UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MORFOLÓGICA E ÓPTICA
DE PARTÍCULAS DE PbCrO_4 E Pb_2CrO_5 E SUA DISPERSÃO EM SiO_2**

São Carlos

2009

VINÍCIUS DANTAS DE ARAÚJO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MORFOLÓGICA E ÓPTICA
DE PARTÍCULAS DE PbCrO_4 E Pb_2CrO_5 E SUA DISPERSÃO EM SiO_2

Dissertação apresentada à Área de Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientadora: Dra. Maria Inês Basso Bernardi

São Carlos

2009

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Araújo, Vinícius Dantas de.

Síntese e caracterização estrutural, morfológica e óptica de partículas de PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 e sua dispersão em SiO_2 / Vinícius Dantas de Araújo; orientadora Maria Inês Basso Bernardi -- São Carlos, 2009.

95 p.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo

1. PbCrO_4 . 2. Pb_2CrO_5 . 3. Pechini. 4. Sol-Gel 5. Caracterização microestrutural, morfológica e óptica. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Vinicius Dantas de Araujo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Aprovado em: 27/03/2009

Comissão Julgadora

Dra. Maria Ines Basso Bernardi

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Profa. Dra. Regina Helena de Almeida Santos

Instituição: IQSC/USP

Assinatura

Prof. Dr. Edson Roberto Leite

Instituição: UFSCar

Assinatura

A minha família

AGRADECIMENTOS

À Dra. Maria Inês Basso Bernardi, pela incansável e valiosa orientação e principalmente pelo apoio, amizade e confiança, sem os quais esse trabalho não teria sido realizado.

Ao Prof. Dr. Lauro J. Q. Maia, pelas colaborações na utilização da técnica sol-gel, e nas discussões deste trabalho.

À Dra. Elaine Cristina Paris, pelas discussões finais necessárias para a conclusão deste trabalho.

Ao Dr. Marcelo B. R. Andreeta, pela caracterização por espectroscopia Raman, e nas discussões sobre as partículas dispersas em sílica.

Aos Profs. Dr. Valmor R. Mastelaro e Dr. Antonio Carlos Hernandez, pela disposição dos laboratórios e equipamentos do Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos, e também pelas discussões fornecidas durante a execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Elson Longo, pela disposição dos laboratórios e equipamentos do Laboratório de Eletroquímica e Cerâmica – Depto. Química da UFSCar.

Aos técnicos Cássio Domenicucci, Geraldo Frigo, Luis Carashi e Manoel Roncon, pela amizade e inestimável apoio técnico.

Ao técnico Rorivaldo de Camargo, pelas imagens de microscopia.

A todos os colegas do Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos, pela amizade, apoio e auxílio.

Aos grandes amigos e companheiros Dog, Carlinhos, Cidão, Ludi e Aline, pela amizade e por terem me auxiliado nos momentos mais difíceis.

Às agências de fomento FAPESP, CAPES e CNPq pelo suporte financeiro.

RESUMO

Neste trabalho, foi realizada a síntese de compostos do sistema $\text{PbO} - \text{CrO}_3$, em especial as composições PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 , pelo método dos precursores poliméricos, avaliando sua aplicação como pigmentos. Para eliminar o aspecto negativo quanto à toxicidade dos materiais envolvidos, foi realizada a dispersão dos mesmos em SiO_2 , pelo método sol-gel. As amostras foram caracterizadas estruturalmente por difração de raios X, espectroscopia Raman e por microscopia eletrônica de varredura e transmissão. Pelos resultados de difratometria de raios X e espectroscopia Raman, foi verificado que o método dos precursores poliméricos possibilita a formação de Pb_2CrO_5 e PbCrO_4 monofásicos para ambas as estequiometrias estudadas. Contudo, as imagens de microscopia eletrônica de varredura mostram que as partículas das duas composições apresentam forte coalescência e aglomeração. A caracterização óptica foi realizada pela técnica de reflectância difusa e coordenadas colorimétricas, em que foi determinado que as amostras de PbCrO_4 possuem coloração verde-amarelada e que as amostras de Pb_2CrO_5 possuem coloração que varia do laranja escuro ao vermelho. A dispersão em SiO_2 das partículas de Pb_2CrO_5 foi alcançada, no entanto, este processo provocou a formação de diferentes fases cristalinas, além de alterações na cor, as quais têm uma contribuição significativa da própria matriz SiO_2 , fato confirmado pela teoria de Kubelka-Munk. A incorporação dessas partículas em uma matriz polimérica de um copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA) resultou em uma coloração homogênea da mesma, confirmando a eficácia destas partículas como pigmentos.

Palavras-chave: PbCrO_4 . Pb_2CrO_5 . Pechini. Sol-Gel. Caracterização microestrutural, morfológica e óptica.

ABSTRACT

In this work, the synthesis of particles from the PbO-CrO₃ system, in particular the PbCrO₄ and Pb₂CrO₅ compositions were accomplished, by a polymeric precursor method, evaluating its application as pigments. In order to eliminate the negative toxic aspect of these materials, the dispersion of the same in SiO₂ was achieved, by the sol-gel method. The samples were characterized structurally by X-Ray diffraction, Raman spectroscopy and scanning and transmission electron microscopy. From X-Ray diffraction and Raman spectra results it was verified that the polymeric precursors method is able to form single phase Pb₂CrO₅ and PbCrO₄ for both studied stoichiometries. Although, scanning electron microscope images revealed that both compositions present strong coalescence and agglomeration of the particles. Optical characterization was carried out by diffuse reflectance technique and colorimetric coordinates. It was verified that the PbCrO₄ samples possess green-yellowish coloration and the Pb₂CrO₅ samples presents coloration that varies from dark orange to red. The dispersion of Pb₂CrO₅ particles in SiO₂ was reached, however, this process causes the formation of different crystalline phases, besides alteration in color, which have a significant contribution from the SiO₂ matrix, confirmed by Kubelka-Munk theory. The incorporation of these particles in a polymeric matrix of ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) resulted in the coloration of the same, confirming the efficiency of these particles as pigments.

Keywords: PbCrO₄. Pb₂CrO₅. Pechini. Sol-Gel. Microstructural, morphologic and optical characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Ilustração da estrutura cristalina do sistema PbCrO_4 .	21
Figura 2.2. Representação dos átomos de Pb e tetraedros de CrO_4 em relação aos centros de simetria: a) $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ para estrutura ortorrômbica e (b) $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ para a crocoíta. (Pb = círculos cheios, Cr = círculos vazios, O = ponta dos tetraedros).	22
Figura 2.3. Ilustração da estrutura cristalina do sistema Pb_2CrO_5 .	23
Figura 2.4. Método dos precursores poliméricos – quelação do metal e formação da cadeia polimérica.	26
Figura 2.5. Princípio de um espectrofotômetro.	31
Figura 2.6. Cores no sistema L, a, b (Hunter Associates Laboratory Inc, Faifers, Virginia, USA).	31
Figura 4.1. Esquema de síntese dos pigmentos de PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 , utilizando o método Pechini.	34
Figura 4.2. Esquema de síntese dos pigmentos dispersos em sílica por meio do método sol-gel.	36
Figura 4.3. Curvas de TG e DTG para uma amostra de copolímero EVA.	37
Figura 5.1. Curvas simultâneas de DSC/TG da resina de PbCrO_4 previamente seca em estufa à 150°C .	45
Figura 5.2. Curvas simultâneas de DSC/TG da resina de Pb_2CrO_5 previamente seca em estufa à 150°C .	45
Figura 5.3. MEV para amostras de PbCrO_4 calcinadas a 400, 500, 600 e 700°C .	47
Figura 5.4. MEV para amostras de Pb_2CrO_4 calcinadas a 400, 500, 600 e 700°C .	48
Figura 5.5. MEV para amostra de PbCrO_4 calcinada a 600°C .	49
Figura 5.6. Espectro Raman para as amostras de PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 calcinadas a 700°C .	51

Figura 5.7. Gráfico de refinamento pelo método de Rietveld para o sistema PbCrO_4	52
Figura 5.8. Gráfico de refinamento pelo método de Rietveld para o sistema Pb_2CrO_5	53
Figura 5.9. Difrátogramas de raios X dos pós do sistema PbCrO_4 tratado em diferentes temperaturas (400 à 700°C).....	55
Figura 5.10. Difrátogramas de raios X dos pós do sistema Pb_2CrO_5 tratado em diferentes temperaturas (400 à 700°C).....	56
Figura 5.11. Largura a meia altura (FWHM) e tamanho médio de cristalito dos pós do sistema PbCrO_4 em função da temperatura de calcinação. As retas ligando os pontos são guias para visualização.	57
Figura 5.12. Largura a meia altura (FWHM) e tamanho médio de cristalito dos pós do sistema Pb_2CrO_5 em função da temperatura de calcinação. As retas ligando os pontos são guias para visualização.	57
Figura 5.13. Reflectância difusa para o sistema PbCrO_4 mostrando a evolução da cor em função da temperatura de calcinação.	59
Figura 5.14. Reflectância difusa para o sistema Pb_2CrO_5 mostrando a evolução da cor em função da temperatura de calcinação.	59
Figura 5.15. Coeficiente de absorção em função da energia do fóton incidente na região de bandgap próximo para as amostras de PbCrO_4 submetidas a diferentes temperaturas de calcinação.	62
Figura 5.16. Coeficiente de absorção em função da energia do fóton incidente na região de bandgap próximo para as amostras de Pb_2CrO_5 submetidas a diferentes temperaturas de calcinação.	62
Figura 5.17. Gráfico CIELab dos sistemas estudados.....	64

Figura 5.18. Difrátogramas de raios X dos pós do sistema Pb_2CrO_5 antes e após a dispersão em sílica em meio: (a) ácido e (b) básico.	68
Figura 5.19. Reflectância difusa dos pós do sistema Pb_2CrO_5 antes e após a dispersão em sílica realizada em meio: (a) ácido e (b) básico, e também da sílica pura sintetizada pelo método sol-gel.	71
Figura 5.20. Reflectância difusa calculada por meio da teoria de Kubelka-Munk e a medida experimentalmente dos pós do sistema Pb_2CrO_5 antes e após a dispersão em sílica realizada em meio básico, após tratamento térmico de: (a) $400^\circ\text{C}/4\text{h}$ e (b) $600^\circ\text{C}/2\text{h}$	73
Figura 5.21. MET para amostra de Pb_2CrO_5 após dispersão em sílica realizada em meio ácido e submetida a tratamento térmico a 600°C por 2h. As setas indicam a localização dos compostos presentes na amostra.	77
Figura 5.22. MET para amostra de Pb_2CrO_5 após dispersão em sílica realizada em meio básico e submetida a tratamento térmico a 600°C por 2h. As setas indicam a possível localização dos compostos presentes na amostra.	78
Figura 5.23. Fotografias dos pós de PbCrO_4 antes e após incorporação em matriz polimérica.	80
Figura 5.24. Fotografias dos pós de Pb_2CrO_5 antes e após incorporação em matriz polimérica.	80
Figura 5.25. Fotografias dos pós de Pb_2CrO_5 dispersos em SiO_2 antes e após incorporação em matriz polimérica.	81
Figura 5.26. Reflectância difusa para o sistema PbCrO_4 antes e após a incorporação em matriz polimérica.	82
Figura 5.27. Reflectância difusa para o sistema Pb_2CrO_5 antes e após a incorporação em matriz polimérica.	83
Figura 5.28. Reflectância difusa para o sistema Pb_2CrO_5 após dispersão em sílica realizada em meio ácido, antes e após a incorporação em matriz polimérica.	84

Figura 5.29. Reflectância difusa para o sistema Pb_2CrO_5 após dispersão em sílica realizada em meio básico, antes e após a incorporação em matriz polimérica..... 84

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Precursores utilizados para a preparação dos pigmentos.....	34
Tabela 4.2 – Precursores utilizados para a preparação dos pigmentos dispersos em sílica.	36
Tabela 5.1 – Transições térmicas das amostras dos sistemas PbCrO_4 e Pb_2CrO_5	46
Tabela 5.2 – Resultados de espectroscopia Raman (cm^{-1}) para as amostras estudadas em comparação com dados da literatura.....	51
Tabela 5.3 – Indicadores dos refinamentos para as amostras dos sistemas puros.....	53
Tabela 5.4 – Resultados obtidos pelo refinamento de Rietveld para os sistemas puros.....	54
Tabela 5.5 – Coordenadas colorimétricas (L^* , a^* , e b^*) e diferença total de cor (ΔE) dos compostos, utilizando fonte luminosa do tipo D65 (luz do dia), seguindo o método colorimétrico padrão CIE- $L^*a^*b^*$, e o <i>bandgap</i> óptico das amostras em função da temperatura de calcinação.	64
Tabela 5.6 – Coordenadas colorimétricas (L^* , a^* , e b^*) e diferença total de cor (ΔE) das amostras de Pb_2CrO_5 antes e após a dispersão em sílica, utilizando fonte luminosa do tipo D65 (luz do dia), seguindo o método colorimétrico padrão CIE- $L^*a^*b^*$	75
Tabela 5.7 – Coordenadas colorimétricas (L^* , a^* , e b^*) e diferença total de cor (ΔE) dos compostos após incorporação em matriz polimérica, utilizando fonte luminosa do tipo D65 (luz do dia), seguindo o método colorimétrico padrão CIE- $L^*a^*b^*$	85

SUMÁRIO

1. Introdução.....	17
2. Revisão Bibliográfica	20
2.1. Estrutura do PbCrO_4 e Pb_2CrO_5	21
2.2. Métodos de Síntese	24
2.2.1. Síntese pelo Método Pechini.....	25
2.2.2. Método Sol-Gel	27
2.3. Dispersão em Matriz de Sílica	29
2.4. Medidas de Cor	30
3. Objetivos.....	32
4. Materiais e Métodos	33
4.1. Síntese pelo Método Pechini.....	33
4.2. Dispersão em Sílica pelo Método Sol-Gel.....	35
4.3. Aplicação dos Pós como Pigmento	37
4.4. Técnicas de Caracterização	38
4.4.1. Análise Térmica (TG/DTA).....	38
4.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão (STEM-FEG)	39
4.4.3. Espectroscopia Raman	39
4.4.4. Difração de Raios X (DRX).....	40
4.4.5. Reflectância Difusa e Coordenadas Colorimétricas	41
5. Resultados e Discussão.....	42
5.1. PbCrO_4 e Pb_2CrO_5	42

5.1.1. Análise Térmica.....	43
5.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	47
5.1.3. Espectroscopia Raman.....	50
5.1.4. Difração de Raios X.....	52
5.1.5. Reflectância Difusa e Coordenadas Colorimétricas	58
5.2. Partículas Dispersas em Sílica	66
5.2.1. Difração de Raios X.....	68
5.2.2. Reflectância Difusa e Coordenadas Colorimétricas	70
5.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	76
5.3. Aplicação dos Pigmentos	79
6. Conclusões.....	86
6.1. Conclusões Gerais.....	86
6.2. Propostas para Trabalhos Futuros.....	87
REFERÊNCIAS	88
ANEXO A	95

1. INTRODUÇÃO

Na última década a busca por materiais alternativos tem se intensificado em diversos segmentos industriais, especialmente motivados pela necessidade de redução de custos, otimização de processos e preservação do meio ambiente.

Os materiais pigmentantes são definidos genericamente como colorantes e podem ser classificados em duas categorias: corantes e pigmentos. Corantes são substâncias orgânicas, que são molecularmente solúveis no meio de aplicação. Pigmentos, por outro lado, são substâncias particuladas insolúveis no meio de aplicação. A maior parte dos pigmentos cerâmicos consiste de substâncias que possuem uma estrutura cristalina determinada. Em linhas gerais, estruturalmente, um pigmento é formado por uma rede hospedeira, em que se integra o componente pigmentante, ou cromóforo (normalmente um cátion de transição ou transição interna) e os possíveis componentes modificadores que estabilizam, conferem ou reafirmam as propriedades pigmentantes (poder pigmentante e o tom da cor)¹⁻⁶. Os pigmentos podem ser de natureza orgânica ou inorgânica⁷.

A manipulação do controle termodinâmico e cinético realiza um papel fundamental no crescimento de cristais, os quais determinam o habitat, a forma e a estrutura⁸⁻⁹. O valor agregado de um pigmento depende das suas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas. Estas propriedades dependem diretamente da estrutura cristalina do material. Sendo assim, o estudo de materiais e dos processos para sintetizá-los torna-se de grande importância.

O cromato de chumbo (PbCrO_4), mais conhecido como crocoíta, é um importante material fotossensível que é utilizado amplamente como pigmento amarelo na estrutura monoclinica P21/n ¹⁰. Pb_2CrO_5 foi primeiramente utilizado por Negas em 1968 como um material dielétrico¹¹. Dicromo

pentaoxocromato (Pb_2CrO_5), também conhecido como foenicrocoíta, com uma estrutura monoclinica $C2/m$ possui um coeficiente de absorção alto e alta velocidade de fotoresposta na região do visível, sendo utilizado em aplicações de fotocondutores, dispositivos optoeletrônicos, e materiais que apresentam termocromismo reversível¹². Pb_2CrO_5 tem uma larga energia de *gap*, E_g , ($\sim 2,1 - 2,3$ eV) e um alto coeficiente de absorção, α , ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$). A fotoresposta e o desempenho de dispositivos de Pb_2CrO_5 descritos na literatura sugerem que este material pode ser categorizado como um novo material dielétrico optoeletrônico que pode ser utilizado como fotocondutor nas regiões do visível e ultravioleta à temperatura ambiente¹³. Devido às suas aplicações potenciais, a síntese dos cristais PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 com tamanho e forma controlada é de grande importância.

Apesar do seu elevado potencial de aplicação como pigmento e dispositivos ópticos, os materiais a base de Pb e Cr são considerados tóxicos em determinadas condições. A dispersão em matriz de sílica pode ser uma alternativa de se contornar o aspecto negativo para a aplicação destes materiais.

A utilização destes materiais dispersos em sílica é interessante por vários motivos, tais como, a dispersão em uma matriz pode tornar uma substância biocompatível, acrescentar ao material estabilidade química, térmica e mecânica, oferecer proteção ao desgaste, aumentar a durabilidade ou tempo de vida, inibir a corrosão ou ainda alterar as propriedades físico-químicas e biológicas do material¹⁴. A dispersão em matriz é também utilizada por razões de toxicidade, para mascarar gosto ou odor, ou para facilitar a estocagem e o transporte do produto encapsulado¹⁵.

O método dos precursores poliméricos, método Pechini, é um método de síntese não-convencional que tem como vantagem a obtenção de sistemas homogêneos com alto grau de

pureza, que podem ser calcinados a temperaturas relativamente baixas, permitindo a síntese de óxidos com tamanho nanométrico, apresentando propriedades bem definidas e controladas.

Diversos trabalhos reportam a obtenção de partículas dispersas em sílica por meio do método sol-gel realizando a síntese de diversas formas, como por exemplo: misturando dois sois nanoparticulados¹⁶; infiltrando o sol em uma matriz porosa¹⁷; gelificando *in situ* um sol nanoparticulado em um gel-precursor da matriz¹⁸; por microemulsão¹⁹; heterocoagulação (utilizando o ponto isoelétrico)²⁰ e solução *coating*²¹⁻²³.

Neste trabalho, partículas cristalinas de PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 foram sintetizadas por meio do método dos precursores poliméricos, método Pechini. A dispersão em sílica destes sistemas foi realizada por meio do método sol-gel. Estes materiais foram caracterizados termicamente pela técnica de análise térmica, estruturalmente pelas técnicas de difração de Raios X (DRX) e espectroscopia Raman; sua microestrutura pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura e transmissão (MEV-FEG, com módulo de transmissão), e opticamente pela técnica de reflectância difusa. As coordenadas colorimétricas L^* , a^* , b^* foram obtidas para os pós utilizando o método CIE- $L^*a^*b^*$, no intervalo de 400 a 700 nm.

A fim de verificar a eficiência destes sistemas como pigmentos, as partículas de PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 e, dispersas ou não em sílica, foram incorporadas em uma matriz polimérica de etileno e acetato de vinila (EVA).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na literatura recente, diversos trabalhos sobre a síntese das fases cristalinas PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 em diferentes formatos podem ser encontrados. Wang et al¹² realizaram a síntese de bastões de PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 pelo método de microondas com líquido iônico (*microwave-assisted ionic liquid method – MAIL*).

Uma dispersão nanocoloidal de PbCrO_4 foi preparada por Panda et al²⁴ utilizando um método de microemulsão. Verificaram que esta dispersão possui energia de “gap” da ordem de 3,324 eV, que é maior do que a encontrada normalmente em outros materiais semicondutores, cujas energias de “gap” são geralmente menores que 3,0 eV.

Partículas de PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 foram sintetizadas em diversas formas de síntese hidrotermal²⁵⁻²⁶. Foram obtidos nanobastões e nanofios de PbCrO_4 e micropartículas de Pb_2CrO_5 . Foi observado que alterando a temperatura e tipo de surfactante utilizado na rota de síntese é possível controlar a forma e o tamanho das partículas.

Por meio do processo de *self-seeding template growth (SSTG)* Chen et al²⁷ obtiveram nanotubos e nanobastões de PbCrO_4 , demonstrando a possibilidade de utilizar este método na produção de diversos tipos de nanoestruturas.

Pigmentos de PbCrO_4 foram obtidos por *solution reaction* a temperatura ambiente sem o uso de aditivos²⁸. Foi verificado que o controle do pH e da concentração molar tem um papel fundamental na forma e seleção das fases cristalinas dos pigmentos.

2.1. Estrutura do PbCrO_4 e Pb_2CrO_5

O refinamento da estrutura cristalina da crocoíta, PbCrO_4 (ilustrada na Figura 2.1), em três dimensões foi realizado primeiramente por Quarení & De Pieri²⁹, em 1964. Por meio deste primeiro estudo foi possível refinar os parâmetros do Pb e Cr e determinar a posição dos átomos de oxigênio. Em 1965, os mesmos autores confirmaram o estudo anterior e conseguiram determinar os parâmetros do oxigênio, que no trabalho preliminar não pode ser feito com precisão³⁰.

Figura 2.1. Ilustração da estrutura cristalina do sistema PbCrO_4 .

Este estudo foi realizado em um cristal de crocoíta de procedência de Dundas (Tasmânia). Observou, conforme ilustra a Figura 2.2 que o átomo de crômio está rodeado por um tetraedro de átomos de oxigênio com distância média de 1,65Å e ângulos de ligação variando de 105,7 a 113,1°. O átomo de chumbo está rodeado por sete tetraedros de CrO₄. As distâncias do Pb-Cr estão na faixa de 3,32 a 4,15 Å. O átomo de chumbo também é rodeado por 10 átomos de oxigênio com distâncias Pb-O variando de 2,53 a 3,44 Å, sendo todas as outras distâncias Pb-O maiores que 4,03 Å. As distâncias interatômicas da estrutura PbCrO₄ ortorrômbica e monoclinica são muito parecidas, o que confirma a evidência de múltiplas ligações no íon CrO₄²⁻. Os valores dos parâmetros da estrutura monoclinica, com grupo espacial P2₁/n (14): a = 7,145(4) Å; b = 7,436(4) Å; c = 6,795(4) Å ; A = 0,9609; C = 0,9138; β = 102,420 e Z = 4. Para a estrutura ortorrômbica, com grupo espacial Pnma(62): a = 8,67(3) Å; b = 5,59(1) Å; c = 7,13(2) Å; A = 1,5510; C = 1,2755; α = β = γ = 90,0 e Z = 4.

Figura 2.2. Representação dos átomos de Pb e tetraedros de CrO_4 em relação aos centros de simetria: a) $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ para estrutura ortorrômbica e (b) $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ para a crocoíta. (Pb = círculos cheios, Cr = círculos vazios, O = ponta dos tetraedros).

Para o sistema Pb_2CrO_5 (ilustrado na Figura 2.3) utilizando os parâmetros já estudados por Toda e Morita³¹ em que partem do princípio que os elementos Pb, Cr e O são elementos ionizados, a localização final dos elementos Pb^{2+} , Cr^{6+} e O^{2-} são determinados da comparação entre os resultados calculados e os resultados obtidos experimentalmente, da intensidade relativa, o comprimento de ligação e os ângulos de ligação. O material estudado por Toda e Morita foi feito por reação do estado sólido. Do estudo, resultou a hipótese que a estrutura é monoclinica: $c2/m$. Os comprimentos das ligações Pb-O são consistentes com os encontrados para a estrutura Pb_2SO_5 ³² em que os valores das ligações entre os ângulos de O-Cr-O são de 109° . Os valores da estrutura monoclinica, com grupo espacial $C2/m$ (12): $a = 14,018 \text{ \AA}$; $b = 5,683 \text{ \AA}$; $c = 7,148 \text{ \AA}$; $A = 2,4667$, $C = 1,2569$; $\beta = 115,23$ e $z = 4$.

Figura 2.3. Ilustração da estrutura cristalina do sistema Pb_2CrO_5 .

2.2. Métodos de Síntese

Os métodos de síntese não-convencionais estão sendo utilizados com frequência, principalmente nos últimos dez anos, na preparação de óxidos, por apresentarem inúmeras vantagens sobre os métodos convencionais. Um exemplo destes métodos é o sol-gel, o qual proporciona controle homogêneo de cátions em escala atômica, resultando em pós-cerâmicos com elevada área superficial, filmes e fibras géis de grande importância tecnológica³³.

A principal vantagem dos métodos não-convencionais sobre os convencionais é a obtenção de sistemas homogêneos com alto grau de pureza, que podem ser calcinados a temperaturas relativamente baixas, permitindo a síntese de óxidos, com propriedades bem definidas e controladas, além de pós com tamanho nanométricos. O método dos precursores poliméricos (método Pechini) é uma alternativa proposta neste trabalho.

2.2.1. Síntese pelo Método Pechini

A patente original do método de Pechini³⁴ descreve a formação de uma resina polimérica, obtida mediante a poliesterificação entre o complexo metal-quelato usando ácidos alfa-hidrocarboxílicos e um polihidroxiálcool. Ácido cítrico (AC) e etilenoglicol (EG) são muito utilizados no processo Pechini por apresentarem certas características peculiares, como as citadas abaixo:

- Muitos íons metálicos, exceto cátions monovalentes, formam complexos do tipo quelato estáveis com AC;
- O complexo metal-AC formado pode ser estabilizado em EG, que possui dois grupos funcionais hidroxil-álcool com forte afinidade de complexação por íons metálicos;
- Como o AC contém três grupos carboxílicos (-COOH) e EG contém dois grupos hidroxila (-OH), reações sucessivas de esterificação entre o AC e EG, podem ocorrer para a formação de um poliéster.

A primeira etapa do método Pechini é preparar complexos do tipo quelato estáveis. Muitos dos complexos formados entre o AC e metal são solúveis e estáveis, em uma mistura de EG e água. A esterificação do AC ocorre facilmente na presença de EG, em temperatura próxima a 100°C e o contínuo aquecimento da solução faz com que haja evaporação do excesso de solvente (água), promovendo a poliesterificação, resultando em uma resina polimérica transparente. O método Pechini minimiza um dos problemas mais freqüentemente encontrados

nos demais métodos, que é a falta de homogeneidade dos cátions metálicos na resina polimérica, pois seu princípio consiste na obtenção de uma resina polimérica, em que os cátions estão uniformemente distribuídos, tal como representado na Figura 2.4.

Figura 2.4. Método dos precursores poliméricos – quelação do metal e formação da cadeia polimérica.

Com o aquecimento da resina polimérica em temperaturas de aproximadamente 300°C, ocorre a decomposição térmica do polímero. Apesar da termoplasticidade do polímero, acredita-se que a degradação menos pronunciada de vários cátions ocorra durante o tratamento térmico, devido à baixa mobilidade dos cátions nos polímeros ramificados.

Atualmente, este método vem sendo largamente aplicado na preparação de óxidos simples e complexos, apresentando grande versatilidade na preparação de pós nanométricos, com temperatura de calcinação relativamente baixa, garantindo um controle sobre a estrutura, estequiometria e morfologia dos mesmos.

2.2.2. Método Sol-Gel

Este método baseia-se na hidrólise de alcóxidos metálicos ou de sais inorgânicos. Os alcóxidos metálicos são definidos como compostos que possuem ligações metal-oxigênio-carbono³⁵. Estes precursores, solúveis em solventes orgânicos, são altamente reativos com água e, portanto, facilmente hidrolisáveis. Uma solução de alcóxido, seguida de condensação e polimerização das espécies hidrolizadas. Na reação de hidrólise, o íon hidroxila (OH-) liga-se ao metal do precursor orgânico. Reações hidrolíticas são dependentes da quantidade de água e, por isso, devem ser conduzidas em atmosfera livre de vapor d'água e em solventes anidros.

Simultaneamente à hidrólise, ocorrem a condensação e polimerização, formando a ligação –M-O-M– via desidratação de duas moléculas parcialmente hidrolizadas.

A natureza do solvente, o tipo e a concentração dos alcóxidos metálicos, a temperatura, o pH da solução e a quantidade de água determinam as velocidades das reações de hidrólise, de condensação e de polimerização e, dependendo do ajuste desses parâmetros, pode-se sintetizar partículas com controle de tamanho, morfologia e aglomeração³⁶.

Para a preparação de um pó cerâmico pelo método sol-gel forma-se inicialmente uma dispersão estável de partículas em um líquido. Em seguida, adiciona-se um reagente adequado ao processo de síntese e evapora-se o excesso de solvente para produzir um gel. Evapora-se o líquido remanescente do gel e eleva-se a temperatura para converter o gel desidratado na composição cerâmico desejada.

A principal vantagem deste processo advém do fato de que cada uma das etapas de síntese pode ser quimicamente controlada. Uma importante característica de materiais derivados do processo sol-gel é a elevada porosidade obtida após a secagem (30 – 70%)³⁷.

No processo sol-gel, a carga superficial é controlada pela protonação ou desprotonação da superfície das partículas. A facilidade de ocorrência da protonação ou desprotonação depende do átomo metálico e pode ser controlada pelo pH. As partículas que constituem os sóis estão em constante movimento e são submetidas a dois tipos de forças: forças atrativas de Van der Waals e forças repulsivas, de natureza eletrostática³⁶. As cargas superficiais das partículas dos sóis são geradas pela adsorção preferencial de íons ou moléculas e influenciam na estabilidade da dispersão coloidal. Portanto, o pH e a adsorção de moléculas na superfície dessas partículas são fatores que podem controlar a estabilidade do sol. Em particular para a síntese de sílica por sol-gel, a literatura³⁸ reporta que o uso de pH ácido ou básico acelera o processo de hidrólise. Para o pH ácido a estrutura resultante da sílica é mais compacta, e para o pH básico a sílica apresenta uma estrutura mais linear e, portanto mais porosa. Entretanto, o uso de pH neutro não é recomendado, pois resulta em uma hidrólise muito lenta, acarretando a formação de regiões não homogêneas (precipitação).

2.3. Dispersão em Matriz de Sílica

Geralmente, partículas dispersas em sílica exibem o sinergismo da propriedade do componente inicial. Esta técnica é largamente empregada nas indústrias de produtos farmacêuticos, agrícolas, de cosméticos e de revestimentos³⁹.

Numerosas técnicas têm sido empregadas no processo de dispersão como separação de fase por solução meta-estável⁴¹; pirólise de fase poliméricas ou não poliméricas para precipitação de nanopartículas dentro da matriz⁴² entre outros. Do método sol-gel tem sido feito de vários modos, como: misturando dois sois nanoparticulados¹⁶; infiltrando o sol em uma matriz porosa¹⁷; gelificando *in situ* um sol nanoparticulado em um gel-precursor da matriz¹⁸; por microemulsão¹⁹; heterocoagulação (utilizando o ponto isoelétrico)²⁰ e solução *coating*²¹⁻²³.

2.4. Medidas de Cor

O olho humano pode detectar pequenas diferenças de cor devido à sensibilidade da retina. Sob luz padronizada, o olho examina o objeto e compara seu grau e intensidade de cor com uma série de padrões. Este método tem as seguintes desvantagens:

- Influência do ambiente: um objeto circundado por diferentes cores pode ser julgado diferentemente;
- A memória humana de cores é fraca;
- Problemas de metamerismo, isto é, sob a mesma fonte de luz (exemplo: luz do sol) dois objetos com diferentes espectros de reflexão dão a mesma impressão de cor, mas sob uma outra luz (como lâmpada elétrica), o mesmo objeto apresenta diferentes impressões de cor;
- Este método não apresenta resultados numéricos mensuráveis.

A crescente evolução das cerâmicas coloridas e a demanda por melhor qualidade tem tornado estes métodos de avaliação insuficientes. Por isso, é necessário empregar uma técnica de medida de cor objetiva e uniforme.

Por isso, as medidas de cores são feitas por meio de métodos espectrais. Neste caso, o equipamento de medida é chamado de espectrofotômetro. A Figura 2.5 ilustra o princípio do espectrofotômetro. Por meio de um monocromador, uma luz branca é usada para irradiar o corpo de prova. Por meio de uma célula fotoelétrica, a luz refletida é medida pelo galvanômetro. A intensidade da radiação em toda a faixa visível pode ser medida com precisão por meio de espectrofotômetros disponíveis comercialmente.

Figura 2.5. Princípio de um espectrofotômetro⁴³.

Os símbolos X, Y e Z da CIE (*Commission Internationale d'Eclairage*) representam as frações das três cores: X (vermelho), Y (verde), Z (azul).

Os sistemas de cor CIELAB e Hunter Lab (Figura 2.6), são os mais conhecidos na indústria cerâmica.

Figura 2.6. Cores no sistema L, a, b (Hunter Associates Laboratory Inc, Faifers, Virginia, USA).

3. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é a síntese dos compostos do sistema $\text{PbO} - \text{CrO}_3$, em especial as composições PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 pelo método dos precursores poliméricos e a sua dispersão em SiO_2 , pelo método sol-gel, para eliminar o aspecto negativo quanto a toxidez dos materiais envolvidos. As propriedades físicas e químicas das amostras foram avaliadas pelas técnicas convencionais como difração de raios X, espectroscopia Raman, colorimetria, reflectância difusa e microscopia eletrônica de varredura e transmissão. Também foi realizada a incorporação destas partículas em uma matriz polimérica para verificar sua eficácia como pigmentos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os materiais utilizados e os procedimentos para as sínteses dos sistemas PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 , assim como a sua dispersão em sílica. São apresentadas as técnicas utilizadas na caracterização destes materiais.

4.1. Síntese pelo Método Pechini

Para a síntese dos sistemas PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 , pelo método Pechini, acetato de chumbo, $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, e trióxido de cromo, CrO_3 , foram utilizados como precursores. Os precursores foram dissolvidos em água e em seguida foram adicionados a uma solução aquosa de ácido cítrico (100°C) sob agitação constante. A seguir, etilenoglicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) foi misturado para promover a polimerização do citrato por meio de uma reação de poliesterificação. A relação molar ácido:metal foi 6:1, e a relação ácido cítrico:etilenoglicol foi 60:40 (relação em massa). Duas composições foram sintetizadas: PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 .

A resina polimérica obtida foi em seguida calcinada para produzir o óxido desejado. A Figura 4.1 ilustra o esquema das rotas utilizadas na síntese dos pigmentos. Os reagentes utilizados para a obtenção da resina pelo método dos precursores poliméricos estão listados na Tabela 4.1. O *puff* (primeira calcinação) foi realizado a $400^\circ\text{C}/4\text{h}$ sob atmosfera de ar.

Figura 4.1. Esquema de síntese dos pigmentos de PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 , utilizando o método Pechini.

Tabela 4.1 – Precursores utilizados para a preparação dos pigmentos.

Produto	Fórmula	Origem	Pureza (%)	PM (g mol^{-1})
Acetato de Pb	$\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Synth	99	379,33
Óxido de Cr	CrO_3	Synth	98	99,99
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Synth	99	192,13
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3$	Mallinckrodt	99	62,07
Ácido Nítrico	HNO_3	Synth	65	63,01

4.2. Dispersão em Sílica pelo Método Sol-Gel

Para a realização da dispersão em sílica dos pós, tetraortosilicato (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, e etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, foram utilizados como precursores neste processamento. As partículas foram dispersas em etanol utilizando um ultrassom (Ultracleaner 750 – Unique). Esta dispersão foi misturada a uma solução de TEOS em etanol sob agitação magnética constante. Em seguida, água destilada foi adicionada a solução para promover a hidrólise do TEOS. A temperatura da solução foi elevada a 80°C por 5 min. Ácido nítrico, HNO_3 , ou amônia, NH_4OH , foi adicionado para ajustar o pH da solução em ácido (~ 1) ou básico (10-11), respectivamente. A agitação manteve-se constante até a obtenção do gel.

O gel obtido foi em seguida secado em estufa a 100°C e calcinado para obtenção dos pós desejados. A Figura 4.2 ilustra o esquema das rotas utilizadas na dispersão dos pigmentos em sílica. A primeira calcinação foi realizada em 400°C por 4h. Os reagentes utilizados para a obtenção do gel pelo método sol-gel estão listados na Tabela 4.2.

Figura 4.2. Esquema de síntese dos pigmentos dispersos em sílica por meio do método sol-gel.

Tabela 4.2 – Precursores utilizados para a preparação dos pigmentos dispersos em sílica.

Produto	Fórmula	Origem	Pureza (%)	PM (g mol ⁻¹)
Tetraetil-ortosilicato	Si(OC ₂ H ₅) ₄	Aldrich	98	208,33
Etanol absoluto	C ₂ H ₅ OH	Merck	99%	46,07
Ácido Nítrico	HNO ₃	Synth	65%	63,01
Hidróxido de amônia	NH ₄ OH	Synth	28-30%	35,05

4.3. Aplicação dos Pós como Pigmento

Para verificar a eficácia dos pós como pigmento foi realizada a incorporação destes em uma matriz polimérica composta por um copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA).

Na Figura 4.3 são apresentadas as curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria diferencial (DTG) para uma amostra pura de EVA. Os principais eventos observados ocorrem em torno de 300 e 400°C. Bringel et al⁴⁴ atribuem o evento em torno de 300°C à formação de ácido acético, produto da decomposição do EVA, e o evento em torno de 400°C é devido a degradação da cadeia principal do copolímero. Ainda segundo Bringel⁴⁴, a transição vítrea do Eva ocorre em 69°C e a fusão do polímero em 86°C.

Por meio da Figura 4.3 é verificado que o polímero apresenta uma estabilidade térmica até 300°C, quando se inicia a decomposição deste com a liberação de ácido acético.

Figura 4.3. Curvas de TG e DTG para uma amostra de copolímero EVA.

A incorporação dos pigmentos em matriz polimérica foi realizada misturando 0,300g de copolímero EVA com 0,003g do pigmento (1% em massa). A homogeneização desta mistura foi realizada em almofariz. Pastilhas com 10 mm de diâmetro foram prensadas e em seguida levadas ao forno por 5 – 10 minutos a uma temperatura de 125°C.

4.4. Técnicas de Caracterização

A seguir são apresentadas as técnicas utilizadas na caracterização dos pigmentos. Destas, apenas as medidas de microscopia eletrônica (varredura e transmissão) não foram realizadas no Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do Instituto de Física de São Carlos – USP. As medidas de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão foram realizadas no CMDMC-FAPESP (Centro Multidisciplinar de Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos da FAPESP) da UFSCar.

4.4.1. Análise Térmica (TG/DTA)

A análise termogravimétrica permite estudar a perda de massa envolvida na reação, assim como obter a temperatura de formação da fase em estudo, direcionando os tratamentos térmicos posteriores dos pós. O equipamento STA Netzsch Tasc 414/4 será utilizado para realizar estas análises. O intervalo de temperatura foi de 30 à 1000°C (dependendo do sistema em análise), em

atmosfera de ar sintético (fluxo de 40 ml min^{-1}), taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, massa da amostra de aproximadamente 15 mg e cadinhos de alumina utilizados como suporte da amostra e referência.

4.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão (STEM-FEG)

Utilizou-se da Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão, (STEM-FEG, *Scanning Transmission Electron Microscope – Field Emission Gun*, Supra 35, Zeiss, Germany), operando em 3kV (modo varredura), e 20kV (modo transmissão), para caracterização morfológica dos pós, tamanho de grãos e para verificar a dispersão em sílica dos mesmos.

4.4.3. Espectroscopia Raman

Espectros Raman foram obtidos com um sistema micro-Raman confocal (WiTec, modelo CRM 200) equipado com um piezo scanner e objetivas de microscópio de 100 X (N.A.: 0,90; Nikon, Tokyo, Japão). A resolução espacial é de 400 nm neste experimento. As amostras foram excitadas utilizando um laser de argônio refrigerado a ar (Melles Griot, modelo 35-LAL – 515-230) operando em 514,5 nm com potência de 1 mW.

4.4.4. Difração de Raios X (DRX)

A determinação das fases cristalinas dos pós foi realizada por meio da técnica de difratometria de raios X (DRX – Difratorômetro Rigaku Geigerflex (Goniômetro horizontal)), com incidência normal, radiação de $\text{CuK}\alpha$ e com monocromador de LiF100 . A varredura foi feita no intervalo de $2\theta = 5$ a 70° . O “Fit Program” foi usado para determinar a medida da largura à meia altura (FWHM). A equação de Scherrer (Equação 4.1) foi usada para a obtenção do tamanho de cristalito, sendo:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{e} \quad \beta = \sqrt{B^2 - b^2}, \quad (4.1)$$

em que, D é o tamanho médio de cristalito (em Å), K é uma constante conhecida como fator de forma, podendo variar de 0,85 a 0,9 (dependendo da função utilizada para o seu cálculo), λ é o comprimento de onda utilizado nos raios X, correspondente ao $\text{K}\alpha$ do Cu ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5406\text{\AA}$), e θ é o ângulo de Bragg, B e b são as larguras a meia altura (FWHM) do pico 100% da fase de interesse e do padrão externo (quartzo, SiO_2) utilizado, respectivamente.

O padrão externo é utilizado para se eliminar o alargamento instrumental do padrão de raios X das amostras obtidas sendo possível, desta maneira, o cálculo dos efeitos do alargamento físico dos picos: tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina.

O refinamento Rietveld foi realizado por meio do programa GSAS – *General Structure Analysis System program* (versão de 25 de Abril de 2006)⁴⁵, utilizando como interface o programa EXPEGUI (versão 1.80)⁴⁶. A função utilizada no ajuste do perfil foi uma pseudo-Voigt.

4.4.5. Reflectância Difusa e Coordenadas Colorimétricas

Para explorar a eficiência destes pós como pigmentos foi utilizado um espectrofotômetro (Minolta, CM2600d), na região de 400 a 700 nm, equipado com fonte de luz padrão tipo D65 (luz do dia), seguindo o método CIE-L*a*b* recomendado pela CIE (Commission Internationale de l'Eclairage)⁴⁷. Neste método, L* é o eixo do brilho [preto (0) → branco (100)], b* é o eixo azul (-) → amarelo (+), e a* é o eixo verde (-) → vermelho (+). As medidas de L*a*b* foram realizadas utilizando como padrão uma cerâmica branca (CM-A145).

A diferença total de cor, ΔE , é definida como:

$$\Delta E^2 = \Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}, \quad (4.2)$$

em que $\Delta L^* = L^*_{\text{amostra}} - L^*_{\text{referência}}$, $\Delta a^* = a^*_{\text{amostra}} - a^*_{\text{referência}}$ e $\Delta b^* = b^*_{\text{amostra}} - b^*_{\text{referência}}$. Para as amostras de PbCrO_4 calcinadas a 500-700°C, ΔE foi calculado utilizando como referência a amostra de PbCrO_4 calcinada a 400°C por 4h. De maneira semelhante, para as amostras de Pb_2CrO_5 calcinadas a 500-700°C, ΔE foi calculado utilizando como referência a amostra de Pb_2CrO_5 calcinada a 400°C por 4h.

A diferença total de cor, ΔE , das amostras após a dispersão em sílica pelo método sol-gel foi obtida utilizando como referência a amostra original (não dispersa em sílica).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados experimentais obtidos para as partículas de PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 . Também serão apresentados os resultados experimentais das amostras de Pb_2CrO_5 após serem dispersas em SiO_2 .

5.1. PbCrO_4 e Pb_2CrO_5

Os pós de PbCrO_4 obtidos apresentam uma coloração que varia em tons de verde-amarelado, enquanto que os pós de Pb_2CrO_5 apresentam uma coloração que varia do laranja ao vermelho. A cor de alguns compostos que contêm metais de transição não depende somente do arranjo estrutural dos elementos, mas também da forma e tamanho das partículas⁴⁸⁻⁵⁰. Isto pode ser um dos fatores que influenciam as variações nas cores obtidas em cada sistema.

5.1.1. Análise Térmica

As Figuras 5.1 e 5.2 apresentam as curvas de DSC/TG para os sistemas PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 . Estas medidas foram realizadas em atmosfera de ar sintético e aquecidas numa razão de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, para separar os diferentes eventos térmicos de decomposição, oxidação e cristalização.

Embora o método seja basicamente semi-quantitativo, as variações nas massas podem ser corretamente avaliadas. As curvas de TG revelam uma série de reações sobrepostas de decomposição, devido a diferentes eventos exotérmicos, tal como indicado pelas curvas de DSC. A Tabela 5.1 resume os eventos térmicos para cada sistema estudado no intervalo de temperatura, a perda de massa correspondente e o fenômeno a ele atribuído.

No caso do chumbo a complexação ocorre de acordo com as reações abaixo:

formando como subproduto ácido acético e água. E para o crômio, como segue

Misturando os complexos metálicos acima de 70°C para promover a reação de esterificação entre o citrato metálico e o etilenoglicol, tem-se:

Para os compostos estudados neste trabalho, a reação de poliesterificação (reação 5.3) ocorre continuamente até que a rede polimérica seja formada. Baseada nestas reações, a seguinte base unitária pode ser formada na rede polimérica:

Portanto, os principais compostos contidos na resina são água, ácido acético, ácido nítrico e poliéster.

Figura 5.1. Curvas simultâneas de DSC/TG da resina de PbCrO_4 previamente seca em estufa à 150°C.

Figura 5.2. Curvas simultâneas de DSC/TG da resina de Pb_2CrO_5 previamente seca em estufa à 150°C.

Tabela 5.1 – Transições térmicas das amostras dos sistemas PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 .

Amostras	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Evento Térmico
PbCrO_4	25 – 170	19,66	H_2O , NO_x , ácido acético
	170 – 270	55,40	Degradação do polímero (grupos $-\text{CH}_2-$)
	270 – 400	19,58	Grupos ($-\text{CO}-$ e $-\text{COO}-$)
	acima de 400	-	10,32 de massa residual de PbCrO_4
Pb_2CrO_5	25 – 190	3,86	H_2O , NO_x , ácido acético
	190 – 320	35,07	Degradação do polímero (grupos $-\text{CH}_2-$)
	320 – 380	17,49	Degradação do polímero (grupos $-\text{CO}-$)
	380 – 500	17,93	Degradação do polímero (grupos $-\text{COO}-$)
	acima de 500	-	25,65 de massa residual de Pb_2CrO_5

5.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 5.3 e 5.4 apresentam imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta-resolução (MEV) para as composições PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Figura 5.3. MEV para amostras de PbCrO_4 calcinadas a 400, 500, 600 e 700°C.

Figura 5.4. MEV para amostras de Pb_2CrO_4 calcinadas a 400, 500, 600 e 700 °C.

Para ambas as composições foram observadas forte coalescência e aglomeração das partículas. As amostras de PbCrO_4 apresentam tamanho de partícula que varia de 50 – 1200 nm em função do tratamento térmico, enquanto que para as amostras de Pb_2CrO_5 são observados partículas menores da ordem de 100 – 300 nm.

Por meio da Figura 5.5 é verificado que as partículas primárias de PbCrO_4 possuem tamanho que varia de 50 – 100 nm para a amostra tratada a 600 °C formando grandes aglomerados de partículas. A primeira calcinação realizada, *puff*, foi responsável pela pré-sinterização das partículas resultando na coalescência e no crescimento das mesmas. Estas

partículas primárias também podem ser observadas na superfície das amostras de PbCrO_4 apresentadas na Figura 5.3.

Figura 5.5. MEV para amostra de PbCrO_4 calcinada a 600°C.

5.1.3. Espectroscopia Raman

A Figura 5.6 apresenta os espectros Raman para as amostras de PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 .

Segundo Wilkins⁵¹ e Frost⁵² todos os modos vibracionais do PbCrO_4 são Raman ativos ($1A_1 + 1E + 2T_2$), no entanto somente as espécies com simetria T_2 são ativas no infravermelho. Todas as degenerescências foram removidas no PbCrO_4 resultando em 9A modos vibracionais, todos ativos no Raman e no infravermelho. A distância Cr-O no PbCrO_4 é da ordem de 1,65 Å, indicando uma quantidade substancial de ligações de caráter múltiplos no íon cromato. Isto resulta em fortes interações Raman⁵¹. A Tabela 5.2 apresenta os resultados comparativos, em que ν_1 e ν_3 são vibrações de estiramento simétricas e assimétricas para o CrO_4^{2-} respectivamente, ν_2 e ν_4 são modos de deformação para o CrO_4^{2-} .

Na Tabela 5.2 é verificado que os resultados obtidos estão de acordo com os reportados por Wilkins⁵¹ e Frost⁵², demonstrando a eficiência do método dos precursores poliméricos na obtenção das fases puras de PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 . Pelo método Pechini, os modos vibracionais do Pb_2CrO_5 apresentam menores frequências que o PbCrO_4 , indicando que o Pb_2CrO_5 possui uma estrutura mais compacta. Deste modo, a estrutura compacta do Pb_2CrO_5 atua como uma barreira no crescimento exagerado de grãos, resultando em partículas menores que para o PbCrO_4 como verificado nas Figuras 5.3 e 5.4.

Tabela 5.2 – Resultados de espectroscopia Raman (cm^{-1}) para as amostras estudadas em comparação com dados da literatura.

PbCrO₄ Literatura⁵¹	PbCrO₄ Dados Obtidos	Pb₂CrO₅ Literatura⁵²	Pb₂CrO₅ Dados Obtidos	Modos Vibracionais^{51,52}
853	852	856	850	v 3
838	837	848	845	v 1
-	-	839	835	v 3
825	829	826	823	v 3
400	401	398	391	v 4
377	375	377	377	v 4
359	366	356	353	v 4
336	344	339	336	v 2
326	325	322	322	v 2

Figura 5.6. Espectro Raman para as amostras de PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 calcinadas a 700 °C.

5.1.4. Difração de Raios X

Os refinamentos estruturais utilizando o método de Rietveld foram realizados para os compostos PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}$, simulados a partir de fichas cristalográficas encontradas na base de dados ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*. Os resultados estão ilustrados nas Figuras 5.7 e 5.8, para os sistemas PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 , respectivamente. Na Tabela 5.3 estão compilados os resultados dos indicadores dos refinamentos para as amostras dos sistemas puros e na Tabela 5.4 estão apresentados os valores encontrados comparados com os valores das fichas cristalográficas utilizadas neste trabalho.

Figura 5.7. Gráfico de refinamento pelo método de Rietveld para o sistema PbCrO_4 .

Figura 5.8. Gráfico de refinamento pelo método de Rietveld para o sistema Pb_2CrO_5 .

Tabela 5.3 – Indicadores dos refinamentos para as amostras dos sistemas puros.

Amostra	R_{wp} (%)	R_p (%)	R_{Bragg} (%)
$PbCrO_4$	9.71	6.49	3.30
Pb_2CrO_5	6.74	4.89	1.92

Para todos os refinamentos foram observados baixos índices de R_{Bragg} indicando que o modelo de parâmetros foram representativos da estrutura cristalina (baixos R_{Bragg}) e das características físicas da amostra (baixos R_{wp})⁵³. Os valores dos parâmetros de cela unitária obtidos por meio do refinamento Rietveld estão de acordo com aqueles reportados na literatura^{29, 54}.

Tabela 5.4 – Resultados obtidos pelo refinamento de Rietveld para os sistemas puros.

Parâmetros	PbCrO₄ Literatura (ICSD N° 024607)	PbCrO₄ Refinado
a (Å)	7.12	7.12(7)
b (Å)	7.43	7.43(6)
c (Å)	6.79	6.79(8)
α	90.0°	90.0°
β	102.42°	102.48(9)°
γ	90.0°	90.0°
Volume (Å ³)	350.8	351.79
Z	4	4
Grupo Espacial	P 21/n	P 21/n

Parâmetros	Pb₂CrO₅ Literatura (ICSD N° 034831)	Pb₂CrO₅ Refinado
a (Å)	14.001(7)	14.00(3)
b (Å)	5.675(3)	5.67(7)
c (Å)	7.137(5)	7.13(8)
α	90.0°	90.0°
β	115.22°	115.26(3)°
γ	90.0°	90.0°
Volume (Å ³)	513.02	513.29
Z	4	4
Grupo Espacial	C 2/m	C 2/m

Estão apresentados nas Figuras 5.9 e 5.10 os difratogramas das fases puras do PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 , em função da temperatura de calcinação. Nas Figuras 5.11 e 5.12 são apresentados os valores da largura a meia altura (FWHM) e do tamanho médio de cristalito do pico principal, (1 2 0) para o PbCrO_4 e (3 1 0) para o Pb_2CrO_5 , em função da temperatura de calcinação para os sistemas PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 respectivamente.

Figura 5.9. Difratogramas de raios X dos pós do sistema PbCrO_4 tratado em diferentes temperaturas (400 à 700°C).

Figura 5.10. Difratomogramas de raios X dos pós do sistema Pb_2CrO_5 tratado em diferentes temperaturas (400 à 700°C).

Por meio das Figuras 5.11 e 5.12 é observada uma redução na largura a meia altura (FWHM) e um aumento no tamanho médio de cristalito com o aumento da temperatura de calcinação de 400 para 500 °C, sendo menos acentuada para as demais temperaturas⁵⁵.

Figura 5.11. Largura a meia altura (FWHM) e tamanho médio de cristalito dos pós do sistema PbCrO_4 em função da temperatura de calcinação. As retas ligando os pontos são guias para visualização.

Figura 5.12. Largura a meia altura (FWHM) e tamanho médio de cristalito dos pós do sistema Pb_2CrO_5 em função da temperatura de calcinação. As retas ligando os pontos são guias para visualização.

5.1.5. Reflectância Difusa e Coordenadas Colorimétricas

Um dos mecanismos que resultam na geração de cor é conhecido como transferência de carga. Este mecanismo consiste no movimento de elétrons de um íon para outro produzido pela absorção da energia da luz. Isto resulta em uma mudança temporária no estado de valência de ambos os íons, originando a cor do material⁵⁶. Este mecanismo é responsável pela cor dos compostos PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 . Íons altamente carregados como o Cr^{6+} não são favorecidos energeticamente. O íon Cr^{6+} irá exercer uma forte atração por elétrons, e o movimento de uma fração de um ou mais elétrons dos oxigênios para o íon central resulta em um arranjo muito mais estável, resultando numa transição de transferência de carga entre ligante-metal (anion-cation) originando a cor de ambos os compostos. No caso do PbCrO_4 e do Pb_2CrO_5 , é verificado uma grande absorção na região azul do espectro e a reflexão dos demais comprimentos de onda, resultando em uma coloração verde-amarelada para o PbCrO_4 e laranja a vermelho para o Pb_2CrO_5 ⁵⁷.

Nas Figuras 5.13 e 5.14 são apresentados os espectros de reflectância difusa para as amostras de PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 respectivamente, submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Figura 5.13. Reflectância difusa para o sistema PbCrO_4 mostrando a evolução da cor em função da temperatura de calcinação.

Figura 5.14. Reflectância difusa para o sistema Pb_2CrO_5 mostrando a evolução da cor em função da temperatura de calcinação.

Os espectros de reflectância difusa mostram que a banda de absorção na região de 400-500 nm para a composição PbCrO_4 (cor verde-amarelada) e 400-550 nm para Pb_2CrO_5 (cor laranja-avermelhado) desloca para maiores comprimentos de onda, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, como mostrado nas Figuras 5.13 e 5.14.

As três bandas de absorção observadas na Figura 5.13 para o sistema PbCrO_4 em torno de 400, 500 e 600nm estão de acordo com as reportadas por Reddy et al⁵⁸. Em seu estudo relacionaram as bandas em 400 e 600 nm com transições $1t_1 \rightarrow 2e$, $6t_2 \rightarrow 2e$ respectivamente, e a banda em 600 nm estaria relacionada com uma possível transição proibida.

Na literatura encontram-se diversos trabalhos que apontam que a morfologia, o tamanho das partículas e o grau de cristalinidade possuem importantes efeitos na cor dos materiais⁴⁹⁻⁵⁰. Dessa maneira, o deslocamento dos espectros das Figuras 5.13 e 5.14 para a região do vermelho pode ser atribuído a pequenas diferenças no tamanho e formato das partículas com o aumento da temperatura de tratamento térmico, verificado observando as micrografias apresentadas nas Figuras 5.3 e 5.4, e também ao aumento na cristalinidade das amostras, verificado por meio dos resultados de difração de raios X, Figuras 5.11 e 5.12.

Outra propriedade óptica, como o *bandgap* óptico, foi obtida indiretamente. Considerando a região de alta absorção, a transmitância T e a reflectância R seguem uma simples correlação com o coeficiente de absorção:

$$T = A \exp(-\alpha d), \quad (5.6)$$

em que A é aproximadamente igual a unidade no limite de absorção e d é a espessura da amostra. A relação entre o coeficiente de absorção α , e a energia $h\nu$ do fóton incidente para transições permitidas diretas pode ser escrita como^{59,60}:

$$\alpha h\nu = A_1 (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}, \quad (5.7)$$

em que A_1 é uma constante e E_g é o *bandgap* direto.

As Figuras 5.15 e 5.16 apresentam os gráficos de $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ para as amostras de PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 respectivamente. Um comportamento linear pode ser observado para uma certa região das curvas, confirmando a interpretação do *bandgap* direto, E_g , para as amostras^{59,60}. Sendo assim, o *bandgap*, E_g , das amostras pode ser obtido extrapolando uma reta até a abscissa. A Tabela 5.5 mostra os valores do *bandgap* óptico determinados a partir das Figuras 5.15 e 5.16. Observa-se que o *bandgap* das amostras de PbCrO_4 decresce de 2,32 eV para 2,27 eV, e das amostras de Pb_2CrO_5 de 2,16 eV para 2,10 eV, com o aumento da temperatura de calcinação. Com o aumento na temperatura de tratamento térmico, ocorre um aumento na cristalinidade e uma redução no *bandgap*, aumentando a natureza condutiva dos compostos.

Figura 5.15. Coeficiente de absorção em função da energia do fóton incidente na região de bandgap próximo para as amostras de PbCrO_4 submetidas a diferentes temperaturas de calcinação.

Figura 5.16. Coeficiente de absorção em função da energia do fóton incidente na região de bandgap próximo para as amostras de Pb_2CrO_5 submetidas a diferentes temperaturas de calcinação.

Lu et al⁶¹ observaram que mudanças na energia de *gap* em filmes de BaTiO₃ com o tamanho de grão, estão relacionadas com o espaçamento interatômico (parâmetros de rede). Também mencionaram que a redução no valor do *bandgap* com o tratamento térmico (estrutura amorfa → microcristalina) pode ser devido a redução no espaçamento interatômico, reduzindo a polarização e as correções de interação elétron-buraco. Certamente, efeitos similares ocorrem nas amostras de PbCrO₄ e Pb₂CrO₅. Uma vez que a cristalinidade aumenta com a temperatura de calcinação, e a 700 °C os pós estão bem cristalizados com parâmetros de rede próximos àqueles reportados na literatura, Tabela 5.4, as mudanças na cor das amostras podem ser atribuídas ao grau de cristalinidade e ao *bandgap* óptico. Aparentemente, para as amostras de Pb₂CrO₅ a mudança na cor está relacionada diretamente com o deslocamento do *bandgap* óptico, enquanto que para as amostras de PbCrO₄ a mudança na cor está relacionada com dois fatores: o *bandgap* óptico e a banda de absorção centrada em torno de 600 nm (Figura 5.14).

As medidas de colorimetria foram realizadas com o objetivo de se determinar as coordenadas colorimétricas, de acordo com o sistema CIELab, dos pós pigmentantes.

O iluminante utilizado para as medidas das cores foi o iluminante D65; com um ângulo de 10° em relação a amostra. As coordenadas colorimétricas são: L*: indica o grau de luminosidade e varia entre 0 (preto) e 100 (branco), a*: a* < 0 maior participação da cor verde e para a* > 0 maior participação da cor vermelha e b*: b* < 0 maior participação da cor azul e b* > 0 maior participação da cor amarela, e a variação de tonalidade entre duas amostras (ΔE). Estes parâmetros devem ser observados em conjunto para se analisar a cor final dos pigmentos. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.5, em que o valor de ΔE foi calculado utilizando as amostras tratadas a 400°C por 4h como referência, e a Figura 5.17 apresenta o gráfico CIELab para os sistemas estudados.

Tabela 5.5 – Coordenadas colorimétricas (L^* , a^* , e b^*) e diferença total de cor (ΔE) dos compostos, utilizando fonte luminosa do tipo D65 (luz do dia), seguindo o método colorimétrico padrão CIE- $L^*a^*b^*$, e o *bandgap* óptico das amostras em função da temperatura de calcinação.

Amostra – Temperatura de Calcinação	Fonte de Luz	a^*	b^*	L^*	ΔE	E_g ($\pm 0,05$ eV)
$PbCrO_4 - 400^\circ C$	D65-10°	10,07	38,17	43,91	-	2,32
$PbCrO_4 - 500^\circ C$	D65-10°	11,06	33,75	42,73	4,68	2,31
$PbCrO_4 - 600^\circ C$	D65-10°	10,61	27,86	37,49	12,16	2,28
$PbCrO_4 - 700^\circ C$	D65-10°	10,26	26,85	37,70	12,91	2,27
$Pb_2CrO_5 - 400^\circ C$	D65-10°	42,25	49,93	44,92	-	2,16
$Pb_2CrO_5 - 500^\circ C$	D65-10°	41,26	36,24	41,36	14,18	2,11
$Pb_2CrO_5 - 600^\circ C$	D65-10°	35,99	31,17	40,41	20,28	2,06
$Pb_2CrO_5 - 700^\circ C$	D65-10°	33,78	28,02	38,53	24,34	2,01

Figura 5.17. Gráfico CIELab dos sistemas estudados.

As amostras de PbCrO_4 apresentam um aumento na coordenada a^* e uma redução nas coordenadas b^* e L^* com o aumento na temperatura de calcinação, indicando que a cor mostarda torna-se mais pronunciada para tratamentos térmicos em temperaturas maiores. As amostras de Pb_2CrO_5 apresentam uma redução nas coordenadas a^* , b^* e L^* com o aumento na temperatura de calcinação, indicando que a cor vermelha torna-se mais pronunciada para tratamentos térmicos em temperaturas maiores. Também foi verificado por meio dos valores de ΔE que as amostras de PbCrO_4 possuem uma menor alteração na sua coloração, valores menores de ΔE , com o aumento da temperatura de calcinação do que as amostras de Pb_2CrO_5 .

Acredita-se que estas mudanças estão relacionadas com as diferenças no tamanho das partículas com o aumento da temperatura de calcinação. Estas mudanças estão relacionadas com defeitos existentes nas superfícies das partículas. Com o aumento da cristalinidade, mostrado nas Figuras 5.11 e 5.12, ocorre uma redução nos defeitos existentes nas superfícies cristalinas das partículas.

5.2. Partículas Dispersas em Sílica

A dispersão em sílica pelo método sol-gel foi realizada na amostra de Pb_2CrO_5 calcinada a 500°C por 2h. A amostra de Pb_2CrO_5 calcinada a esta temperatura foi a que apresentou a cor mais próxima ao vermelho e, uma vez que atualmente existe um grande esforço na obtenção de pigmentos vermelhos⁶², esta amostra foi escolhida para ser dispersa em sílica.

Como já mencionado na seção 4.1.2 a dispersão pelo método sol-gel foi realizada em dois meios: ácido ($\text{pH} \sim 1$), e básico ($\text{pH} \sim 10-11$). Durante a dispersão em meio ácido foi observado que a solução ($\text{TEOS} + \text{Etanol} + \text{H}_2\text{O} + \text{Partículas de } \text{Pb}_2\text{CrO}_5$) teve sua cor alterada, de laranja para amarelo, instantaneamente após a adição de HNO_3 . Embora não tenha sido encontrada na literatura a reação de solubilização de Pb_2CrO_5 por ácido nítrico em solução aquosa, é conhecido que a espécie Cr^{6+} em solução ácida resulta na formação do íon dicromato, de acordo com a seguinte reação⁶³:

Dessa maneira, acredita que o íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ foi obtido neste trabalho durante a solubilização do Pb_2CrO_5 em ácido nítrico.

Com a presença do íon Pb^{2+} em solução juntamente com o íon dicromato, ocorre a formação de um precipitado amarelo de PbCrO_4 é obtido⁶⁴:

No caso em que a dispersão ocorreu em meio básico, esta dissociação não ocorre pois o composto Pb_2CrO_5 é insolúvel em hidróxido de amônio (NH_4OH) ⁶³.

Nas seções subseqüentes serão apresentados resultados de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) que auxiliam no sustento desta afirmação.

5.2.1. Difração de Raios X

Na Figura 5.18 são apresentados os difratogramas de raios X para as amostras de Pb_2CrO_5 antes e após a sua dispersão em sílica pelo método sol-gel.

Figura 5.18. Difratogramas de raios X dos pós do sistema Pb_2CrO_5 antes e após a dispersão em sílica em meio: (a) ácido e (b) básico.

Para a amostra dispersa em meio ácido e tratada termicamente a 400 °C por 4h foi observado a formação de uma banda amorfa atribuída à sílica (SiO_2). A amostra tratada termicamente a 600 °C por 2h apresenta a formação da fase PbCrO_4 na estrutura ortorrômbica (ICSD nº 026484), com grupo espacial Pnma (62): $a = 8,67(3) \text{ \AA}$; $b = 5,59(1) \text{ \AA}$; $c = 7,13(2) \text{ \AA}$; $A = 1,5510$; $C = 1,2755$; $\alpha = \beta = \gamma = 90,0$ e $Z = 4$. Esta nova fase possui maior simetria e é possivelmente favorecida pela presença de Si^{4+} (proveniente da sílica), durante o tratamento térmico devido ao processo de difusão do silício para a rede do PbCrO_4 precipitado em solução de acordo com a equação 5.9.

Para as amostras dispersas em meio básico, tanto para a temperatura de 400 quanto 600 °C é observado a presença de sílica amorfa. A amostra tratada a 400 °C por 4h apresenta apenas os picos referentes à fase Pb_2CrO_5 na estrutura monoclinica (ICSD nº 034831), enquanto que para a amostra tratada a 600 °C por 2h foi verificado também a presença da fase PbCrO_4 na estrutura monoclinica (ICSD nº 024607), em menor porcentagem, devido ao processo de difusão do silício para a estrutura cristalina do Pb_2CrO_5 , resultando na formação de uma fase secundária de PbCrO_4 de mesma estrutura obtida pelo método Pechini (monoclinica).

5.2.2. Reflectância Difusa e Coordenadas Colorimétricas

A Figura 5.19 apresenta os espectros de reflectância difusa para as amostras antes e após a dispersão em sílica pelo método sol-gel. Para efeito de comparação, espectros de SiO_2 sintetizados pelo método sol-gel, sob as mesmas condições utilizadas na dispersão das partículas de Pb_2CrO_5 , foram obtidos.

Os espectros de reflectância difusa mostram que a banda de absorção na região de 400-550 nm para a amostra original de Pb_2CrO_5 (cor vermelha) desloca para o azul após a sua dispersão em sílica, resultando em uma cor amarela para as amostras dispersas em meio ácido, e uma cor laranja para as amostras dispersas em meio básico.

Este deslocamento nos espectros de reflectância difusa está relacionado com cada fase cristalina presente nas amostras após a dispersão em sílica, como verificado por meio dos difratogramas de raios X apresentados na seção 5.2.1. Para as amostras dispersas em meio ácido este deslocamento seria devido a presença da fase PbCrO_4 na estrutura ortorrômbica. De maneira semelhante, o deslocamento dos espectros observado nas amostras dispersas em meio básico seria devido a coexistência das fases Pb_2CrO_5 e PbCrO_4 , ambas na estrutura monoclinica. Da mesma forma, a sílica, SiO_2 , também influencia as alterações observadas nos espectros de reflectância. Sendo assim, os espectros de reflectância difusa das amostras de Pb_2CrO_5 dispersas em sílica, são formados somando as contribuições de cada componente presente no material.

Figura 5.19. Reflectância difusa dos pós do sistema Pb_2CrO_5 antes e após a dispersão em sílica realizada em meio: (a) ácido e (b) básico, e também da sílica pura sintetizada pelo método sol-gel.

Na literatura recente são encontrados trabalhos que fazem uso da teoria de Kubelka-Munk para estudar a reflectância difusa de mistura de pigmentos, em que cada pigmento contribui na cor final do material^{65, 66}.

A forma geral da teoria de Kubelka-Munk é aplicada em filmes, em que a luz refletida da superfície do filme depende da espessura e dos coeficientes de absorção e reflexão do filme, e também da reflectância do substrato⁶⁶. A equação que descreve a reflectância de um filme é dada por:

$$R = \frac{1 - R_g(a - b \coth(bSd))}{a - R_g + b \coth(bSd)}, \quad (5.10)$$

em que $a = 1 + (K / S)$, $b = (a^2 - 1)^{1/2}$, d é a espessura do filme, R_g é a reflectância do substrato, K é o coeficiente de absorção do filme e S é o coeficiente de espalhamento do filme⁶⁶.

No caso de pigmentos opacos, d é dado como infinito e não temos a contribuição da reflectância do substrato, R_g ⁶⁵. Dessa forma podemos reescrever a equação 5.10 como:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (5.11)$$

Segundo Duncan⁶⁷, em uma mistura de pigmentos os valores de K e S são somados em relação à proporção de cada pigmento:

$$K_m = c_1 K_1 + c_2 K_2 + \dots + c_n K_n, \quad (5.12)$$

$$S_m = c_1 S_1 + c_2 S_2 + \dots + c_n S_n, \quad (5.13)$$

em que K e S são valores para o pigmento especificado pelo subscrito 1, 2, ..., n e c é a fração de cada pigmento na mistura, sendo que $c_1 + c_2 + \dots + c_n = 1$. K_m e S_m são os coeficientes de absorção e espalhamento, respectivamente, para a mistura.

Na Figura 5.20 são apresentados os espectros de reflectância difusa calculados por meio da teoria de Kubelka-Munk, e os obtidos experimentalmente, para as amostras de Pb_2CrO_5 após dispersão em sílica realizada em meio básico.

Segundo os dados de raios X (Figura 5.18b), a amostra dispersa em sílica, meio básico, e tratada termicamente a 400 °C por 4h, é constituída somente por Pb_2CrO_5 e SiO_2 . Realizando um cálculo estequiométrico simples com base nas quantidades utilizadas de TEOS, etanol e água destilada, e sabendo que foram dispersos 200 mg de Pb_2CrO_5 , temos que as frações de SiO_2 e Pb_2CrO_5 são aproximadamente 87,0 e 13,0 % respectivamente. Com o auxílio das equações 5.10,

5.12 e 5.13, foi realizado o cálculo da curva de reflectância difusa considerando uma mistura de 87,0% de SiO_2 e 13,0% de Pb_2CrO_5 . Este resultado é apresentado na Figura 5.20a.

De acordo com os dados de raios X (Figura 5.18b), a amostra tratada termicamente a 600 °C por 2h, dispersa em sílica em meio básico, é constituída por Pb_2CrO_5 e PbCrO_4 , ambos na estrutura monoclinica, e SiO_2 . Assim como mostrado no parágrafo precedente, foi utilizado 200mg de Pb_2CrO_5 para a dispersão em sílica, sendo assim o material é constituído por 87,0% de SiO_2 e 13,0% de partículas de Pb_2CrO_5 e PbCrO_4 . Calculando a área sob os picos principais do difratograma da Figura 5.18b, obtivemos que o material contém 64,9% de Pb_2CrO_5 e 35,1% de PbCrO_4 . Sendo assim, esta amostra é constituída de aproximadamente 87,0% de SiO_2 , 8,4% de Pb_2CrO_5 e 4,6% de PbCrO_4 . Com o auxílio das equações 5.10, 5.12 e 5.13, foi realizado o cálculo da curva de reflectância difusa considerando uma mistura de 87,0% de SiO_2 , 8,4% de Pb_2CrO_5 e 4,6% de PbCrO_4 . Este resultado é apresentado na Figura 5.20b.

Figura 5.20. Reflectância difusa calculada por meio da teoria de Kubelka-Munk e a medida experimentalmente dos pós do sistema Pb_2CrO_5 antes e após a dispersão em sílica realizada em meio básico, após tratamento térmico de: (a) 400 °C/4h e (b) 600 °C/2h.

As curvas de reflectância difusa calculadas apresentadas na Figura 5.20 são similares às aquelas medidas experimentalmente, indicando que a cor das amostras tem contribuição tanto das fases presentes, Pb_2CrO_5 e/ou PbCrO_4 , como também da sílica. Estes resultados podem ser refinados levando-se em consideração outros efeitos, como por exemplo, o tamanho das partículas⁶⁵.

A Tabela 5.6 apresenta as coordenadas colorimétricas das amostras de Pb_2CrO_5 antes e após a dispersão em sílica, em que o valor de ΔE foi calculado utilizando a amostra de Pb_2CrO_5 não dispersa em sílica e tratada a 500°C por 2h como referência.

As amostras em que a dispersão foi realizada em meio ácido apresentam uma redução acentuada na coordenada a^* e um aumento nas coordenadas b^* e L^* , indicando que estas amostras apresentam cor amarela. Como apresentado nos parágrafos anteriores e segundo os difratogramas de raios X (Figura 5.18a), estas amostras apresentam esta cor devido a influência da sílica e da fase PbCrO_4 (estrutura ortorrômbica) presentes na amostra.

As amostras em que a dispersão foi realizada em meio básico apresentam uma redução na coordenada a^* e um aumento nas coordenadas b^* e L^* , indicando que estas amostras apresentam cor laranja. Como apresentado nos parágrafos anteriores e segundo os difratogramas de raios X (Figura 5.18b), estas amostras apresentam esta cor devido a influência da sílica, e das fases Pb_2CrO_5 e PbCrO_4 (ambas na estrutura monoclinica) presentes na amostra.

Também foi verificado por meio dos valores de ΔE que as amostras em que a dispersão ocorreu em meio básico possuem uma menor alteração na sua coloração, valores menores de ΔE , em relação à amostra original (não dispersa em sílica) do que as amostras em que a dispersão ocorreu em meio ácido.

Tabela 5.6 – Coordenadas colorimétricas (L^* , a^* , e b^*) e diferença total de cor (ΔE) das amostras de Pb_2CrO_5 antes e após a dispersão em sílica, utilizando fonte luminosa do tipo D65 (luz do dia), seguindo o método colorimétrico padrão CIE- $L^*a^*b^*$.

Amostra – Temperatura de Calcinação	Fonte de Luz	a^*	b^*	L^*	ΔE
Pb_2CrO_5 – 500°C (original)	D65-10°	41,26	36,24	41,36	-
Pb_2CrO_5 – 400°C Ácido	D65-10°	-3,50	47,51	74,92	57,07
Pb_2CrO_5 – 600°C Ácido	D65-10°	-3,32	61,78	76,52	62,26
Pb_2CrO_5 – 400°C Básico	D65-10°	26,98	35,26	60,36	23,79
Pb_2CrO_5 – 600°C Básico	D65-10°	24,91	41,38	64,49	28,79

5.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As Figuras 5.21 e 5.22 apresentam as micrografias de transmissão (MET) das amostras de Pb_2CrO_5 após dispersão em sílica pelo método sol-gel.

Foi verificado que nas amostras em que a dispersão se deu em meio ácido (Figura 5.21) as partículas de PbCrO_4 , têm tamanho que varia da ordem de 5 – 20 nm. Isto se dá pelo fato que as partículas de Pb_2CrO_5 são dissociadas em íon chumbo (II) e íon cromato (VI), após a adição de HNO_3 durante a dispersão pelo método sol-gel. Quando estas partículas cristalizam novamente formando a fase PbCrO_4 , na estrutura ortorrômbica, elas tem o seu crescimento impedido devido a presença da matriz de sílica ao seu redor, resultando em partículas com tamanho menor que antes da dispersão (como mostrado na Figura 5.4 as partículas de Pb_2CrO_5 possuem tamanho que varia da ordem de 100 – 300 nm).

Nas amostras em que a dispersão se deu em meio básico (Figura 5.22), não foi possível mensurar o tamanho médio das partículas de Pb_2CrO_5 e/ou PbCrO_4 , devido ao limite de resolução do microscópio utilizado, o que se observa são aglomerados maiores e/ou menores e uma região mais clara conforme indicado na Figura 5.22. Uma vez que a dissociação das partículas de Pb_2CrO_5 não ocorre na dispersão realizada em meio básico, esperava que estas partículas mantivessem seu tamanho original após a dispersão em sílica (Figura 5.4). A redução no tamanho de algumas partículas pode ser devido a difusão do silício na superfície da partícula Pb_2CrO_5 formando a segunda fase (PbCrO_4 monoclinico).

Desta maneira, verificou que o controle de pH no processo de dispersão é de extrema importância para o controle da estequiometria do material e da coloração final do pigmento.

Figura 5.21. MET para amostra de Pb_2CrO_5 após dispersão em sílica realizada em meio ácido e submetida a tratamento térmico a 600°C por 2h. As setas indicam a localização dos compostos presentes na amostra.

Figura 5.22. MET para amostra de Pb_2CrO_5 após dispersão em sílica realizada em meio básico e submetida a tratamento térmico a 600°C por 2h. As setas indicam a possível localização dos compostos presentes na amostra.

5.3. Aplicação dos Pigmentos

Nas Figuras 5.23 a 5.25, são apresentadas fotografias dos pós de PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 , dos pós de Pb_2CrO_5 após a dispersão em sílica, e das pastilhas obtidas após a incorporação destes pós em matriz polimérica. Os espectros de reflectância difusa destas pastilhas são apresentadas nas Figuras 5.26 a 5.29, e as coordenadas colorimétricas das mesmas são apresentadas na Tabela 5.7, em que o valor de ΔE foi calculado utilizando a amostra antes da incorporação em matriz polimérica como referência.

Foi verificado que as amostras obtidas neste trabalho podem ser utilizadas como agente pigmentante, pois como mostrado nas Figuras 5.23 a 5.25, as partículas de PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 , e as amostras de Pb_2CrO_5 dispersas em sílica, encontram-se dispersas de forma uniforme na matriz polimérica, resultando em uma distribuição homogênea na coloração das pastilhas, característica fundamental dos pigmentos.

As diferenças observadas nos espectros de reflectância difusa (Figuras 5.26 a 5.29), antes e após a incorporação dos pigmentos na matriz polimérica, é devido a contribuição do polímero EVA, no entanto um estudo mais detalhado sobre o uso deste material como pigmento será realizado em trabalhos futuros.

Analisando a Tabela 5.7, é verificado que as amostras não-dispersas em sílica apresentam uma diferença na cor menor após a incorporação em matriz polimérica do que as amostras submetidas à dispersão pelo método sol-gel, sendo que $\Delta E_{\text{médio}}$ para os pigmentos não-dispersos é da ordem de ~ 11 e para os pigmentos dispersos em sílica é de ~ 14 .

Figura 5.23. Fotografias dos pós de PbCrO₄ antes e após incorporação em matriz polimérica.

Figura 5.24. Fotografias dos pós de Pb₂CrO₅ antes e após incorporação em matriz polimérica.

Figura 5.25. Fotografias dos pós de Pb₂CrO₅ dispersos em SiO₂ antes e após incorporação em matriz polimérica.

Figura 5.26. Reflectância difusa para o sistema PbCrO₄ antes e após a incorporação em matriz polimérica.

Figura 5.27. Reflectância difusa para o sistema Pb_2CrO_5 antes e após a incorporação em matriz polimérica.

Figura 5.28. Reflectância difusa para o sistema Pb₂CrO₅ após dispersão em sílica realizada em meio ácido, antes e após a incorporação em matriz polimérica.

Figura 5.29. Reflectância difusa para o sistema Pb₂CrO₅ após dispersão em sílica realizada em meio básico, antes e após a incorporação em matriz polimérica.

Tabela 5.7 – Coordenadas colorimétricas (L^* , a^* , e b^*) e diferença total de cor (ΔE) dos compostos após incorporação em matriz polimérica, utilizando fonte luminosa do tipo D65 (luz do dia), seguindo o método colorimétrico padrão CIE- $L^*a^*b^*$.

Amostra – Temperatura de Calcinação	Fonte de Luz	a^*	b^*	L^*	ΔE
PbCrO ₄ – 400°C	D65-10°	6,54	21,47	43,67	17,07
PbCrO ₄ – 500°C	D65-10°	9,98	26,67	44,41	7,36
PbCrO ₄ – 600°C	D65-10°	8,62	22,70	44,26	8,74
PbCrO ₄ – 700°C	D65-10°	11,47	27,08	47,05	9,43
Pb ₂ CrO ₅ – 400°C	D65-10°	35,51	31,51	47,53	19,79
Pb ₂ CrO ₅ – 500°C	D65-10°	36,84	27,88	46,67	10,85
Pb ₂ CrO ₅ – 600°C	D65-10°	33,30	21,85	44,58	10,56
Pb ₂ CrO ₅ – 700°C	D65-10°	34,38	24,99	43,85	6,15
Pb ₂ CrO ₅ – 400°C Ácido (disperso em sílica)	D65-10°	-0,88	38,38	62,6	15,56
Pb ₂ CrO ₅ – 600°C Ácido (disperso em sílica)	D65-10°	-4,86	43,77	64,44	21,74
Pb ₂ CrO ₅ – 400°C Básico (disperso em sílica)	D65-10°	22,88	30,56	55,46	7,93
Pb ₂ CrO ₅ – 600°C Básico (disperso em sílica)	D65-10°	17,6	36,29	58,36	10,81

6. CONCLUSÕES

6.1. Conclusões Gerais

De uma maneira geral, os objetivos propostos no início do projeto foram alcançados com sucesso.

A partir dos dados de análise térmica por DSC/TG foi possível definir os intervalos de temperatura nos quais ocorrem os eventos térmicos na pirólise das resinas. Em função do intervalo de temperatura dos eventos térmicos e da perda de massa, foi possível verificar quais compostos que constituem as resinas de PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 estão sendo eliminados.

Na caracterização estrutural foi observado que os resultados a longa distância (DRX) e a média/curta distância (Raman), indicam a formação de materiais monofásicos para ambas estequiometrias estudadas, deste modo foi verificado que o método dos precursores poliméricos possibilita a formação das fases Pb_2CrO_5 e PbCrO_4 puras, fato até então não encontrado nos minerais naturais e pelo método empregado neste trabalho.

No estudo do processo de dispersão das partículas em matriz de sílica amorfa, foi observado que o controle de pH e a temperatura de tratamento térmico influenciaram diretamente na estrutura cristalina, na morfologia e na cor resultante. Para o pH básico, tratado à 400 °C, não houve alteração da fase precursora (Pb_2CrO_5), mantendo a coloração mais próximo ao desejado. Entretanto, para o pH ácido, devido a influência do HNO_3 na solubilização do composto inicial, resultou em um pigmento amarelo, como esperado para esta composição (PbCrO_4).

Finalmente, a incorporação dos pós obtidos em matriz polimérica foi realizada com sucesso, indicando que estes materiais podem ser utilizados como pigmentos.

6.2. Propostas para Trabalhos Futuros

Realizar a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, com difração de elétrons, para obtenção dos padrões de difração para a obtenção das diferentes fases envolvidas nos sistemas com sílica.

Otimizar a proporção sílica:pigmento no processo de dispersão e do pH para obtenção da cor vermelha.

Estudar a aplicação dos pós obtidos neste trabalho é proposto. Espera-se verificar a aplicação destes pigmentos em outros meios, por exemplo: cerâmicos.

REFERÊNCIAS

1. CARDA, J.; ALARCON, J; RINCÓN, J. Ma. **Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos:** su fabricación y utilización. Castellón de la Plana: Faenza Iditricce Ibérica – Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 1992.
2. GEIGER, G. **The Nano Explosion.** Disponível em: <<http://www.ceramicbulletin.org>>. Acesso em: Junho de 2000.
3. SIEGEL, R. W.; HU, E.; ROCO, M. C. **Nanostructure science and technology - a worldwide study.** Disponível em: <<http://itri.loyola.edu/nano>>. Acesso em: Setembro de 1999.
4. ENCYCLOPAEDIA Britannica. **Pigment.** Disponível em: <<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/460189/pigment>>. Acesso em: Fevereiro de 2009.
5. SINGHAL, A. et al. On nanoparticle aggregation during vapor phase synthesis. **Nanostructured materials**, v. 11, n. 4, p. 545-552, 1999.
6. ROCO, M. C. **Nanotechnology research directions.** Disponível em: <<http://itri.loyola.edu/nano>>. Acesso em: Setembro de 1999.
7. MURPHY, J. **Additives for plastics handbook.** 2ªed. New York: Elsevier Sci Ltd, 2001. p. 57-92.
8. CÖLFEN, H.; MANN, S. Higher-order organization by mesoscale self-assembly and transformation of hybrid nanostructures. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 42, n. 21, p. 2350-2365, 2003.
9. DICKINSON, S. R.; MCGRATH, K. M. Switching between kinetic and thermodynamic control: calcium carbonate growth in the presence of a simple alcohol. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. 4, p. 928-933, 2003.

10. TODA, K.; WATANABE, S. An ultraviolet detector using a Pb_2CrO_5 thin film. **Journal of Materials Science Letters**, v. 18, n. 9, p. 689-690, 1999.
11. YUKAMI, N. et al. High-Speed CDS0.2SE0.8 Photoconductor and its application to line-image sensors. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 33, n. 4, p. 520-525, 1986.
12. WANG, W. W.; ZHU, Y. J. Synthesis of PbCrO_4 and Pb_2CrO_5 rods via a microwave-assisted ionic liquid method. **Crystal Growth and Design**, v. 5, n. 2, p. 505-507, 2005.
13. WISHAH, K. A.; ABDUL-GADER, M. M. Photoconduction and polarization effects in a heat-treated $\text{Au/Pb}_2\text{CrO}_5/\text{SnO}_2$ film device. **Applied Physics A-Materials Science & Processing**, v. 66, n. 2, p. 229-234, 1998.
14. CARUSO, R. A.; ANTONIETTI, M. Sol-Gel nanocoating: an approach to the preparation of structured materials. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 10, p. 3272-3282, 2001.
15. JANSSEN, R. Q. F. **Polymer encapsulation of titanium dioxide: efficiency, stability and compability**. 1995. 152 p. Ph.D. Dissertation - Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 1995.
16. CONDER, R. J.; PONTON, C. B.; MARQUIS, P. M. in: F. Freer (Ed.). **Nanoceramics**. London: Institute of Materials, 1993. p. 05-117.
17. HYUN, S. H.; KANG, B. S. Synthesis of nanoparticulate silica composite membranes by the pressurized sol-gel technique. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 77, n. 12, p. 3093-3098, 1994.
18. ZHU, Y. et al. γ -Radiation sol-gel synthesis of glass-metal nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 4, n. 10, p. 1619-1620, 1994.
19. CHANG, S.Y.; LIU, L.; ASHER, A. Preparation and properties of tailored morphology, monodisperse colloidal silica-cadmium sulfide nanocomposites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 116, n. 15, p. 6739-6744, 1994.
20. BARRETT, W.T. et al. **Stable silica-clad thoria sols and their preparation**. US Patent No. 3.097.175, 9 de Julho de 1963.

21. BOGUSH, G. H.; TRACY, M. A.; ZUKOSKI, C. F. Preparation of monodisperse silica particles: control of size and mass fraction. **Journal of Non-crystalline Solids**, v. 104, n. 1, p. 95-106, 1988.
22. HODGSON, S. N. B. et al. in: F.R. Sale (Ed.). **Novel synthesis and processing of ceramics**. London: Institute of Materials, 1994. p. 35-48.
23. RUYS, A. J.; MAI, Y-W. The nanoparticle-coating process: a potential sol-gel route to homogeneous nanocomposites. **Materials Science and Engineering A**, v. 265, n. 1-2, p. 202-207, 1999.
24. PANDA, A. K. et al. Dispersed molecular aggregates. 3. synthesis and characterization of colloidal lead chromate in water/ sodium bis(2 ethylhexyl)sulfosuccinate/*n*-heptane water-in-oil microemulsion medium. **Langmuir**, v. 17, n. 6, p. 1811-1816, 2001.
25. LIANG, J.; LI, Y. Synthesis and characterization of lead chromate uniform nanorods. **Journal of Crystal Growth**, v. 261, n. 4, p. 577-580, 2004.
26. HU, X. L.; ZHU, Y. J. Single-crystalline PbCrO₄ nanowires and their hydrothermal transformation to amorphous PbCr₃O₁₀ nanotubes. **Chemistry Letters**, v. 33, n. 7, p. 880-881, 2004.
27. CHEN, D. et al. Fabrication of PbCrO₄ nanostructures: from nanotubes to nanorods. **Nanotechnology**, v. 16, n. 11, p. 2619-2624, 2005.
28. XIANG, J. H.; YU, S. H.; XU, Z. Polymorph and phase discrimination of lead chromate pigments by a facile room temperature precipitation reaction. **Crystal Growth & Design**, v. 4, n. 6, p. 1311-1315, 2004.
29. QUARENI, S.; DE PIERI, R. La struttura della crocoite PbCrO₄. **Rendiconti della Societa Mineralogica Italiana**, v. 20, p. 235-250, 1964.
30. QUARENI, S.; DE PIERI, R. A three-dimensional refinement of the structure of crocoite, PbCrO₄. **Acta Crystallographica**, v. 19, n. 2, p. 287-289, 1965.

31. MORITA, S.; TODA, K. Determination of the crystal-structure of Pb_2CrO_5 . **Journal of Applied Physics**, v. 55, n. 7, p. 2733-2737, 1984.
32. BINNIE, W. P. The Crystal structure of lanarkite, PbO.PbSO_4 . **Acta Crystallographica**, v. 4, n. 5, p. 471-472, 1951.
33. DICKINSON, S. R.; MCGRATH, K. M. Switching between kinetic and thermodynamic control: calcium carbonate growth in the presence of a simple alcohol. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. 4, p. 928-933, 2003.
34. PECHINI, M. **Method of preparing lead and alkaline - earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US Patent No 3.330.697, 11 de Julho de 1967.
35. LEITE, E. R. Nanocrystals Assembled from the bottom up. **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, p. 537, 2004.
36. LIMA, P. T. de; BERTRAN, C. A.; THIM, G. P. Routes of synthesis and the homogeneity of mullite and cordierite precursors. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 608-613, 1998.
37. LENZA, R. F. S.; COSTA, R. O. R.; VASCONCELOS, W. L. Preparation and characterization of asymmetric membranes via sol-gel method. **Cerâmica**, v. 48, n. 306, p. 49-53, 2002.
38. HENCH, L. L.; WEST, J. K. The Sol-Gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p. 33-72, 1990.
39. OLIVEIRA, A.M. et al. Encapsulation of titanium dioxide (TiO_2) by the technique of emulsion polymerization. **Polímeros**, v. 12, n. 2, p. 123-129, 2002.
40. NIIHARA, K.; NAKAHIRA, A.; INOUE, M. Sintering process and mechanical-properties for oxide-based nanocomposites. **Materials Research Society Symposium Proceedings**, v. 271, p. 589-593, 1992.

41. BALMER, M. L.; LANGE, F. F.; LEVI, C. G. Metastable phase selection and partitioning for $\text{Zr}(1-x)\text{Al}_x\text{O}(2-x/2)$ materials synthesized with liquid precursors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 77, n. 8, p. 2069-2075, 1994.
42. SGLAVO, V. M. et al. Fabrication and characterization of polymer-derived $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O-ZrO}_2$ nanocomposite ceramics. **Journal of Material Science**, v. 28, n. 23, p.6437-6441, 1993.
43. CMDMC. **Pigmentos: fundamentos teóricos.** Disponível em: <<http://www.cmdmc.com.br/pesquisa/pigmentos/page2.php>>. Acesso em: Fevereiro de 2009.
44. BRINGEL, R. M. **Estudo químico e reológico de ligantes asfálticos modificados por polímeros e aditivos.** 2007. 174f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.
45. LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. **General Structure Analysis System (GSAS).** Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 1994. (Report LAUR 86-748).
46. TOBY, B. H. *EXPGUI*, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n. 2, p. 210-213, 2001.
47. CIE. **Recommendations of uniform color spaces, color difference equations, psychometrics color terms.** Paris: Bureau Central de la CIE, 1978. (Supplement n° 2 of CIE Publ. No. 15 (E1e1.31) 1971).
48. QUINTEN, M. The color of finely dispersed nanoparticles. **Applied Physics B**, v. 73, n. 4, p. 317-326, 2001.
49. WANG, J.; WHITE, W. B.; ADAIR, J.H. Optical properties of hydrothermally synthesized hematite particles pigments. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 12, p. 3449-3454, 2005.
50. MARSHALL, L. J. R. et al. Analysis of ochres from Clearwell Caves: the role of particle size in determining colour. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 61, n. 1-2, p. 233-241, 2006.
51. WILKINS, R. W. T. The Raman spectrum of crocoite. **Mineralogical Magazine**, v. 38, n. 294, p. 249-250, 1971.

52. FROST, R.L. Raman microscopy of selected chromate minerals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, n. 2, p. 153-158, 2004.
53. MOREIRA, M. L. et al. Hydrothermal microwave: a new route to obtain photoluminescent crystalline BaTiO₃ nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 16, p. 5381-5387, 2008.
54. WILLIAMS, S. A.; MCLEAN, W. J.; ANTHONY, J.W. A study of phoenicochroite - its structure and properties. **American Mineralogist**, v. 55, n. 5-6, p. 784-792, 1970.
55. MELO, D. S. **Pigmentos pretos a base de cobaltitas de lantânio**. 2007. 98f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.
56. NASSAU, K. **The physics and chemistry of color**. 2° ed. New York:Wiley Interscience Publication, 2001. p. 143-153.
57. NASSAU, K. The origins of color in minerals. **American Mineralogist**, v. 63, n. 3-4, p. 219-229, 1978.
58. REDDY, B. J.; SARMA, K. B. N. Optical properties of chromate centers in crocoite. **Physics Letters A**, v. 86, n. 6-7, p. 386-388, 1981.
59. MAIA, L. J. Q. et al. Synthesis and characterization of beta barium borate thin films obtained from the BaO-B₂O₃-TiO₂ ternary system. **Thin Solid Films**, v. 457, n. 2, p. 246-252, 2004.
60. BARBOSA, A. J. et al. Er³⁺ doped phosphoniobate glasses and planar waveguides: structural and optical properties. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, n. 28, p. 285224-285232, 2008.
61. LU, X. M. et al. The energy gap of r.f.-sputtered BaTiO₃ thin films with different grains size. **Thin Solid Films**, v. 274, n. 1-2, p. 165-168, 1996.
62. HOSSEINI-ZORI, M. et al. Effect of synthesis parameters on a hematite-silica red pigment obtained using a coprecipitation route. **Dyes and Pigments**, v. 77, n. 1, p. 53-58, 2008.

63. **GMELIN handbook of inorganic chemistry.** Berlin : Springer Verlag, 1973.
64. CHAMBERS, C.; HOLLIDAY, A. K. **Modern inorganic chemistry.** Great Britain: Butterworth & CO, 1975. p. 378-379.
65. DUPUIS, G.; MENU, M.. Quantitative characterization of pigment mixtures used in art by fibre-optics diffuse-reflectance spectroscopy. **Applied Physics A**, v. 83, n. 4, p. 469-474, 2006.
66. KOIRALA, P. et al. Color mixing and color separation of pigments with concentration prediction. **Color Research and Application**, v. 33, n. 6, p. 461-469, 2008.
67. DUNCAN, D. R. The colour of pigment mixtures. **Journal of the Oil and Colour Chemists Association**, v. 32, p. 727, 1949.

ANEXO A

As publicações decorrentes deste trabalho de dissertação são descritas a seguir:

- ARAÚJO, V. D.; BERNARDI, M. I. B.; MAIA, L. J. Q. Encapsulamento de nanopartículas de PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 Através do Método Sol-Gel. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 52., 2008, Florianópolis. **Resumo...** Florianópolis: Associação Brasileira de Cerâmica, 2008. p. A02-029.
- BERNARDI, M. I. B. et al. Thermal, structural and optical properties of Al_2CoO_4 -crocoites composite nanoparticles as pigments. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY, 14., 2008, São Pedro. **Abstract...** São Pedro: ABRATEC, 2008. p. 69.
- ARAÚJO, V. D.; BERNARDI, M. I. B.; MAIA, L. J. Q. Síntese e caracterização de nanopartículas de PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 encapsuladas através do método sol-gel. In: SIMPÓSIO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 11., 2008, São Carlos. **Resumo...** São Carlos: IFSC-EESC-IQSC, 2008. p. 59-60.
- ARAÚJO, V. D.; BERNARDI, M. I. B. Síntese e caracterização de nanopartículas de PbCrO_4 e Pb_2CrO_5 . In: SIMPÓSIO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS, 10., 2007, São Carlos. **Resumo...** São Carlos: IFSC-EESC-IQSC, 2007. p. 59.
- ARAÚJO, V. D.; BERNARDI, M. I. B. Synthesis and characterization of nanoparticles from the systems PbO and CrO_3 . In: ENCONTRO DA SBPMat, 6., 2007, Natal. **Abstract...** Natal: Sociedade Brasileira de Pesquisa de Materiais, 2007. p. D539.