sub>0,02</sub>TiO<sub>4</sub></b>	<b>1100</b>	<b>70,90</b>	<b>-9,81</b>	<b>-9,11</b>
<b>Mg<sub>1,98</sub>Co<sub>0,02</sub>TiO<sub>4</sub></b>	<b>1200</b>	<b>63,18</b>	<b>-18,17</b>	<b>-8,06</b>
<b>Mg<sub>1,98</sub>Mn<sub>0,02</sub>TiO<sub>4</sub></b>	<b>700</b>	<b>70,23</b>	<b>11,00</b>	<b>16,14</b>
<b>Mg<sub>1,98</sub>Mn<sub>0,02</sub>TiO<sub>4</sub></b>	<b>800</b>	<b>70,68</b>	<b>10,92</b>	<b>15,68</b>
<b>Mg<sub>1,98</sub>Mn<sub>0,02</sub>TiO<sub>4</sub></b>	<b>900</b>	<b>70,02</b>	<b>10,59</b>	<b>15,62</b>
<b>Mg<sub>1,98</sub>Mn<sub>0,02</sub>TiO<sub>4</sub></b>	<b>1000</b>	<b>67,05</b>	<b>9,77</b>	<b>13,24</b>
<b>Mg<sub>1,98</sub>Mn<sub>0,02</sub>TiO<sub>4</sub></b>	<b>1100</b>	<b>69,47</b>	<b>8,85</b>	<b>16,22</b>
<b>Mg<sub>1,98</sub>Mn<sub>0,02</sub>TiO<sub>4</sub></b>	<b>1200</b>	<b>69,22</b>	<b>9,11</b>	<b>20,43</b>
<b>Mg<sub>1,98</sub>Fe<sub>0,02</sub>TiO<sub>4</sub></b>	<b>800</b>	<b>79,50</b>	<b>0,49</b>	<b>6,20</b>
<b>Mg<sub>1,98</sub>Fe<sub>0,02</sub>TiO<sub>4</sub></b>	<b>900</b>	<b>79,05</b>	<b>0,53</b>	<b>6,42</b>
<b>Mg<sub>1,98</sub>Fe<sub>0,02</sub>TiO<sub>4</sub></b>	<b>1000</b>	<b>77,50</b>	<b>0,44</b>	<b>6,08</b>
<b>Mg<sub>1,98</sub>Fe<sub>0,02</sub>TiO<sub>4</sub></b>	<b>1100</b>	<b>79,44</b>	<b>0,80</b>	<b>8,01</b>
<b>Mg<sub>1,98</sub>Fe<sub>0,02</sub>TiO<sub>4</sub></b>	<b>1200</b>	<b>77,10</b>	<b>0,58</b>	<b>7,70</b>

Para as amostras não dopadas, foi observado que o valor da coordenada L diminui com o aumento da temperatura de calcinação, indicando que os pós adquirem um tom mais escuro. O valor da coordenada  $a^*$  também diminui com o aumento da temperatura. Já para a coordenada  $b^*$ , o valor aumenta com o aumento da temperatura. Observa-se, também, que os pós de  $Mg_2TiO_4$  puros estão mais próximos da cor branca já que possuem menor quantidade de defeitos e, portanto, refletem todas as cores na região do espectro visível (Figura 4.28).

Quando é feita a dopagem com  $Co^{2+}$ , os pós absorvem na região do amarelo e do vermelho (Figura 4.31), como indicado pelos valores negativos de  $a^*$  e  $b^*$ , apresentado assim uma combinação das cores azul e verde. É importante notar que a 700 °C, quando somente há espinélio, e a 1200 °C, onde a recristalização do espinélio já é bem evidente, os valores das coordenadas praticamente não diferem, o que pode acontecer devido à presença do magnésio nos sítios tetraédricos, permitindo assim uma maior distribuição do cobalto também por estes sítios. Na estrutura ilmenita, estão presentes apenas sítios octaédricos. Deste modo, observa-se uma redução na tonalidade verde (mistura de amarelo e azul), à medida que ilmenita é formada, voltando a aumentar a 1200 °C, quando o espinélio volta a cristalizar. No titanato de zinco ( $Zn_2TiO_4$ ), também com estrutura espinélio, por exemplo, o cromóforo cobalto tem preferência por sítios octaédricos, produzindo então a cor amarela (SOUZA, 2006).

Ao correlacionar a distribuição do  $Co^{2+}$  nos sítios tetraédricos e octaédricos, com o efeito Jahn Teller e a sua influência na cor, a seguinte situação é observada – quando o  $Co^{2+}$  se localiza apenas em sítios tetraédricos, um único desdobramento dos orbitais d é observado, levando a níveis intermediários dentro do gap; quando o  $Co^{2+}$  passa a ocupar também os sítios octaédricos, leva a novos níveis intermediários dentro do gap. Quando isso ocorre, o valor do gap diminui, levando à reflexão de fótons de menor energia e,

conseqüentemente, maiores comprimentos de onda, ou seja, cores mais próximas do amarelo.

Para os pós dopados com  $Mn^{2+}$  uma mistura de cores (violeta, verde e amarelo) é observada dando um tom marrom que fica mais escuro com o aumento da temperatura de calcinação. Em sítios octaédricos, o manganês confere cor laranja aos pós, que é uma mistura das cores vermelho e amarelo, (EKAMBARAM, 2005). Quando ocupa sítios tetraédricos a cor observada é rosa, que é uma mistura das cores vermelho e azul (LOPEZ-NAVARRETE e OCAÑA, 2004). No caso do  $Mg_2TiO_4$ , o Mg ocupa sítios tetraédricos e octaédricos, de modo o Mn também pode ocupar esses dois sítios. Por outro lado, na ilmenita o Mn é distribuído pelos sítios octaédricos, uma vez que apenas estes estão presentes na fase ilmenita. Os valores positivos de  $a^*$  e  $b^*$  seguem a mesma tendência, diminuem até 1000 °C, onde a presença de ilmenita é máxima, aumentando em temperaturas maiores, com a recristalização do espinélio. Esses resultados indicam que o manganês se encontra, predominantemente, em sítios octaédricos, mesmo quando o espinélio está presente, uma vez que são observados valores positivos e relativamente altos de  $a^*$  e  $b^*$ , nas temperaturas em que o espinélio está presente como fase majoritária. As diminuições de  $a^*$  e  $b^*$  provavelmente estão relacionadas a uma estrutura menos simétrica, quando a ilmenita é formada.

Para o  $Fe^{3+}$ , uma leve alteração na cor com relação ao pó não dopado foi observada, especialmente nos valores de  $b^*$ , que aumentam. Neste caso, um aumento da concentração deste dopante pode levar a uma maior variação visual e nos dados colorimétricos. Os valores dos parâmetros  $b^*$  são maiores a 1100 °C, quando a recristalização do espinélio acontece.

Os dados de reflectância estão plotados nas figuras 4.32 a 4.35.

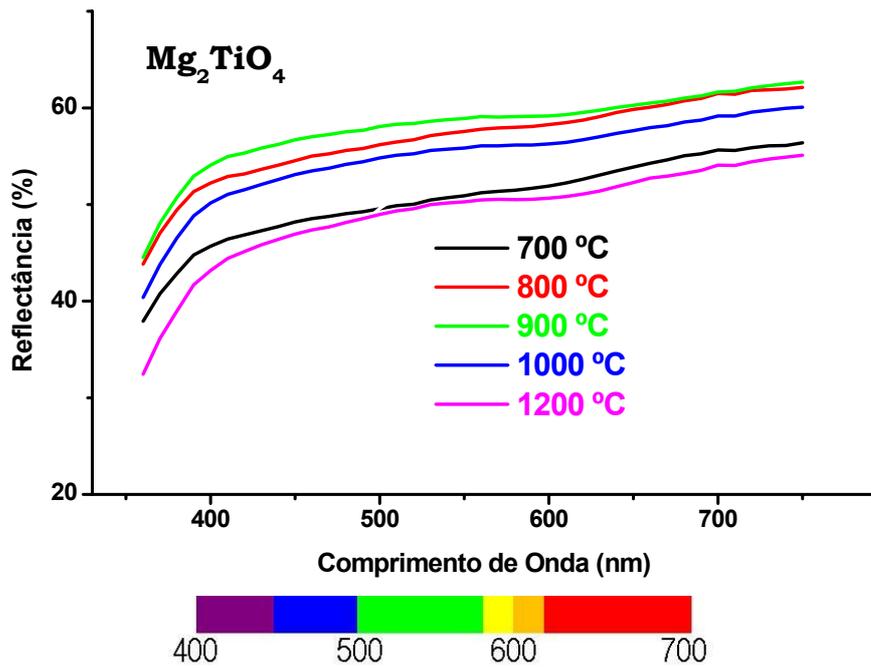


Figura 4. 32 Espectros de Reflectância dos pós precursores não dopados calcinados a diferentes temperaturas

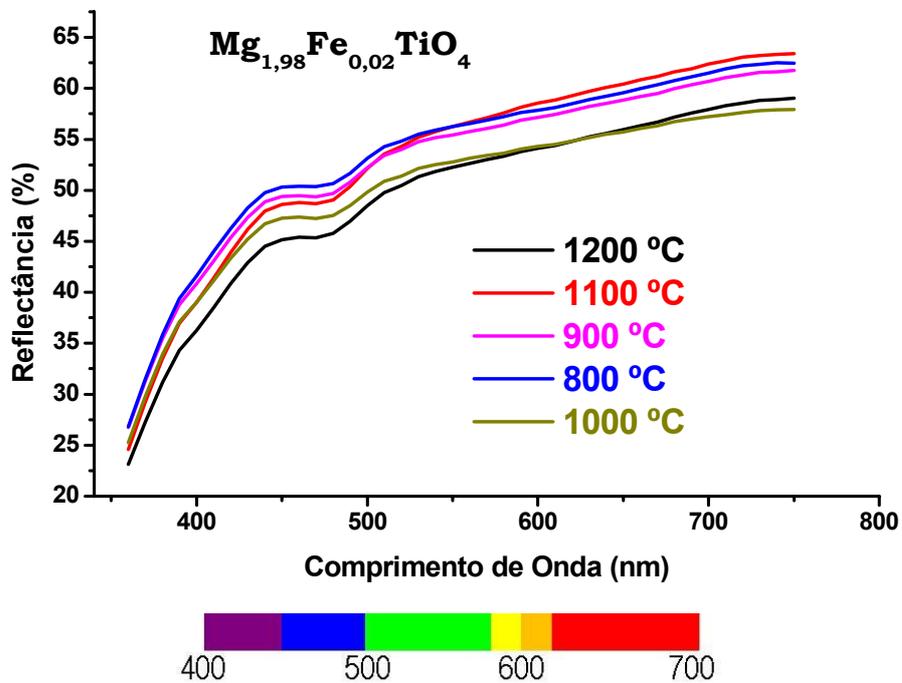


Figura 4. 33 Espectros de Reflectância dos pós precursores dopados com Fe<sup>3+</sup> calcinados a diferentes temperaturas

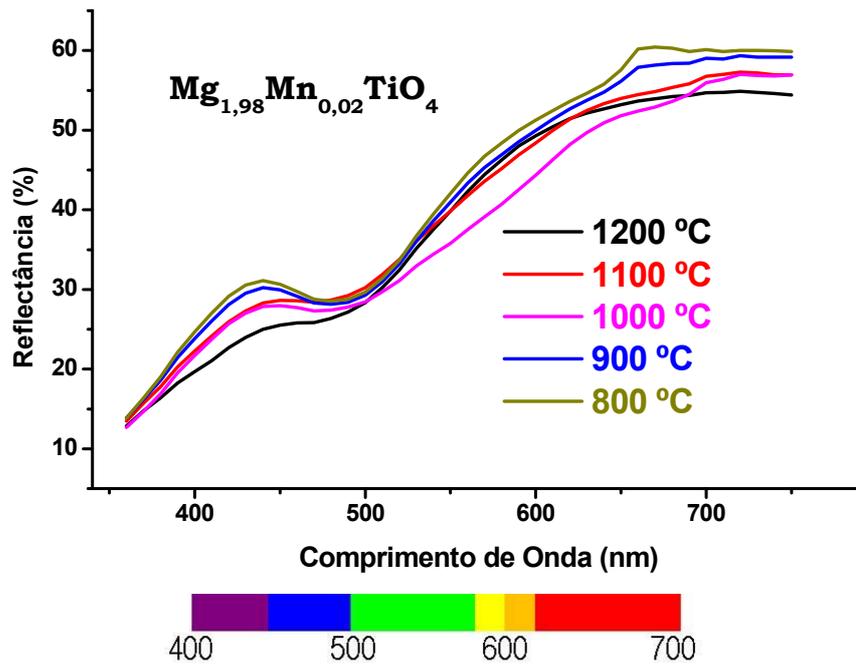


Figura 4. 34 Espectros de Reflectância dos pós precursores dopados com Mn<sup>2+</sup> calcinados a diferentes temperaturas

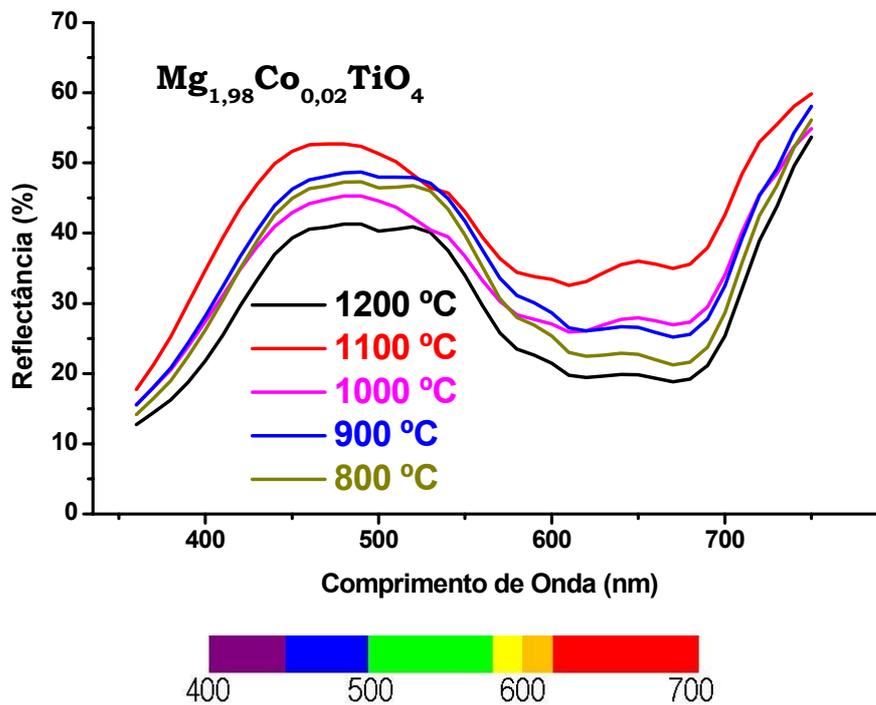


Figura 4. 35 Espectros de Reflectância dos pós precursores dopados com Co<sup>2+</sup> calcinados a diferentes temperaturas

As figuras 4.36 a 4.39 mostram a deconvolução do espectro de absorção, na região do visível.

De acordo com DONDI et al., o principal aspecto do espectro UV-vis-NIR dos pigmentos a base de rutilo é uma banda atribuída à transferência de carga  $Ti^{4+} - O^{2-}$ , que se move para regiões próximas do UV ( $30.000\text{ cm}^{-1}$ ), no anatase, e para a região violeta da luz visível ( $25.000\text{ cm}^{-1}$ ), resultando em uma cor amarelo pálida. Um deslocamento gradual dessa banda pode ser observado, junto com a transição anatase-rutilo no material não dopado.

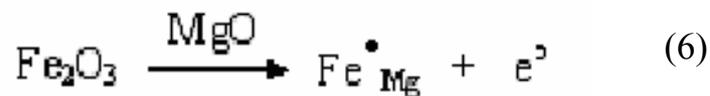
Uma sobreposição dos efeitos de transferência de carga e campo cristalino ocorre nesse tipo de sistema, tornando muito difícil qualquer interpretação quantitativa, com uma abordagem espectroscópica rigorosa.

No presente caso, as bandas em torno de  $29.000\text{ cm}^{-1}$ , presentes em todos os espectros, são, portanto, atribuídas à transferências de cargas  $Ti^{4+} \leftrightarrow O^{2-}$  [DONDI et al, 2006]. Um deslocamento desta banda é observado, como apresentado na tabela 4.4, devido aos defeitos gerados pela presença dos dopantes, que também provocam o aumento na transferência de cargas e, conseqüentemente, na intensidade dessa banda.

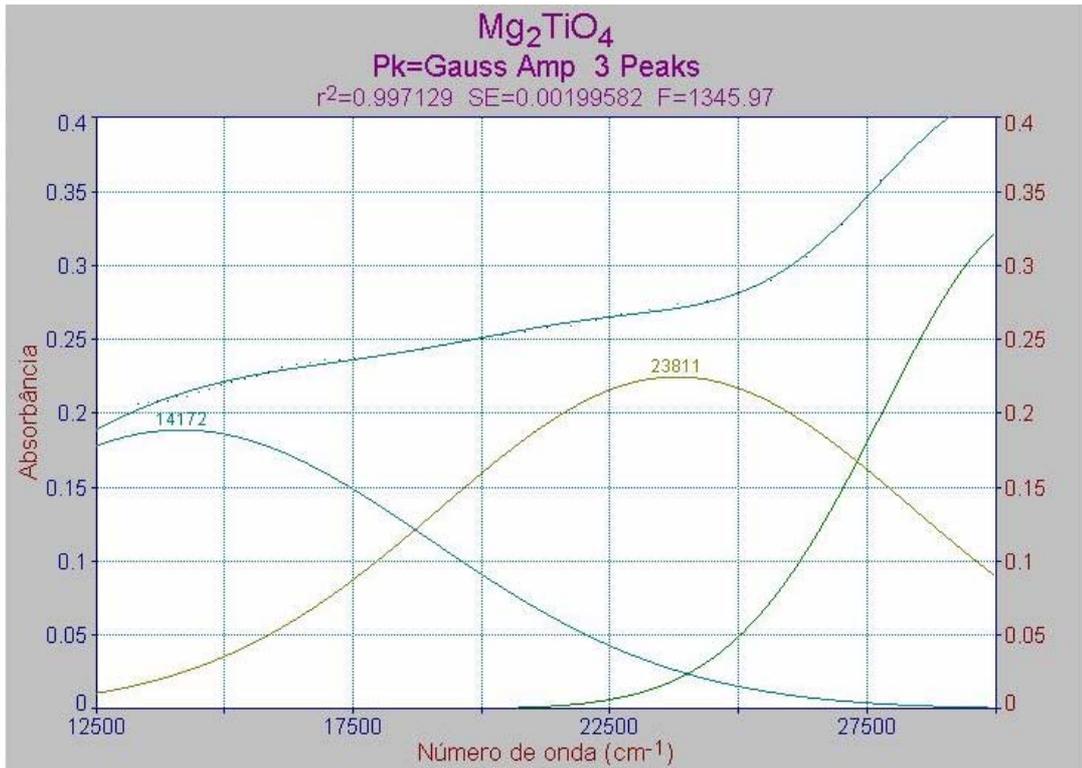
**Tabela 4. 4 Valores das bandas de absorção após deconvolução dos espectros**

Amostra	Bandas de Absorção		
	Centro	Intensidade	FWHM
Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	14.172	0,19	11.409
	23.811	0,22	10.792
	29.736	0,31	7.249
Mg <sub>1,98</sub> Co <sub>0,02</sub> TiO <sub>4</sub>	14.622	0,31	1.633
	16.328	0,34	2.717
	18.278	0,30	10.070
	28.599	0,85	8.387
Mg <sub>1,98</sub> Fe <sub>0,02</sub> TiO <sub>4</sub>	14.616	0,20	11.702
	22.180	0,18	8.223
	29.954	0,67	26.178
Mg <sub>1,98</sub> Mn <sub>0,02</sub> TiO <sub>4</sub>	13.873	0,21	8.168
	20.401	0,41	5.622
	28.625	0,88	9.141

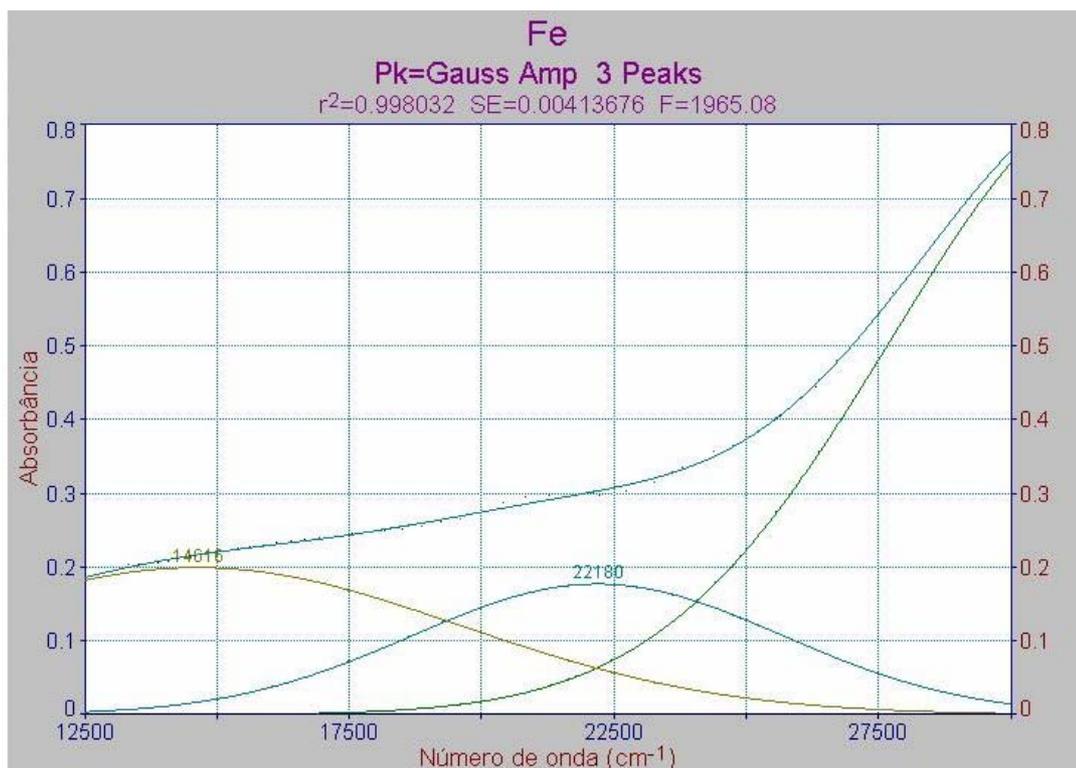
Fazendo uso da notação de KRÖGER – VINK (CHIANG, 1997), as equações 6, 7 e 8 podem descrever o processo que possibilita o aumento de transferência de carga.



No material puro (Figura 4.36), em comparação com o espectro de absorvância do  $\text{TiO}_2$ , rutilo, observam-se mais duas transições em 14.172 e 23.811  $\text{cm}^{-1}$  que são características da matriz do espinélio, não dopada. Com a adição de ferro (Figura 4.37), observa-se que os espectros pouco diferem nessa região.



**Figura 4. 36 Deconvolução do espectro de absorvância na região do visível do  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  calcinado a 800 °C**

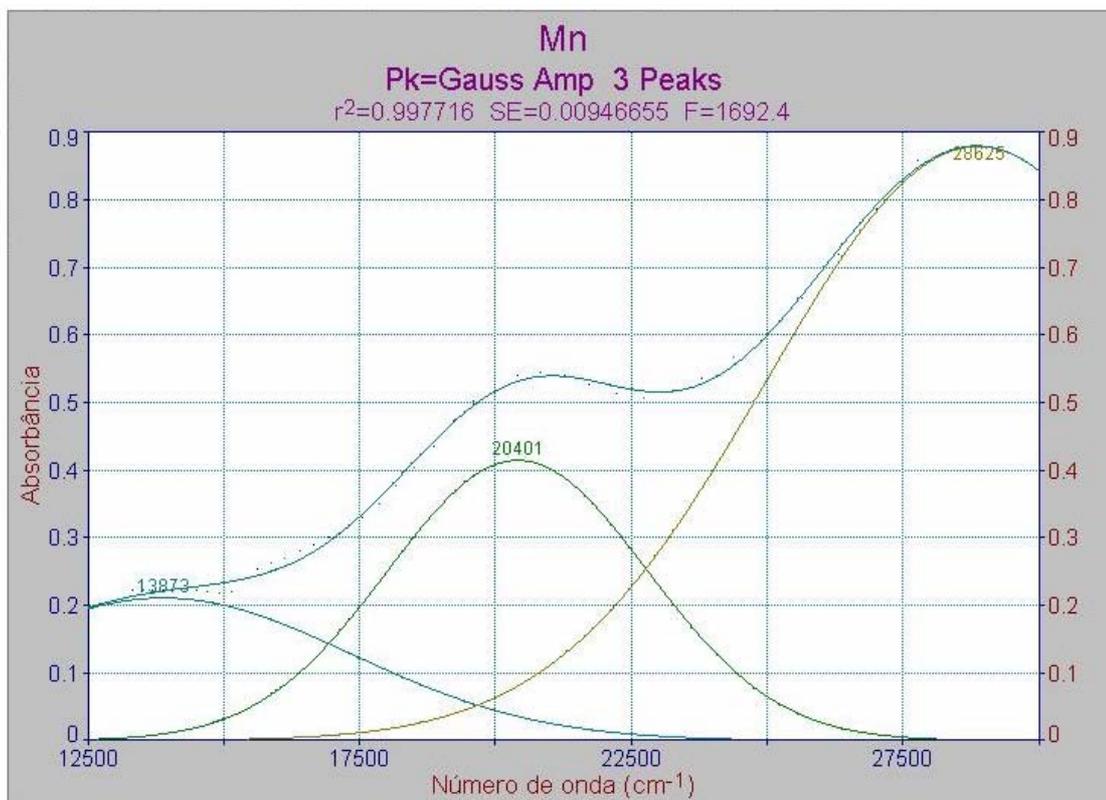


**Figura 4. 37 Deconvolução do espectro de absorvância na região do visível do  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  dopado com ferro calcinado a  $800\text{ }^\circ\text{C}$**

Os espectros dos complexos de Mn (II) tetraédricos ocorrem em três regiões bem definidas devido ao baixo valor de Dq envolvido. Portanto, transições para os componentes de  $^4\text{G}$  surgem entre  $19.000 - 25.000\text{ cm}^{-1}$ , as de  $^4\text{P}$  e  $^4\text{D}$  entre  $25.000$  e  $29.000\text{ cm}^{-1}$ , enquanto as do  $^4\text{F}$  estão entre  $35.000$  e  $38.000\text{ cm}^{-1}$ . Essas transições não são observadas no presente material. Por outro lado, os coeficientes de extinção de espécies octaédricas são bastante baixos, quando comparados com espécies tetraédricas ou fora de centro. Neste caso, a visualização dessas transições pode ser dificultada. Em complexos em que o Mn (II) é ligado a um ligante orgânico, muitas transições d-d não são observadas.

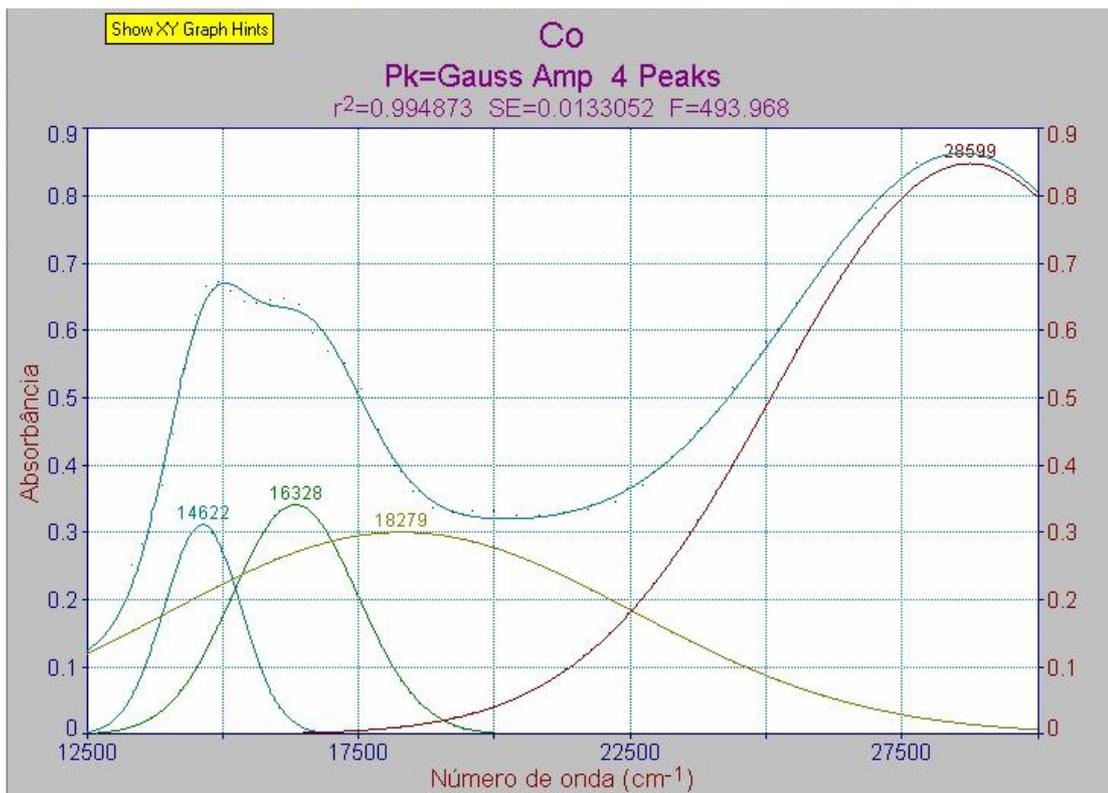
No presente caso (Figura 4.38), com a adição do manganês, observa-se uma banda de absorção em  $20.401\text{ cm}^{-1}$ . Acreditamos que essa transição seja do tipo  $4\text{T}_{1g}$  ( $^4\text{G}$ ) devido ao  $\text{Mn}^{2+}$  em sítio octaédrico, uma vez que o complexo  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  apresenta essa transição em  $18.700\text{ cm}^{-1}$ , e no presente caso, o campo ligante é mais forte, aumentando a repulsão e, portanto, o Dq. Esse

resultado confirma a atribuição anterior, de que o manganês se localiza preferencialmente em sítios octaédricos.



**Figura 4. 38 Deconvolução do espectro de absorvância na região do visível do Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> dopado com manganês calcinado a 800 °C**

Segundo LEVER (1984), existe uma variedade de complexos de Co (II) com coordenação tetraédrica com intensas cores azul ou verde. Esse é mais um indício de que, no presente caso, o cobalto ocupa preferencialmente os sítios tetraédricos. As transições  $4T_1(F) \rightarrow 4A_2$  e  $4T_{1p} \rightarrow 4A_2$  aparecem como múltiplas absorções na região do infravermelho e do visível (Figura 4.39), respectivamente. Portanto, é provável que a última esteja ocorrendo neste material.



**Figura 4. 39** Deconvolução do espectro de absorvância na região do visível do  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  dopado com cobalto calcinado a  $800\text{ }^\circ\text{C}$

Os valores do gap ótico de energia são mostrados na figura 4.36. Para a amostra de ortotitanato de magnésio, sem adição de dopantes, calcinada a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , o gap é bem menor que para as amostras dopadas e calcinadas nesta mesma temperatura devido a ela ainda apresentar um certo grau de amorficidade, como indicado nos resultados de DRX. Além disso, a ligação Mg – O é covalente e direcional e a ligação Ti – O também apresenta este caráter só que em menor grau. Esse comportamento provoca a distorção na célula unitária uma vez que os níveis de energia dos orbitais do titânio são novamente desdobrados devido ao efeito Jahn-Teller.

Com o aumento da temperatura de calcinação a estrutura é mais cristalina e o valor do gap aumenta, pois a quantidade de defeitos diminui. A adição dos dopantes aumenta a periodicidade, como observado nas análises de DRX, por isso o valor do gap para as amostras dopadas é maior. A adição de ferro organiza o sistema espinélio, o que leva a maiores valores de energia do gap. Os outros

dois dopantes, manganês e cobalto, apresentam comportamento semelhante uma vez que não promovem a organização do sistema, causando a geração de mais defeitos. Deve-se ressaltar, que os valores de gap de energia obtidos não são valores verdadeiros e sim “pseudogaps” uma vez que coexiste mais de uma fase nos compostos.

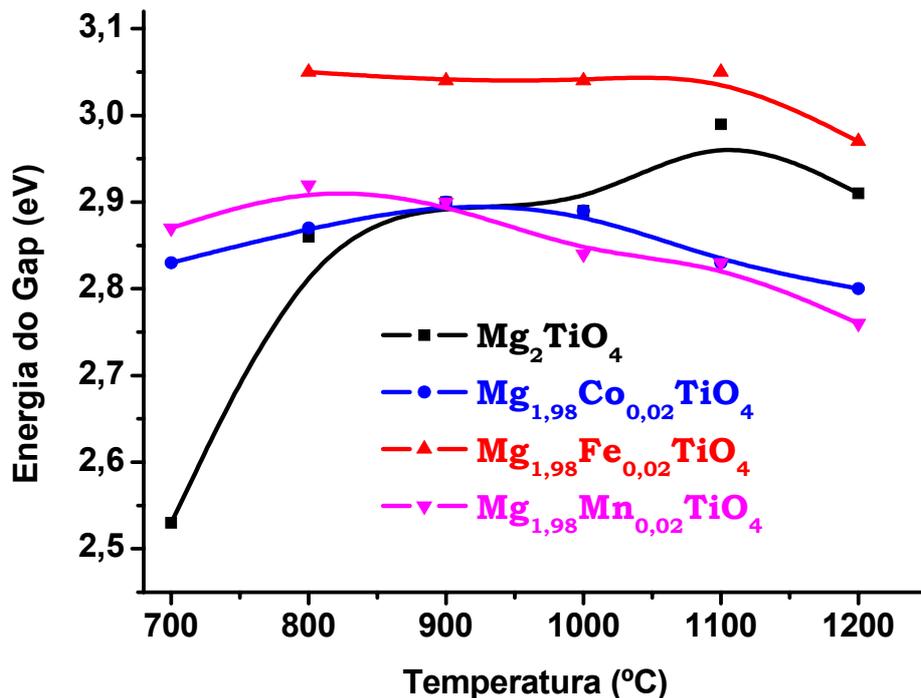
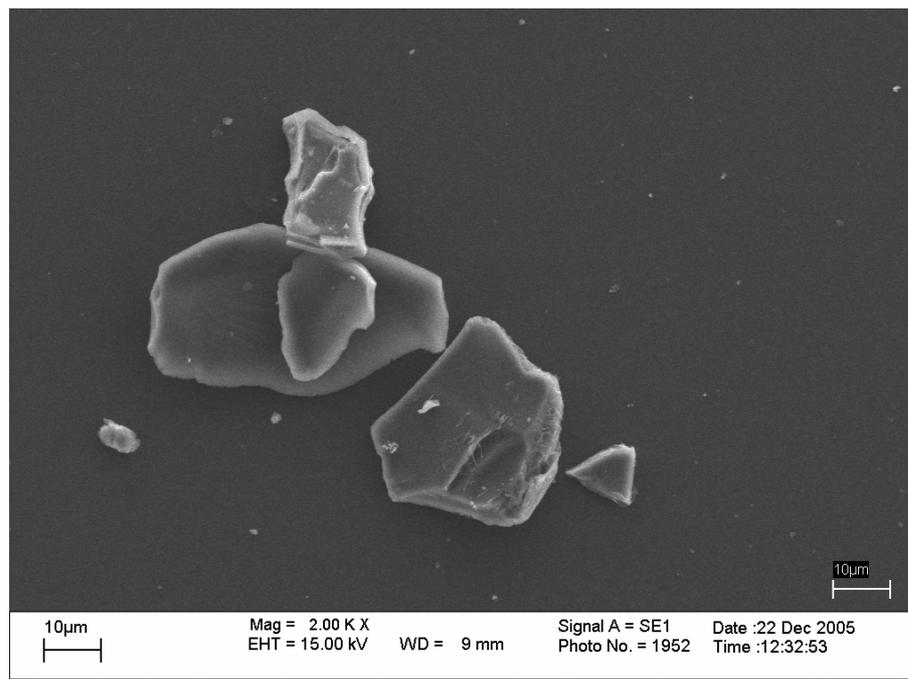


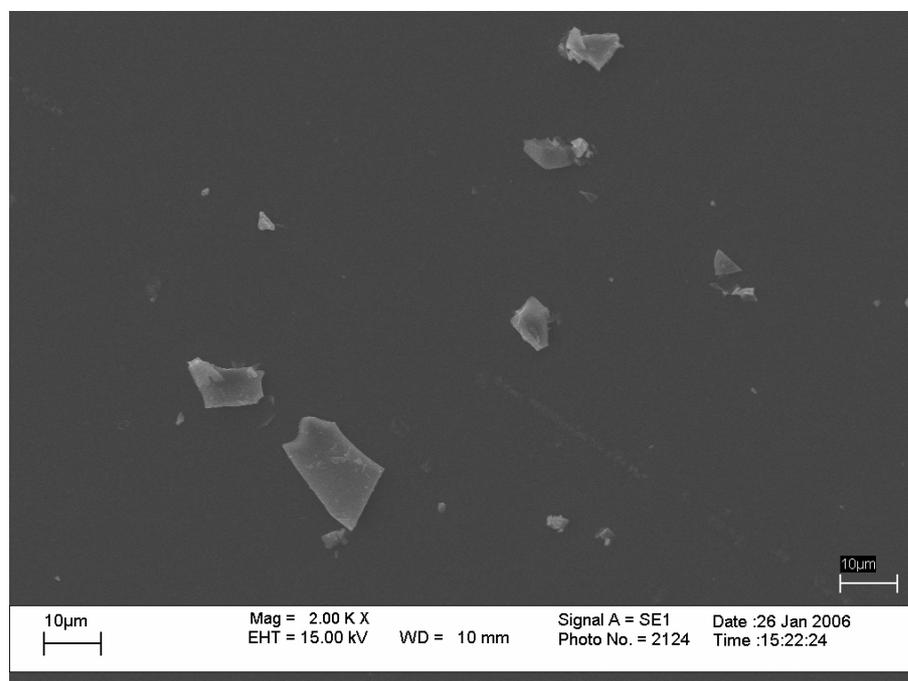
Figura 4. 40 Valores de energia do Gap dos pós precursores puro e dopados calcinados a diferentes temperaturas

#### 4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

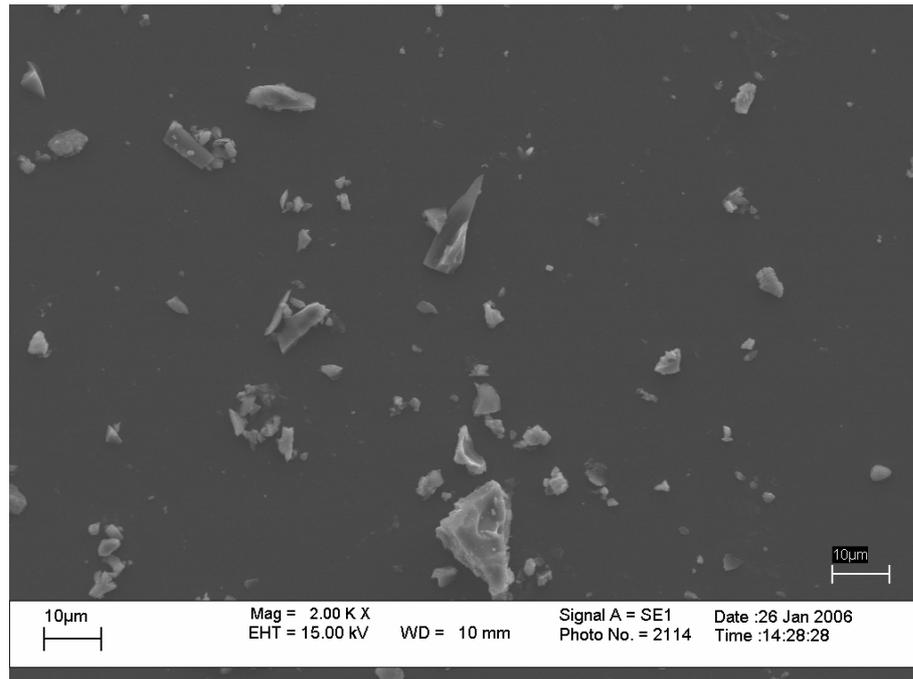
As figuras 4.41 a 4.46 apresentam as fotomicrografias dos pós. É observado que as partículas são micrométricas e a adição dos dopantes reduz o crescimento das partículas. O processo de sinterização é semelhante para as amostras nesta temperatura.



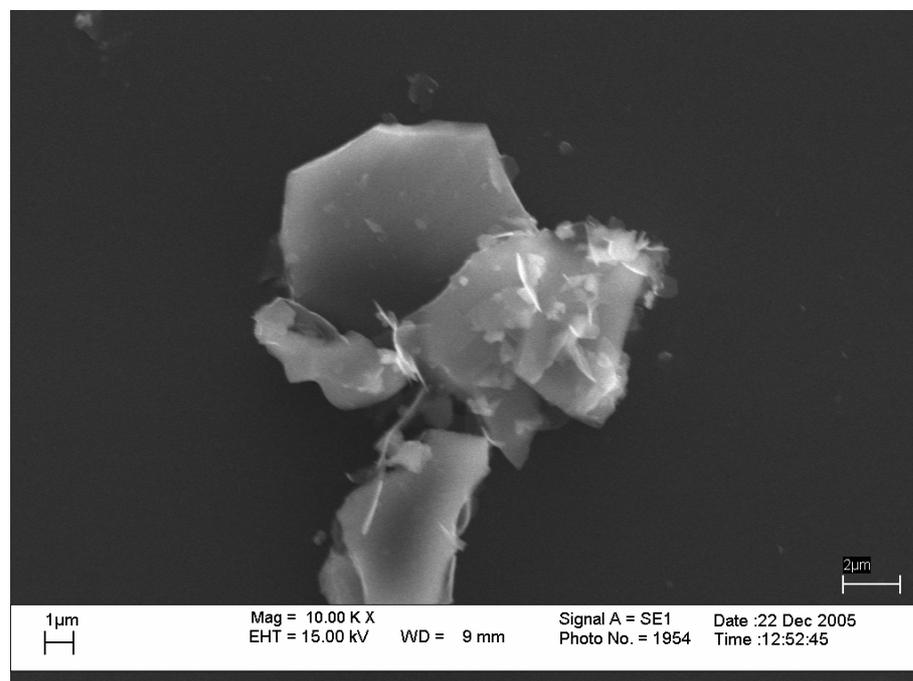
**Figura 4. 41** Fotomicrografia eletrônica de varredura para o espinélio  $Mg_2TiO_4$  não dopado calcinado a 700 °C



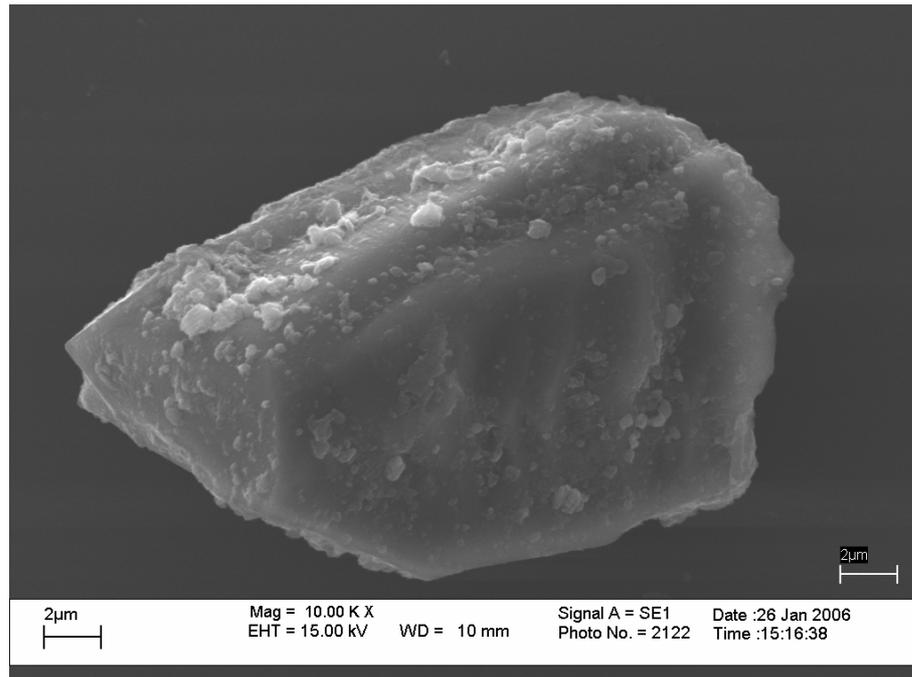
**Figura 4. 42** Fotomicrografia eletrônica de varredura para o espinélio  $Mg_2TiO_4$  dopado com manganês calcinado a 700 °C



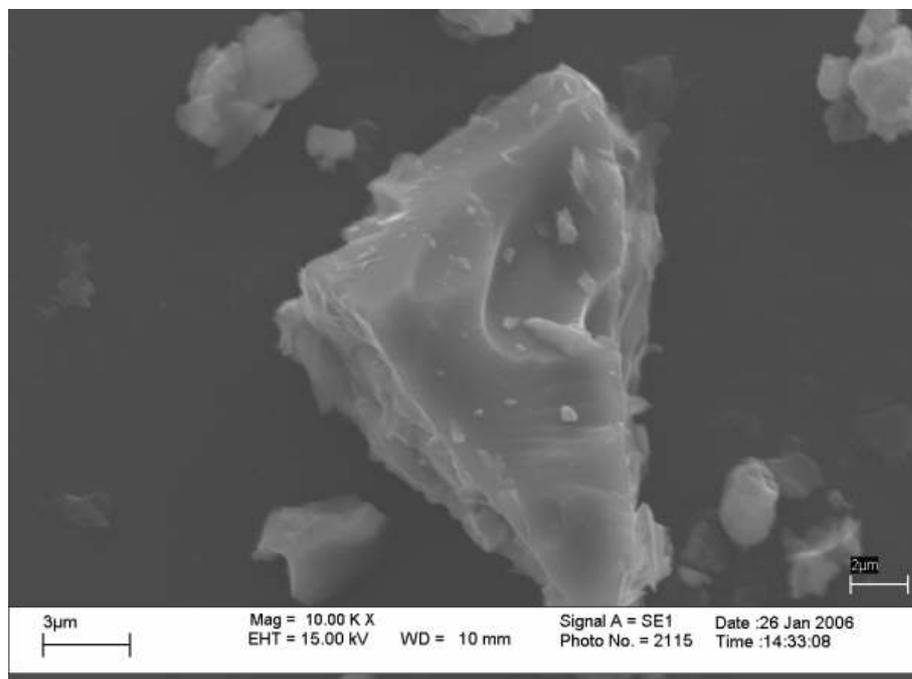
**Figura 4. 43 Fotomicrografia eletrônica de varredura para o espinélio  $Mg_2TiO_4$  dopado com cobalto calcinado a 700 °C**



**Figura 4. 44 Fotomicrografia eletrônica de varredura da sinterização do espinélio  $Mg_2TiO_4$  não dopado calcinado a 700 °C**



**Figura 4. 45 Fotomicrografia eletrônica de varredura da sinterização do espinélio  $Mg_2TiO_4$  dopado com manganês calcinado a 700 °C**



**Figura 4. 46 Fotomicrografia eletrônica de varredura da sinterização do espinélio  $Mg_2TiO_4$  dopado com cobalto calcinado a 700 °C**

**CAPÍTULO 5**  
**CONCLUSÕES**

Os resultados obtidos no DRX indicam que os compostos são monofásicos a 700 °C, porém o espectro Raman indicou alguns picos referentes a ilmenita. Com o aumento da temperatura, a decomposição de  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  em ilmenita,  $\text{MgTiO}_3$ , e um pouco de óxido de magnésio,  $\text{MgO}$ , é evidente, com recristalização do espinélio a partir de 1100 °C. Esse comportamento permanece quando o composto é dopado, porém a adição de cobalto aumenta o percentual de ilmenita formada, enquanto que o ferro estabiliza o espinélio.

A adição de  $\text{Fe}^{3+}$  provoca um aumento no valor do parâmetro de rede, que leva a uma melhor acomodação dos defeitos gerados por este dopante diminuindo a distorção da célula unitária, ajudando a estabilizar a fase espinélio. A presença de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  leva a uma maior perda de periodicidade a longo alcance, pois o primeiro diminui com o aumento da temperatura e o último tem um comportamento oscilante não próximo do valor teórico.

Os espectros Raman mostram um comportamento oposto em relação ao alargamento dos picos. Enquanto o cobalto leva a picos mais estreitos, o ferro e o manganês levam a picos mais largos. Isso indica a maior organização a curto alcance do sistema dopado com cobalto. Como consequência, pós dopados com cobalto apresentam picos mais estreitos na região do visível, levando a uma maior intensidade na cor.

Os pós dopados com cobalto absorvem na região do amarelo e do vermelho, produzindo uma mistura das cores verde e azul. O manganês apresenta tonalidade marrom clara e a adição de ferro provoca uma leve alteração na cor a partir dos pós não dopados.

A disposição dos cromóforos pelos sítios octaédricos e/ou tetraédricos e a distorção no cluster causada pelo efeito Jahn-Teller influenciam nas cores apresentadas pelos compostos bem como nas intensidades das mesmas. A deconvolução dos espectros de absorbância na região do visível permitiu verificar as prováveis transições que ocorrem com os íons de coordenação tetraédrica ou octaédrica.

**CAPÍTULO 6**  
**SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Estudar a aplicação destes pigmentos na área de cosméticos e tintas;
- Aumentar a concentração de cromóforo adicionado, principalmente para manganês e cobalto, a fim de se obter maiores intensidades das cores já apresentadas;
- Realizar a moagem do pó precursor, com calcinação em atmosfera de oxigênio, de modo a obter partículas nanométricas, avaliando o efeito do aumento da desordem na estabilização do espinélio e na cor;
- Estudar detalhadamente essas estruturas pelo método Rietveld para identificar a disposição dos cátions pelos sítios.

**CAPÍTULO 7**  
**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- ALARCON, et al. Pigments with spinel structure. *Br. Ceramic Trans. J.*, **84: 172, 1985.**
- ALDON, L. et al. Chemical and electrochemical Li-insertion into the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinel, *Chem. Mater.*, **16: 5721, 2004.**
- BARATON, M. I. et al., On the vibrational spectra and structure of  $\text{FeCrO}_3$  and of the ilmenite-type compounds  $\text{CoTiO}_3$  and  $\text{NiTiO}_3$ , *Journal of Solid State chemistry*, **112: 9, 1994.**
- CERRI, J.A. *Efeito do CoO e MnO<sub>2</sub> na Sinterização do SnO<sub>2</sub>*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, 1997. Dissertação de Mestrado.
- CHAVES, A. C. et al. Photoluminescence in disordered  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ , *Journal of Solid States Chemistry*, **179: 285, 2006.**
- CHIANG, Y. M.; KINGERY, W. D.; BIRNIE, D. P. III. “*Defects in Ceramics*”. IN: *Physical Ceramics – Principle for Ceramic Science and Engineering*. USA: John Wiley & Sons, 1997. cap. 2, p. 110-111.
- CYNN, H. et al. High-temperature Raman investigation of order-disorder behavior in the  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel. *Physical Review B*, **45: 500, 1992.**
- DONDI, M. et al, The role of counterions (Mo, Nb, Sb e W) in Cr-, Mn-, Ni- and Vn-doped rutile ceramics pigments part 2. Colour and technological properties. *Ceramics International*, **32: 393, 2006.**

- EKAMBARAM. S., Combustion synthesis and characterization of new class of ZnO-based ceramic pigments, *Journal of Alloys and Compounds*, **390: L4, 2005**.
- EL HADIGUI, S., VILMINOT, S. e BERNIER, J. C., Influence of sol-gel processing on the morphology and crystallization of Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> powders, *Materials Science Engineer A*, **109: 221, 1989**.
- EPPLER, R. A., Inverse Spinel Pigments, *Journal of the American Ceramic Society*, **66: 794, 1983**.
- FIGUEIREDO et al., Correlation among order-disorder, electronic levels, and photoluminescence in amorphous CT:Sm, *Chem. Mater.*, **18: 2904, 2006**.
- FINCH, A. A., LACHOWISK, E. E. e IRVINE, J. T. S., Microstructural investigation of reduced magnesium titanate spinels which have shown anomalous resistance behavior, *Materials Research Bulletin*, **30: 1513, 1995**.
- FLOT, D. M. e IRVINE, J. T. S., Synthesis, electrical properties and thermal analysis of transition metal-doped Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> spinels, *Solis States Ionics*, **135: 513, 2000**.
- GOUVEIA. D. S. *Espinélios Zn<sub>7-x</sub>Co<sub>x</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (x=0-7) obtidos pelo método pechini*. João pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2002. Dissertação de mestrado.

- ISOBE, M. e UEDA, Y., Synthesis, structure and physical properties of spinels solid solutions  $Mg_2TiO_4 - MgTi_2O_4$ , *Journal of Alloys and Compounds*, **383: 85, 2004**.
- JITIANU, M. et al. “IR Structural evidence of hydrotalcites derived oxidic forms”. *Vibrational Spectroscopy*, **22: 75, 2000**.
- KAKIHANA, M., YOSHIMURA, M., *Bulletin of Chemistry Society of Japan*, **72: 1427, 1999**.
- KIMMEL, G., et al., XRPD line-broadening analysis of stable and metastable nanocrystalline oxides, *Proceedings of the 22<sup>nd</sup> Risø International Symposium on science*, **283, 2001**.
- KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. *Introduction to ceramics*. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1976.
- LEITE, E. R., et al., Influence of polymerization on the synthesis of  $SrTiO_3$ : part I. Characteristics of the polymeric precursors and their thermal decomposition, *Ceramics International*, **21: 143, 1995a**.
- LEITE, E. R., et al., Influence of polymerization on the synthesis of  $SrTiO_3$ : part II. Particle and agglomerate morphologies, *Ceramics International*, **21: 153, 1995b**.
- LENGLET, M.; HOCHU, F. “Correlation between ionic-covalent parameters and infrared spectroscopic data in II – III transition metal spinel – type oxides”. *Materials Research Bulletin*, **32 (7): 863, 1997**.

- LEVER, A. B. P. *Inorganic electronic spectroscopy*. 2<sup>a</sup> edição. Amsterdam: Elsevier, 1984.
- LI, S. et al., Synthesis and anomalous magnetic properties of CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystallites with lattice distortion, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **Article in Press, 2006**.
- LLUSAR, M. et al., Colour Analysis of some cobalt-based blue pigments, *Journal of European Ceramic Society*, **21: 1121, 2001**.
- LÓPEZ, P. E.; CASTELLÓ, J. B. C.; CORDONCILLO, E. C. **Esmaltes y pigmentos cerámicos**. Castellón: Faeza Edictre Ibérica, 2001.
- LOPEZ-NAVARRETE, E.; OCAÑA, M., Aerosol-derived Mn-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pink pigments prepared in absence of fluxes, *Dyes and Pigments*, **61: 279, 2004**.
- LUCENA, P. R. et al, Synthesis by the polymeric precursor method and characterization of undoped and Sn, Cr and V-doped ZrTiO<sub>4</sub>, *Journal of Alloys and Compounds*, **397: 255, 2005**.
- MARTÍNEZ-LOPE, M. J., BAURA-PEÑA, M. P. e GARÍCA-CLAVEL, M. E., Synthesis of magnesium orthotitanate Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, *Thermochimic Acta*, **194: 59, 1992**.
- MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. *Análise Térmica de Materiais*, São Paulo: Ieditora, 2002.

- MUKAI, k.; ARIYOSHI K.; OHZUKU T. Comparative study of  $\text{Li}[\text{CrTi}]\text{O}_4$ ,  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$  and  $\text{Li}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}[\text{Li}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{Ti}]\text{O}_4$  in non-aqueous lithium cells. *Journal of Power Sources*, **146**; **213**, **2005**.
- MÜLLER-BUSCHBAUM, H. K., The crystal chemistry of  $\text{AM}_2\text{O}_4$  oxometallates, *Journal of Alloys and Compounds*, **349**: **49**, **2003**.
- NAKAMOTO, K. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*, John Wiley e Filhos, 1986.
- OCAÑA, M. et al., Preparations by hydrolysis of aerosols and colour properties of Cr-doped and Co-doped zircon powders. *Journal of European Ceramic Society*, **18**: **821**, **1998**.
- OZEL, E.; UNLUTURK, G.; TURAN, S., Production of brown pigments for porcelain insulator applications, *Journal of the European Ceramic Society*, **26**: **735**, **2006**.
- PAIVA-SANTOS, C. O. et al. *Cerâmica*, Influência da adição de La e Sr nos parâmetros estruturais do  $\text{PbTiO}_3$ , **35**: **153**, **1989**.
- PALDEY, S. et al. Evaluation of a spinel based pigment system as a CO oxidation catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, **56**: **241**, **2005**.
- PECHINI, , M. P, Method of preparing lead and alkaline: earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, *U. S. Pat.*, nº 3.330.697, 1967.

- PFAFF, G., Peroxide route for synthesis of magnesium titanate powders of various compositions, *Ceramics International*, **20: 111, 1994**.
- PINHEIRO, C. D. et al, The role of defect states in the creation of photoluminescence in SrTiO<sub>3</sub>, *Applied Physics A*, **77: 81, 2003**.
- PREUDHOMME, J. e TARTE, P. “Infrared studies of spinels - II: the experimental bases for solving the assignment problem”. *Spectrochimica Acta*, **27 – A: 845, 1971**.
- REN, F., et al., Chromium-based ceramic colors, *Ceramic Bulletin*, **71: 759, 1992**.
- SHINDO, I, Determination of the phase diagram by the slow cooling float zone method: the system MgO – TiO<sub>2</sub>, *Journal of Crystal Growth*, **50: 839, 1980**.
- SILVA, M. R. S. et al, Stability studies on undoped and doped Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, obtained by the polymeric precursor method, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **79: 421, 2005**.
- SIMÕES, A. Z.; Preparation of lanthanum doped Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> ceramics by the polymeric precursor method, *Materials Chemistry and Physics*, **Article in Press, 2005**.

- SOUZA, M. A. F. et al, Synthesis and characterization of  $Sr_{1-x}Mg_xTiO_3$  obtained by polymeric precursors method, *Materials Letters*, **59: 549, 2005**.
- SOUZA, S. C. et al, Study of the influence of pH on iron doped  $Zn_2TiO_4$  pigments, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **79, 451, 2005a**.
- SOUZA, S. C. et al, The effects of Co, Ni and Mn on the thermal processing of  $Zn_2TiO_4$  pigments, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **79, 455, 2005b**.
- SOUZA, S. C. *Pigmentos de diferentes cores a partir do espinélio  $Zn_2TiO_4$* . João pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2005. Dissertação de mestrado.
- ŠULCOVÁ, P.; TROJAN, M. New green pigments, *Dyes and Pigments*, **4: 83, 1998**.
- VASILIEV, A. N. et al., Specific heat and magnetic susceptibility of spinels compounds  $CdV_2O_4$ ,  $ZnV_2O_4$  e  $MgTi_2O_4$ , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **300: e375, 2006**.
- VINOETHINI, S.; SINGH, P.; BALASUBRAMANIAN, M., Synthesis of barium titanate nanopowder using polymeric precursor method, *Ceramics International*, **32: 99, 2006**.

- WEY, X.; CHEN, D. Synthesis and characterization of nanosized aluminate spinel by sol-gel technique, *Materials Letters*, **60**: 823, 2006.
- WEY, Y. J. et al. Effect of Ni doping on [MnO<sub>6</sub>] octahedron in LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *J. Phys. Chem. B*, **108**: 18547, 2004.
- WHITE, W. B. e DE ANGELIS, B. A., Interpretation of the vibrational spectra of spinels, *Spectrochimica Acta*, **23A**, 985, 1967.