

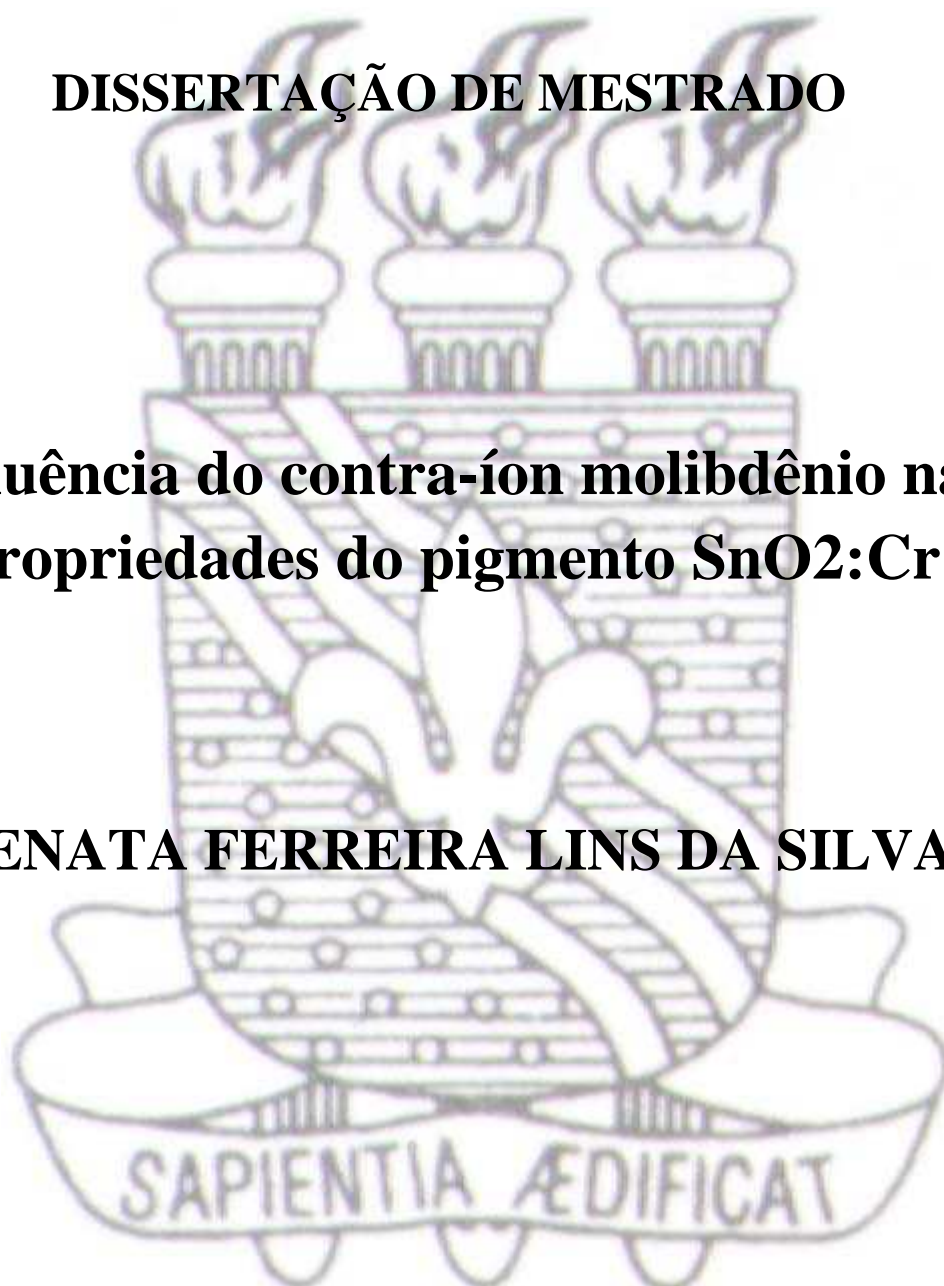


**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Influência do contra-íon molibdênio nas
propriedades do pigmento SnO₂:Cr**

RENATA FERREIRA LINS DA SILVA



**João Pessoa – PB - Brasil
Agosto/2008**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Influência do contra-íon molibdênio nas
propriedades do pigmento SnO₂: Cr**

RENATA FERREIRA LINS DA SILVA

Dissertação apresentada como
requisito para obtenção do título
de mestre em Química pela
Universidade Federal da Paraíba.

Orientadora: Prof. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos

2º Orientador: Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

***Bolsista Capes**

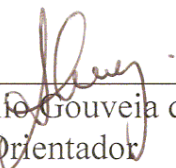
**João Pessoa – PB - Brasil
Agosto/2008**

Influência do Contra-Íon Molibdênio nas Propriedades do Pigmento SnO₂:Cr.

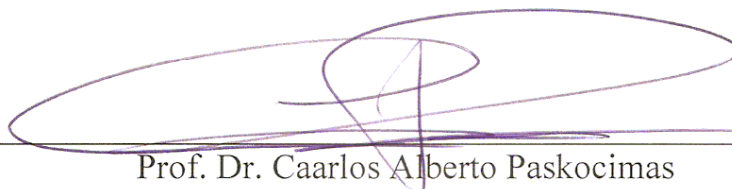
Aprovada pela banca examinadora:



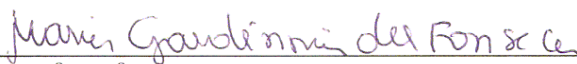
Prof^a. Dr^a. Ieda Maria Garcia dos Santos
Orientadora/Presidente



Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
2^o. Orientador



Prof. Dr. Caarlos Alberto Paskocimas
Examinador



Prof^a. Dr^a. Maria Gardênnia da Fonseca
Examinadora

Dedicatória:

Aos meus pais, Mariluce e Ademilson,
pelo apoio, carinho e incentivos
depositados.

Aos meus irmãos, Andréa Alessandro e
Richardson.

Aos meus sobrinhos, Ana Carolina e
Richard.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos meus familiares pelo apoio incondicional;

À minha orientadora, professora Dr^a Iêda Maria Garcia dos Santos, pela orientação, amizade, confiança e paciência depositados em mim;

Ao professor e orientador Dr. Antonio Gouveia de Souza, pela oportunidade de realização da minha pesquisa científica;

Ao meu querido Eduardo pelo amor e ajuda;

À todos os amigos do LACOM e da UFPB: Anderson, Andréa, Adriana, Christiano, Carol, Carlos, Danniely, Evaneide, Fagner, Glauco, Herbert, Hebert Viana, Jailson, Jefferson, Rosa, Maurines, Marta Célia, Raphael, Camila, Marcelo, Roberlúcia, Marcos, Geuza, Jailson Alexandre, Edson, Rodrigo, Raul, Manoel, Sávio, Natan, Ramon e Vaeudo pela ajuda, companhia, amizade, risadas e mão amiga nas horas de dificuldade;

À Soraia, Márcia e Mary um agradecimento especial por serem uma fonte constante de ajuda e conselhos;

Aos meus amigos de hoje e sempre, André, Nataly, Rafaela e Sayonara, obrigada por tudo;

Aos técnicos Rogério, Lúcia e Sr. Itânio, pela execução das análises (IV, TG, DTA e DRX) e Sr. João da hialotécnica pelo inestimável apoio e compreensão;

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

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Química da UFPB que contribuíram significativamente para meu aprimoramento profissional;

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

Á CAPES pelo apoio financeiro e ao CNPq pela ajuda e incentivo que vem proporcionando ao LACOM

“Por mais longa que seja a caminhada o
mais importante é dar o primeiro passo”

Vinícius de Moraes

RESUMO**Influência do contra-íon molibdênio nas propriedades do pigmento SnO₂:Cr**

Autora: Renata Ferreira Lins da Silva / **Orientadores:** Prof^a. Dr^a. Ieda Maria Garcia dos Santos e Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

O SnO₂ quando dopado com cromo forma pigmentos de coloração violeta e rósea, dependendo dos diferentes estados de oxidação do cromo. Contudo, há necessidade de um controle sobre o estado de oxidação do metal, já que o Cr(VI) é tóxico e cancerígeno, enquanto que o Cr(III) não oferece perigo aos seres vivos. Uma forma de evitar a formação de Cr(VI) é pela adição de contra-íons, que levam a um balanço de cargas. Neste trabalho, pigmentos cerâmicos de SnO₂:Cr na presença de contra-íon molibdênio foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos. A decomposição dos pós precursores foi estudada por termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA). Foi realizado também o estudo da influência dos contra-íons na evolução da fase cristalina por meio de Difração de Raios-X (DRX). Os materiais foram caracterizados por infravermelho, colorimetria e espectroscopia de UV-vis. Os pigmentos mostraram-se cristalinos e monofásicos com a obtenção da fase cassiterita para todos os sistemas. A formação do cromo no seu estado hexavalente foi observada para todos os sistemas, contudo o pigmento Sn_{0,90}Cr_{0,06}Mo_{0,04}O₂ apresentou a menor quantidade formada desse cátion, quando comparado com os demais, tornando-se o menos tóxico dos pigmentos estudados. As cores violeta e rósea foram obtidas para os materiais dopado com cromo e cromo/molibdênio, respectivamente, que está associado à formação de Cr(IV) na estrutura do material.

Palavras-chave: Cassiterita, contra-íons, método dos precursores poliméricos e pigmento cerâmico.

ABSTRACT**Influence of the molybdenum counterion in the properties of SnO₂:Cr pigments**

Author: Renata Ferreira Lins da Silva / **Advisers:** Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos and Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

SnO₂ pigments, when doped with chromium, lead to violet or purple colors, depending on chromium oxidation state. There is a need to control the chromophore oxidation state, as Cr(VI) is toxic and carcinogenic, while Cr(III) leads to no risk to living beings. Cr(VI) formation may be avoided with the addition of counterions, that lead to a charge imbalance. In this work, SnO₂:Cr pigments were synthesized by the polymeric precursor method, with the addition of molybdenum as counterion. The powder precursor decomposition was evaluated by thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA). The influence of the counterion in the crystalline structure was evaluated by X-ray diffraction. The materials were also characterized by infrared spectroscopy, colorimetry and UV-vis spectroscopy. All pigments are crystalline and single phase with cassiterite structure. Chromium formation with hexavalent state was observed in all samples, while Sn_{0.90}Cr_{0.06}Mo_{0.04}O₂ presented the lowest amount of this cation, comparing to the other pigments, being the less toxic one. Violet and rose colors were obtained for materials doped with chromium and chromium/molybdenum, respectively, being related to the formation of Cr(IV) in the material structure.

Key-words: cassiterite, counterion, polymeric precursor method, ceramic pigment

SUMÁRIO

<i>Capítulo 1</i>	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. PIGMENTOS CERÂMICOS.....	3
1.2.1 Cor em pigmentos inorgânicos.....	11
1.2.2 Cromo e cor.....	18
1.3. Dióxido de estanho: utilização como pigmento cerâmico.....	20
1.4. Métodos de sínteses para materiais cerâmicos	22
<i>Capítulo 2</i>	27
2. OBJETIVOS	28
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	28
<i>Capítulo 3</i>	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 MATÉRIAS PRIMAS.....	30
3.2 PREPARAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS	30
3.2.1 Preparação do citrato de estanho	31
3.2.2 Preparação do Citrato de Molibdênio.....	32
3.2.3 Preparação das Resinas	33
3.2.4 Obtenção dos Pós Cerâmicos	34
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS	36
3.3.1 Análise Térmica	36
3.3.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho	36
3.3.3 Difração de raios X	36
3.3.3.1 Parâmetro de rede.....	37
3.3.3.2 Calculo do Tamanho de Cristalito, Largura a meia altura (FWHM) e Cristalinidade Relativa	37
3.3.4 Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível	38
3.3.5 Coordenadas colorimétricas	39
<i>Capítulo 4</i>	40
4. RESSULTADOS E DISCUSSÃO	41

4.1. DECOMPOSIÇÃO DO PÓ PRECURSOR	41
4.2. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	46
4.3 DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X.....	52
4.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL	61
4.4 COLORIMETRIA.....	77
<i>Capítulo 5</i>	81
5. CONCLUSÃO	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. (a) Rede cristalina do SnO ₂ . Círculos grandes representam íons de oxigênio e círculos pequenos representam íons de estanho (CASTRO, 1999).....	9
Figura 1.2 – Região visível do espectro eletromagnético. ((SANTO, E., 2008).....	10
Figura 1.3. Representação dos íons. Os círculos grandes representam os ligantes e círculos pequenos representam o elemento central em (a) Coordenação octaédrica e (b) Coordenação tetraédrica (PEDRO, 2007).....	13
Figura 1.4. Representação da distribuição de densidade eletrônica nos orbitais d (BETHE E VAN VLECK, 2008).....	14
Figura 1.5. Desdobramento dos orbitais d em um campo de ligantes tetraédrico e octaédrico, em que Δ _o e Δ _T representam a energia de desdobramento nos campos octaédricos e tetraédricos, respectivamente (NASSAU, 1983).....	15
Figura 1.6. O efeito Jahn Teller e o efeito tetragonal de um campo octaédrico nas energias dos orbitais d (JONES, 2002).	18
Figura 1.7. Variação do campo ligante e da cor no sistema de solução sólida Cr ₂ O ₃ – Al ₂ O ₃ (MARTOS <i>et al.</i> , 2007).....	20
Figura 1.8. Método dos precursores poliméricos (CÂMARA, 2004).	25
Figura 4.1. Curvas TG e DTA para o pó precursores de SnO ₂ sem dopagem após processo de moagem sem calcinação em O ₂	41
Figura 4.2. Curvas TG para os pós precursores de SnO ₂ dopado com cromo e com o contra-íon molibdênio após processo de moagem sem calcinação em O ₂	42
Figura 4.3. Curvas DTA para os pós precursores de SnO ₂ dopado com cromo e com o contra-íon molibdênio após processo de moagem sem calcinação em O ₂	44
Figura 4.4. Curvas TG para os pós precursores de SnO ₂ puro, dopado com cromo e com o contra-íon molibdênio após processo de moagem com calcinação a 300 °C/12 h em O ₂	45
Figura 4.5. Espectros de transmitância na região do infravermelho, em função da temperatura de calcinação. (a) SnO ₂ , (b) Sn _{0,94} Cr _{0,06} O ₂ , (c) Sn _{0,91} Cr _{0,06} Mo _{0,03} O ₂ , (d) Sn _{0,90} Cr _{0,06} Mo _{0,04} O ₂	51
Figura 4.6. Difrátogramas de Raios – X para os pigmentos, em função da temperatura de calcinação. (a) SnO ₂ , (b) Sn _{0,94} Cr _{0,06} O ₂ , (c) Sn _{0,91} Cr _{0,06} Mo _{0,03} O ₂ , (d) Sn _{0,90} Cr _{0,06} Mo _{0,04} O ₂	54
Figura 4.7. Volume de célula para o SnO ₂ puro e substituído, em função da temperatura de calcinação.	57

Figura 4.8. FWHM para as amostras com fase cassiterita em função da temperatura de calcinação.	59
Figura 4.9. Tamanho de Cristalito para as amostras com fase cassiterita em função da temperatura de calcinação.	60
Figura 4.10. Cristalinidade Relativa para as amostras com fase cassiterita em função da temperatura de calcinação.	61
Figura 4.11. Espectro de absorbância dos pigmentos calcinados a diferentes temperaturas. (a) SnO_2 , (b) $\text{Sn}_{0,94}\text{Cr}_{0,06}\text{O}_2$, (c) $\text{Sn}_{0,91}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,03}\text{O}_2$, (d) $\text{Sn}_{0,90}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,04}\text{O}_2$	63
Figura 4.12. Deconvolução do espectro de absorbância na região do visível do $\text{Sn}_{0,91}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,03}\text{O}_2$ calcinado a 800°C	67
Figura 4.13. Variação do gap para os sistemas, em função da temperatura de calcinação.	76
Figura 4.14. Cores dos pigmentos, * $\text{Sn}_{0,94}\text{Cr}_{0,06}\text{O}_2$, ** $\text{Sn}_{0,91}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,03}\text{O}_2$, *** $\text{Sn}_{0,90}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,04}\text{O}_2$	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Porcentagem da produção de SnO ₂	1
Tabela 1.2. Códigos das cores segundo a classificação químico – estrutural da norma DCMA6	
Tabela 1.3. Classificação de pigmentos cerâmicos, segundo DCMA.....	7
Tabela 1.4. Propriedades do SnO ₂	8
Tabela 1.5. Cores complementares do espectro visível.....	11
Tabela 1.6. Configuração eletrônica dos orbitais d ⁿ e a sua configuração correspondente em complexos octaédricos e tetraédricos	16
Tabela 3.1. Reagentes utilizados nas sínteses	30
Tabela 4.1. Temperaturas e perdas de massa baseadas nas curvas TG e DTG, sem eliminação do carbono	43
Tabela 4.2. Temperaturas e perdas de massa baseadas nas curvas TG, após eliminação do carbono	46
Tabela 4.3. Absorções no Infravermelho para SnO ₂	47
Tabela 4.4. Parâmetros de rede, em Å, para o SnO ₂ puro e substituído, em função da temperatura de calcinação.	56
Tabela 4.5. Valores das bandas de absorção após deconvolução dos espectros para o SnO ₂ puro.....	65
Tabela 4.6. Bandas de absorção para os diferentes estados de oxidação do cromo e suas transições	68
Tabela 4.7. Valores das bandas de absorção após deconvolução dos espectros para o Sn _{0,94} Cr _{0,06} O ₂	70
Tabela 4.8. Valores das bandas de absorção após deconvolução dos espectros para o Sn _{0,91} Cr _{0,06} Mo _{0,03} O ₂	72
Tabela 4.9. Valores das bandas de absorção após deconvolução dos espectros para o Sn _{0,90} Cr _{0,06} Mo _{0,04} O ₂	74
Tabela 4.10. Parâmetros colorimétricos das amostras em diferentes temperaturas	79

Capítulo 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é o sétimo maior produtor de estanho do mundo, com uma produção aproximada de 12 mil toneladas em 2007, o que significa 4% da produção mundial. É encontrado na natureza na forma de cassiterita cuja fórmula química é SnO_2 , e sua disponibilidade primária em minério (2007) é da ordem de 6,1 milhões de toneladas. As reservas mundiais estão assim distribuídas: Ásia 60,1% (China: 27,8%; Malásia: 16,4%; Indonésia: 13,1%; Tailândia: 2,8%); Américas 27,8% (Brasil: 8,8%; Peru: 11,6%; Bolívia: 7,4%); Europa: 4,92% (Rússia 4,92%); Austrália: 2,46%; e outros países: 4,72%. No Brasil as reservas remanescentes situam-se na região Amazônica: Província Mineral do Mapuera, no Amazonas (mina do Pitinga) e na Província Estanífera de Rondônia (Bom Futuro, Santa Bárbara, Massangana e Cachoeirinha). A Tabela 1.1 mostra a produção mundial e a produção do Brasil (ESTANHO, 2008).

Tabela 1.1. Porcentagem da produção de SnO_2

Ano	2002	2003	2004	2005	2006	2007
P. Mundial	249	207	264	290	302	300
P. Brasil	12	12,2	12,2	11,7	9,5	12
%	4,82	5,89	4,62	4,03	3,15	4

Por ser tão abundante na natureza e economicamente favorável, o óxido de estanho, nos últimos anos, vem sendo bastante pesquisado. O SnO_2 possui propriedades eletroópticas proeminentes, sendo um dos poucos condutores elétricos que é opticamente transparente na região de comprimento de onda visível em sua forma não dopada, tornando-se assim um atrativo para a busca de pigmentos alternativos que reúnam propriedades desejadas, tais como estabilidade térmica, intensidade e uniformidade das cores obtidas, tamanho de partículas dos pós e custo final (BERNARDI, 2001; MARINOVA *et al.*, 2003).

Estas propriedades vêm de encontro à busca do mercado, uma vez que a necessidade de novas cores tem crescido, já que a indústria cerâmica vem ganhando um espaço cada vez maior no mercado mundial, principalmente em relação a artigos para decoração de ambientes, tanto domésticos quanto comerciais (ALMEIDA *et al.*, 2007). A busca por novos pigmentos também inclui a substituição e/ ou a melhora de sistemas tradicionais, devido à alta toxicidade dos elementos, protegendo assim, o meio ambiente e a saúde humana (MARTOS *et al.*, 2007).

A área de pigmentos necessita, ainda, de uma melhor compreensão da influência da adição de dopantes nas propriedades finais, uma vez que podem apresentar diferentes cores e tonalidades de acordo com a matriz, tipo e quantidade de dopantes e ainda do método utilizado para obtenção dos mesmos (CASALI, 2001).

Vários pigmentos a base de SnO₂ dopados com metais de transição estão descritos na literatura (BERNARDI *et al.*, 2003; LÓPEZ- NAVARRET *et al.*, 2003a; LÓPEZ- NAVARRET *et al.*, 2003b; MONROS *et al.*, 2003; TENA *et al.*, 2005), porém nenhum com adição de contra-íons. Por outro lado, ainda é escassa a obtenção destes sólidos pelo método dos precursores poliméricos podendo destacar apenas o trabalho de BERNARDI *et al.*, (2003). Por este motivo, neste trabalho, o estudo de pigmentos cerâmicos de SnO₂ dopado com cromo (III) e utilizando o contra-íon molibdênio (VI). O contra-íon é usado para assegurar a neutralidade do material, sendo bastante comum em pigmentos a base de TiO₂ com estrutura rutilo (DONDI *et al.*, 2006; MATTEUCCI *et al.*, 2006).

O método dos precursores poliméricos foi utilizado para a síntese do material, com o objetivo de obter pigmentos estáveis química e termicamente, com estreito controle estequiométrico, permitindo avaliar os defeitos surgidos durante a síntese, facilitando a compreensão dos fenômenos relacionados à cor obtida.

1.1. PIGMENTOS CERÂMICOS

Chama-se pigmento qualquer material particulado usado para dar cor ou tornar opaco um revestimento ou uma película (tinta, folha de plástico, folha de papel, material cerâmico, tecido).

Em geral, os pigmentos cerâmicos são formados de substâncias que possuem um arranjo cristalino bem determinado, isto é, são constituídos por uma rede hospedeira (geralmente um óxido, chamado de matriz) na qual se integra o elemento pigmentante, também conhecido como íon cromóforo (geralmente um metal de transição) e os possíveis componentes modificadores que estabilizam, conferem ou reafirmam as características pigmentantes (GONÇALVES JR, 2006; LÓPEZ- NAVARRET *et al.*, 2003b).

As características estruturais da matriz condicionam o desempenho cromático do pigmento, que é uma função complexa da acomodação reticular e valência dos íons metálicos. Logo, a incorporação do metal na rede cristalina pode provocar alterações em várias propriedades como, por exemplo, a morfologia das partículas, a composição da superfície ou a reatividade interfacial.

A possibilidade de controlar estes fatores é particularmente importante no caso dos pigmentos cerâmicos. A síntese cerâmica tradicional é limitada por uma barreira de difusão que impede o controle da homogeneidade estrutural, os processos de nucleação e crescimento e, por isso, a reatividade do sistema. Para se conseguir uma inclusão efetiva do agente cromóforo na matriz hospedeira, a cristalização/sinterização da matriz terá que ser sincronizada com a nucleação/crescimento da fase contendo o cromóforo, isto é, os processos de inclusão, cristalização e sinterização terão que ocorrer simultaneamente (SOUZA, J., 2007).

Podem-se considerar quatro tipos de pigmentos cerâmicos, segundo o modo de estabilização do íon cromóforo (BERNARDI, 2001):

- Pigmento cerâmico propriamente dito: É um composto de íons cromóforos estáveis frente à temperatura e a agressão dos esmaltes cerâmicos;
- Pigmentos encapsulados ou de oclusão: O íon cromóforo não faz parte da estrutura cristalina da matriz;
- Soluções sólidas: O íon cromóforo faz parte da estrutura cristalina da matriz, substituindo algum íon da rede;
- Pigmentos mordentes: Neste tipo de pigmento o íon cromóforo se deposita na forma de partícula coloidal sobre as partículas de uma matriz que apresenta cargas superficiais não compensadas e, portanto, ativa para atrair gases, líquido ou sólidos mediante forças de Van der Waals.

Os pigmentos cerâmicos são estruturas inorgânicas capazes de gerar cores estáveis a altas temperaturas e resistir a possíveis ataques químicos a seus componentes, quando na estrutura vítrea. Em outras palavras, são compostos insolúveis ou cuja solubilidade é pouca significativa. Nesta categoria, pode-se encontrar os pigmentos cerâmicos baseados em SnO_2 com estrutura tetragonal (ARRUDA, 2006).

Outro fator importante é a temperatura de calcinação dos pigmentos, pois um dos objetivos específicos da produção de pigmentos cerâmicos é uma temperatura operacional mais baixa, o que reduz os custos de produção (ARRUDA, 2006). Logo, um bom pigmento caracteriza-se por possuir baixa solubilidade nos vidrados, alta estabilidade térmica, resistência aos ataques físicos e químicos de abrasivos, álcalis e ácidos, distribuição granulométrica homogênea e adequadamente baixa e ausência de emissões gasosas no seio dos vidrados, pois provocariam defeitos nos mesmos (CANDEIA, 2004; MILANEZ, 2003).

A classificação dos pigmentos pode ser de vários modos: com base na origem, cor, a constituição química, o método de reparação e o uso. Todavia, a classificação basicamente é aquela que divide os pigmentos em dois grupos muito gerais: pigmentos orgânicos e pigmentos inorgânicos. Cada grupo pode por sua vez ser subdividido em pigmentos naturais, encontrados na natureza, e sintéticos, produzidos através de processos químicos. Ambos os grupos têm grande e crescente importância econômica. Entretanto, as propriedades gerais, muito diferentes entre os grupos, sugerem o emprego de um ou de outro em aplicações bem definidas. Os pigmentos orgânicos se diferenciam dos inorgânicos principalmente pela vasta gama de tons muito brilhantes e pelo elevado poder de coloração. Por outro lado, os pigmentos inorgânicos apresentam sobretudo uma excelente estabilidade química e térmica e também, em geral, uma menor toxicidade para o homem e para o ambiente (BONDIOLI *et al.*, 1998).

Os pigmentos utilizados em aplicações cerâmicas são de natureza predominantemente inorgânica. A classificação desses pigmentos pode ser feita baseada na cor dos materiais, na estrutura cristalina, natureza química e cristalográfica. Porém, a classificação mais recente foi feita pela Associação dos Fabricantes de Cores Secas dos Estados Unidos (DCMA). Esta classificação separou 14 estruturas cristalinas, umas mais importantes que outras devido às diferentes estabilidades e características cromáticas.

Esta classificação identifica numericamente cada uma das categorias mediante um código de três dígitos. O primeiro dígito, de 1 a 14, identifica o grupo estrutural ou mineralógico, o segundo, de 01 a 44, especifica os elementos químicos que contém a estrutura e o terceiro, de 1 a 9 indica a cor que produz cada corante. Nas tabelas 1.2 e 1.3, são apresentados os códigos de cores e a classificação estrutural, respectivamente, dos pigmentos cerâmicos da DCMA (CAVA, 2003; CANDEIA, 2004).

Tabela 1.2. Códigos das cores segundo a classificação químico – estrutural da norma DCMA

Cor	Código
Violeta e Vermelho	1
Azul e Turquesa	2
Verde	3
Amarelo e Amarelo esverdeado	4
Vermelho, Rosa e Orquídea	5
Creme	6
Marrom	7
Cinza	8
Preto	9

Tabela 1.3. Classificação de pigmentos cerâmicos, segundo DCMA

Cód.	Nome e estrutura cristalina	Cód	Nome e estrutura cristalina
1-01-4	I. Badeleíta Amarelo de Zr – V, (Zr, V)O ₂	8-11-1	VIII. Fosfato Violeta de Co, Co ₃ (PO ₄) ₂ Violeta de Co-Li, LiCoPO ₄
		8-12-1	
2-02-1	II. Borato Púrpura de Co – Mag, (Co, Mg)B ₂ O ₃	9-13-4	IX. Priderita Amarelo – esverdeado, Ba ₃ Ni ₂ Ti ₁₇ O ₃₉
3-03-5	III. Coríndon – Hematita Coríndon rosa de Cr-Al, (Al,Cr) ₂ O ₃ Coríndon rosa de Mn-Al, (Al, Mn) ₂ O ₃ Hematita verde escura de Pb Hematita verde escura de Pb Hematita marrom de Fe	10-14-4	X. Pirocloro Amarelo de antimoniato de Pb, Pb ₂ Sb ₂ O ₇
3-04-5			
3-05-3			
3-05-3			
3-06-7			
4-07-3	IV. Granate Verde vitória, Ca ₃ Cr ₂ (SiO ₄) ₃		XI. Rutilo-Cassiterita Amarelo de Ni, Ti e Sb (Ni, Ti, Sb)O ₂ Amarelo de Ni, Ti e Nb, (Ni,Ti,Nb)O ₂ Pastel de Ti, Cr e Sb, (Ti, Cr, Nb)O ₂ Pastel de Ti, Cr e Nb, (Ti, Cr, Nb)O ₂ Pastel de Ti, Cr e W, (Ti, Cr, W)O ₂ Pastel de Ti, Mn e Sb, (Ti, Mn, Sb)O ₂ Cinza de Ti, V e Sb, (Ti, V, Sb)O ₂ Amarelo de Sn-V, (Sn, V)O ₂ Vermelho de Cr-Sn, (Sn, Cr)O ₂ Cinza de Sn-Sb, (Sn, Sb)O ₂ Marrom de Ti- Sb-Cr-Mn, (Ti, Sb, Cr, Mn)O ₂ Marrom de Ti, Nb e Mn, (ti, Nb, Mn)O ₂
		11-15-4	
		11-16-4	
		11-17-6	
		11-18-6	
		11-19-6	
		11-20-6	
		11-21-8	
		11-22-4	
		11-23-4	
		11-24-8	
		11-46-7	
		11-47-7	
5-08-2	V. Olivina Azul de silicato de Co, Co ₂ SiO ₄ Verde de silicato de Ni, Ni ₂ SiO ₄	12-25-5	XII. Esfena Roxo – avermelhado de Sn-Cr CaSnSiO ₅ : Cr ₂ O ₇
5-45-3			
6-09-8	VI. Periclásio Cinza de Co-Ni, (Co, Ni)O	13-26-2	XIII. Espinélio Azul de aluminato de Co, CoAl ₂ O ₄ Cinza-azul de estanato de Co, Co ₂ SnO ₄ Azul de aluminato de Co e Zn(Co, Zn)Al ₂ O ₄ Verde- azul de Cromo aluminato de Co, Co(Al, Cr) ₂ O ₄ Verde de cromato de Co, CoCr ₂ O ₄ Verde de titanato de Co, Co ₂ TiO ₄ Rosa de cromo-aluminato de Zn, Zn(Al, Cr) ₂ O ₄ Marrom de Fe-Cr, Fe(Fe, Cr) ₂ O ₄ Marrom de titanato de Fe, Fe ₂ TiO ₄ Marrom de ferrita de Ni, NiFe ₂ O ₄ Marrom de ferrita de Zn, (Zn, Fe)F ₂ O ₄ Preto de cromita de Zn-Fe (Zn, Fe)(Fe, Cr) ₂ O ₄ Preto de cromita de Cu, CuCr ₂ O ₄ Preto de Fe-Co, (Fe, Co)Fe ₂ O ₄ Preto de cromita de Co e Fe, (Fe, Co)(Fe, Cr) ₂ O ₄ Preto de ferrita de Mn, (Fe, Mn) ₂ O ₄ Marrom de Mn, Fe e Cr, (Fe, Mn)(Fe, Mn, Cr) ₂ O ₄ Azul de Al, Sn e Co, (Sn, Co)(Al, Co) ₂ O ₄ Preto de Ni, Fe e Cr, (Ni, Fe)(Fe, Cr) ₂ O ₄ Marrom de Zn, Cr e Mn, (Zn, Mn)(Mn, Cr) ₂ O ₄
		13-27-2	
		13-28-2	
		13-29-2	
		13-30-3	
		13-31-3	
		13-32-5	
		13-33-7	
		13-34-7	
		13-35-7	
		13-36-7	
		13-37-7	
		13-38-9	
		13-39-9	
		13-40-9	
		13-41-9	
		13-48-7	
13-49-2			
13-50-9			
13-51-7			
7-10-2	VII. Fenancita Azul de silicato de Co-Zn, (Co,Zn) ₂ SiO ₄	14-42-2	XIV. Zirconita Azul V-Zr, (Zr, V)SiO ₄ Amarelo de Pr-Zr, (Zr, Pr)SiO ₄ Rosa de Fe-Zr, (Zr, Fe)SiO ₄
		14-43-4	
		14-44-5	

No presente trabalho, foi utilizado o dióxido de estanho, com estrutura rutilo, que pertence à classe XI de materiais, como apresentado na Tabela 1.3. O SnO₂ combina alta condutividade elétrica com transparência óptica, alta estabilidade térmica, mecânica e química. Dentre os óxidos condutores transparentes, o óxido de estanho é o mais difícil de sofrer reação química, possui durabilidade mecânica que está relacionada com a dureza dos cristais que são formados (BERNARDI, 2001). Algumas de suas propriedades principais estão listadas na Tabela 1.4 (BATZILL E DIEBOLD, 2005).

Tabela 1.4. Propriedades do SnO₂

Propriedades	SnO ₂
Abundância do metal (ppm)	40
Densidade ρ [g cm ⁻³]	6,99
Escala de dureza Mohs	6.5
Ponto de Fusão (°C)	> 1900
Banda de Gap (eV)	3,6

O SnO₂ apresenta uma estrutura cristalina tetragonal do tipo rutilo com uma simetria de grupo espacial P4₂/mnm, em que o estanho é coordenado octaedricamente pelos oxigênios. Estes octaedros ligam-se pelos vértices. Seus parâmetros de rede são a = b = 4,7374 Å e c = 3,1864 Å. A Figura 1.1 mostra a rede cristalina do SnO₂. Sua forma pura é não estequiométrica devido à ocorrência de vacâncias de oxigênio em sua estrutura devido à valência variável do Sn (II e IV). O Sn⁴⁺ e o O²⁻ apresentam raios iônicos de 0,71 e 1,40 Å, respectivamente. O plano termicamente mais estável e predominante no SnO₂ é o (110). (BATZILL E DIEBOLD, 2005; CASTRO *et al.*, 1999; BERNARDI, 2001; RAI *et al.*, 2006).

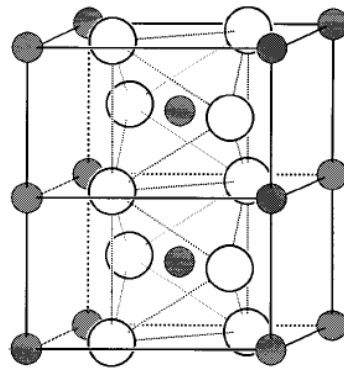


Figura 1.1. (a) Rede cristalina do SnO₂. Círculos grandes representam íons de oxigênio e círculos pequenos representam íons de estanho (CASTRO, 1999).

1.2 ORIGEM DA COR

As cores são resultados das absorções de radiações eletromagnéticas na faixa da luz visível e estão relacionadas com comprimentos de onda particulares. A luz solar emite radiação com comprimentos de onda que vão desde o ultravioleta, passando pelo visível. A região denominada “visível”, como mostra a Figura 1.2, contém comprimentos de onda que vão desde 400 a 700 nm, aproximadamente. Neste intervalo estão situadas as radiações que correspondem a todas as cores que o olho humano pode identificar. Portanto, existem sete cores básicas com comprimentos de onda característicos (MILANEZ, 2003; MELCHIADES e BOSCHI, 1999).

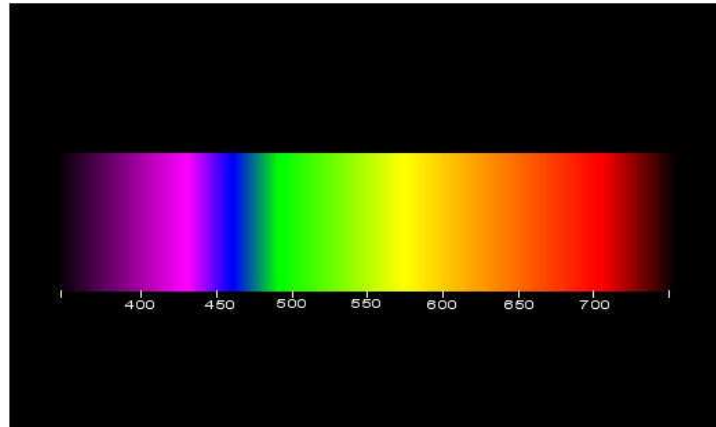


Figura 1.2 – Região visível do espectro eletromagnético. ((SANTO, E., 2008)

As cores nos objetos atuam de forma diferente das cores dos feixes de luz, uma vez que a matéria colorida da superfície onde a luz incide absorve certos comprimentos de onda e refletem outros. Os comprimentos de onda refletidos nos objetos formam as cores observadas conforme Tabela 1.5 (SOUZA, S., 2005).

As variações existentes entre as cores estão associadas a três propriedades: a *tonalidade*, que corresponde à longitude de onda peculiar de uma cor; a *saturação*, que é a medida de pureza ou intensidade de uma cor e a *luminosidade*, que corresponde à graduação de claridade ou obscuridade de uma cor (MELCHIADES e BOSCHI, 1999).

Tabela 1.5. Cores complementares do espectro visível

Intervalo aproximado de λ (nm)	Cor absorvida	Complemento
400 - 465	violeta	verde-amarelo
465 - 482	azul	amarelo
482 - 487	azul-esverdeado	alaranjado
487 - 493	turquesa	vermelho-alaranjado
493 - 498	verde-azulado	vermelho
498 - 530	verde	vermelho-púrpura
530 - 559	verde-amarelado	púrpura-avermelhado
559 - 571	amarelo-verde	púrpura
571 - 576	amarelo-esverdeado	violeta
576 - 580	amarelo	azul
580 - 587	laranja-amarelado	azul
587 - 597	alaranjado	azul-esverdeado
597 - 617	laranja-avermelhado	turquesa
617 - 780	Vermelho	turquesa

1.2.1 Cor em pigmentos inorgânicos

A cor em cerâmica é proveniente de um íon cromóforo. Pigmentos brancos difratam todo o espectro da luz visível mais eficientemente do que absorvem, ao contrário dos pigmentos pretos, que absorvem todo o espectro da luz visível. A cor de um pigmento é devido a transições eletrônicas que são

responsáveis pelas bandas geradas, e a dificuldade para estudá-las está na presença simultânea dos íons em diferentes estados de valência e coordenação. Existem quatro tipos comuns de transição eletrônica (ELIZIÁRIO, 2007; BERNARDI, 2001; NOVATSKI, 2006; SOUZA, S., 2005):

- **Transição interna dentro do metal de transição, terra rara, ou outro íon com a camada de valência incompleta:** Será observada uma banda de transição d-d, no caso do íon metálico ser do bloco d ou transição f-f, no caso de um íon metálico ser do bloco f;
- **Processo de transferência de carga no qual um elétron é transferido de um íon para outro:** diz-se que esta absorção gera uma banda de transferência de carga do ligante para o metal (TCLM) a qual pode ser representada pelo processo $M-L - ML^+$, ou ainda do metal para o ligante (TCML);
- **Transições de elétrons associados com defeitos no cristal:** A presença de defeitos altera a simetria da estrutura cristalina. Existem os defeitos internos (intrínsecos) e externos (extrínsecos). Os defeitos extrínsecos são gerados na medida em que se substituem os átomos e nesse caso é possível controlar a sua intensidade. Já os defeitos intrínsecos são próprios de cada material e variam com a temperatura. Quando a concentração de defeitos extrínsecos é muito maior que a dos intrínsecos, pode ser desconsiderada a concentração dos defeitos intrínsecos, e quanto maior for a quantidade de defeitos, maior será a desordem em um sistema e conseqüentemente, maior será a sua entropia.
- **Transições na banda de gap:** existe um substancial intervalo de energia entre as bandas, chamado de gap, em que não há a presença de níveis de energia. Uma região de orbitais moleculares vazios ou incompletos é chamada de banda de condutividade ou banda de condução. Defeitos na organização da estrutura cristalina ou distorções na célula unitária podem

gerar níveis intermediários dentro desse intervalo, modificando as propriedades de um material. A energia do gap determina se um material é isolante, condutor ou semiconductor. Os fótons da luz visível têm energia suficiente para excitar os elétrons, e a absorção desses fótons resulta na cor percebida.

A transição interna no metal de transição ou terra rara pode ser explicada a partir da teoria do campo cristalino. Nessa teoria, considera-se que a ligação entre o íon metálico central e os ligantes é puramente eletrostática e devido à interação entre íons de cargas opostas (elétrons - núcleos) e entre o íon positivo central e os pólos negativos dos dipolos das moléculas ou os próprios ânions. Estes cátions na maioria das vezes são coordenados por quatro ou seis ligantes conforme mostrado na Figura 1.3 (MANICA, 2006)

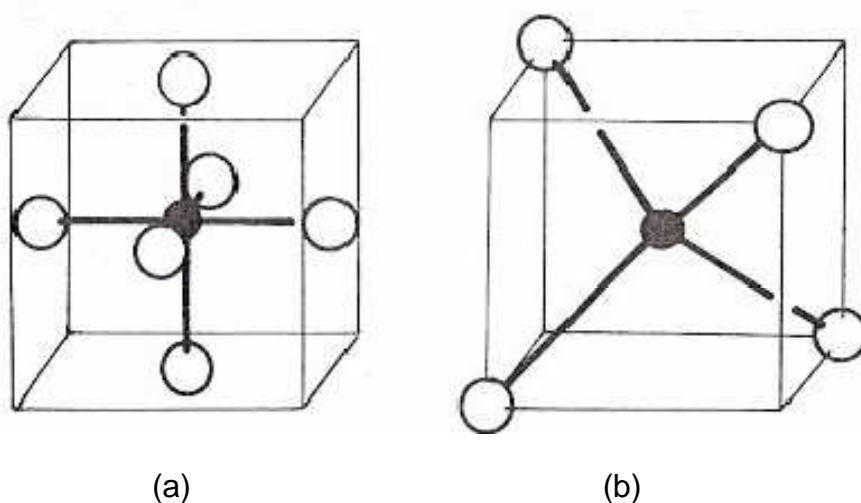


Figura 1.3. Representação dos íons. Os círculos grandes representam os ligantes e círculos pequenos representam o elemento central em (a) Coordenação octaédrica e (b) Coordenação tetraédrica (PEDRO, 2007).

Os orbitais d são geralmente utilizados para a formação das ligações em compostos de coordenação. As representações esquemáticas da distribuição de densidade eletrônica dos orbitais d encontram-se representadas na Figura 1.4, e

ilustram, para cada orbital d, a região do espaço ocupada por um elétron no dado orbital. Estas representações mostram que os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ tem seus lobos orientados segundo os eixos cartesianos, enquanto os lobos dos orbitais d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} se encontram orientados entre os eixos (JONES, 2002).

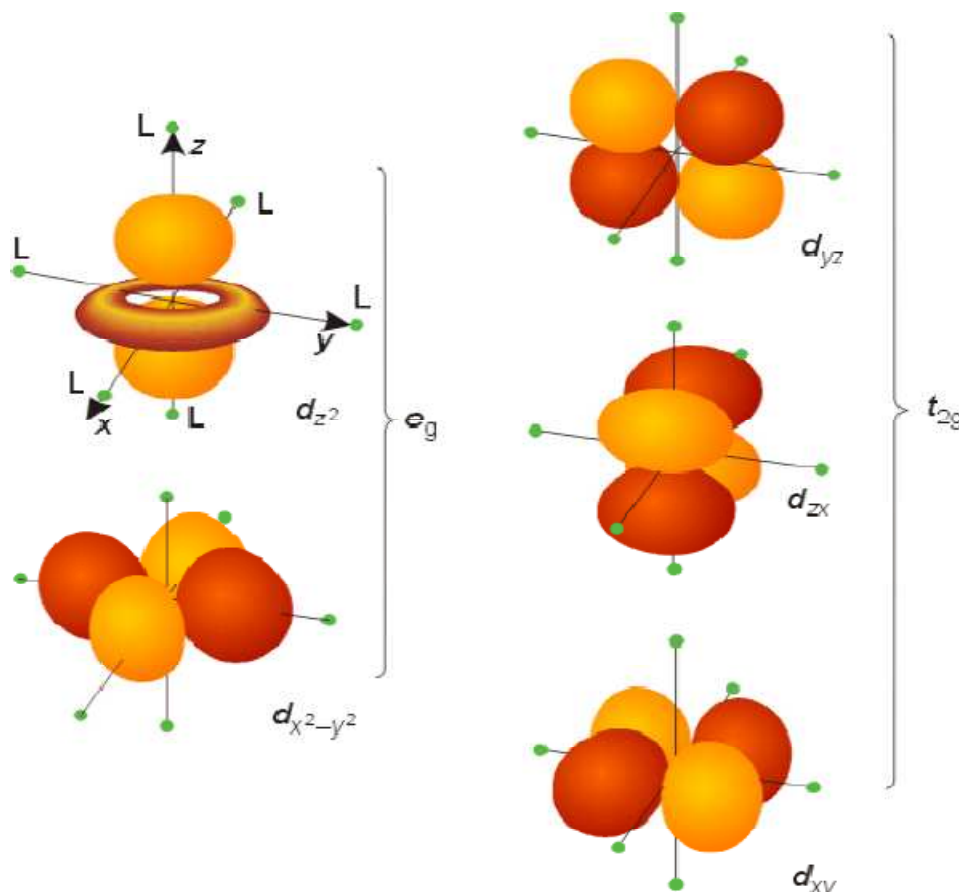


Figura 1.4. Representação da distribuição de densidade eletrônica nos orbitais d (BETHE E VAN VLECK, 2008).

Em um ambiente octaédrico, os orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ orbitais e_g e os orbitais d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} são t_{2g} . Estes orbitais se desdobram em dois grupos: o grupo t_{2g} de menor energia, e o grupo e_g de maior energia. Isso ocorre porque os ligantes negativos situam-se ao redor do íon central, os elétrons nos orbitais e_g ficam sujeitos a uma repulsão eletrostática dos ligantes mais fortes, do que no

caso dos elétrons em orbitais t_{2g} , uma vez que estão localizados sobre o eixo de coordenadas onde se situam os ligantes.

Na simetria tetraédrica, os três orbitais t_2 apontam mais diretamente para os ligantes do que os orbitais e , logo o efeito de um campo tetraédrico é semelhante ao octaédrico, mas no caso a ordem dos níveis é inversa. Na Figura 1.5, observa-se um esquema representando os níveis de energia para o íon livre e dos orbitais d num campo ligante octaédrico e tetraédrico.

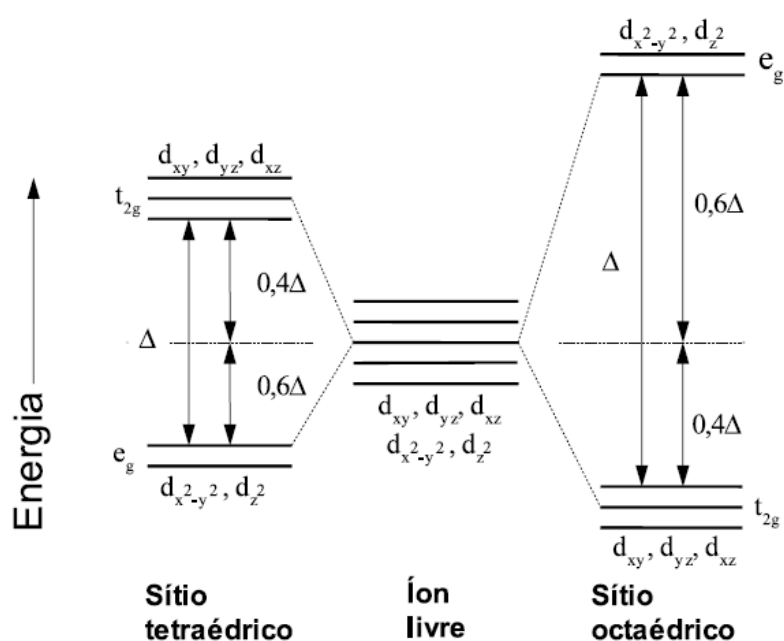


Figura 1.5. Desdobramento dos orbitais d em um campo de ligantes tetraédrico e octaédrico, em que Δ_0 e Δ_T representam a energia de desdobramento nos campos octaédricos e tetraédricos, respectivamente (NASSAU, 1983).

Os rótulos e_g e t_{2g} são utilizados para os orbitais duplamente e triplamente degenerados numa simetria octaédrica e t_2 para os orbitais duplamente e triplamente degenerados numa simetria tetraédrica. Para átomos ou íons d^4 ao d^7 , a maioria (mas não todos) dos metais de transição seguirão uma das duas

configurações: (1) baixo spin – corresponde a campo forte ou (2) alto spin – corresponde a campo fraco (como é mostrado na Tabela 1.6)

Os ligantes de campo fraco levam a pequenos desdobramentos, os complexos que eles formam absorvem radiação de baixa energia e alto comprimento de onda. As radiações de alto comprimento de onda correspondem à luz vermelha e, por isso, esses complexos têm cores próximas do verde. Os ligantes de campo forte levam a grandes desdobramentos, os complexos que eles formam absorvem radiação de alta energia e baixo comprimento de onda que corresponde ao violeta. Logo esses complexos têm cores próximas do laranja e do amarelo.

Tabela 1.6. Configuração eletrônica dos orbitais d^n e a sua configuração correspondente em complexos octaédricos e tetraédricos (SHRIVER e ATKINS, 2006)

Número de elétrons d	Complexos octaédricos		Complexos tetraédricos
d^1	t_{2g}^1		e^1
d^2	t_{2g}^2		e^2
d^3	t_{2g}^3		$e^2 t_2^1$
	Spin baixo		Spin alto
d^4	t_{2g}^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	$e^2 t_2^2$
d^5	t_{2g}^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	$e^2 t_2^3$
d^6	t_{2g}^6	$t_{2g}^4 e_g^2$	$e^3 t_2^3$
d^7	$t_{2g}^6 e_g^1$	$t_{2g}^5 e_g^2$	$e^4 t_2^3$
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$		$e^4 t_2^4$

d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	$e^4 t_2^5$
d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	$e^4 t_2^6$

Em alguns complexos octaédricos, existe uma associação entre algumas configurações de elétrons d e distorções da estrutura regular octaédrica. Estas distorções ocorrem com a diminuição da simetria e a quebra da degenerescência dos orbitais d, resultando em uma menor energia. Por exemplo, um complexo d^9 octaédrico apresenta degenerescência orbital porque os orbitais e_g (d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$) têm a mesma energia e um único elétron pode ocupar qualquer um deles. Uma distorção faz com que os dois orbitais tenham energias diferentes, tornando a energia do complexo resultante menor do que a do complexo não-distorcido (Figura 1.6). Um complexo d^8 octaédrico de spin baixo é degenerado, porque os elétrons podem ocupar o orbital e_g ($d_{x^2-y^2}$) e o orbital e_g (d_{z^2}) de várias maneiras emparelhando os spins. Uma distorção tetragonal remove a degenerescência dos orbitais, com (d_{z^2}) normalmente em menor energia do que $d_{x^2-y^2}$, quando o alongamento ocorre ao longo do eixo z (ligantes se afastam do orbitais d_{z^2} , reduzindo a repulsão). Deste modo, a configuração $d_{z^2}^2$ tem energia mais baixa. Essa distorção é chamada de efeito Jahn Teller (CÂMARA, 2004; CAVA, 2003; ELIZIÁRIO, 2007; LEE, 2003; MANICA, 2006; NOVATSKI, 2006; PEDRO, 2007; SHRIVER e ATKINS, 2006; SOUZA, S., 2005).

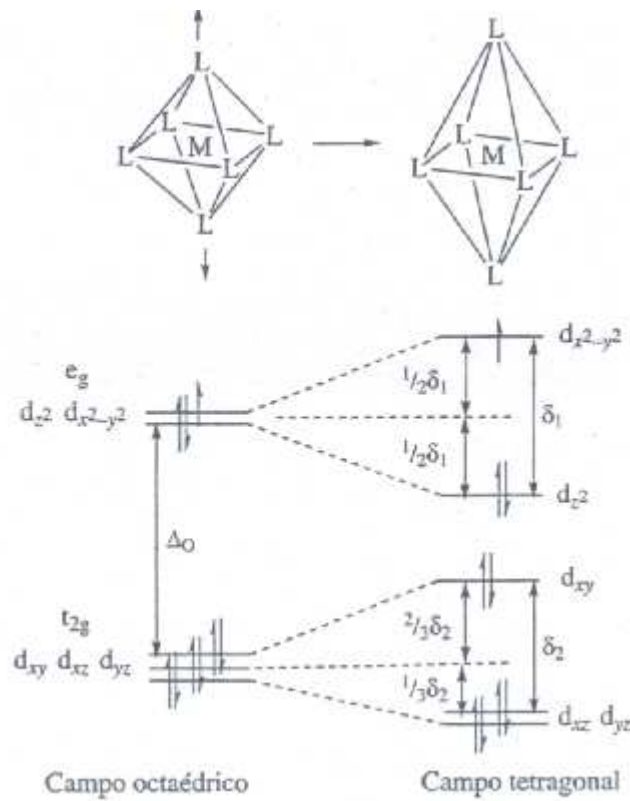


Figura 1.6. O efeito Jahn Teller e o efeito tetragonal de um campo octaédrico nas energias dos orbitais d (JONES, 2002).

1.2.2 Cromo e cor

A estrutura eletrônica do cromo em seu estado fundamental é $3d^5 4s^1$ e dos seus íons mais comuns são: $Cr^{2+}: 3d^4$, $Cr^{3+}: 3d^3$, $Cr^{4+}: 3d^2$, $Cr^{5+}: 3d^1$ e $Cr^{6+}: 3d^0$, quando isolados os orbitais d apresentam a mesma energia. Por outro lado, no caso desses íons estarem localizados no lugar do Sn^{4+} , na estrutura cassiterita, em sua volta haverá seis oxigênios em uma configuração octaédrica distorcida. Então a ordenação geométrica dos cinco orbitais 3d começará a ter importância depois da interação com os orbitais dos oxigênios produzindo um deslocamento dos níveis de energia dos orbitais individuais, até regiões mais energéticas, dando origem assim a cor nos materiais cerâmicos, observa-se que o íon Cr^{6+}

não possuem elétrons nos orbitais d, apenas transferência de carga entre metal e ligante (TCLM OU TCML) (JONES, 2002).

Os diferentes estados de oxidação do cromo geram propriedades diferentes, em termos de estabilidade e coloração. Além disso, a matriz influencia na força do campo cristalino que cerca os íons Cr (III), por exemplo, conduzindo a uma grande variedade cromática que varia de verde a vermelho rosado em campo cristalino baixo e alto, respectivamente. Por este motivo este metal vem sendo amplamente estudado para pigmentos cerâmicos (MARTOS *et al.*, 2007; SOUZA, J., 2007).

O Cr_2O_3 é utilizado em várias matrizes cerâmicas, SnO_2 , TiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Martos *et al.* (2007) estudaram a estrutura corundum (Al_2O_3) dopado com íons Cr, procurando obter pigmentos cerâmicos de coloração rósea pelo método de reação no estado sólido. Em um primeiro estágio os autores estudaram a solução sólida $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0125, 0,025, 0,050, 0,075, 0,10, 0,20$ e $0,30$) com adição do mineralizador LiBO_2 com o intuito de minimizar quantidades de Cr(VI) na amostra e reduzir a temperatura de calcinação. Foi obtida uma boa coloração rósea (maiores valores de a^* e menores valores de b^*) para a estequiometria $x = 0,075$, com calcinação a $1200^\circ\text{C}/2\text{ h}$. A quantidade de cromo na matriz também influencia na cor do composto. A Figura 1.7 mostra o aumento na quantidade de Cr_2O_3 no Corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). O Corundum puro é incolor, porém quando o óxido de cromo é adicionado ao Al_2O_3 obtém-se primeiramente a cor rósea e o vermelho rubi. Quando aumenta um pouco mais a porcentagem de Cr, a cor vermelha fica intensa e posteriormente a cor cinza é obtida (25% Cr_2O_3 , 75% Al_2O_3). Com maiores concentrações de cromo a cor passa a verde, característica do óxido de cromo puro.

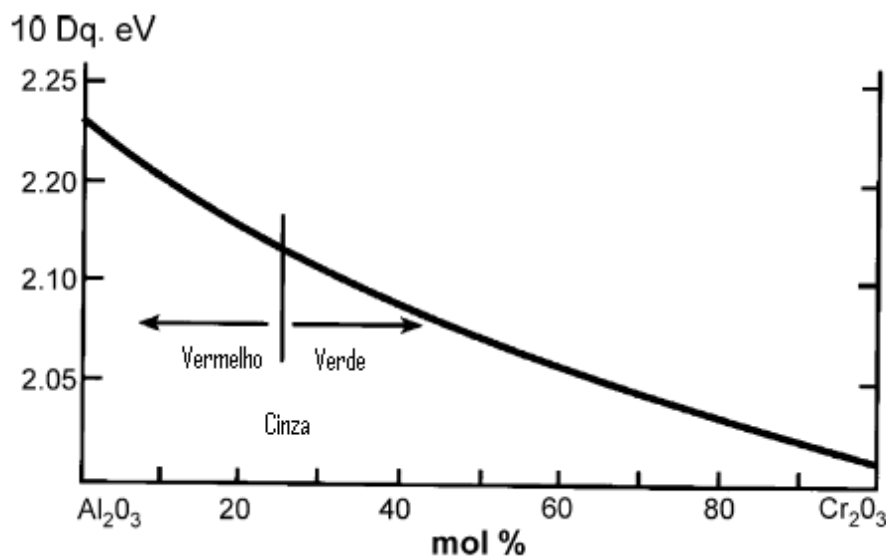


Figura 1.7. Variação do campo ligante e da cor no sistema de solução sólida Cr₂O₃ – Al₂O₃ (MARTOS *et al.*, 2007).

1.3. Dióxido de estanho: utilização como pigmento cerâmico

Com o objetivo de obter pigmentos cerâmicos utilizando SnO₂ como matriz, vários estudos foram realizados, adotando diferentes dopantes, tais como: SnO₂: V obtenção de uma coloração amarela (MONROS *et al.*, 2003), SnO₂: Sb coloração cinza (TENA *et al.*, 2005) e SnO₂: Sb obtido por diferente métodos desenvolvendo uma coloração azul (BERNARDI *et al.*, 2002).

O íon cromo é um dos mais populares devido as suas propriedades ópticas e tecnológicas, como consequência de sua estrutura eletrônica. Para o sistema SnO₂:Cr, as cores descritas na literatura se aproximam do vermelho, violeta e rosa (LOPEZ-NAVARRETE *et al.*, 2003a; LOPEZ-NAVARRETE *et al.*, 2003b; TENA *et al.*, 2006).

LÓPEZ-NAVARRETE *et al.*, (2003a) obtiveram pigmentos de SnO₂ dopados com cromo, avaliando a concentração do cromóforo e as propriedades da cor dos pigmentos e observaram o desenvolvimento da coloração violeta quando aquecido a 1300 °C, atribuindo este resultado à presença de Cr(III) e Cr(IV) nas partículas das camadas exteriores de SnO₂. A melhor razão molar

Cr/Sn encontrada foi entre a escala 0,04 – 0,05. Além da presença destes dois estados de oxidação (Cr^{3+} e Cr^{4+}) uma pequena quantidade de fase secundária CrO_2 estava presente, também responsável pela coloração violeta.

Em estudos posteriores, LÓPEZ-NAVARRETE *et al.*, (2003b) estudaram o estado de oxidação e a localização de íons cromo, não somente no SnO_2 (cassiterita) dopado com cromo, mas também na malaita (CaSnSiO_5) dopada com cromo, confirmando para $(\text{Cr},\text{Sn})\text{O}_2$ a presença de três espécies de cromo, Cr(III) representando a fase majoritária (ocupando sítios octaédricos), uma pequena quantidade de nanopartículas de CrO_2 e Cr(IV) (sítios octaédricos) dissolvido na rede da cassiterita (aproximadamente 5% da quantidade total de cromo), o qual pode ser responsável pela coloração violeta. No caso da malaita, a maioria dos cátions de cromo estão no estado tetravalente formando uma solução sólida, substituindo principalmente o Sn(IV) em posições octaédricas, e também substituindo em menor quantidade o Si(IV) em posições tetraédricas, obtendo uma coloração rosa.

TENA e colaboradores (2007) estudaram os sistemas $\text{Cr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,06$) e $\text{Cr}_{0,03}\text{Sn}_{0,97-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$ ($0 < y \leq 0,97$) para a obtenção de pigmentos cerâmicos de coloração violeta e púrpura. Para o $\text{Cr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ as amostras foram calcinadas a $1400^\circ\text{C}/1\text{ h}$, $1400^\circ\text{C}/24\text{ h}$ e $1600^\circ\text{C}/1\text{ h}$. Observou-se para as amostras calcinadas a $1600^\circ\text{C}/1\text{ h}$ e $x = 0,03$, o limite para a formação de soluções sólidas para a obtenção da cor violeta. Para o sistema $\text{Cr}_{0,03}\text{Sn}_{0,97-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$, duas soluções sólidas com estrutura rutilo foram obtidas para as amostras calcinadas a $1400^\circ\text{C}/24\text{ h}$: uma solução sólida rica em SnO_2 , coloração púrpura e solubilidade limite $y = 0,3$; e uma solução sólida rica em TiO_2 , cores púrpura e violeta e solubilidade limite $y = 0,8$. Foi avaliada também a razão Ti/Sn, sendo a composição ótima para a obtenção do pigmento cerâmico de coloração púrpura é $\text{Ti}/\text{Sn} = 2,1 \times 10^{-2}$.

Uma forma de evitar a formação de Cr (VI) é pela adição de contra-íons, que levam a um balanço de cargas. Esse procedimento é bastante comum

para o TiO_2 , com estrutura rutilo, aplicado como pigmento colorido. Normalmente, esses pigmentos possuem um elemento cromóforo com valência (II) ou (III) e um contra-íon com a valência maior ou igual a (IV) assegurando o eletro neutralidade (DONDI *et al.*, 2006; MATTEUCCI, 2006). Na literatura, não foi encontrado nenhum relato de estudos de pigmentos de SnO_2 com a adição de contra-íon.

DONDI *et al.*, (2006) sintetizaram pigmentos de TiO_2 dopados com Cr, Mn, Ni, V, adicionando diferentes contra-íons (Mo, Nb, Sb, W) verificando algumas mudanças em função desses contra-íons, em relação à transição de fase, e às diferentes cores influenciadas pelas mudanças de valência de alguns cátions. O sistema dopado com o metal cromo e utilizando os contra-íons (Mo, Nb, Sb, W), teve uma coloração laranja, para o Nb, W e Sb, sendo ligeiramente mais escura para este ultimo contra-íon. No caso do molibdênio, uma cor mais escura é obtida, sendo que ocorre a redução do Mo^{6+} a Mo^{5+} . Observa-se que, para todos os sistemas dopados com cromo e com os contra-íons apresentados, há uma maior intensidade nas bandas de absorção com o aumento da temperatura.

1.4. Métodos de sínteses para materiais cerâmicos

Atualmente, os pigmentos cerâmicos podem ser sintetizados por vários métodos que permitem a obtenção de óxidos com elevado grau de pureza e alta área superficial. Dentre os métodos químicos mais usados destacam-se reações entre pós reativos, co-precipitação, sol-gel e hidrotermal. Para a síntese do SnO_2 aplicado como pigmento, trabalhos foram encontrados envolvendo a reação no estado sólido, spray pirólise e o método dos precursores poliméricos.

O método de reação no estado sólido, ou mistura de óxidos, consiste na mistura estequiométrica dos reagentes de partida e sua posterior homogeneização em um moinho. A reprodutibilidade do processo de síntese é

comprometida pela presença de partículas com diversos tamanhos e pela perda da estequiometria em face da volatilização de algumas espécies ou da formação de intermediários indesejáveis (LIMA e BERTRAN, 2008).

BERNARDI (2001) sintetizaram pós de SnO_2 dopado com Sb_2O_3 nas proporções de 7% em mol, pelo método de mistura de óxidos, e observaram que nas temperaturas de 800 e 900 °C, coexistem 3 fases, sendo majoritária a cassiterita. Também foram observadas as fases Sb_2O_4 ortorrômbica e monoclinica, sendo que a cor obtida foi azul intenso. Já TENA *et al.*, (2005), usando o mesmo sistema e mesmo método, obtiveram as mesmas fases, sendo a cassiterita a fase principal, porém com cor cinza. Em trabalhos posteriores TENA *et al.* (2007) sintetizaram SnO_2 dopado com cromo, e observaram a formação da fase secundária, Cr_2O_3 , quando calcinado a 1400 °C/ 24 h.

A técnica de Spray-pirólise consiste em incidir um spray de uma solução aquosa (nitratos, cloretos ou acetatos), contendo sais (cátions) solúveis com átomos do composto desejado, sobre um substrato previamente aquecido. No substrato irá ocorrer a vaporização dos reagentes voláteis e posterior decomposição térmica na superfície do substrato, com nucleação e crescimento do precursor. Esta técnica é considerada simples e de baixo custo de energia. Sua aplicação estende-se a nível industrial, onde é empregada para recobrir grandes áreas superficiais (SOUZA, J., 2005).

Outra técnica bastante utilizada na síntese de pigmentos cerâmicos é o processo sol-gel, que trata-se de qualquer rota de síntese de materiais, no qual, em um determinado momento, ocorre a transição do sistema sol para um sistema gel. O termo sol é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido, enquanto o termo gel pode ser visto como sendo um material formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seu interstícios (AIROLDI, 2004; ALFAYA e KUBOTA, 2001).

Este método pode ser classificado em duas categorias: a primeira inclui o processo “in-situ” de polímeros orgânicos (método dos precursores poliméricos), e o segundo é o processo utilizando um polímero de coordenação com afinidade para íons metálicos. Todas essas técnicas têm suas próprias vantagens e desvantagens, por causa das diferenças dos princípios químicos desenvolvidos em cada tecnologia (KAKIHANA e YOSHIMURA, 1999).

Uma característica conhecida do método gel de polímeros orgânicos inclui a combinação no processo de formação dos complexos metálicos e a polimerização orgânica “in situ”. Um exemplo representativo é o método dos precursores poliméricos, desenvolvido em 1967 (CHO et al, 1990; PECHINI, 1967).

O método dos precursores poliméricos foi popularizado por H. Anderson, que originalmente aplicou o método para obter pós de perovskita (LESSING, 1989). O processo explora a propriedade que certos ácidos α -hidroxicarboxílicos, tais como: ácido cítrico, láctico e glicólico, têm de formar quelatos com diversos cátions metálicos. Quando os quelatos são misturados a um álcool polihidroxilado (como o etilenoglicol) juntamente com um excesso de um ácido α -hidroxicarboxílico, sob aquecimento, ocorre uma reação de condensação entre o álcool e o quelato ácido que se poliesterifica formando uma resina. O ácido α -hidroxicarboxílico é adicionado à solução para possibilitar uma maior ramificação da cadeia do éster, originando o poliéster ou polímero de cadeia longa, onde o cátion constituinte da matriz e os dopantes ficam homogeneamente distribuídos (CARRENÕ *et al.*, 2002; SILVA, 2005;).

A decomposição térmica da resina gera um escurecimento, sendo que a 200 °C tem-se a formação de uma espécie de borra, mas a estrutura ainda é mantida e os cátions não migram, evitando a segregação da mistura. Em temperaturas mais elevadas (400 °C) parte da matéria orgânica é eliminada, formando-se o pó inorgânico com estequiometria desejada, pois a razão inicial

de cátions na solução original permanece inalterada no polímero sólido e no pó inorgânico final (NAZALI, 2005). A Figura 1.8 exemplifica, de um modo ilustrativo, o método dos precursores poliméricos.

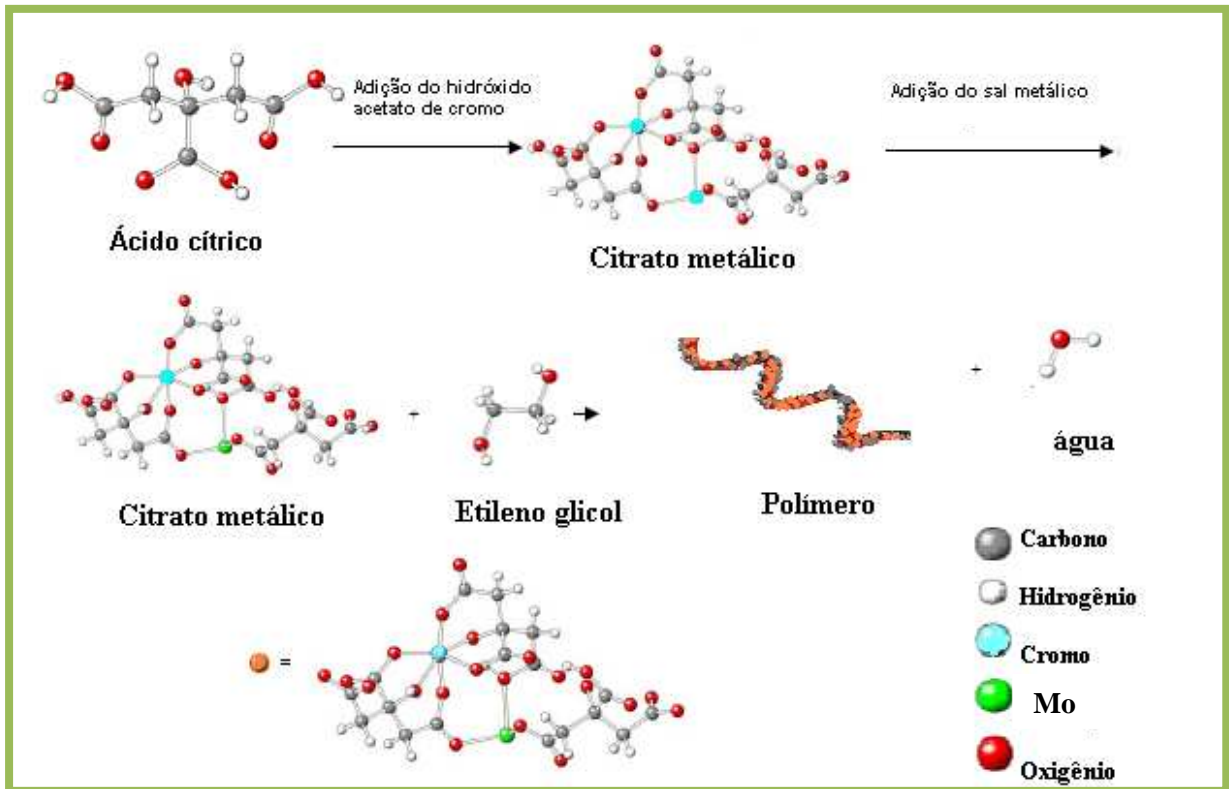


Figura 1.8. Método dos precursores poliméricos (CÂMARA, 2004).

Sendo assim, método dos precursores poliméricos apresenta como vantagens (KAKIHANA e YOSHIMURA, 1999):

- As temperaturas requeridas são mais baixas do que nos métodos convencionais, como o de reações no estado sólido;
- Homogeneidade química dos multicomponentes em escala molecular;
- Controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos;
- Pós cerâmicos com partículas muito finas e simplicidade de processamento;
- Um método limpo, que depende grandemente das interações químicas

entre os cátions e os precursores;

- Flexibilidade, pois o mesmo pode ser empregado na obtenção de diversos óxidos, com diferentes estruturas, por simples ajuste de variáveis.

Embora o método de formação de polímeros possibilite a obtenção de pós inorgânicos dopados com elevada homogeneidade, apresenta como principal inconveniente a grande quantidade de matéria orgânica que deve ser eliminada na etapa de decomposição do polímero (NAZALI, 2005).

A síntese deste método tem sido empregada com sucesso também na obtenção de pós de SnO₂ puros e contendo diversos aditivos (GOUVEA et al, 1998; LEITE et al, 2001; PEREIRA et al, 2002) e com diferentes concentrações. Os pós à base de óxido de estanho se mostraram química e morfologicamente homogêneos mesmo em largos intervalos de concentração de aditivos, além de serem bastante reativos em função da sua elevada área de superfície específica.

Capítulo 2

Objetivos

2. OBJETIVOS

O objeto geral do trabalho é a obtenção de pigmentos inorgânicos a base de $\text{SnO}_2\text{:Cr}$, utilizando como contra-íon o metal molibdênio, com síntese pelo método dos precursores poliméricos e avaliação das suas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar pós de SnO_2 puros e dopados com cromo, utilizando o contra-íon molibdênio, $\text{Sn}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Mo}_y\text{O}_2$ ($x = 0,06$, $y = 0,03$ e $0,04$), pelo método dos precursores poliméricos;
- Avaliar a decomposição térmica dos precursores a partir da análise térmica;
- Calcinar os materiais a diferentes temperaturas (600 a 1000 °C) em atmosfera de oxigênio e estudar a influência deste tratamento nos pigmentos obtidos;
- Avaliar a formação da estrutura cristalina (desordem a curto e longo alcance), por espectroscopia de infravermelho e difração de raios-X, respectivamente;
- Avaliar as propriedades ópticas por espectroscopia na região do UV-Vis;
- Avaliar a cor final por medidas colorimétricas.

Capítulo 3

Experimental

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATÉRIAS PRIMAS

Os reagentes utilizados para a obtenção do SnO₂ puro, dopado e utilizando contra-íon estão listado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Reagentes utilizados nas sínteses

Produto	Fórmula	Origem	Pureza(%)	P.M.(g/mol)
Cloreto de Estanho	SnCl ₂ .2H ₂ O	Mallinkrodt	99,9	225,65
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	Cargill	99,5	192,13
Etileno Glicol	HOCH ₂ CH ₂ OH	Vetec	99,5	62,07
Ácido Molíbdico	H ₂ MoO ₄	Dinâmica	92,0	161,95
Hidróxido Acetato de Cromo (III)	Cr ₃ (OH) ₂ (OOCCH ₃) ₇	Alfa Aesar		603,31
Hidróxido de Amônio	NH ₄ OH	Nuclear	99,0	35,04
Ácido Nítrico	HNO ₃	Dinâmica	65,0	62,99

3.2 PREPARAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS

Para a obtenção dos pós cerâmicos pelo método dos precursores poliméricos, as quantidades dos reagentes foram previamente calculados

estequiometricamente, para cada sistema: SnO_2 puro, $\text{Sn}_{0,94}\text{Cr}_{0,06}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,91}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,03}\text{O}_2$ e $\text{Sn}_{0,90}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,04}\text{O}_2$.

3.2.1 Preparação do citrato de estanho

Em um béquer contendo água destilada, sob agitação constante e aquecimento entre as temperaturas 60 e 70 °C, foi dissolvida uma quantidade estequiométrica de ácido cítrico. Em seguida, adicionou-se a massa de cloreto de estanho dihidratado e, assim como para o ácido, esperou-se haver total dissolução. Posteriormente, o hidróxido de amônio foi adicionado à solução, mantida em baixa temperatura (banho de gelo) com auxílio de uma bureta (calculado estequiometricamente como 1 mol do cloreto para 1 mol do hidróxido). Nesta etapa, foi necessário o controle do pH, utilizando papel pH, o qual permaneceu menor ou igual a 3, para evitar a formação de $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ou Sn metálico.

Após adição de todo o hidróxido, o béquer foi armazenado na geladeira. Após a formação do precipitado branco, citrato de estanho, a eliminação do cloreto foi realizada com sucessivas trocas de água, “lavando” várias vezes o precipitado. Eliminado o cloreto, o precipitado foi filtrado e colocado em estufa a 70 °C/ 4 h. A confirmação da eliminação desse cloreto deu-se através do chamado Teste do Cloreto, utilizando-se AgNO_3 . Seco, o pó foi desaglomerado e armazenado no dessecador. A Figura 3.1 ilustra o fluxograma pra a preparação do citrato de estanho.



Figura 3.2. Fluxograma da síntese do citrato de estanho

3.2.2 Preparação do Citrato de Molibdênio

Em um béquer contendo água destilada, sob agitação constante e aquecimento entre as temperaturas 60 e 70 °C, foi dissolvida uma quantidade estequiométrica de ácido cítrico. Em seguida, adicionou-se à solução o ácido molíbdico, tendo o cuidado de manter o meio levemente alcalino (pH entre 7 e 8), pela adição de hidróxido de amônio. A mesma proporção ácido cítrico/metal usada para o estanho, foi empregada. Em seguida, a solução resultante, o citrato de molibdênio, foi filtrada. A Figura 3.3 ilustra o fluxograma pra a preparação do citrato de molibdênio.

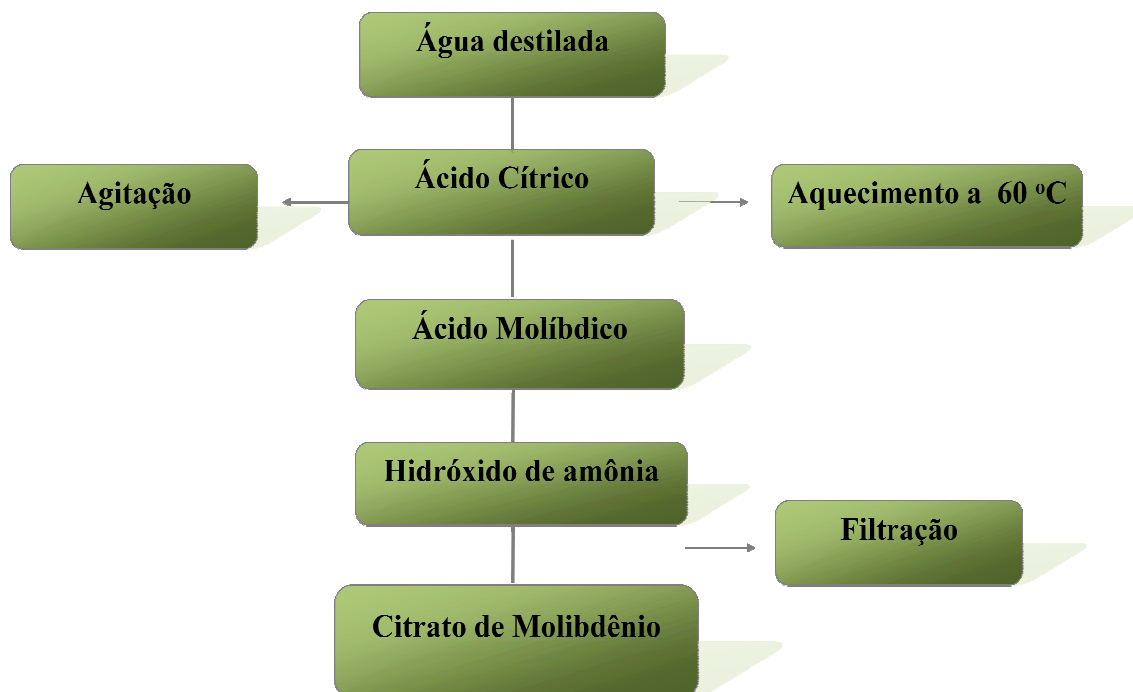


Figura 3.3. Fluxograma da síntese do citrato de molibdênio

As gravimetrias foram feitas, tanto para o citrato de estanho quanto para o citrato de molibdênio. Esta etapa foi realizada utilizando-se três cadinhos de alumina. Os cadinhos foram pesados antes e após a adição do citrato e calcinados em uma mufla até a temperatura de 1000 °C , durante 90 minutos para a formação do óxido (SnO_2 ou MoO_3). Após o resfriamento da mufla a 30 °C os cadinhos foram colocados em um dessecador até atingir a temperatura ambiente, sendo pesados novamente. Com isso obteve-se a massa do óxido formado relativa à massa do citrato utilizada na gravimetria.

3.2.3 Preparação das Resinas

Para a síntese destas resinas, o citrato de estanho foi completamente dissolvido com a adição de HNO_3 concentrado. Posteriormente, em agitação

constante e a uma temperatura entre 60 e 90 °C adicionou-se o ácido cítrico, o sal de Cr, o citrato de molibdênio, e por fim etilenoglicol. A mesma temperatura foi mantida até a total eliminação do NO_x presente na solução e a formação de um gel polimérico, que permaneceu na capela evaporando até a redução do volume inicial à metade. A relação em massa entre o ácido cítrico e o etilenoglicol foi de 60: 40. O fluxograma está apresentado na Figura 3.4

3.2.4 Obtenção dos Pós Cerâmicos

As resinas foram tratadas termicamente a 300 °C por 1 hora em forno tipo mufla. Ocorreu, assim, a degradação parcial do polímero, sendo o material resultante denominado de precursor. Em seguida, foram desagregados em almofariz e pistilo de ágata e peneirados em malha 100 mesh. Posteriormente uma segunda calcinação a 300 °C /12 h foi feita em atmosfera de oxigênio, para uma maior eliminação de carbono. Os materiais tratados a 300°C/1 h e a 300°C/12 h foram caracterizados por Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).

Em seguida as amostras foram a calcinadas a diferentes temperaturas entre 600 e 1000 °C por 2 h para então ser realizada a caracterização pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho e do UV-Vis e medidas colorimétricas pelo método CIEL*a*b*. O fluxograma de todo o procedimento de obtenção dos pós cerâmicos está descrito na Figura 3.4.

Figura 3.4. Fluxograma da síntese pelo método dos precursores poliméricos

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS

3.3.1 Análise Térmica

A fim de avaliar o comportamento térmico das amostras utilizou-se a termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA), em um aparelho SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA, da TA Instruments. Foi utilizada uma atmosfera de ar sintético, um fluxo de 100 mL.min⁻¹ e uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Foi utilizado um cadinho de alumina e a massa foi de cerca de 10 mg.

3.3.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um Espectrofotômetro de marca BOMEM, modelo, MB-102, na região de 4000 a 400 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹. As amostras foram prensadas em pastilhas de KBr.

3.3.3 Difração de raios X

As fases cristalinas foram identificadas por meio dos difratogramas de raios-X (DRX) utilizando um Difratorômetro (D-5000, Siemens), na faixa de $2\theta = 15 - 75^\circ$, 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, incidência normal, a temperatura ambiente.

3.3.3.1 Parâmetro de rede

Os parâmetros de rede da célula unitária tetragonal foram determinados a partir das reflexões dos planos (1 1 0) (1 0 1) (2 0 0) e (2 1 1). As posições 2θ e os índices (h k l) foram dados de entrada para o programa Rede 93, desenvolvido na Unesp/Araraquara, baseado no método dos mínimos quadrados (PAIVA-SANTOS, 1989). Este cálculo nos fornece uma visão de como a célula unitária se comporta com a adição do dopante (no caso Cr^{3+}) e do contra-íon (no caso do Mo^{6+}) na rede cristalina.

3.3.3.2 Cálculo do Tamanho de Cristalito, Largura a meia altura (FWHM) e Cristalinidade Relativa

O cálculo da largura a meia altura (FWHM) foi realizado com o programa Peak Fit, a partir de gaussianas, considerando os planos (110) para a fase cassiterita. Os tamanhos médios de cristalitos foram calculados utilizando a Equação de Scherrer (1) (LESSING, 1989). Para o presente estudo, utilizou-se o padrão externo de quartzo (SiO_2).

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Em que:

D = tamanho médio do cristalito;

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética, $\text{CuK}\alpha$;

θ = ângulo de difração;

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

Equação (2):

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

Em que:

B = largura a meia altura (FWHM) da amostra;

b = largura a meia altura de um padrão.

A cristalinidade relativa foi calculada a partir da relação entre as intensidades dos picos de difração, Equação (3). A evolução da cristalinidade relativa dos materiais foram obtidas considerando 100% cristalina a amostra com maior intensidade do pico relativo ao plano (1 1 0) (I_{100}) e 0% cristalina a amostra com menor intensidade.

$$CR(\%) = \frac{I - I_0}{I_{100} - I_0} * 100 \quad (3)$$

3.3.4 Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível

As análises de UV-visível foram feitas em um espectrofotômetro UV-visível de marca SHIMADZU, modelo UV-2550, modo reflectância, na região entre 190 e 900 nm.

3.3.5 Coordenadas colorimétricas

Para se analisar a intensidade da cor dos pigmentos utilizou-se um colorímetro Gretag Macbeth Color-eye 2180 para análises de coordenadas cromáticas. A iluminação foi tipo A, lâmpada de tungstênio 2864 K para obtenção dos dados colorimétricos.

A coordenada a^* varia do eixo vermelho (a^* positivo) ao verde (a^* negativo), a coordenada b^* varia do eixo amarelo (b^* positivo) ao azul (b^* negativo) e L^* varia de 0 (cores escuras) a 100 (cores claras) em uma escala de cinza. A Figura 3.5 mostra as cores no sistema $L^* a^* b^*$.

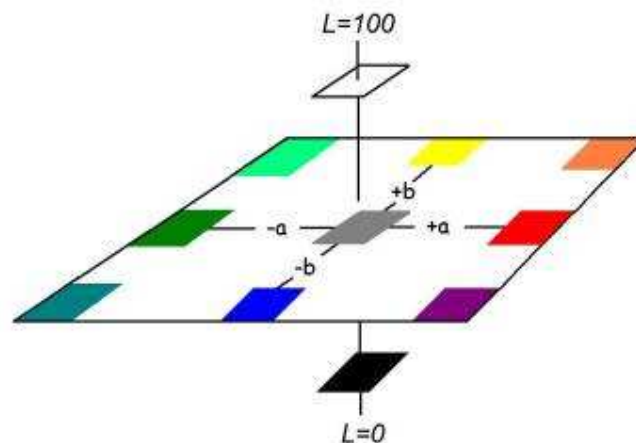


Figura 3. 5. Cores no sistema L^*, a^*, b^* .

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. DECOMPOSIÇÃO DO PÓ PRECURSOR

A decomposição dos precursores dos pigmentos moídos, sem calcinação na presença de O_2 , é mostrada pelas curvas de análise térmica apresentadas nas Figuras 4.1 a 4.3. A Figura 4.1 apresenta as curvas de TG e DTA para o pó do SnO_2 não dopado, enquanto para as Figuras 4.2 e 4.3 apresentam, respectivamente, as sobreposições das curvas de TG e DTA para os pós SnO_2 dopados com cromo e molibdênio ($Sn_{0,94}Cr_{0,06}O_2$, $Sn_{0,91}Cr_{0,06}Mo_{0,03}O_2$ e $Sn_{0,90}Cr_{0,06}Mo_{0,04}O_2$)

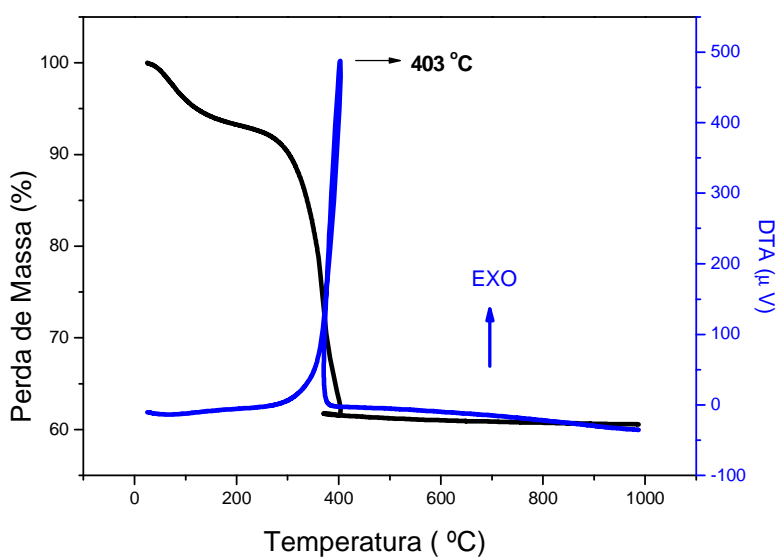


Figura 4.1. Curvas TG e DTA para o pó precursor de SnO_2 sem dopagem após processo de moagem sem calcinação em O_2 .

As curvas TG dos precursores tanto do SnO_2 puro (Figura 4.1) quanto do substituído por cromo e molibdênio (Figura 4.2) apresentaram três etapas de decomposição. A primeira etapa de decomposição, que acontece na faixa de 20 a 200 °C está relacionada à perda de H_2O (desidratação) e de alguns gases adsorvidos na superfície do pó precursor. A segunda etapa e a terceira,

acontecendo na faixa de 210 a 980 °C, estão relacionadas à eliminação da matéria orgânica e de condensação de hidroxilas.

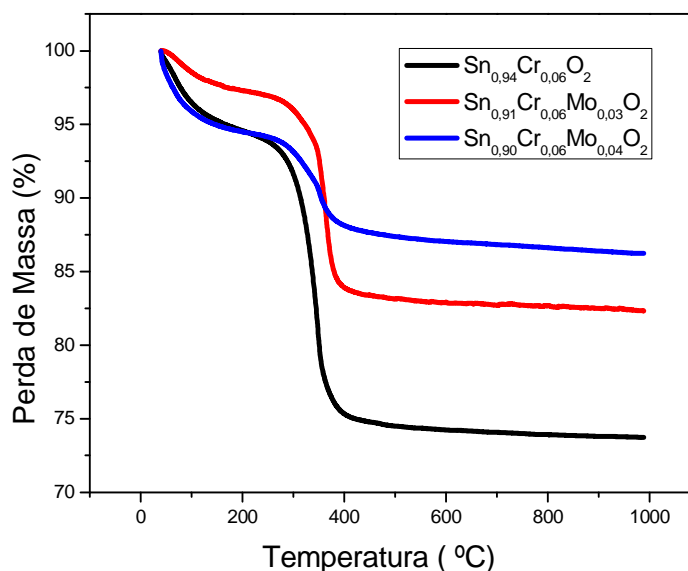


Figura 4.2. Curvas TG para os pós precursores de SnO₂ dopado com cromo e com o contra-íon molibdênio após processo de moagem sem calcinação em O₂.

Foi observado que com a adição do dopante e do contra-íon, a perda de massa diminuiu, como também que a temperatura de estabilização aumentou. Isto pode estar associado ao efeito do modificador de rede, podendo alterar o tamanho da cadeia carbônica, a força das ligações ou o tamanho das partículas formadas. Observa-se também que ocorreu uma leve variação na temperatura de pico, como mostra a Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Temperaturas e perdas de massa baseadas nas curvas TG e DTG, sem eliminação do carbono

Sistema	Evento	Intervalo de Temperatura (°C) TG	Perda de Massa (%)	Temperatura de Pico (°C) - DTG
SnO₂	1	28 – 82	3,0	79
	2	82 – 205	3,8	369
	3	205 - 405	31,6	-
Sn_{0,94}Cr_{0,06}O₂	1	40 – 178	5,0	67
	2	178 – 444	20,0	347
	3	444 – 966	1,1	472
Sn_{0,91}Cr_{0,06}Mo_{0,03}O₂	1	40 - 167	2,4	66
	2	167 – 444	14,1	361
	3	444 - 972	1,1	-
Sn_{0,90}Cr_{0,06}Mo_{0,04}O₂	1	41 – 202	5,3	39
	2	202 - 421	6,6	337
	3	421 - 924	1,7	-

As curvas DTA (Figura 4.3) apresentaram picos endotérmicos devido à eliminação de água e picos exotérmicos intensos, sobrepostos à região de maior perda de massa referentes à combustão do material orgânico. Observa-se que para o material dopado com o contra-íon molibdênio na porcentagem molar de 4% em mol, o pico exotérmico apresentou uma menor intensidade, relacionado a uma menor perda de massa (Figura 4.2) e, conseqüentemente, menor energia liberada na combustão.

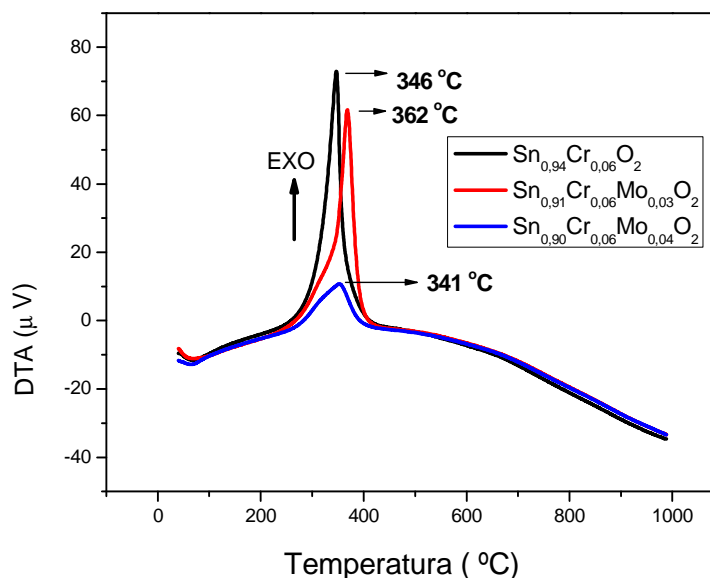


Figura 4.3. Curvas DTA para os pós precursores de SnO₂ dopado com cromo e com o contra-íon molibdênio após processo de moagem sem calcinação em O₂.

As decomposições dos precursores dos pigmentos moídos, com a calcinação na presença de O₂ por 12 horas são apresentadas pelas curvas de análise térmica na Figura 4.4. Observa-se que as amostras de SnO₂ puro e dopado com cromo apresentaram também três etapas de decomposição térmica, como as curvas das Figuras 4.1 e 4.2, contudo a porcentagem de perda de massa é bem menor (Tabela 4.2). A temperatura de estabilização térmica é bem maior que 400 °C perdendo ainda quantidades pequenas de massa acima de 800 °C. Além da matéria orgânica, essa perda também pode estar associada à saída de hidroxilas e a processos de redução do estanho ou cromo.

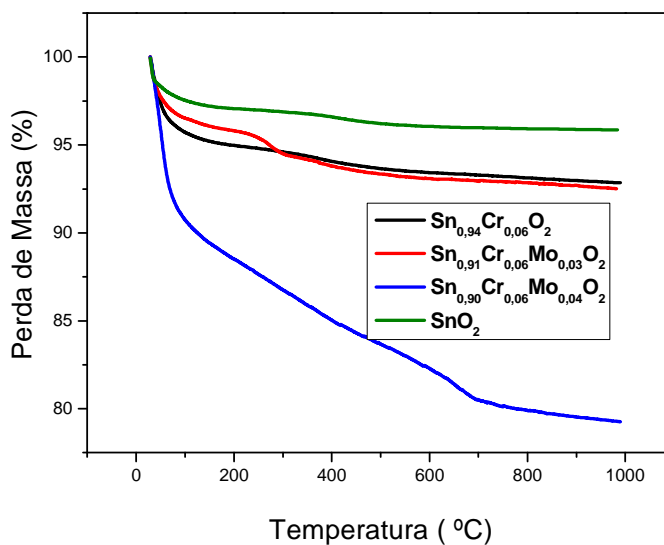


Figura 4.4. Curvas TG para os pós precursores de SnO₂ puro, dopado com cromo e com o contra-íon molibdênio após processo de moagem com calcinação a 300 °C/12 h em O₂.

Observa-se para os materiais que contém contra-íon, que as curvas TG indicam uma quarta etapa de decomposição térmica, podendo estar associada com a saída de hidroxilas na estrutura do material, como também a possível redução do Mo⁶⁺ a Mo⁵⁺ e do Sn⁴⁺ a Sn²⁺, causada pela perda de oxigênio, com formação de vacâncias de oxigênio.

Tabela 4.2. Temperaturas e perdas de massa baseadas nas curvas TG, após eliminação do carbono

Sistema	Evento	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)
SnO_2	1	29 - 170	2,8
	2	170 - 466	0,8
	3	466 - 963	0,4
$\text{Sn}_{0,94}\text{Cr}_{0,06}\text{O}_2$	1	29 - 168	4,9
	2	168 - 411	1,1
	3	411 - 978	1,1
$\text{Sn}_{0,91}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,03}\text{O}_2$	1	31 - 151	4,0
	2	151 - 299	1,6
	3	299 - 569	1,3
	4	569 - 974	0,6
$\text{Sn}_{0,90}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,04}\text{O}_2$	1	29 - 99	9,1
	2	99 - 469	6,6
	3	469 - 693	3,5
	4	693 - 988	1,2

4.2. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Materiais cerâmicos baseados em SnO_2 apresentam várias bandas na região do infravermelho devido às vibrações de grupos OH, Sn-O e Sn-O-Sn geralmente aparecendo na faixa de 4000 a 800 cm^{-1} . As principais atribuições de

bandas do SnO₂ apresentadas na literatura são indicadas na Tabela 4.3 (AMALRIC-POPESCU e BOZON-VERDURAZ, 2001; RAI et al, 2006).

Tabela 4.3. Absorções no Infravermelho para SnO₂ (AMALRIC-POPESCU e BOZON-VERDURAZ, 2001; BRANKOVIC, 2004)

ν (cm ⁻¹)	Vibrações Fundamentais	Overtones e combinações
300; 312	ν (Sn-O)	
526; 540; 556; 561	ν (Sn-O, T)	
610	ν (Sn-O)	
617; 648	ν (Sn-O)	
650	ν (Sn-O)	
665; 667; 680; 669	ν (O-Sn-O)	
670; 690	ν (Sn-O)	
737; 770	ν_{as} (Sn-O-Sn)	
870	ν (Sn-OH)	
934	δ OH(Sn-OH, T)	
950	δ OH(Sn-OH, T)	
960; 1000; 1060; 1120	Sn-OH	Rede
1175; 1177 -1180; 1242; 1245 – 1250	δ OH(Sn-OH, T)	
1370, 1520		Rede

1378 – 1382	Rede
1420 – 1436	$2\nu_{\text{as}}(\text{Sn-O-Sn})$
1520 – 1536	$2\nu_{\text{as}}(\text{Sn-O-Sn})$
1610 – 1623; 1636; 1640; 2429 – 2442	$\delta_{\text{OH}}(\text{H}_2\text{O})$
2429 – 2442	$2\delta_{\text{OH}}(\text{Sn-OH, T})$
2900 - 3000	$\nu_{\text{OH}}(\text{Sn-OH, B})$
3000 - 3500	$\nu_{\text{OH}}(\text{Sn-OH, B})$
2900 - 3400	$\nu(\text{OH} \cdots \text{O, B})$
3160 - 3400	$\nu_{\text{OH}}(\text{Sn-OH, B})$
3640; 3655; 3740 -3830	$\nu_{\text{OH}}(\text{Sn-OH, T})$

Legenda: T: terminal; B: Ligação de hidrogênio

Algumas discrepâncias podem surgir nas atribuições dessas bandas podendo estar relacionados a vários fatores:

- Natureza da amostra (monocristal, pó, suspensão coloidal) e sítios de coordenação;
- Estequiometria do óxido, isto é, a presença de defeitos intrínsecos;
- Presença de impurezas, isto é, defeitos extrínsecos;
- Tamanho e forma da partícula;
- Concentração de grupos hidroxilas.

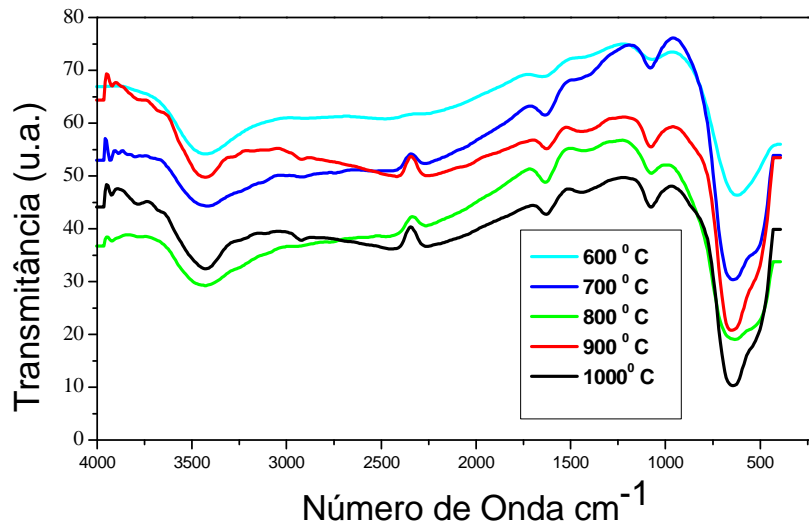
Os espectros de infravermelho para o SnO_2 não dopado e para os dopados com cromo e com o contra-íon ($\text{Sn}_{0,94}\text{Cr}_{0,06}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,91}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,03}\text{O}_2$ e $\text{Sn}_{0,90}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,04}\text{O}_2$) são apresentados nas Figuras 5a a 5d, respectivamente.

As amostras calcinadas do SnO₂ não dopado e dos demais (dopado com cromo e o contra-íon) apresentaram bandas em:

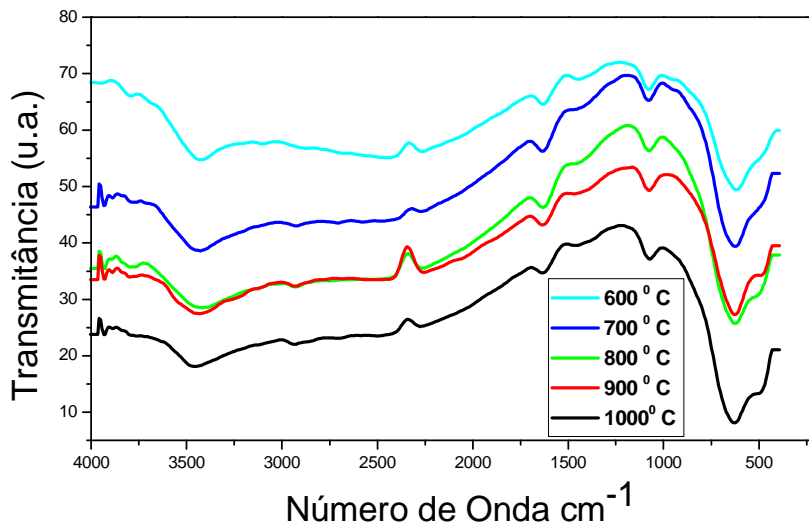
- **SnO₂**: 3792, 3694, 3442, 2917, 1639, 1433, 1083, 641 e 512 cm⁻¹
- **Sn_{0,94}Cr_{0,06}O₂**: 3777, 3435, 2929, 1639, 1425, 1083, 634 e 496 cm⁻¹;
- **Sn_{0,91}Cr_{0,06}Mo_{0,03}O₂**: 3797, 3435, 2917, 1630, 1429, 1090, 953, 641 e 527 cm⁻¹;
- **Sn_{0,90}Cr_{0,06}Mo_{0,04}O₂**: 3820, 3449, 2932, 1639, 1083, 1433, 940, 649 e 527cm⁻¹;

Com base nos dados da Tabela 4.3 foi possível fazer as atribuições para as bandas, em torno de 3694-3820 cm⁻¹ referentes a ν_{OH} (Sn-OH, T), 3435-3449 cm⁻¹ indica ν_{OH} (Sn-OH, B) estando sobreposta à banda de água (H₂O), 2917-2932 cm⁻¹ referente a $\nu(OH \cdots O, B)$ e 1630-1639 cm⁻¹ para todas as temperaturas correspondem ao estiramento O-H da água, sendo as últimas menos intensas para o sistema SnO₂ puro. Para amostras que contêm contra-íon, essas bandas são mais intensas e permanecem até mesmo a altas temperaturas, sendo que para Sn_{0,90}Cr_{0,06}Mo_{0,04}O₂ essas bandas aparecem mais intensas do que para a Sn_{0,91}Cr_{0,06}Mo_{0,03}O₂, indicando uma maior facilidade deste material em adsorver água em sua superfície.

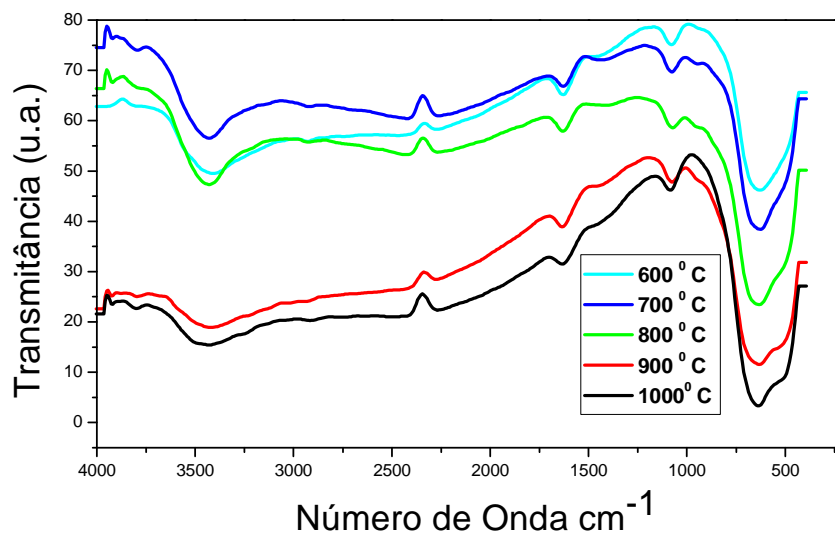
Para as amostras de SnO₂ puro e dopado com cromo bandas nos intervalos de 700-450 cm⁻¹ para todas as temperaturas são atribuídas a vibrações simétricas Sn-O, O-Sn-O, Sn-O-Sn . Bandas em torno de 1425-1433 cm⁻¹ indicam $2\nu_{as}(Sn-O-Sn)$.



(a)



(b)



(c)

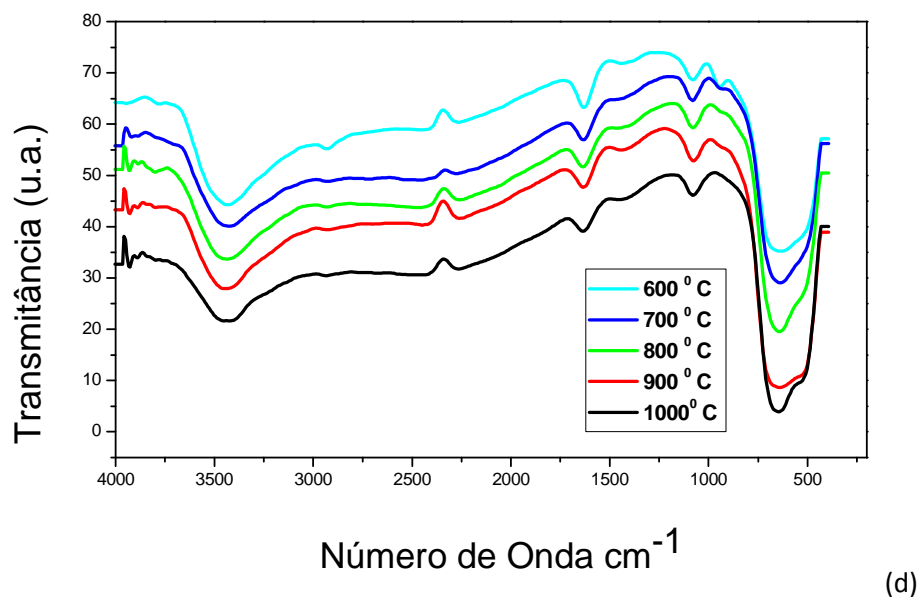


Figura 4.5. Espectros de transmitância na região do infravermelho, em função da temperatura de calcinação. (a) SnO_2 , (b) $\text{Sn}_{0,94}\text{Cr}_{0,06}\text{O}_2$, (c) $\text{Sn}_{0,91}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,03}\text{O}_2$, (d) $\text{Sn}_{0,90}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,04}\text{O}_2$.

Os espectros que correspondem aos pigmentos na presença de contra-íons (Figuras 4.5c e 4.5d) apresentam também bandas referentes ao cátion molibdênio ligado ao oxigênio em aproximadamente 940 e 650 cm^{-1} .

Em seu trabalho, Martos M. et al. (2002) observaram que as bandas referentes ao sistema Sn-Mo apresentam-se em 947 e 800 cm^{-1} , que aumentam de intensidade com o aumento da quantidade de Mo, indicando o modo de estiramento Mo-O. Já para KRASOVEC et al. (1997), que estudaram o mesmo sistema, este estiramento refere-se a ligações terminais de Mo-O em que os íons Mo ocupam posições octaédricas distribuídos randomicamente na estrutura cassiterita. Bandas de baixa intensidade em 860 cm^{-1} correspondem a estiramentos Mo-O-Mo e Sn-O-Mo. DATURI e APPEL (2002) relatam absorções na região de 920 a 1010 cm^{-1} associadas a bandas de estiramento Mo=O, devido ao fato de bandas em 990 cm^{-1} estarem atribuídas a cristais MoO_3

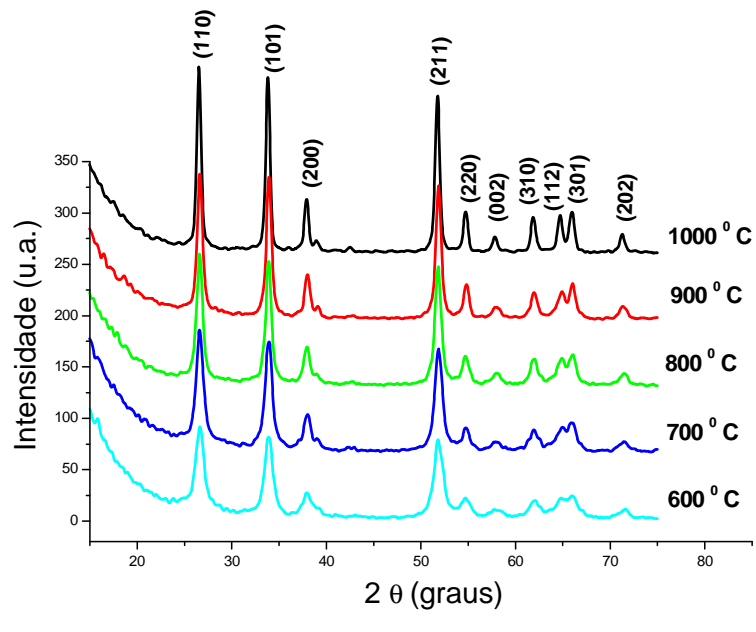
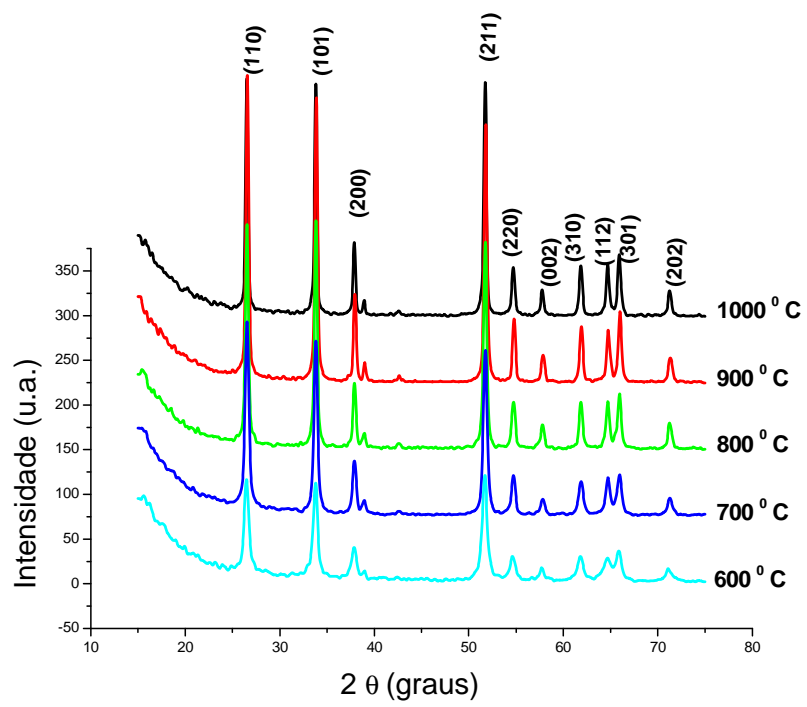
[6]. PATIL et al. (2005) demonstram que bandas em 650 cm^{-1} também podem estar associadas à vibrações Mo-O-Mo.

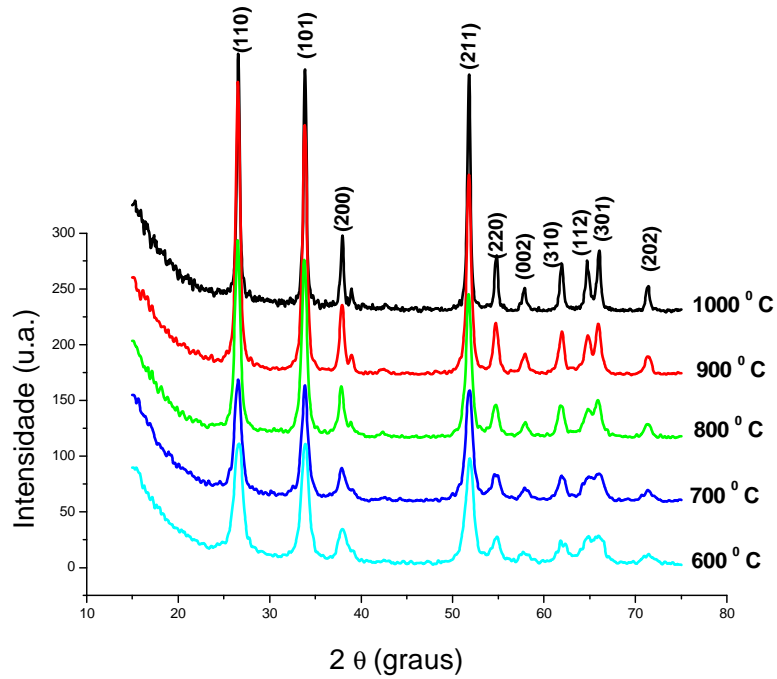
Os pigmentos na presença de contra-íons (Figuras 4.5c e 4.5d), apresentaram bandas semelhantes às dos pigmentos de SnO_2 puro e dopado com cromo. Contudo surgem bandas na região de aproximadamente 950 cm^{-1} em todas as temperaturas de calcinação, que correspondem a bandas de estiramento Mo=O. Estas bandas também podem estar relacionado a $\delta\text{OH}(\text{Sn-OH})$ como apresentado na literatura (Tabela 4.3).

As bandas abaixo de 700 cm^{-1} , vibração Sn-O, estão bem mais alargadas para os pigmentos $\text{Sn}_{0,91}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,03}\text{O}_2$ e $\text{Sn}_{0,90}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,04}\text{O}_2$, o que pode estar associado à sobreposição de bandas referentes aos metais ligados ao oxigênio, Mo-O-Mo, Sn-O, O-Sn-O e Sn-O-Sn. Bandas em 1083 cm^{-1} aparecem para todos os sistemas indicando vibrações de hidroxilas ligadas ao estanho, como mostra a Tabela 4.3.

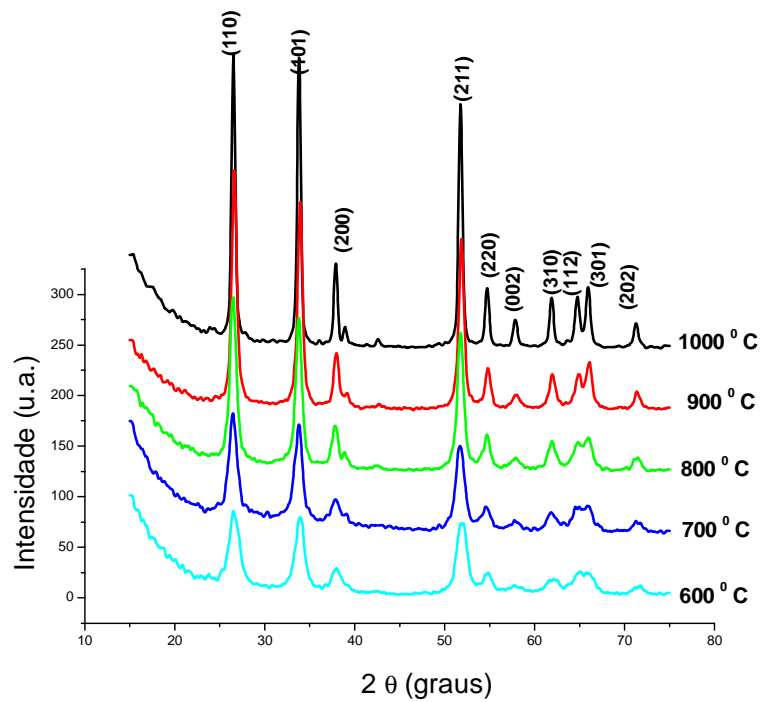
4.3 DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X

As amostras obtidas foram analisadas por difração de raios-X, Figuras 4.6a a 4.6d.





(c)



(d)

Figura 4.6. Difratoigramas de Raios – X para os pigmentos, em função da temperatura de calcinação. (a) SnO_2 , (b) $\text{Sn}_{0,94}\text{Cr}_{0,06}\text{O}_2$, (c) $\text{Sn}_{0,91}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,03}\text{O}_2$, (d) $\text{Sn}_{0,90}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,04}\text{O}_2$.

Os picos de difração de raios-X observados em todas as amostras apresentam apenas uma fase (cassiterita com estrutura tetragonal - ficha JCPDS 00-041-1445), indicando que não houve a formação de picos de fases secundárias, dentro do limite de detecção da técnica de DRX. Este comportamento ocorre para todas as faixas de temperatura. À medida que a temperatura do tratamento térmico das amostras aumenta, os picos tornam-se mais estreitos e definidos. Este comportamento é, em geral, associado a um aumento na cristalinidade destas amostras com o aumento da temperatura, indicando que o material está se organizando a longo alcance.

TENA et al. (2007) obtiveram pigmentos $\text{Cr}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,06$) por misturas de óxidos, sendo a cassiterita a única fase cristalina para amostras calcinadas em $1400\text{ }^\circ\text{C}/24\text{ h}$ ou $1600\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$ quando $x < 0,03$ ou $x < 0,04$. A fase Cr_2O_3 é detectada quando $x \geq 0,01$ quando calcinadas a $1400\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$ e quando $x \geq 0,04$ na amostra calcinada a $1600\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$.

Comparando a esse trabalho, observa-se uma vantagem do método empregado no presente caso, que permite incluir uma maior quantidade de cromo na rede da cassiterita, com uma menor temperatura de calcinação, o que traz uma vantagem econômica.

Na síntese por spray pirólise, foi possível incluir até 5 % de cromo na cassiterita, com uma temperatura de calcinação de 700 e $1300\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h (LÓPES-NAVARRETE et. al, 2003a).

Analisando os dados obtidos a partir dos difratogramas de raios-X, foi possível calcular os parâmetros de rede da fase cassiterita, em função da temperatura de calcinação e do tipo do modificador da rede e das diferentes quantidades de molibdênio utilizadas, como apresentado na Tabela 4.4.

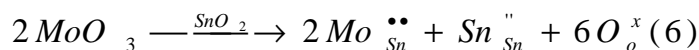
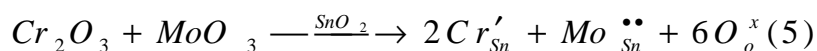
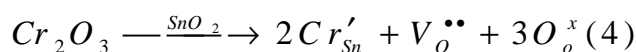
Tabela 4.4. Parâmetros de rede, em Å, para o SnO₂ puro e substituído, em função da temperatura de calcinação.

Pigmento	600°C		700°C		800°C		900°C		1000°C	
	a	c	a	c	a	c	a	c	a	c
SnO ₂	4,74	3,18	4,74	3,18	4,74	3,18	4,74	3,19	4,74	3,18
Sn _{0,94} Cr _{0,06} O ₂	4,74	3,18	4,74	3,17	4,74	3,15	4,73	3,18	4,74	3,19
Sn _{0,91} Cr _{0,06} Mo _{0,03} O ₂	4,73	3,18	4,73	3,19	4,74	3,19	4,74	3,18	4,74	3,18
Sn _{0,90} Cr _{0,06} Mo _{0,04} O ₂	4,73	3,19	4,75	3,18	4,74	3,18	4,73	3,17	4,74	3,19

Os dados teóricos referentes aos parâmetros de rede a, c, c/a, volume da célula unitária foi obtido através da ficha JCPDS-00-041-1445, sendo iguais a 4,74 Å; 3,19 Å; 0,67 Å; 71,55 Å³; respectivamente. Não foram observadas variações significativas em relação aos parâmetros de rede e aos valores de c/a, que variam entre 0,66 e 0,67.

O gráfico do volume da célula unitária em função da temperatura para todas as amostras está apresentado na Figura 4.7. Pequenas variações são observadas, especialmente na amostra dopada apenas com cromo.

A adição do dopante e do contra-íon na rede do SnO₂ leva à formação de defeitos, apresentados pela notação de Kröger-Vink nas Equações (4) a (6).



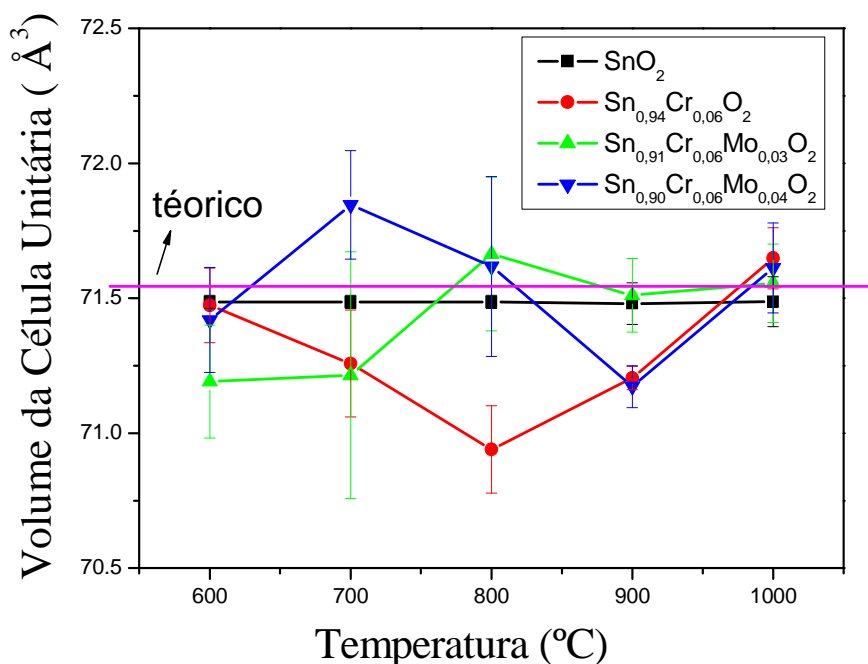
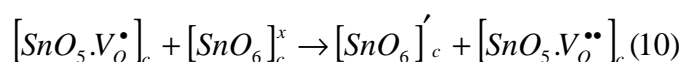
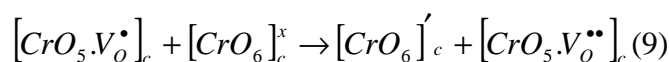
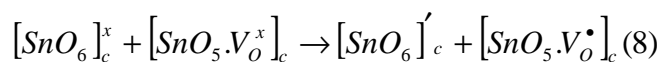
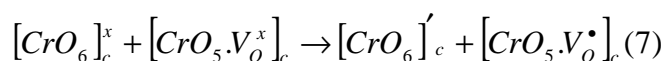


Figura 4.7. Volume de célula para o SnO₂ puro e substituído, em função da temperatura de calcinação.

Considerando a formação de vacâncias de oxigênio, como apresentado na Equação (4), tem-se uma mudança na coordenação dos cátions, como apresentado nas Equações (7) a (10). Além da presença de cátions em diferentes coordenações, também observa-se que as vacâncias de oxigênio atuam como doadoras ouceptoras de elétrons, dependendo do complexo (ALMARIC-POPESCU, 2001).



Sendo: c = complexo.

Observa-se pela Figura 4.7, que com a adição do cromo na rede de SnO₂ ocorre uma redução no volume da célula unitária, entre 600 e 800 °C indicando que ocorre formação de vacâncias como mostrado pela Equação (4). Com o aumento da temperatura, ocorre o aumento do volume, o que pode ser devido à eliminação de defeitos.

Com a adição do Mo⁶⁺, ocorre um aumento na célula unitária, que fica mais próximo do volume do SnO₂ puro, considerando o erro das medidas. Isso pode estar associado com a não formação de vacâncias de acordo com a Equação (5). Para o Sn_{0,90}Cr_{0,06}Mo_{0,04}O₂, o excesso de molibdênio induz à redução do estanho, como mostra a Equação 6, podendo ainda evitar a formação do Cr⁶⁺, facilitando a ocorrência de defeitos eletrônicos na estrutura do material.

Outro fator que altera o volume da célula unitária é o caráter covalente dos dopantes, uma vez que tanto os íons cromo, especialmente com estado de oxidação maior que três, como o Mo⁶⁺ apresentam um caráter covalente maior que o estanho e suas ligações são fortemente direcionais com os átomos vizinhos, gerando uma maior distorção na rede do SnO₂ a longo alcance (LENGLET, 2004).

A fim de avaliar a organização do material a longo alcance, em função da temperatura de calcinação, os valores de largura a meia altura (FWHM) do pico (110) do DRX foram calculados e apresentados na Figura 4.8.

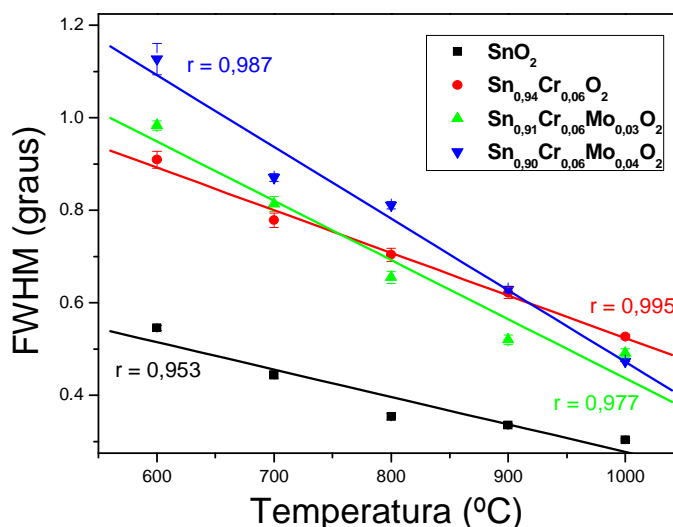
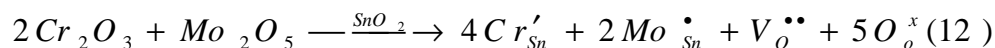
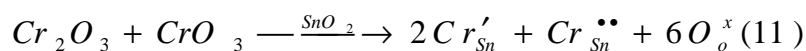


Figura 4.8. FWHM para as amostras com fase cassiterita em função da temperatura de calcinação.

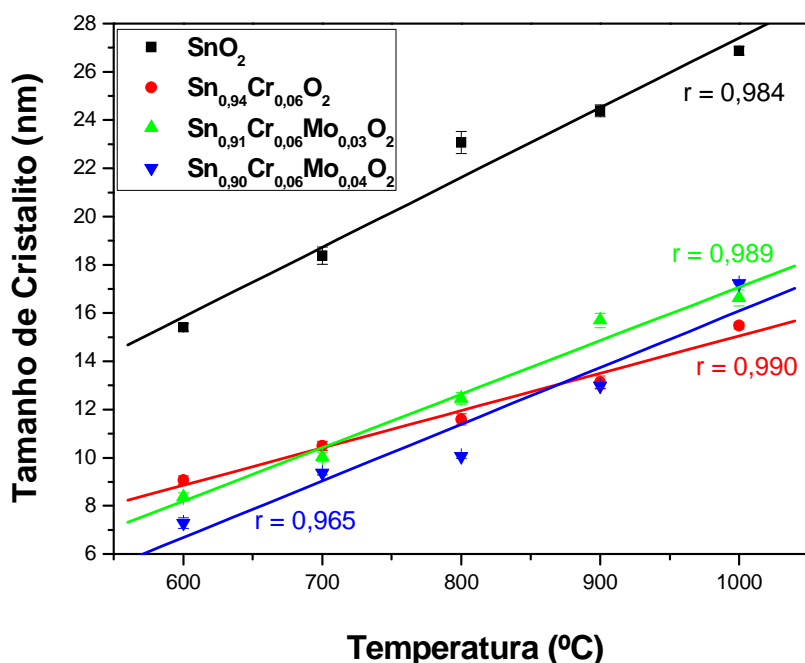
À medida que a temperatura aumenta os picos de difração vão ficando mais estreitos, com uma menor largura a meia altura, indicando uma diminuição na quantidade de defeitos e um aumento na periodicidade, a longo alcance, do material. Essa redução é linear, sendo todos os valores de r maiores do que 0,95. Por outro lado, observa-se que à medida que adiciona-se o dopante e o contra-íon, as larguras dos picos aumentam e isso pode estar associado aos defeitos criados na rede de SnO₂.

Para o material com a adição de contra-íon observa-se um maior aumento na largura dos picos, principalmente para o composto Sn_{0,90}Cr_{0,06}Mo_{0,04}O₂, que pode estar relacionado com uma maior quantidade de defeitos. Isso se deve ao fato de o Mo⁶⁺ possuir um maior caráter covalente (maior que o Cr³⁺ e o Sn⁴⁺), causando uma maior distorção na rede. Outra possível causa é a formação de Sn²⁺ no material, como apresentado na Equação (4).

Cabe ressaltar que esses defeitos não consideram a oxidação do Cr³⁺ e redução do Mo⁶⁺, que podem ocorrer, como representado nas Equações (11) e (12).



Os tamanhos de cristalito são apresentados na Figura 4.9. Observa-se o mesmo comportamento da largura a meia altura, indicando que o aumento da organização a longo alcance está diretamente relacionado ao crescimento dos cristalitos.



v

Figura 4.9. Tamanho de Cristalito para as amostras com fase cassiterita em função da temperatura de calcinação.

A cristalinidade relativa das amostras é apresentada na Figura 4.10. Observa-se que o aumento da temperatura leva a um aumento na cristalinidade relativa, tornando assim o sistema mais estável e organizado, uma vez que possui uma menor quantidade de material amorfo. Para o SnO_2 puro e com o contra-íon, na porcentagem de 3%, observa-se uma diminuição na cristalinidade

a 1000 °C, o que pode estar associado a uma redução do Sn^{4+} a Sn^{2+} . Curiosamente não ocorreu o mesmo para o material dopado a 4%. Para o material dopado e em presença do contra-íon, também pode ocorrer a oxidação do Cr^{3+} a Cr^{6+} , e uma redução do Mo^{6+} a Mo^{5+} .

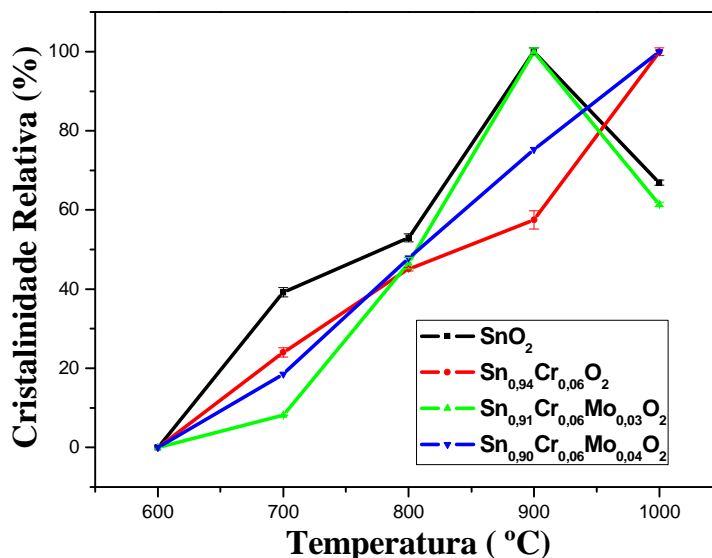
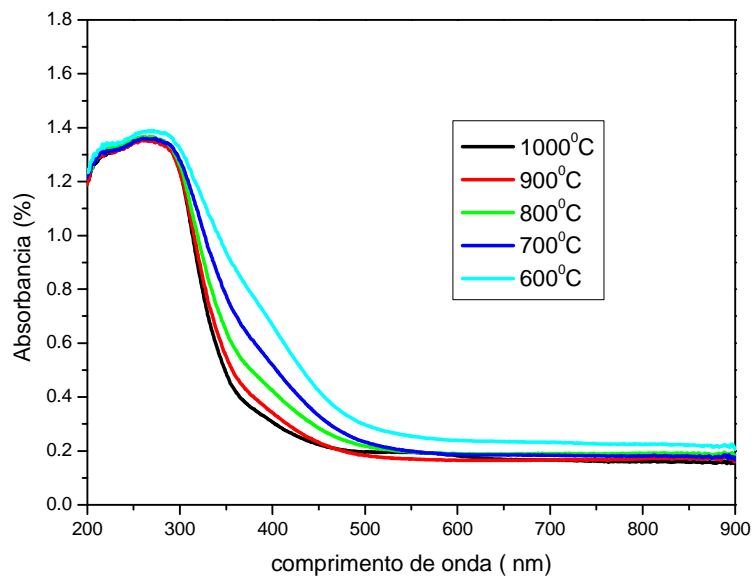


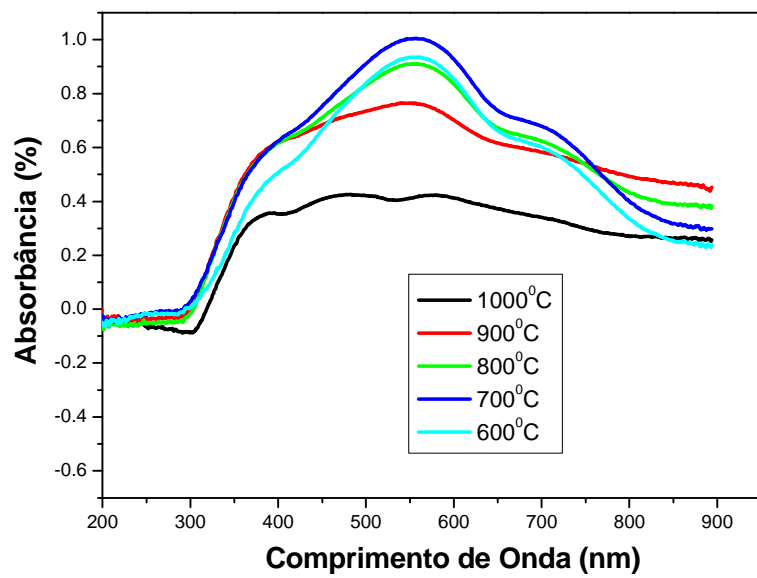
Figura 4.10. Cristalinidade Relativa para as amostras com fase cassiterita em função da temperatura de calcinação.

4.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL

As Figuras 4.11a a 4.11d ilustram os espectros de absorvância na região do UV-Visível, em função da temperatura de calcinação. A partir dessa técnica, buscou-se avaliar os estados de oxidação dos íons dentro da estrutura cristalina.



(a)



(b)

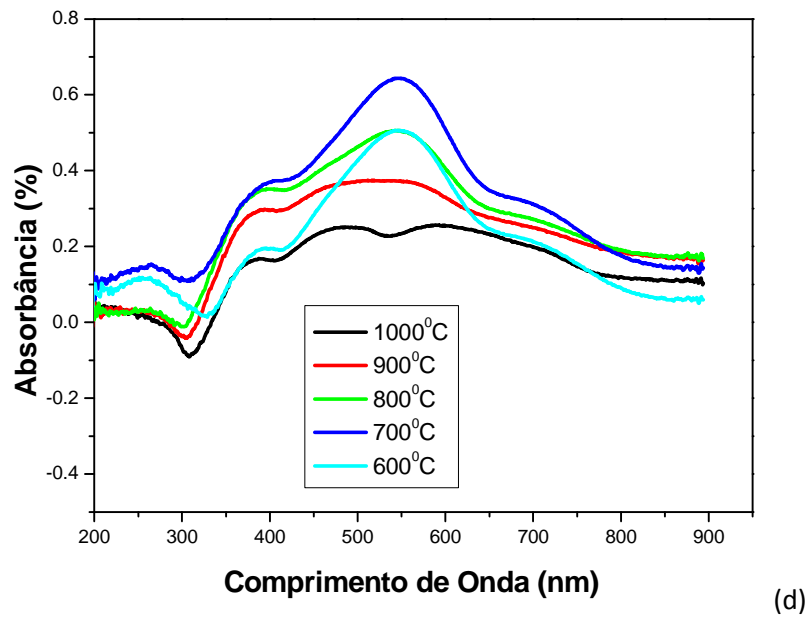
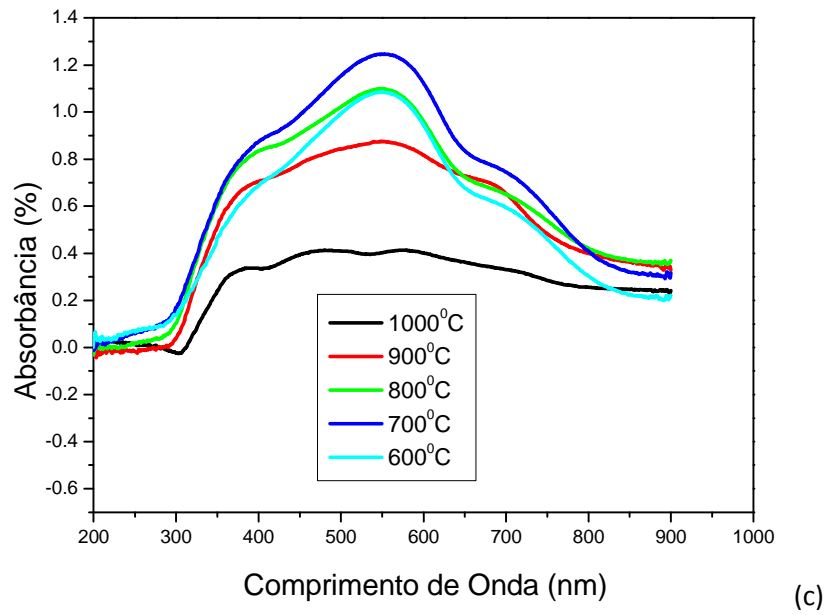


Figura 4.11. Espectro de absorvância dos pigmentos calcinados a diferentes temperaturas. (a) SnO_2 , (b) $\text{Sn}_{0,94}\text{Cr}_{0,06}\text{O}_2$, (c) $\text{Sn}_{0,91}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,03}\text{O}_2$, (d) $\text{Sn}_{0,90}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,04}\text{O}_2$.

O dióxido de estanho puro não é colorido e seus pigmentos estão mais próximos da cor branca, uma vez que refletem todas as cores na região do espectro visível. As bandas que aparecem nestas amostras ocorrem entre 200-300 nm, como mostra a Figura 4.11a, e estão relacionadas a transferências de carga do ligante para o metal (TCLM), não influenciando na cor, pois ocorrem fora da região do visível. A Tabela 4.5 mostra os valores de absorção dessas amostras. Observa-se que ocorrem absorções de pequenas intensidades entre 400-482 nm que vão diminuindo com o aumento da temperatura, apresentando uma coloração levemente amarelada, devido a transferências de carga do $O^{2-} \leftrightarrow Sn^{4+}$.

Nos espectros dos pigmentos dopados, a contribuição das bandas de absorção do SnO_2 foram subtraídas a fim de melhor avaliar as bandas dos cromóforos, bem como os estados de oxidação dos íons cromo e molibdênio (Figuras 4.11b a 4.11d).

Observa-se que há bandas de absorção em quase toda a região do visível, devido a transições eletrônicas d-d. As absorções ocorrem em aproximadamente 437, 590 e 700 nm, indicando a absorção no violeta, alaranjado e vermelho, respectivamente, sendo a banda central a mais intensa. Acima de 900°C as absorções diminuem de intensidade, especialmente em 590 nm. Para maiores concentrações de molibdênio (Figura 4.11d), essas bandas vão ficando mais definidas.

Tabela 4.5. Valores das bandas de absorção após deconvolução dos espectros para o SnO₂ puro.

Temperatura	Posição		Amplitude	FWHM cm ⁻¹	Atribuição
	cm ⁻¹	nm			
600 °C	22314	448,1	0,12	4683	O ²⁻ ↔ Sn ⁴⁺
	25074	398,8	0,23	3953	
	28787	347,4	0,41	5910	
	34082	293,4	0,88	8460	
	40609	246,3	0,76	9101	
	48675	205,4	0,96	10719	
700 °C	24948	400,8	0,18	6751	O ²⁻ ↔ Sn ⁴⁺
	28937	345,6	0,31	7193	
	32878	304,2	0,53	6498	
	37358	267,7	0,76	8534	
	43439	230,2	0,55	10051	
	50505	198,0	0,87	14160	
800 °C	24395	409,9	0,11	5947	O ²⁻ ↔ Sn ⁴⁺
	28164	355,1	0,23	6232	
	32662	306,2	0,50	5984	
	36183	276,4	0,61	7909	
	40903	244,5	0,55	9532	
	48988	204,1	0,99	13584	

900 °C	25422	393,4	0,14	5778	$O^{2-} \leftrightarrow Sn^{4+}$
	29397	340,2	0,25	5019	
	32741	305,4	0,45	4827	
	35619	280,7	0,60	6614	
	40301	248,1	0,74	9046	
	49098	203,7	1,03	12801	
1000 °C	28018	356,9	0,20	8711	$O^{2-} \leftrightarrow Sn^{4+}$
	33043	302,6	0,56	5683	
	36697	272,5	0,57	7311	
	49630	201,5	0,94	12325	

A partir das deconvoluções dos espectros de absorção para as amostras $Sn_{0,94}Cr_{0,06}O_2$, $Sn_{0,91}Cr_{0,06}Mo_{0,03}O_2$ e $Sn_{0,90}Cr_{0,06}Mo_{0,04}O_2$, como exemplificado a 800°C para $Sn_{0,91}Cr_{0,06}Mo_{0,03}O_2$ (Figura 4.12), foi possível observar, com maior precisão, as regiões onde ocorrem as transições para cada íon, responsáveis pelas diferentes cores obtidas.

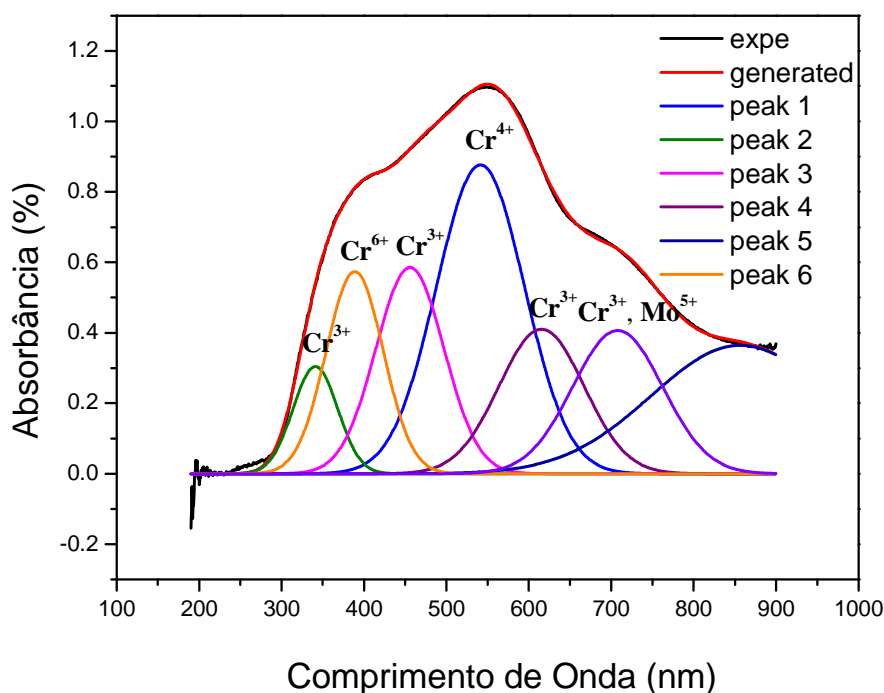


Figura 4.12. Deconvolução do espectro de absorvância na região do visível do $\text{Sn}_{0,91}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,03}\text{O}_2$ calcinado a 800°C .

A Tabela 4.6 ilustra as transições possíveis para o íon cromo obtidas da literatura . Os resultados das deconvoluções são apresentados nas Tabelas 4.7 a 4.9.

Para o íon Cr(III) em sítio octaédrico, as transições possíveis são $\nu_1 = {}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$, $\nu_2 = {}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ e $\nu_3 = {}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^6F)$, sendo que as duas primeiras absorções estão na região do visível, enquanto a última transição é correspondente à absorção de luz ultravioleta e não afeta a cor.

Vários trabalhos na literatura indicam as bandas de absorvância associadas a transições do Cr(III). DONDI et al. (2006) demonstram que estas transições spin eletrônicas permitidas ocorrem em $17.500 (571\text{nm}) ({}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F))$, $22.500 (444\text{nm}) ({}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F))$ e a última em aproximadamente $42.000 \text{ cm}^{-1} (238 \text{ nm}) ({}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^6F))$. Duas outras bandas fracas são correspondentes a transições spin proibidas ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$.

(²G) e ⁴A_{2g} (⁴F) → ²E (²G), na região de 13.500-13.600 cm⁻¹ (~740 nm). Além das transições do cromo, DONDI et. al. também mostram as bandas referentes ao íon Mo⁵⁺, que corresponde a bandas em 13.000 -14.000 cm⁻¹ (769-714nm) e 19.000 – 23.000 cm⁻¹ (526 – 434nm).

Tabela 4.6. Bandas de absorção para os diferentes estados de oxidação do cromo e suas transições (CASALBONI et al, 1996; DONDI et al, 2006; LENZA et al, 2004; LOPEZ-NAVARRETE et al, 2003a; MATTEUCCI et al, 2007; NAVAS et al., 2004; REDDY e FROST, 2004).

Bandas (cm ⁻¹)	Bandas (nm)	Referente	Transições
16666, 17500	600, 571	Cr ³⁺ O ₆	⁴ A _{2g} (⁴ F) → ⁴ T _{2g} (⁴ F)
28570	350	Cr ³⁺ O ₆	⁶ A _{1g} (F) → ⁴ T _{2g} (F)
21276, 22500, 23810	470,444,419	Cr ³⁺ O ₆	⁴ A _{2g} (F) → ⁴ T _{1g} (F)
42000	238	Cr ³⁺ O ₆	⁴ A _{2g} (F) → ⁴ T _{1g} (P)
13500 - 13600,	740-735,	Cr ³⁺ O ₆	⁴ A _{2g} (F) → ⁴ T _{1g} (² G)
14500 -15500	689-645		
18180, 19710	550-507	Cr ⁴⁺ O ₆	³ T ₁ → ³ T ₂
24000 - 26000, 26800, 35700	416- 384,373,285	Cr ⁶⁺ O ₆	-
21645	462	Cr ⁵⁺ O ₆	-

LOPEZ-NAVARRETE et al. (2003a), em seu trabalho explicam que regiões em aproximadamente 18.180 cm^{-1} (550 nm), indicam Cr^{4+} em sítio octaédrico referente à transição ${}^3\text{T}_1 \rightarrow {}^3\text{T}_2$, sendo a cor violeta no pigmento $\text{SnO}_2 - \text{Cr}$ devido à presença desse íon dissolvido na rede hospedeira. CASALBONI et al. (1996) atribuíram a região em 21645 (462 nm) a íons Cr^{5+} em sítios octaédricos.

A presença de Cr^{6+} em sítios octaédricos na estrutura é indicada na literatura, apresentando bandas em torno de 26800 e 35700 cm^{-1} , relacionadas com a formação dos íons CrO_4^{2-} , que podem aparecer também em 24000 cm^{-1} , podendo deslocar-se até 26000 cm^{-1} (REINEN e ATANASOV, 1997).

Para o sistema $\text{Sn}_{0,94}\text{Cr}_{0,06}\text{O}_2$, a Tabela 4.7 indica que os íons Cr^{3+} , Cr^{4+} e Cr^{6+} em sítios octaédricos estão presentes. Observa-se que a partir de 900 °C, a banda de transição referente ao íon Cr^{4+}O_6 diminui, sendo a redução ainda maior a 1000 °C. Por outro lado, os resultados indicam que as intensidades das bandas referentes ao Cr^{3+}O_6 na estrutura permanecem constantes, tanto para as transições permitidas quanto para as proibidas. Por sua vez, as bandas referentes ao íon Cr^{6+}O_6 aumentam até 800 °C, reduzindo em seguida. Não foram observadas bandas referentes ao Cr^{5+}O_6 .

A formação do Cr^{6+} pode ser explicada tanto pela presença acentuada de hidroxilas no material, que são eliminadas durante a calcinação, em forma de água, levando assim à formação de vacâncias de oxigênio Equação (4), que sãoceptoras de elétrons e facilitam a oxidação do cromo. Em temperaturas mais altas, a atmosfera rica em oxigênio pode levar a uma eliminação das vacâncias de oxigênio. Por outro lado, a presença do Cr^{6+} reduz o desbalanceamento devido à substituição do cromo pelo estanho como apresentado na Equação (5).

Tabela 4.7. Valores das bandas de absorção após deconvolução dos espectros para o $\text{Sn}_{0,94}\text{Cr}_{0,06}\text{O}_2$.

Temperatura	Posição		Amplitude	FWHM	Atribuição
	cm^{-1}	nm			
600 °C	26809	373,0	0,26	74	Cr^{6+}O_6
	22416	446,1	0,39	115	Cr^{3+}O_6
	17857	560,0	0,88	164	Cr^{3+}O_6
					Cr^{4+}O_6
	14031	712,7	0,39	141	Cr^{3+}O_6
	11376	879,0	0,23	322	-
700 °C	28058	356,4	0,28	65	Cr^{3+}O_6
	24301	411,5	0,49	87	Cr^{6+}O_6
	20903	478,4	0,41	89	Cr^{3+}O_6
	18076	553,2	0,80	131	Cr^{4+}O_6
	15880	629,7	0,32	135	Cr^{3+}O_6
	13927	718,0	0,45	140	Cr^{3+}O_6
	11390	877,9	0,29	237	-
					-
800 °C	28702	348,4	0,22	48	Cr^{3+}O_6
	25329	394,8	0,47	78	Cr^{6+}O_6
	21431	466,6	0,51	96	Cr^{3+}O_6
	18181	555,0	0,78	124	Cr^{4+}O_6
	15627	639,9	0,29	120	Cr^{3+}O_6
	13929	717,9	0,37	137	Cr^{3+}O_6
	11359	880,3	0,38	263	-
					-
900 °C	28951	345,4	0,23	47	Cr^{3+}O_6
	25960	385,2	0,34	65	Cr^{6+}O_6
	22406	446,3	0,50	105	Cr^{3+}O_6
	18399	543,5	0,63	132	Cr^{4+}O_6
	15494	645,4	0,38	139	Cr^{3+}O_6

1000 °C	13524	739,4	0,32	146	Cr ³⁺ O ₆
	11307	884,4	0,43	209	-
	27731	360,6	0,25	44	Cr ³⁺ O ₆
	25484	392,4	0,11	34	Cr ⁶⁺ O ₆
	23730	421,4	0,25	75	Cr ³⁺ O ₆
	20768	481,5	0,31	89	Cr ³⁺ O ₆
	17692	565,2	0,34	112	Cr ⁴⁺ O ₆
	15278	654,5	0,25	121	Cr ³⁺ O ₆
	13435	744,3	0,20	131	Cr ³⁺ O ₆
11401	877,1	0,25	169	-	

Com a adição do contra-íon observa-se, como indicado nas Tabelas 4.8 e 4.9, bandas referentes aos íons Cr³⁺, Cr⁴⁺ e Cr⁶⁺, além de bandas na região 13000-14000 cm⁻¹ referente ao íon Mo⁵⁺.

Para a amostra Sn_{0,91}Cr_{0,06}Mo_{0,03}O₂ (Tabela 4.8), um comportamento semelhante ao Sn_{0,94}Cr_{0,06}O₂ foi observado, em relação às intensidades das bandas do Cr⁴⁺O₆. As bandas referentes à redução do molibdênio estão deslocadas para maiores comprimentos de onda em comparação à literatura, podendo assim, estar ocorrendo uma sobreposição de bandas referentes aos íons Cr³⁺O₆ e Mo⁵⁺O₆. A intensidade das bandas de Cr⁶⁺ aumentam com a elevação da temperatura, logo observa-se que o molibdênio tem uma tendência a agir como agente oxidante, aumentando a quantidade de defeitos como foi visto para os resultados FWHM (Figura 4.8), gerando assim maior quantidade de Cr⁶⁺ na estrutura, além de formar Mo⁵⁺. As quantidades destes íons são menores em temperaturas maiores, 900 e 1000 °C, e assim observa-se uma menor quantidade de defeitos.

Tabela 4.8. Valores das bandas de absorção após deconvolução dos espectros para o $\text{Sn}_{0,91}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,03}\text{O}_2$.

Temperatura	Posição		Amplitude	FWHM	Atribuição
	cm^{-1}	nm			
600 °C	26574	376,3	0,36	132	Cr^{6+}
	21819	458,3	0,47	153	$\text{Cr}^{3+} \text{O}_6$
	17658	566,3	0,93	157	$\text{Cr}^{3+} \text{O}_6$
					Cr^{4+}
	14052	711,6	0,39	132	$\text{Cr}^{3+} \text{O}_6$
					Mo^{5+}
700 °C	11579	863,6	0,21	271	-
	30072	332,5	0,27	71	-
	26136	382,6	0,51	77	Cr^{6+}
	21417	457,7	0,82	114	$\text{Cr}^{3+} \text{O}_6$
	18195	549,6	0,99	112	Cr^{4+}
	16194	617,5	0,52	92	$\text{Cr}^{3+} \text{O}_6$
	14320	698,3	0,49	107	$\text{Cr}^{3+} \text{O}_6$
					Mo^{5+}
	12500	800,0	0,38	199	-
800 °C	29325	341,0	0,30	63	$\text{Cr}^{3+} \text{O}_6$
	25720	388,8	0,57	81	Cr^{6+}
	21939	455,8	0,58	97	$\text{Cr}^{3+} \text{O}_6$
	18474	541,3	0,88	125	Cr^{4+}
	16249	615,4	0,41	121	$\text{Cr}^{3+} \text{O}_6$
	14128	707,8	0,41	128	$\text{Cr}^{3+} \text{O}_6$
					Mo^{5+}
	11674	856,6	0,36	254	-

900 °C	29154	343,0	0,24	52	Cr ³⁺ O ₆
	25853	386,8	0,50	78	Cr ⁶⁺
	21915	456,3	0,55	97	Cr ³⁺ O ₆
	18325	545,7	0,73	124	Cr ⁴⁺
	15938	627,4	0,32	108	Cr ³⁺ O ₆
	14402	694,3	0,34	114	Cr ³⁺ O ₆
					Mo ⁵⁺
1000 °C	12035	830,9	0,37	285	-
	29002	344,8	0,10	36	Cr ³⁺ O ₆
	26616	375,7	0,21	54	Cr ⁶⁺
	22862	437,4	0,31	96	Cr ³⁺ O ₆
	19719	507,1	0,26	92	Cr ⁴⁺
	17277	578,8	0,24	97	Cr ³⁺ O ₆
	15035	665,1	0,29	148	Cr ³⁺ O ₆
	12993	769,6	0,12	148	Mo ⁵⁺
	11112	899,9	0,22	206	

Já para a amostra Sn_{0,90}Cr_{0,06}Mo_{0,04}O₂, as bandas referentes a Mo⁵⁺ tiveram um deslocamento para menores comprimentos de ondas, como mostra a Tabela 4.9. As bandas de Cr⁶⁺, apresentaram-se quase inalteradas, em relação à variação da temperatura, e de menores intensidades quando comparados com os demais sistemas, indicando que o excesso de molibdênio evitou a oxidação do cromo. O comportamento da banda de Cr⁴⁺ se manteve semelhante aos sistemas anteriores.

Tabela 4.9. Valores das bandas de absorção após deconvolução dos espectros para o $\text{Sn}_{0,90}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,04}\text{O}_2$.

Temperatura	Posição		Amplitude	FWHM	Atribuição
	cm^{-1}	nm			
600 °C	39714	251,8	0,11	95	$\text{Cr}^{3+} \text{O}_6$
	25994	384,7	0,17	60	Cr^{6+}
	22441	445,6	0,17	65	$\text{Cr}^{3+} \text{O}_6$
	20362	491,1	0,22	71	$\text{Cr}^{3+} \text{O}_6$
	18224	548,7	0,40	90	Cr^{4+}
	16262	614,9	0,22	103	$\text{Cr}^{3+} \text{O}_6$
	14124	708,1	0,17	106	$\text{Cr}^{3+} \text{O}_6$
					Mo^{5+}
	12178	821,1	0,06	157	-
					-
700 °C	44326	225,6	0,12	86	-
	35932	278,3	0,10	58	Cr^{6+}
	28538	350,4	0,14	68	$\text{Cr}^{3+} \text{O}_6$
	25555	391,3	0,20	69	Cr^{6+}
	22336	447,7	0,18	90	$\text{Cr}^{3+} \text{O}_6$
	18188	549,8	0,64	160	Cr^{4+}
	14411	693,9	0,20	102	$\text{Cr}^{3+} \text{O}_6$
	13107	762,9	0,11	104	Mo^{5+}
	11285	886,1	0,14	210	-
					-
800 °C	40683	245,8	0,05	80	$\text{Cr}^{3+} \text{O}_6$
	28161	355,1	0,15	58	$\text{Cr}^{3+} \text{O}_6$
	25490	392,3	0,22	74	Cr^{6+}
	21968	455,2	0,26	98	$\text{Cr}^{3+} \text{O}_6$
	18185	549,9	0,49	133	Cr^{4+}
	15144	660,3	0,19	111	$\text{Cr}^{3+} \text{O}_6$
	13493	741,1	0,18	118	-

Resultados

900 °C	11495	869,9	0,19	165	Cr ³⁺ O ₆ Mo ⁵⁺ -
	40716	245,6	0,08	74	Cr ³⁺ O ₆
	28288	353,5	0,17	50	Cr ³⁺ O ₆
	25523	391,8	0,22	64	Cr ⁶⁺
	22261	449,2	0,23	85	Cr ³⁺ O ₆
	19036	525,3	0,34	131	Cr ⁴⁺
	16028	623,9	0,24	140	Cr ³⁺ O ₆
	13601	735,2	0,21	141	Cr ³⁺ O ₆ Mo ⁵⁺
	11495	869,9	0,20	143	-
	48262	207,2	0,13	95	Cr ³⁺ O ₆
1000 °C	37037	270,0	0,06	45	Cr ⁶⁺
	28653	349,2	0,09	38	Cr ³⁺ O ₆
	26253	380,9	0,19	52	Cr ⁶⁺
	23234	430,4	0,18	65	Cr ³⁺ O ₆
	20648	484,3	0,25	85	Cr ³⁺ O ₆
	17494	571,6	0,28	119	Cr ⁴⁺
	15119	661,4	0,20	123	Cr ³⁺ O ₆
	13537	738,7	0,12	124	Cr ³⁺ O ₆ Mo ⁵⁺
	11445	873,7	0,19	193	-

A partir dos dados de absorvância foi feito o cálculo do gap (Figura 4.13) utilizando o método TAUC (WOOD e TAUC, 1972). A presença de defeitos

Renata Ferreira Lins da Silva

pode causar distorções na rede do material, o que pode gerar níveis intermediários na região “gap”, facilitando a transição dos elétrons e gerando a cor.

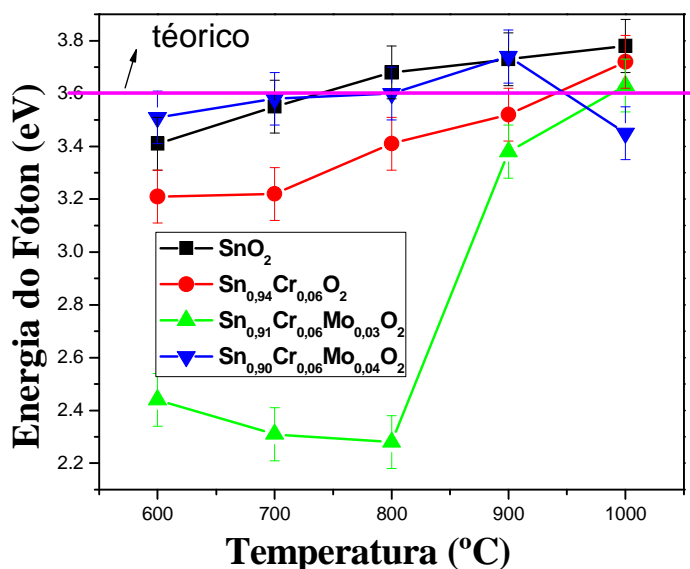


Figura 4.13. Variação do gap para os sistemas, em função da temperatura de calcinação.

Com o aumento da temperatura de calcinação, de uma forma geral, existe uma pequena tendência de aumento no valor do gap, podendo estar associada a uma diminuição de defeitos, ou seja, a estrutura está se organizando, diminuindo os estados intermediários. Essa tendência é mais acentuada para a amostra Sn_{0,94}Cr_{0,06}O₂. Por outro lado, a amostra com comportamento mais próximo do SnO₂ puro foi a Sn_{0,90}Cr_{0,06}Mo_{0,04}O₂, com valores de gap mais próximos de teórico, indicando que houve uma maior neutralização das cargas, evitando a presença de Cr⁶⁺, especialmente a 1000 °C.

Para Sn_{0,91}Cr_{0,06}Mo_{0,03}O₂, observa-se pela Figura 4.14, que é o sistema que possui os menores valores de gap, devido a maiores quantidades de defeitos causados na rede da cassiterita, como apresentado pelos espectro de UV-Visível (Figura 4.11b) e pelos dados da Tabela 4.8, por apresentar maior quantidade de

Cr^{6+}O_6 , criando níveis intermediários no gap, como também a redução do molibdênio.

4.4 COLORIMETRIA

Os parâmetros colorimétricos foram obtidos de acordo com o sistema CIEL*a*b*. A variação das cores para as amostras, calcinadas de 600 a 1000 °C, pode ser observada na Figura 4.13, com os parâmetro colorimétricos apresentados na Tabela 4.11.

De acordo com os resultados da colorimetria para o SnO_2 puro, verifica-se uma elevada intensidade dos valores de luminosidade (L^*) e uma diminuição nos valores a^* e b^* , indicando que as amostras com o aumento da temperatura vão ficando mais claras, provavelmente devido à eliminação de defeitos.

No caso das amostras $\text{Sn}_{0,94}\text{Cr}_{0,06}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,91}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,03}\text{O}_2$ e $\text{Sn}_{0,90}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,04}\text{O}_2$, observa-se que os valores de L^* também aumentam com a elevação da temperatura. A 900 e 1000°C, todas as amostras têm valores de a^* menores e valores de b^* positivos (cor amarela), eliminando a cor violeta, ficando próximas de cinza (Figura 4.13). Em temperaturas mais baixas, os pigmentos contendo molibdênio têm comportamento diferente, com valores de b^* positivos em todas as amostras exceto para a $\text{Sn}_{0,91}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,03}\text{O}_2$ calcinada a 700 °C, que tem cor violeta. Essas amostras são mais claras com uma coloração rósea, indicado pelos elevados valores de L^* . Por sua vez, as amostras $\text{Sn}_{0,94}\text{Cr}_{0,06}\text{O}_2$ têm uma coloração violeta intensa, nas temperaturas abaixo de 900°C.

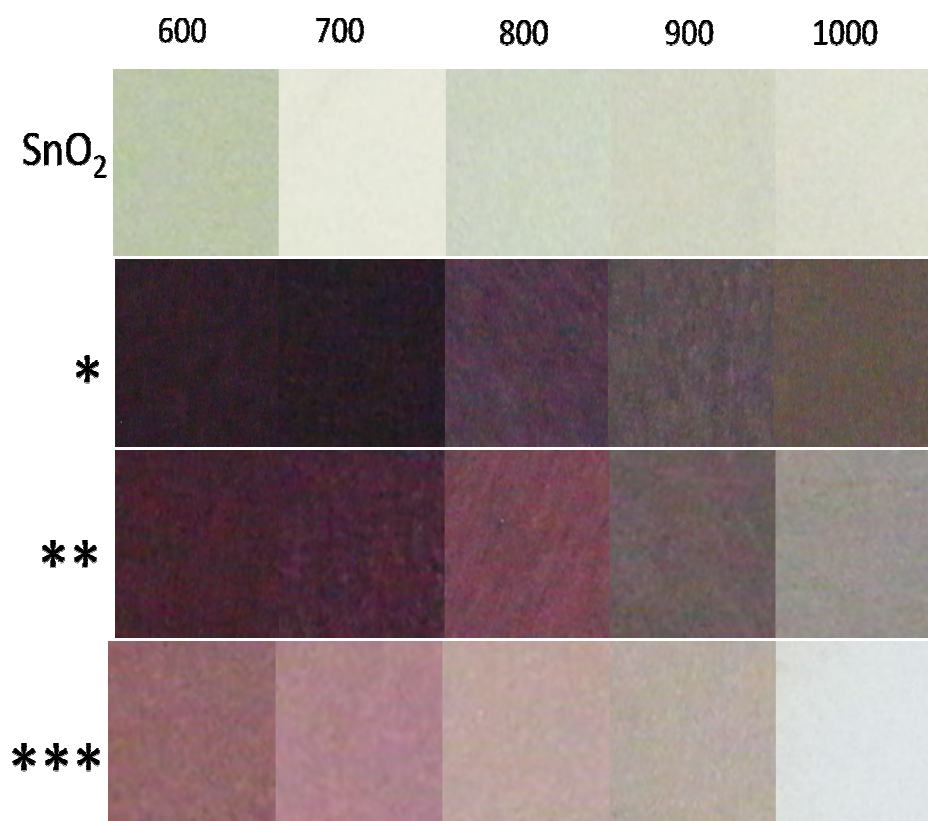


Figura 4.14. Cores dos pigmentos, *Sn_{0,94}Cr_{0,06}O₂, **Sn_{0,91}Cr_{0,06}Mo_{0,03}O₂, ***Sn_{0,90}Cr_{0,06}Mo_{0,04}O₂

Como visto na literatura (LÓPEZ-NAVARRETE, 2003a; LOPEZ-NAVARRETE, 2003b; TENA, 2007), as cores violetas e róseas obtidas por sistemas de SnO₂ dopados com cromo, são na maioria dos casos resultantes de Cr⁴⁺ na estrutura da cassiterita. No presente trabalho as cores mais intensas (violetas e róseas) também estão associadas a este íon, uma vez que, em temperaturas maiores que 800°C, as tonalidades vão ficando claras (cinza a branco), devido a uma menor intensidade da banda de Cr⁴⁺ nos espectros observados.

Tabela 4.10. Parâmetros colorimétricos das amostras em diferentes temperaturas

Amostra	Temperatura (°C)	L*	a*	b*
SnO₂	600	71,88	-1,59	17,47
	700	74,97	-1,72	14,66
	800	74,76	-1,64	11,62
	900	76,16	-1,54	9,03
	1000	76,22	-0,16	6,38
Sn_{0,94}Cr_{0,06}O₂	600	38,39	3,18	-0,08
	700	36,92	2,67	-0,59
	800	40,08	3,24	-0,38
	900	43,74	2,47	1,53
	1000	49,95	1,01	3,71
Sn_{0,91}Cr_{0,06}Mo_{0,03}O₂	600	37,74	5,19	0,29
	700	37,76	2,99	-0,89
	800	38,68	4,25	0,28
	900	46,11	2,78	1,96
	1000	54,77	1,25	2,88
Sn_{0,90}Cr_{0,06}Mo_{0,04}O₂	600	48,27	7,70	1,34
	700	49,96	5,45	2,14
	800	51,94	5,92	2,09
	900	57,19	2,20	3,76
	1000	63,07	0,39	1,86

Resultados

No caso das amostras em presença de molibdênio, observa-se, que a cor violeta vai ficando menos intensa. Os resultados colorimétricos são comprovados pelos espectros de UV-visível, onde se observa que na temperatura de 1000°C, todas as bandas de absorções diminuem de intensidade, levando a uma baixa absorção e, conseqüentemente, à cor branca.

Capítulo 5

Conclusão

5. CONCLUSÃO

O método dos precursores poliméricos apresentou eficiência na síntese de pigmentos, com a obtenção da fase cassiterita, aparentemente monofásica, para todos os sistemas (SnO_2 , $\text{Sn}_{0,94}\text{Cr}_{0,06}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,91}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,03}\text{O}_2$ e $\text{Sn}_{0,90}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,04}\text{O}_2$).

As análises de decomposição térmica indicaram que com a adição do dopante e do contra-íon, a perda de massa diminuiu, como também que a temperatura de estabilização aumentou, para o sistema sem calcinação em atmosfera de oxigênio, já para o sistema com calcinação em oxigênio observa-se para os materiais que contém contra-íon, que as curvas TG indicam uma quarta etapa de decomposição térmica, podendo estar associada com a saída de hidroxilas na estrutura do material, como também a possível redução do Mo^{6+} a Mo^{5+} e do Sn^{4+} a Sn^{2+} .

A adição do contra-íon molibdênio na rede do SnO_2 dopado com cromo não assegurou a neutralidade de carga como o esperado, para a amostra $\text{Sn}_{0,91}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,03}\text{O}_2$, formando vacâncias de oxigênio, e conseqüentemente a oxidação do Cr(III) a Cr(VI), devido à redução do Mo^{6+} a Mo^{5+} .

O sistema $\text{Sn}_{0,90}\text{Cr}_{0,06}\text{Mo}_{0,04}\text{O}_2$ apresentou a menor quantidade formada de Cr(VI) quando comparado com os demais, tornando-se o menos tóxico dos pigmentos estudados.

Observa-se uma organização a longo alcance para todos os sistemas com a elevação da temperatura, porém há uma desorganização à medida que adiciona-se os metais na rede do SnO_2 , que aumenta, com a elevação do caráter covalente desses íons.

As cores obtidas para a amostra dopada com cromo e usando o contra-íon foram violeta e rósea, respectivamente, que estão associadas a formação do íon

Conclusão

Cr(IV), se tornam mais claras em temperaturas maiores que 800°C, devido a uma menor intensidade da banda desse cátion nos espectros observados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIROLDI, C. Alcóxidos como Precursores na Síntese de novos Materiais através do Processo Sol-Gel, *Química Nova*, **27,1: 84, 2004.**
- ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A Utilização de Materiais Obtidos pelo Processo de Sol-Gel na Construção de Biossensores, *Química Nova*, **25,5: 835, 2002.**
- ALMALRIC-POPESCU, D.; BOZON-VERDURAZ, F. Infrared Studies on SnO₂ and Pd/ SnO₂, *Catalysis Today*, **70: 139, 2001.**
- ALMEIDA, R. N.; SANTOS, S. F.; SAMPAIO, J. A.; LUZ A. B.; OGASAWARA, T.; ANDRADE, M. C. Síntese de Pigmentos Cerâmicos por Precipitação Química, *Cerâmica*, **53: 57, 2007.**
- ARRUDA, M. E. B.; NUNES, M. S.; HOHEMBERGER, J. M.; BERGMANN, C. P. Síntese no Estado Sólido de Pigmento Azul Turquesa a Partir de Silicato de Zircônio-Vanádio, *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 17º CBECIMat*, **2006.**
- BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The Surface and Materials Science of Tin Oxide, *Progress in Surface Science*, **79: 47, 2005.**
- BERNARDI, M. I. B. *Desenvolvimento de Filmes de SnO₂*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. UFSCar, 2001. Tese de Doutorado.
- BERNARDI, M. I. B.; CAVA, S.; PAIVA-SANTOS, C. O.; LEITE, E. R.; PASKOCIMAS, C. A.; LONGO, E. Comparison of Blue Pigments

Prepared by Two Different Methods, *Jornal of the European Ceramic Society*, **22: 2911, 2002.**

- BETHE E VAN VLECK. Teoria do Campo Cristalino. Disponível em : <http://www.dqb.fc.ul.pt/cup/44310/Acetatos/Aula5-%20Teoria%20campo%20cristal%20%5BCompatibility%20Mode%5D.pdf> , Acessado em 15 abril 2008.
- BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A. P. N. Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial. *Cerâmica Industrial*, **3,4-6: 13, 1998.**
- BRANCOVIC, G.; BRANKOVIC, Z.; DAVOLOS, M. R.; CILENSE, M.; VARELA, J. A. Influence of the Common Varistor Dopants (CO, Cr₂O₃ and Nb₂O₃) on the Structural Properties of SnO₂ -Ceramics, *Materials Characterization*, **52: 243, 2004.**
- CÂMARA, M. S. C. *Síntese e Caracterização a Nível Nanométrico da Fase Li₂(M) Ti₃O₈ M= Zn, Co e Ni pelo Método Pechini*. São Carlos, Programa de Pós- Graduação em Química, UFSCar, 2004. Tese de Doutorado.
- CANDEIA, R. A. *Síntese e caracterização de Pigmentos Cerâmicos à base de Ferrita*. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2004. Dissertação de Mestrado.
- CARRENÕ, N. L. V.; LEITE, E. R.; SANTOS, L. P. S.; LISBOA-FILHO, P. N.; LONGO, E. Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Catalíticas e Magnéticas de Nanopartículas de Ni Dispersas em Matriz Mesoporosa de SiO₂, *Química Nova*, **25, 6: 935, 2002.**

- CASALBONI, M.; CIAFARDONE, V.; GIULI, G.; IZZI, B.; PARIS, E.; PROSPPOSITO, P. An Optical Study of Silicate Glass Containing Cr³⁺ and Cr⁶⁺ Ions, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **8: 9059, 1996.**
- CASALI, G. P. *Pigmentos de TiO₂ Dopado com Metais de Transição Cromo e Manganês*. São Carlos, Programa de Pós – Graduação em Química, UFSCar, 2001. Dissertação de Mestrado.
- CASTRO, M. R. S.; LOPES, I. P.; GIRALDI, T. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Sinterização de SnO₂-ZnO em Atmosferas de Ar Sintético e Gás Carbônico, *43^o Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 1999, Florianópolis – SC.
- CAVA, S. S. *Síntese de Pigmentos Nanométricos de Al₂O₃ Dopado com Cobalto e Cromo*. São Carlos, Programa de Pós- Graduação em Química, UFSCar, 2003. Tese de Doutorado.
- CHO, S. G.; JOHNSON, P. F.; CONDRATE Sr, R. A. Thermal Decomposition of (Sr, Ti) Organic Precursors during the Pechini Process. *Journal of Materials Science*, **25: 4738, 1990.**
- DATURI, M.; APPEL, L. G. Infrared Spectroscopic Studies of Surface Properties of Mo/ SnO₂ Catalyst, *Journal of Catalysis*, **209: 427, 2002.**
- DONDI, M.; GRUCIANI, G.; GUARINI, G.; MATTEUCCI, F.; RAIMONDO, M. The Role Counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni-, and V-Doped Rutile Ceramic Pigments Part 2. Colour and Technological Properties, *Ceramics International*, **32: 393, 2006.**

- ELIZIÁRIO, S. A. *Pigmentos de Estrutura Espinélio a Base de Cromo Trivalente*. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2007. Dissertação de Mestrado.
- ESTANHO. Ofertação Mundial, 2003. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/sumariomineral2004/ESTANHO%202004.pdf>. Acessado em: 28 março 2008.
- GONÇALVES Jr, P. R. G.; RANGEL, J. H. G.; OLIVEIRA, M. M.; AZEVEDO, E.; SANTOS, L. P. S.; LONGO, E. Sínteses de Pigmentos Pretos à Base de Fe, Co e Cr pela Rota dos Precursores Poliméricos, *Cerâmica*, **52: 324, 2006**.
- GOUVEA, D.; SMITH, A.; BONNET, J. P.; VARELA, J. A. Densification and Coarsening of SnO₂-Based Materials Containing Manganese Oxide, *Journal of the European Ceramic Society*, **18: 345, 1998**.
- JONES, C. J. **A Química dos Elementos dos Blocos d e f**. Bookman. 2006.
- KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M., Synthesis and Characteristics of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymer Complex Method, *Bulletin of Chemistry Society of Japan*, **72,7: 1427, 1999**.
- KRASOVEC U. O.; OREL, B.; HOCEVAR, S.; MUSEVIC, I. Electrochemical and Spectroelectrochemical Properties of SnO₂ and SnO₂/Mo Transparent Electrodes with High Ion-Storage Capacity, *Journal of the Electrochemical Society*, **144, 10: 3398, 1997**.

- LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 2003.
- LEITE, E. R.; CERRI, J. A.; LONGO, E.; VARELA, J.A.; PASKOCIMAS, C. A. Sintering of Ultrafine Undoped SnO₂ Powder, *Journal of the European Ceramic Society*, **61: 669, 2001**.
- LENAZ, D.; SKOGBY, H.; PRINCIVALLE, F.; HALENIUS, U. Structural Changes and Valence States in the MgCr₂O₄-FeCr₂O₄ Solid Solution Series, *Physics and Chemistry of Minerals*, **31: 633, 2004**.
- LENGLET, M., Iono-Covalent Character of the Metal-Oxygen Bonds in Oxides: A Comparison of Experimental and Theoretical Data, *Active and Passive Elec. Comp.*, **27: 1, 2004**.
- LESSING, P. A. Mixed-Cation Oxide Powders Via Polymeric Precursors, *American Ceramic Society Bulletin*, **68, 5: 10002, 1989**.
- LIMA, P. T.; BERTRAN, C. A. Rotas de Síntese e a Homogeneidade dos Precursores Mulita e Cordierita, *Química Nova*, **21,5: 608, 1998**.
- LÓPEZ-NAVARRETE, E.; GONZÁLES-ELIPE, A. R.; OCÃNA, M. Non-Conventional Synthesis of Cr-Doped SnO₂ Pigments, *Ceramics International*, **29: 385, 2003a**.
- LÓPEZ-NAVARRETE, E.; CABALLERO, A.; ORERA, V. M.; LÁZARO, F. J.; OCÃNA, M. Oxidation State and Localization of Chromium Ions in Cr-Doped Cassiterite and Cr-Doped Malayaite, *Acta Materialia*, **51: 2371, 2003b**.

- MANICA, J. *Estrutura Eletrônica dos Rutenatos 2D e 3D: Sr_2RuO_4 e $SrRuO_3$* . Curitiba, Programa de Pós-Graduação em Física, UFPN, 2006. Dissertação de Mestrado.
- MARINOVA, Y.; HOHEMBERGER, J. M.; CORDONCILLO, E.; ESCRIBANO, P.; CARDA, J. B. Study of Solid Solutions, With Perovskite Structure, for Application in the Ceramic Pigments, *Journal of the European Ceramic Society*, **23**: 213, 2003.
- MARTOS, M.; MORALES, J.; SÁNCHEZ, L. Mechanochemical synthesis of $Sn_{1-x}Mo_xO_2$ Anode Materials for Li-ion Batteries, *Journal of Materials Chemistry*, **12**: 2979, 2002.
- MARTOS, M.; MARTÍNEZ, M.; CORDONCILLO, E.; ESCRIBANO, P. Towards more Ecological Ceramic Pigments: Study of the Influence of Glass Composition on the Colour Stability of a Pink Chromium-Doped Ceramic Pigment, *Jornal of the European Ceramic Society*, **27,16**: 4561, 2007.
- MATTEUCCI, F.; GRUCIANI, G.; DONDI, M.; RAIMONDO, M. The Role Counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni-, and V-Doped Rutile Ceramic Pigments Part 1. Crystal Structure and Phase Transformations, *Ceramics International*, **32**: 385, 2006.
- MATTEUCCI, F.; GRUCIANI, G.; DONDI, M.; BALDI, G.; BARZANTI, A. Crystal Structural and Optical Properties of Cr-Doped $Y_2Ti_2O_7$ and $Y_2Sn_2O_7$ Pyrochlores, *Acta Materialia*, **55**: 2229, 2007.
- MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Cores e Tonalidades em Revestimentos Cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, **4**: 11, 1999.

- MILANEZ, K. W. *Incorporação de Resíduo de Galvanoplastia na Produção de Pigmentos Inorgânicos*. Florianópolis, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, UFSC, 2003. Dissertação de Mestrado.
- MONROS, G.; GARCIA, A.; SORLI, S.; BENET, P.; TENA, M. A. Quantum Sized Chromophores in Vanadium Ceramic Pigments, *Materials Science Forum*, **426-4: 2423, 2003**.
- NASSAU, K. **The Physcs and Chemistry of color: te fifteeen of color**. New York: John & Sons, Inc, 1983.
- NAVAS, A. S.; REDDY, B. J.; NIETO, F. Spectroscopic Study of Chromium, Iron, OH, Fluid and Mineral Inclusions in Uvarovite and Fuchiste, *Espectrochimica Acta Part A*, **60: 2261, 2004**.
- NAZALI, I. O. Processos Químicos de Síntese de Pós Inorgânicos para a Produção de Cerâmicas Avançadas, *Revista Científica do Imapes*,**3,3: 20, 2005**.
- NOVATSKI, A. *Preparação e Caracterização do Vidro Aluminosilicato de Cálcio Dopado com TiO₂*. Maringá, Programa de Pós-Graduação em Física, UEM, 2006. Dissertação de Mestrado.
- PAIVA SANTOS, C. O.; GARCIA, D.; MASCARENHAS, Y. P.; EIRAS, J. A. Influência da Adição de La e Sr nos Parâmetros Estruturais do PbTiO₃, *Cerâmica*, **35: 153, 1989**.

- PATIL, R. S.; UPLANE, M. D.; PATIL, P.S.; Structural and Optical Properties of Electrodeposited Molybdenum Oxide thin Films, *Applied Surface Science*, **252: 8050, 2006.**
- PECHINI, M. P. Method of Preparing Lead and Alkaline: Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using to form a Capacitor, U. S. Pat., n^o 3.330.697, 1967.
- PEDRO, S. S. *Propriedades Ópticas do Fe³⁺ Tetraédrico em Matriz Cerâmica*. Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Física, UERJ, 2007. Dissertação de Mestrado.
- PEREIRA, G. J.; CASTRO, R. H. R.; HIDALGO, P.; GOUVÊA, D. Surface Segregation of Additives on SnO₂ Based Powders and their Relationship with Macroscopic Properties, *Applied Surface Science*, **195: 277, 2002.**
- RAI, R.; SENGUTTUVAN, T. D.; LAKSHMIKUMAR, S. T. Study of the Electronic and Optical Bonding Properties of Doped SnO₂, *Computational Materials Science*, **37: 15, 2006.**
- REDDY, B. J. ; FROST, R. R. L. Spectroscopic Characterization of Chromite from the Moa-Baracoa Ophiolitic Massif, Cuba, *Spectrochimica Acta Part A*, **61: 1721, 2005.**
- REINEN, D. ; ATANASOV M. Non-Local Electronic Effects In Core-Level Photoemission, UV And Optical Electronic Absorption Spectra Of Nickel Oxides, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **86: 185. 1997.**

- SANTO, E. E., TEORIA DA COR-II Disponível em: www.heliorocha.com.br/graduacao/editorial/download/TG/Teoria%20da%20Cor%20-%, Acessado em 10 junho 2008.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. Porto Alegre: Bookman, 2003.
- 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.
- SOUZA, J. *Filmes Finos de Óxido de Cério Depositados por Spray Pirólise*. Campus do Goytacazes, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, UENF, 2005. Dissertação de Mestrado.
- SOUZA, J. P.; LOPES, A. L. B.; SEGADÃES, A. M. Do Rosa ao Verde: Equilíbrio de Fases em Pigmentos Cerâmicos com a Estrutura do Córindon, 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, **2007**.
- TENA, M. A.; SORLÍ, S.; LLUSAR, M.; BADENES, J. A.; FORÉS, A.; MONRÓS, G. Study of Sb-Doped SnO_2 Gray Ceramic Pigment with Cassiterite Structure, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, **631: 2188, 2005**.
- TENA, M. A.; MESEGUER, S.; GARGORI, C.; FORÉS, A.; BADENES, J.A.; MONRÓS, G. Study of Cr- SnO_2 Ceramic Pigment and of Ti/Sn Ratio on Formation and Coloration of these Materials, *Journal of the European Ceramic Society*, **27: 215, 2007**.

Referências

- WOOD, D. L.; TAUC, J., Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, **5:3144, 1972.**