



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Pigmentos de Estrutura Espinélio à Base de Cromo
Trivalente**

Sayonara Andrade Eliziário

**João Pessoa – PB - Brasil
Maio/2007**



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Pigmentos de Estrutura Espinélio à Base de Cromo
Trivalente**

Sayonara Andrade Eliziário

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

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

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

***Bolsista CNPq**

**João Pessoa – PB - Brasil
Maio/2007**

Dissertação de mestrado submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Química

Aprovada pela pré-banca examinadora:

Prof^(a). Dr^(a). Iêda Maria Garcia dos Santos
Departamento de Química da UFPB
(Orientadora)

Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
Departamento de Química da UFPB
(2º Orientador)

Prof. Dr. Carlos Alberto Paskosimas
Departamento de Química da UFRN

Prof. Dr. Luiz Edmundo Bastos Soledade
Departamento de Química da UFPB

A mente que se abre para
uma nova idéia, jamais
voltará ao seu tamanho
inicial.

(Albert Einstein)

A sutileza do pensamento
consiste em descobrir a
semelhança das coisas
diferentes e a diferença das
coisas semelhantes.

(Montesquieu)

Dedicatória

**Aos meus pais, às minhas irmãs e
ao meu sobrinho João Vitor.**

Agradecimentos

A Deus, pelo dom da vida;

À minha família, pelo apoio incontável para realização de mais um sonho e pelas incansáveis palavras de força que não me deixaram desanimar;

À minha orientadora e professora Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos, pela dedicada orientação, não só na profissional, motivação, confiança e amizade, essenciais na concretização do trabalho;

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

À todos os queridos amigos do LACOM e do DQ: Hebertinho (Viana), Renata (Gentix), Soraia (Coentro), Fagner (FT), Danniely (Lita), Maryzinha, André, Carol (Chiquinha), Raphael, Harley, Glauco (primo), Camila (Maga), Márcia (Noca), Marcelo, Christiano, Jailson, Gabriel, Rodrigo, Roberlúcia, Marcos, Sara, Aline, Raul, Manoel, Jaison Júnior, Anderson, Geuza, Nataly, Vaconcelos, Sarah, Lydianne, Soraya, Hermesson, Júlio, Breno, Andréa, Luciana, Kerick, Armstrong, Nilton, Ricardo, Albaneide, Ana Paula, Ulisses, Eveliny, Vaildo, Ramom, Ana Fernanda, Márcia, Vera, Rogério e Arquimedes, pelas horas de convivência agradável, companheirismo, ajuda e apoio nos momentos de dificuldades;

Aos meus amigos de fora da UFPB: Neto, Savanna, Luiza, Monique, Érica, Betânea, Sr. Luciano, Tércio e Mariana, não menos importantes, pela amizade, companheirismo e momentos de alegria;

A Luciano Júnior, pelos momentos de felicidade, apoio nas horas difíceis, carinho e compreensão;

Aos professores, Dr. Luiz Edmundo Soledade, Dr^a. Marta Célia, Dr^a. Marta Maria, Dr^a. Fabíola, Dr. Francisco Sávio, Dr. Dawy Keyson, Dr^a. Suzete Trazzi, Dr^a. Maria Rita, Dr^a. Regiane, Dr^a. Conceição, Dr^a. Maria Gardênia, Dr. João Bosco;

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

Aos secretários da coordenação de Pós-graduação em Química, Marcos Pequeno e Glória, pela ajuda e amizade;

Ao professor Dr. Elson Longo e ao professor Dr. Carlos Paskocimas pela parceria com nosso grupo e apoio aos nossos trabalhos;

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

Ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro e ajuda e incentivo que vêm proporcionando ao LACOM.

Resumo

Pigmentos de estrutura espinélio à base de cromo trivalente

Sayonara Andrade Eliziário; Orientadores: Prof^ª. Dr^ª. Ieda Maria Garcia dos Santos e Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

O óxido de cromo é um dos produtos mais utilizados na fabricação de pigmentos de cor verde. Contudo, há necessidade de um controle sobre o estado de oxidação do metal, já que o Cr(VI) é tóxico e cancerígeno, enquanto que o Cr(III) é bem menos perigoso para os seres vivos. O método dos precursores poliméricos possui um bom controle estequiométrico, memória química e temperatura de síntese relativamente baixa. Dessa forma, pigmentos com estrutura espinélio a base de cromo e dos modificadores magnésio, zinco e cobalto, foram sintetizados, pelo método dos precursores poliméricos. Sua estabilidade térmica foi estudada por termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) Os pigmentos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho, espectroscopia de UV-vis e colorimetria. Os pigmentos mostraram-se cristalinos e monofásicos e as fases desejadas foram obtidas. A formação do Cr⁶⁺ foi observada nos pigmentos MgCr₂O₄, e nos outros pigmentos tratados às temperaturas de 600 e 1000 °C. As cromitas de magnésio possuem tonalidades de marrom enquanto que as cromitas de zinco têm coloração azul e as de cobalto, verde. As cromitas Co₂CrO₄ e Co_{2,75}Cr_{0,25}O₄ são bem mais escuras, próximas ao preto, o que trata-se de um interessante resultado em função da grande importância dos pigmentos pretos. As cores estão diretamente relacionadas à ocupação dos sítios tetraédricos e octaédricos pelos cromóforos, bem como aos diferentes estados de oxidação do cromo e do cobalto.

Palavras-chave: Pigmentos, cromitas, cromo trivalente, método dos precursores poliméricos.

Abstract

Spinel structure-pigments based on trivalent chromium

Sayonara Andrade Eliziário; Advisers: Prof. Dr. Ieda Maria Garcia dos Santos and Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

Chromium oxide is one of the most used products in the manufacture of green pigments. However, it is necessary to control the metal oxidation state, since Cr(VI) is toxic and carcinogenic, whereas Cr(III) is much less harmful to living creatures. The polymeric precursor method displays a good stoichiometric control, a good chemical memory and relatively low synthesis temperatures. Thus, Cr-based pigments with spinel structure, with the network modifiers Mg, Zn and Co were synthesized by the polymeric precursor method. Their thermal stability was studied by TG and DTA. The powders were also characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, colorimetry and UV-Vis spectroscopy. The pigments were shown to be crystalline and single phase and the target phases were obtained. The Cr(VI) formation was observed in MgCr_2O_4 pigments, and in other pigments heat treated at the temperatures of 600 and 1000 °C. Magnesium chromites present brown hues, zinc chromites a blue hue and cobalt chromites a green hue. The chromites Co_2CrO_4 and $\text{Co}_{2.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_4$ are much darker, displaying almost a black color. It is an interesting result, as a function of the high technological importance of black pigments. The colors are directly related to the occupation of tetrahedral and octahedral sites by the chromophores, as well as to the different oxidation states of chromium and cobalt.

Keywords: Pigments, chromites, trivalent chromium, polymeric precursor method.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Pigmentos cerâmicos	3
1.2	A cor	8
1.2.1	Origem da cor nos sólidos inorgânicos	10
1.2.2	Transições d-d	12
1.3	O Cromo e seus compostos	15
1.4	Cromitas	22
1.4.1	Cromita de zinco	25
1.4.2	Cromita de magnésio	26
1.4.3	Cromita de cobalto	28
1.5	Métodos de preparação	29
2	OBJETIVOS	35
2.1	Objetivos Específicos	35
3	METODOLOGIA	37
3.1	Materiais	37
3.2	Síntese do pó precursor	38
3.3	Síntese dos pós com estrutura ACr_2O_4 (A = Mg, Zn e Co).	38
3.4	Caracterizações	40
3.4.1	Análise Térmica	40
3.4.2	Difração de Raios X (DRX)	40
3.4.3	Parâmetro de rede	40
3.4.4	Tamanho de cristalito	41

3.4.5	Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV)	41
3.4.6	Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível	42
3.4.7	Medidas colorimétricas	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1	Análise Térmica	44
4.2	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	50
4.3	Estudo da evolução das fases	56
4.3.1	Parâmetro de rede	61
4.3.2	Desordem a longo alcance	64
4.3.3	Tamanho de cristalito	66
4.4	Espectros na região do UV-visível	68
4.5	Colorimetria	85
4.6	Gap de energia	89
5	CONCLUSÕES	93
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

Lista de Figuras


Figura 1. Principais grupos da classificação da Associação de Fabricantes de Cores Secas nos Estados Unidos.....	8
Figura 2. A luz visível no espectro eletromagnético.....	9
Figura 3. A degenerescência dos cinco orbitais 3d em ambiente octaédrico e tetraédrico	13
Figura 4. Transições do Cr(III) e suas cores, variando o campo ligante	15
Figura 5. Representação da célula unitária da estrutura espinélio normal.....	24
Figura 6. Método dos precursores poliméricos.....	34
Figura 7. Fluxograma da síntese pelo método dos precursores poliméricos	39
Figura 8. Curvas TG para os pós precursores das cromitas após processo de moagem sem calcinação em O ₂	45
Figura 9. Curvas TG para os pós precursores das cromitas após processo de moagem e calcinação sob atmosfera de O ₂	47
Figura 10. Curvas DTA para os pós precursores das cromitas calcinada sem atmosfera de O ₂	48
Figura 11. Curvas DTA para os pós precursores das cromitas calcinada sob atmosfera de O ₂	49
Figura 12. Espectros de transmitância na região do infravermelho para o MgCr ₂ O ₄ , em função da temperatura de calcinação.....	53
Figura 13. Espectros de transmitância na região do infravermelho para o ZnCr ₂ O ₄ , em função da temperatura de calcinação.....	54
Figura 14. Espectros de transmitância na região do infravermelho para o CoCr ₂ O ₄ , em função da temperatura de calcinação.....	54
Figura 15. Espectros de transmitância na região do infravermelho para o Co ₂ CrO ₄ , em função da temperatura de calcinação.....	55

Figura 16. Espectros de transmitância na região do infravermelho para o $\text{Co}_{2,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$ em função da temperatura de calcinação.	55
Figura 17. Difrátogramas de Raios – X para o espinélio MgCr_2O_4	56
Figura 18. Difrátogramas de Raios – X para o espinélio ZnCr_2O_4	57
Figura 19. Difrátogramas de Raios – X para o espinélio CoCr_2O_4	59
Figura 20. Difrátogramas de Raios – X para o espinélio Co_2CrO_4	60
Figura 21. Difrátogramas de Raios – X para o espinélio $\text{Co}_{2,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$	60
Figura 22. Parâmetro de rede para os espinélios MgCr_2O_4 e ZnCr_2O_4 , em função da temperatura de calcinação.	61
Figura 23. Parâmetro de rede para os espinélios CoCr_2O_4 , Co_2CrO_4 e $\text{Co}_{2,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$, em função da temperatura de calcinação.	62
Figura 24. Parâmetros de rede das cromitas de cobalto a 1000 °C, comparadas com os valores teóricos do CoCr_2O_4 e do Co_3O_4	63
Figura 25. FWHM para os espinélios MgCr_2O_4 e ZnCr_2O_4 , em função da temperatura de calcinação.	64
Figura 26. FWHM para os espinélios CoCr_2O_4 , Co_2CrO_4 e $\text{Co}_{2,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$, em função da temperatura de calcinação.	65
Figura 27. Tamanho de Cristalito para as cromitas em função da temperatura de calcinação.....	67
Figura 28. Tamanho de Cristalito para as cromitas em função da temperatura de calcinação.....	67
Figura 29. Espectro de absorbância dos pós de MgCr_2O_4 puros calcinados a diferentes temperaturas.	69
Figura 30. Espectro de Absorbância dos pós de ZnCr_2O_4 puros calcinados a diferentes temperaturas.	70
Figura 31. Espectro de Absorbância dos pós de CoCr_2O_4 puros calcinados a diferentes temperaturas.	71
Figura 32. Espectro de Absorbância dos pós de Co_2CrO_4 puros calcinados a diferentes temperaturas.	72

Figura 33. Espectro de Absorbância dos pós de $\text{Co}_{2,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$ puros calcinados a diferentes temperaturas.	72
Figura 34. Cores dos pigmentos obtidos entre 600 e 1000 °C.....	86
Figura 35. Gap de energia das cromitas de magnésio e zinco	90
Figura 36. Gap de energia das cromitas de cobalto	91

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Relação entre as composições e as cores dos íons corantes nos vidros	5
Tabela 2 - Classificação dos pigmentos inorgânicos baseada na cor e nas suas propriedades químicas.....	7
Tabela 3- Termos espectroscópicos do campo ligante para um complexo octaédrico.	13
Tabela 4- Uso industrial e características do cromo e seus derivados.....	18
Tabela 5- Características dos diversos métodos para obtenção de pigmentos cerâmicos.....	31
Tabela 6 - Materiais utilizados na síntese dos pigmentos.....	37
Tabela 7 - Temperatura e perda de massa para as curvas TG/DTG dos pós precursores das cromitas após processo de moagem sem calcinação em O ₂	46
Tabela 8 - Temperatura e perda de massa para as curvas TG dos pós precursores das cromitas após processo de moagem e calcinação em atmosfera de O ₂	47
Tabela 9 - Temperatura de pico das curvas DTA dos pós precursores das cromitas após processo de moagem sem atmosfera de O ₂	49
Tabela 10 - Regiões de absorção do MgCr ₂ O ₄ a diferentes temperaturas.	74
Tabela 11 - Regiões de absorção do ZnCr ₂ O ₄ a diferentes temperaturas.....	77
Tabela 12 - Regiões de absorção do CoCr ₂ O ₄ a diferentes temperaturas.	80
Tabela 13 - Regiões de absorção do Co ₂ CrO ₄ a diferentes temperaturas.....	82
Tabela 14 - Regiões de absorção do Co _{2,75} Cr _{0,25} O ₄ a diferentes temperaturas. ..	84
Tabela 15 - Parâmetros colorimétricos das cromitas a diferentes temperaturas.	87



CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

A indústria cerâmica desempenha importante papel na economia do país, com participação estimada em 1% no PIB (Produto Interno Bruto). A evolução das indústrias brasileiras, em função da abundância de matérias-primas naturais, fontes de energia e disponibilidade de tecnologias embutidas nos equipamentos industriais fez com que diversos tipos de produtos do setor atingissem um patamar apreciável nas exportações do país ^[1].

Entre as diferentes classes de materiais cerâmicos destacam-se os pigmentos naturais, constituídos de óxidos puros ou pigmentos inorgânicos sintéticos, obtidos a partir da mistura de óxidos ou de seus compostos. Os pigmentos são fabricados por empresas especializadas, inclusive por muitas das que produzem fritas (vidrado cerâmico), cuja obtenção envolve a mistura das matérias-primas, calcinação e moagem. Os pigmentos são adicionados aos esmaltes (vidrados) ou aos corpos cerâmicos para conferir-lhes colorações das mais diversas tonalidades e efeitos especiais ^[1,2].

Como a maioria das indústrias, a indústria cerâmica, que tinha sofrido pequenas alterações ao longo do tempo, sentiu o tremendo impacto científico e tecnológico surgido no século XX. O desenvolvimento de novos pigmentos para a produção de pisos e revestimentos tornou-se uma necessidade, devido à grande variação de tonalidades encontradas nas peças cerâmicas. O aspecto estético e em particular a cor freqüentemente representam o parâmetro condicional para a obtenção de um material cerâmico ou vítreo cuja seleção é raramente determinada por propriedades funcionais ^[3].

A necessidade de novas tonalidades de pigmentos cerâmicos tem ampliado, já que ocorre uma grande demanda de cerâmicas para decoração de ambientes, tanto domésticos quanto comerciais, visto que, nos últimos anos a indústria cerâmica ganha um espaço cada vez maior no mercado mundial ^[4].

Há um grande interesse das indústrias cerâmicas em desenvolver pigmentos mais estáveis, que estejam de acordo com a preservação ambiental e que tragam custos pouco elevados.

O cromo é um dos metais mais utilizados em pigmentos de cor verde e em anticorrosivos, principalmente pela sua abundância na crosta terrestre. A adição de outros metais à estrutura de seu óxido pode levar a formação de cromitas, um óxido binário com estrutura espinélio do tipo normal.

Os espinélios são compostos químicos muito importantes, pois podem apresentar aplicações em diversas áreas, como materiais magnéticos, semicondutores, catalisadores, refratários e pigmentos. Devido à sua capacidade de acomodar uma grande quantidade de cátions diferentes, pode levar a uma variedade de cores e tonalidades.

As cromitas, em particular, recebem uma atenção especial por sua versatilidade, podendo ser usadas, principalmente, como catalisadores (ZnCr_2O_4 , MnCr_2O_4 e CuCr_2O_4), refratários (CaCr_2O_4 e MgCr_2O_4) e pigmentos (CoCr_2O_4). Além disso, esses materiais também têm aplicações em filmes finos, materiais ferromagnéticos ou sensores de umidade. Contudo, as cromitas podem levar à formação de cromo hexavalente em sua estrutura, o que, não é favorável do ponto de vista ambiental.

Por este motivo, o trabalho visou desenvolver pigmentos cerâmicos à base de cromo trivalente, com estrutura espinélio ACr_2O_4 , onde o cromo desempenha o papel de formador da rede, e os metais zinco, magnésio e cobalto, ocupam a posição de A com o papel de modificador da rede, o que pode levar a diferentes colorações.

Considerando que o método dos precursores poliméricos pode levar à obtenção de pigmentos estáveis química e termicamente, com estreito controle estequiométrico, e que poucos trabalhos envolvendo pigmentos à base de cromitas sintetizados por este método têm sido encontrados na literatura, a pesquisa descrita neste trabalho visou ao desenvolvimento de pigmentos à base

de cromo e zinco, magnésio ou cobalto, não tóxicos, sintetizados a temperaturas pouco elevadas, de cor escura, característica bastante requisitada, atualmente, pelo setor cerâmico.

1.1 Pigmentos cerâmicos

A palavra “pigmento” é de origem latina (*pigmentum*), que denota cor ^[5]. De uma forma geral, Bondioli et al. definem pigmento como um particulado sólido, orgânico ou inorgânico, natural ou sintético, branco, preto ou colorido, que seja insolúvel no substrato no qual venha a ser incorporado e que não reaja quimicamente com este ^[3].

Segundo Milanez, o significado atual da palavra pigmento originou-se neste século. De acordo com os padrões aceitos, a palavra pigmento significa uma substância constituída de pequenas partículas que são praticamente insolúveis no meio aplicado e é utilizada de acordo com suas propriedades de coloração, protetora ou magnética. Os pigmentos e corantes são incluídos no termo geral “materiais corantes”, os quais significam todos os materiais usados devido a suas propriedades colorantes mas, ao contrário do que acontece com os corantes, os quais são solúveis no substrato, causando a perda das próprias características estruturais e cristalinas, o pigmento fornece a cor através da simples dispersão mecânica no meio a ser colorido ^[6].

Os pigmentos são utilizados para produzir cor em materiais, sejam eles poliméricos, cerâmicos ou metálicos. Pigmentos inorgânicos foram utilizados pela humanidade desde tempos antigos e são amplamente usados em pinturas, cerâmicas, plásticos, esmaltes, e vidrados, ou seja, materiais expostos a temperaturas elevadas durante seu processamento ou aplicação ^[7].

No setor cerâmico, os pigmentos são utilizados na produção de cerâmicas de revestimento e de pavimento, seja na preparação de esmaltes (coloração de

revestimentos) ou na coloração de cerâmicas “não esmaltadas” (gres porcelanato) ^[6].

Na indústria cerâmica, os pigmentos podem ser descritos como substâncias inorgânicas, constituídas por uma matriz cerâmica de natureza cristalina e um elemento cromóforo responsável pela coloração, que seja estável termicamente, insolúvel nos vidrados, resistente a ataques químicos e físicos e que não produza emissão de gases. Além disso, devem possuir elevada intensidade e a uniformidade das cores obtidas, associadas a uma alta área superficial, e um índice de refração adequado para auxiliar na obtenção efetiva de uma maior opacidade. O índice de refração de muitos esmaltes cerâmicos varia entre 1,5 a 1,6 ^[5].

Devido às altas temperaturas envolvidas na produção de fritas, vidros, vidrados e corpos cerâmicos, há apenas uns poucos elementos que são suficientemente estáveis, econômicos e não voláteis, e que permitem seu uso como pigmentos. Estes são descritos como substâncias inorgânicas coloridas que ao serem dispersas nos esmaltes cerâmicos e calcinadas a altas temperaturas (1200 °C) se mantêm estáveis frente ao ataque do esmalte, colorindo-o. Com poucas exceções, os pigmentos inorgânicos são óxidos, sulfetos, silicatos, sulfatos ou carbonatos, e normalmente consistem de partículas de um simples componente com uma estrutura cristalina bem definida ^[8].

Vários fatores e características devem ser considerados na seleção de pigmentos para uma aplicação cerâmica específica. O primeiro passo na produção de um pigmento é o controle íntimo na seleção de matérias-primas, que são óxidos, principalmente metálicos, ou sais dos metais desejados ^[9].

Os pigmentos mais comumente utilizados na indústria de vidros atualmente são óxidos e dentre eles está o óxido de cromo. As cores produzidas por eles nos esmaltes estão listadas na Tabela 1 ^[10].

Tabela 1 - Relação entre as composições e as cores dos íons corantes nos vidros

Substância	Composição	cor
Óxido de ferro	FeO e Fe ₂ O ₃	Vermelho, marrom, verde, azul.
Óxido de cromo	CrO e Cr ₂ O ₃	Verde, amarelo.
Óxido de cobre	CuO	Verde, azul turquesa.
Óxido de cobalto	CoO	azul
Óxido de manganês	MnO ₂ , Mn ₂ O ₃	Violeta, marrom, preto.
Óxido de níquel	NiO	Amarelo, preto, azul, violeta.
Óxido de urânio	UO ₂ , U ₂ O ₃	Amarelo, preto.
Óxido de vanádio	VO ₂ , V ₂ O ₃ , V ₂ O ₅	Verde, azul, amarelo.

A classificação dos pigmentos pode ser feita de vários modos: com base na origem, cor, composição química, método de preparação e uso. Todavia, a classificação básica é aquela que divide os pigmentos em dois grupos muito gerais: pigmentos orgânicos e pigmentos inorgânicos. Entre os possíveis métodos de classificação dos pigmentos inorgânicos historicamente utilizados, apesar de não ser completamente satisfatórios, se mostra a subdivisão dos pigmentos inorgânicos em naturais e sintéticos ^[3].

Os pigmentos naturais são aqueles encontrados na natureza e, por um período muito longo, estes foram os únicos pigmentos conhecidos e utilizados. Entre os pigmentos naturais mais utilizados, pode-se mencionar os óxidos simples e em particular os óxidos de ferro, já que dão origem a diversas colorações, do amarelo ao marrom, além dos espinélios contendo metais de transição ^[3].

Óxidos simples e espinélios naturais encontram, ainda hoje, vasta aplicação industrial, já que apresentam ótimas propriedades, capacidade de coloração e baixo custo. Um dos maiores inconvenientes para a utilização destes em produção seriada é a reprodutibilidade, especialmente se as matérias-primas são provenientes de locais diferentes. De fato, estes materiais podem apresentar características intrínsecas diferentes, e, portanto, ser pouco homogêneos e geralmente conter diversos tipos e quantidades de impurezas ^[3].

Os pigmentos sintéticos se diferenciam dos naturais já que são preparados mediante procedimentos químicos. O método mais utilizado industrialmente prevê a calcinação dos precursores que contêm elementos de transição – reação no estado sólido. Atualmente, métodos de síntese mais refinados vêm sendo testados. Estes métodos alternativos, mesmo que geralmente mais caros, levam à obtenção de pigmentos com excelentes características físicas (dimensão e forma das partículas dos pós bem controladas) e ópticas (maior capacidade pigmentante) ^[3].

A classificação apresentada na Tabela 2 segue o sistema ISO (International Organization for Standardization) e é baseado em considerações de cor e propriedades químicas dos pigmentos ^[6].

Os pigmentos cerâmicos são classificados de acordo com a sua cor ou estrutura cristalina. Recentemente, por exigência da legislação sanitária, que estabeleceu-se um grupo dentro da classificação geral de todos os pigmentos inorgânicos, denominado de “Óxidos Metálicos Mistos”, que compreende quase todas as cores utilizadas em cerâmica, vidros e esmaltagem. A Figura 1 apresenta tal classificação ^[6].

Tabela 2 - Classificação dos pigmentos inorgânicos baseada na cor e propriedades químicas^[6].

Termos	Definição
Pigmentos brancos	O efeito óptico é causado pela não seletividade da dispersão da luz (exemplos: dióxido de titânio e pigmentos de sulfeto de zinco, zinco branco).
Pigmentos coloridos	O efeito óptico é causado pela absorção seletiva da luz e também pela grande seletividade de dispersão da luz (exemplos: óxido de ferro vermelho e amarelo, pigmentos de cádmio, pigmentos ultramarinhos, cromo amarelo, cobalto azul).
Pigmentos pretos	O efeito óptico é causado pela não seletividade de absorção da luz (exemplos: pigmentos de carbono, óxido de ferro).
Pigmentos de brilho: metalizados, nacarados e de interferência.	O efeito óptico é causado pela reflexão regular e interferência.
Pigmentos luminescentes:	<p>Fluorescentes: A luz é ativada através da absorção das radiações ultravioletas e emitida depois da excitação, em um tempo rápido.</p> <p>Fosforescentes: A luz é emitida por um longo tempo depois da excitação, pois armazena energia.</p>

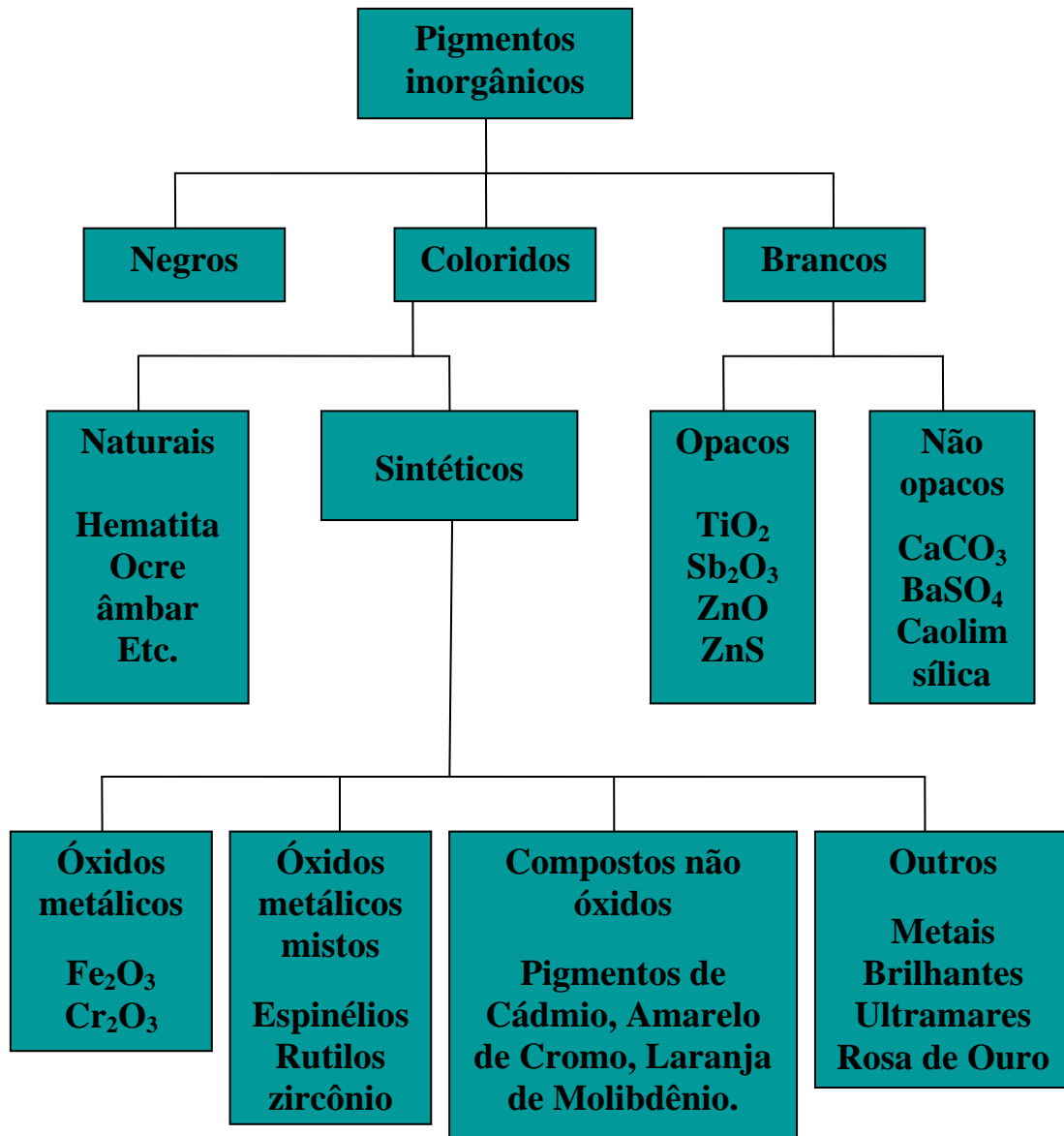


Figura 1. Principais grupos da classificação da Associação de Fabricantes de Cores Secas nos Estados Unidos ^[6]

1.2 A Cor

A cor não é uma característica absoluta de um objeto, mas sim uma percepção humana. Ou seja, a cor de um objeto é uma sensação. Cada indivíduo tem uma percepção própria da cor de um determinado objeto, que depende de aspectos fisiológicos e psicológicos. Os estímulos da cor, registrados pela retina, são provocados pela distribuição de energia e pelas propriedades espectrais da

luz visível que passa através, ou é refletida, por um objeto. A sensação de cor somente se concretiza após uma complexa operação na qual o cérebro processa os estímulos recebidos. Portanto, a cada cor corresponde um espectro característico ^[11].

A luz visível, conforme é mostrado na Figura 2, abrange uma pequena parte do espectro de radiação eletromagnética, entre 400 e 700 nm. Quando se observa uma determinada cor nos sólidos, esta cor é o resultado da absorção de uma radiação com um determinado comprimento de onda e, por sua vez, a reflexão de outro comprimento de onda característico de uma cor complementar. As cores do espectro, para cada um dos comprimentos de onda, são: de 400 a 430 nm, violeta; de 430 a 485 nm, azul; de 485 a 570 nm, verde; de 570 a 585 nm, amarela; de 585 a 610 nm, alaranjada e por volta de 610 nm, vermelha ^[6,12].

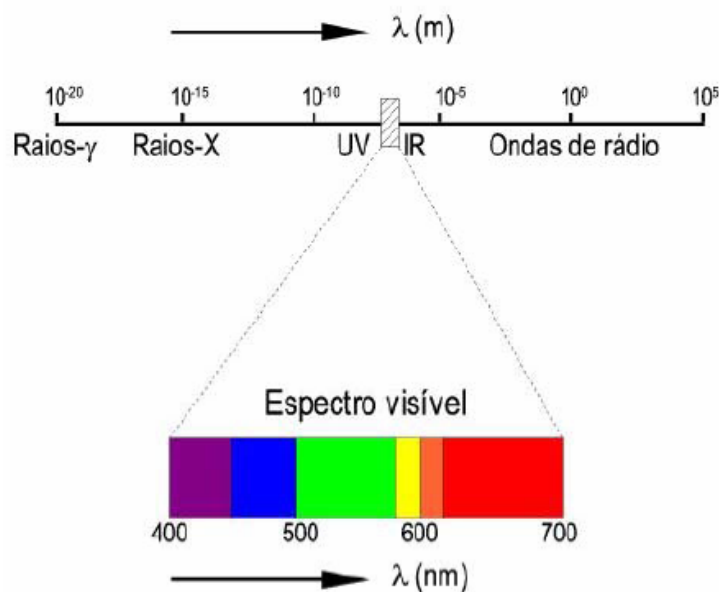


Figura 2. A luz visível no espectro eletromagnético ^[12]

As cores, do ponto de vista sensorial, podem ser definidas por três características:

- Luminosidade: sensação visual que se percebe pelo fato de uma superfície emitir mais ou menos luz. Para o caso das superfícies refletoras ou

transmissoras este atributo é o da claridade, sensação causada por um corpo que parece refletir ou transmitir uma fração da luz incidente;

- Tonalidade: é a sensação visual que se nomeia como azul, verde, amarelo, roxo, entre outros. Apresenta um comprimento de onda característico, que corresponde a cada cor no espectro;

- Saturação: A saturação diz respeito à pureza, isto é, o quanto a cor é diluída pela luz branca. A pureza de uma luz colorida é o atributo da sensação visual onde se estima a proporção de puro na cor total ^[10].

1.2.1 Origem da cor nos sólidos inorgânicos

Diversos autores definem pigmento inorgânico como uma rede hospedeira ou matriz, na qual íons cromóforos estão incorporados, interagem com possíveis componentes estabilizadores e conferem ou reafirmam as propriedades pigmentantes. Estes cromóforos são normalmente metais de transição (do bloco d ou f), responsáveis por conferir as propriedades colorimétricas ao material, já que absorvem luz na região do visível de forma seletiva e produzem a cor na cerâmica. Nesses elementos, ocorrem os fenômenos que são os responsáveis pela cor: transições eletrônicas dentro dos níveis d-d e de transferência de carga, na qual um elétron é transferido entre um ânion e um cátion ^[10-14].

Um dos aspectos característicos dos complexos de metais de transição é a sua variedade de cores. Em contraste, os componentes dos elementos dos blocos s e p são invariavelmente brancos ^[14].

Para se explicar essas diferenças tão grandes nas cores dos compostos de um mesmo íon metálico, é necessário entender as origens dos processos de absorção de luz ^[14].

Quando a luz atravessa certo material, a radiação em certos comprimentos de onda é absorvida. Se a absorção ocorrer na região do visível do espectro, a

luz transmitida tem a cor complementar da que foi absorvida. A cor azul corresponde à absorção da luz na região do vermelho do espectro visível, ao passo que a cor vermelha corresponde à absorção de luz na região azul do espectro ^[14].

As bandas observadas nos espectros eletrônicos são decorrentes da absorção de luz, associada à promoção de elétrons de um nível energético para outro de maior energia. Outras transições, envolvendo energias bem menores, como as transições vibracionais e rotacionais, ocorrem simultaneamente. As energias dos níveis vibracionais e rotacionais são muito semelhantes, para que possam ser resolvidas em bandas de absorção distintas, provocando um considerável alargamento das bandas de absorção associadas às transições d-d. As larguras das bandas determinadas experimentalmente variam na faixa de 1.000 a 3.000 cm^{-1} ^[14]. Outros fatores que influenciam nas larguras das bandas e nos máximos de absorção são os solventes e os auxocromos, grupos saturados que se ligam aos cromóforos ^[15].

Para esses tipos de absorção existem vários tipos comuns de transição eletrônica:

- ✓ Transição interna dentro do metal de transição, terra rara, ou outro íon com a camada de valência incompleta. Será observada uma banda de transição d-d, no caso do íon metálico ser do bloco d ou uma banda f-f, no caso de um íon metálico ser do bloco f. Nem todas as transições eletrônicas possíveis em um complexo podem de fato ocorrer;
- ✓ Processo de transferência de carga (TCML e TCLM), no qual um elétron é transferido de um íon para outro. Correspondem à transferência de carga do metal para o ligante (M→L), em que ocorre a oxidação do metal e a redução do ligante e a transferência (L→M), em que ocorre a redução do metal e a oxidação do ligante;
- ✓ Transições na banda “gap” de energia: existe um substancial intervalo de energia entre as bandas, chamado de gap, em que não há a presença de níveis de

energia. Defeitos na organização da estrutura cristalina ou distorções na célula unitária podem gerar níveis intermediários dentro do intervalo entre a banda de condução e a banda de valência, modificando as propriedades de um material. A energia do gap determina se um material é isolante, condutor ou semicondutor. Fótons da luz visível têm energia suficiente para excitar os elétrons, e a absorção desses fótons resulta na cor percebida ^[16].

1.2.2 Transições d-d

No espectro eletrônico de um complexo de metal de transição, as bandas d-d se originam das transições eletrônicas localizadas essencialmente no íon metálico. Em um íon gasoso livre isolado, os cinco orbitais estão degenerados, sendo que cada um dos elétrons possui momento angular de spin e momento angular orbital próprio. Já em situações reais, onde o íon está rodeado por outras moléculas, o que se observa é a quebra da degenerescência por causa da simetria do campo ligante, onde os orbitais e_g e t_{2g} interagem de formas diferentes, por isso o grupo vizinho altera a energia dos orbitais e estes não são mais degenerados, e na situação mais simples, formarão dois grupos de orbitais com energias diferentes. Portanto, será possível promover elétrons de um nível d para o outro d de maior energia. Isso corresponde a uma diferença de energia relativamente pequena e a absorção ocorre na região do visível. Contudo, as transições dependerão tanto do campo ligante em que se encontra o íon, quanto da repulsão entre os elétrons. É necessário avaliar se a magnitude dessa repulsão é maior, menor ou semelhante ao desdobramento do campo ligante. Como a magnitude do desdobramento Δ depende da natureza dos ligantes coordenados ao íon metálico, pode-se esboçar um diagrama de energia em função do campo ligante, como na figura 3 ^[16,17].

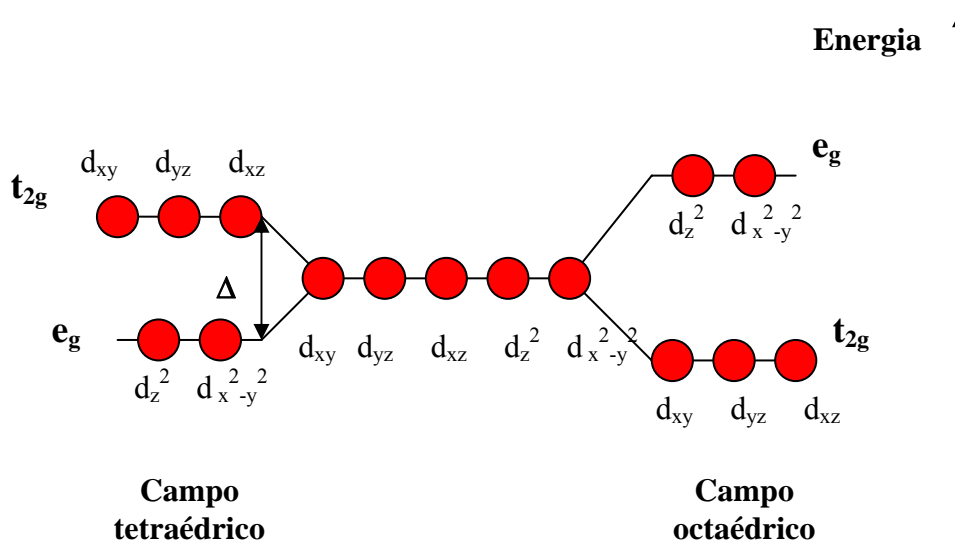


Figura 3 . A degenerescência dos cinco orbitais 3d em ambiente octaédrico e tetraédrico ^[17].

Os íons metálicos contendo mais de um elétron d dão origem a vários termos espectroscópicos, como mostrado na tabela abaixo.

Tabela 3 - Termos espectroscópicos do campo ligante para um complexo octaédrico ^[16].

Termo do íon livre	Número de microestados	Termos do campo octaédrico
S	1	A_{1g}
P	3	T_{2g}
D	5	$E_g + T_{2g}$
F	7	$A_{1g} + T_{1g} + T_{2g}$
G	9	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$

Na estrutura eletrônica do átomo de cromo isolado, sua configuração eletrônica pode ser designada, de forma simplificada, como $[Ne] 3d^5 4s^1$ e por isso todos os orbitais d tem a mesma energia.

Contudo, o cromo pode ter ligações químicas em diferentes meios, por exemplo, como Cr^{2+} , Cr^{3+} ou Cr^{6+} . No óxido de cromo Cr_2O_3 e também no rubi, o cromo está presente como Cr^{3+} . Tendo perdido três elétrons, passa a possuir uma configuração eletrônica $3d^3$, com três elétrons desemparelhados. Dessa forma, os níveis se dividiram e os cinco níveis d já não têm uma mesma energia (Figura 4). Um desdobramento desses níveis será controlado pela simetria do composto e pelo ambiente, mais comumente octaédrico ou tetraédrico, e cores diferentes podem ser absorvidas ou refletidas. É o que acontece com o Cr no caso do rubi e da esmeralda, que está em campo octaédrico, mas emite cores diferentes de acordo com o ambiente em que está coordenado, devido à distorção que o Al_2O_3 contido na estrutura causa na rede cristalina. Essa distorção resulta em novos níveis de energia e dão origem aos termos espectroscópicos relacionados às transições eletrônicas permitidas ^[17].

Duas importantes regras de seleção definem quais transições podem ser observadas. A primeira é a regra de seleção do spin e a segunda é a regra de seleção de Laporte, que determina que, no caso dos íons que se encontram em um ambiente centrossimétrico, como sob o efeito de um campo octaédrico, a paridade deve mudar de g para u ou de u para g no decorrer da transição eletrônica. Em um complexo octaédrico todos os orbitais d têm paridade g, de modo que as transições d-d são proibidas por Laporte. Entretanto, na prática as vibrações que ocorrem no complexo podem reduzir sua simetria em uma escala de tempo de aproximadamente 10^{-13} s. Como a escala de tempo de uma transição eletrônica é muito menor, da ordem de 10^{-15} s, as transições nesses complexos não serão totalmente proibidas, e por isso são observadas absorções fracas com valores de ϵ (onde ϵ é a absorvidade molar) da ordem de $10 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ nos espectros desses compostos. Nos complexos tetraédricos não existe um centro de simetria e, portanto, a regra de Laporte é relaxada, sendo observados valores típicos de ϵ na faixa de 100 a $10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Os processos TCML e TCLM

não se encontram confinados aos orbitais do metal, por isso não são proibidos por Laporte ^[16].

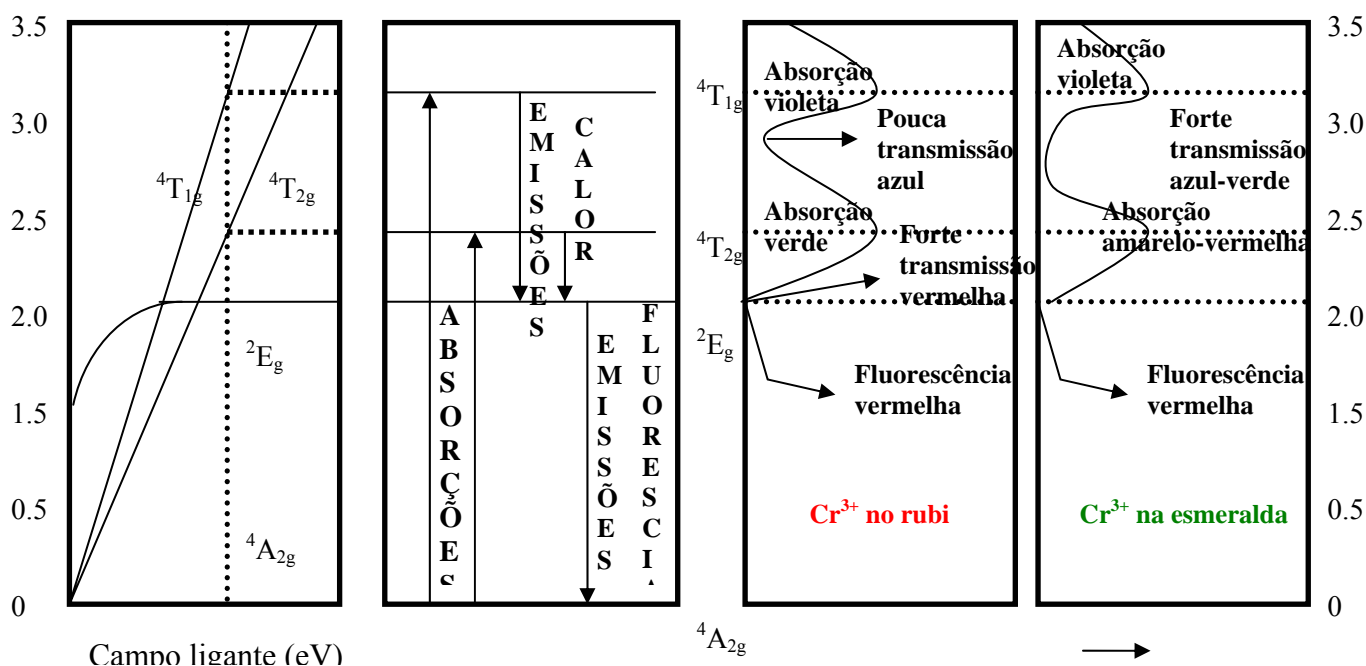


Figura 4. Transições do Cr(III) e suas cores, em simetria octaédrica ^[17].

Para uma melhor compreensão das transições eletrônicas, foram construídos diagramas de correlação das energias dos vários termos do campo ligante de cada uma das configurações eletrônicas d em função dos parâmetros do campo ligante, os diagramas de Tanabe-Sugano (Figura 4) ^[17].

1.3 O Cromo e seus compostos

O cromo foi descoberto na Rússia em 1765 por P.S. Pallas, mas o elemento só foi isolado em 1797 pelo químico francês Louis-Nicholas Vauquelin, que preparou o metal a partir do tratamento da crocoita (PbCrO_4) com ácido clorídrico diluído. Seu óxido, resíduo da reação, quando aquecido na presença de carvão produziu o Cr. Seu nome é originado do grego khroma (cor) por seu forte poder de coloração. A esmeralda, o rubi, a safira, o jade e outras pedras devem suas cores à presença do cromo em sua composição ^[18].

O cromo pode ocorrer em diferentes estados de oxidação, sendo os mais comuns o Cr(0), Cr(II), Cr(III) e Cr(VI). A toxicidade do cromo depende do seu estado de oxidação, sendo o cromo (VI), o de maior toxicidade. Embora o Cr hexavalente seja tóxico e cancerígeno, ele raramente ocorre naturalmente, pois possui facilidade em sofrer redução a cromo (III), principalmente dentro do organismo. O pH baixo à temperatura ambiente favorece esta redução ^[18].

O estado trivalente do cromo é a forma mais estável deste elemento. Para que ocorra oxidação do Cr³⁺ a Cr⁶⁺ é necessário fornecer bastante energia (temperaturas superiores a 150 °C), associada a um meio muito ácido (pH < 1) ou muito básico (pH elevado) e substâncias que podem ser reduzidas (receptoras de elétrons) ^[19]. Zanello observou que, no solo, a oxidação do Cr(III) ocorre quando este é rico em manganês e em pH acima de 5,5, já que o manganês funciona como receptor de elétrons, formando uma ponte entre o cromo e o O₂ da atmosfera ^[20]. Segundo Crepaldi, a relação Cr⁶⁺/Cr³⁺ aumenta até temperaturas próximas a 300 °C, caindo quase a zero após 700 °C ^[21].

O óxido de cromo (III) é anfótero formando [Cr(H₂O)₆]³⁺ em meio ácido e provavelmente [Cr^{III}(OH)₆]³⁻ ou [Cr^{III}(OH)₅(H₂O)]²⁻ em meio alcalino concentrado, mas quando aquecido fortemente esse óxido torna-se inerte frente a ácidos e bases ^[17].

As espécies de cromo (III) predominam em pH ácido. Além disso, a possível complexação do Cr³⁺ em compostos orgânicos diminui a possibilidade de oxidação ^[21]. O Cr(III) é comumente encontrado em minerais e não oferece perigo aos seres vivos. No homem e em animais, o cromo trivalente é um nutriente essencial que desempenha papel importante no metabolismo da glicose, gorduras e proteínas ^[23]. Acredita-se que a forma biologicamente ativa do complexo de cromo trivalente orgânico facilite a interação da insulina com seus receptores celulares ^[18].

Devido às diferentes propriedades e toxicidade das formas químicas do cromo, um grande número de estudos específicos tem sido realizado. Acredita-

se que um dos fatores que contribui para esta alta toxicidade seja a grande habilidade do cromo (VI) em penetrar nas células, já que este existe como ânion cromato tetraédrico em pH fisiológico, e assemelha-se a outros ânions naturais como o sulfato e fosfato, permeáveis através dos canais de membrana celular. O cromo (III), entretanto, forma complexos octaédricos e não pode penetrar facilmente através daqueles canais ^[18].

O Cr(VI) é levado ao corpo pelo sistema respiratório (na manipulação de precursores de cromo), pela água ou comida (devido à irrigação dos alimentos com água poluída) e pode causar gastroenterites agudas, dermatites alérgicas, conjuntivites crônicas, rinfaringites e câncer nos pulmões ^[18].

Por estes motivos, o único limite de tolerância de concentração no organismo que consta é para o ácido crômico (precursor do cromo hexavalente), composto solúvel, com LT de 0,04 mg/m³ ^[18].

Nas atividades industriais, os compostos de cromo têm diversas aplicações, podendo encontra-se nas formas hexavalente, trivalente e elementar, como mostrado na Tabela 4 ^[18].

Tabela 4 - Uso industrial e características do cromo e seus derivados ^[18].

Composto	Estado de oxidação	Solubilidade em água	Forma encontrada	Processo produtivo	Usos
Ligas ferrosas (ferrocromo)	Zero, (III) e (VI)	Insolúvel	Sólida, fumos metálicos (vapores metálicos da soldagem).	Fundição siderúrgica	Aço inoxidável; construção civil.
Ligas não ferrosas	Zero	Insolúvel	Sólida	Fundição	Construção civil.
Eletrodos de Cr e outros materiais	Zero	Insolúvel	Fumos metálicos, óxidos de Cr (III) e (VI)	Fábrica de eletrodos	soldagem
Anidrido crômico ou “ácido crômico”, CrO ₃	(VI)	67,5 g/100 mL a 100°C	Solução sulfúrica e névoas	Indústria química	Banhos galvânicos, inibidor de corrosão.
Óxido crômico – Cr ₂ O ₃	(III)	Insolúvel	Sólida – em pó	Pigmento, cerâmica e borracha.	Tintas, cerâmicas, refratários, borracha.
Dióxido de cromo – CrO ₂	(IV)	Insolúvel	Sólida – em pó	Fita magnética	Gravação
Cromato de chumbo – PbCrO ₄	(VI)	Insolúvel	Sólida – em pó	Pigmento	Tintas
Cromato de	(VI)	Pouco	Sólida – em	Pigmento	Tintas

zinco, $ZnCrO_4$		solúvel	pó		
Dicromato de potássio – $K_2Cr_2O_7$	(VI)	Solúvel	Sólida – em pó	Indústria química	Produção de compostos de cromo
Sulfato de cromo básico – $Cr_2(SO_4)_3$	(III)	Muito pouco solúvel	Sólida, precipitados e complexos.	curtume	couro

Os óxidos de cromo têm uma grande variedade de aplicações. Eles servem como pigmentos em pinturas e revestimentos, esmaltes, elementos aditivos em concreto e outros produtos para construção, coberturas cerâmicas, e em outros materiais onde a cor é o principal parâmetro. Outras aplicações incluem catalisadores, abrasivos, polidores de mídias e refratários onde a composição química e as outras propriedades físicas diferentes da cor também são importantes ^[24].

O uso do cromo em pigmentos é bastante antigo. Em 1820, o dicromato de potássio já era usado como pigmento na indústria têxtil e, desde 1879, o minério cromita era rotineiramente utilizado na fabricação de refratários de altas temperaturas ^[18].

Segundo Galindo et al., o cromo é o cromóforo mais versátil usado em pigmentos cerâmicos, tendo como exemplos: corundum cromo/alumínio rosa (DCMA 3-03-5), hematita cromo verde/preto (DCMA 3-05-3), esfena cromo/estanho rosa (DCMA 12-25-5), espinélio zinco/cromo/cobalto/alumínio azul (DCMA 13-53-2), espinélio cromo/ferro preto (DCMA 13-50-9)...

A variedade de estados de oxidação, as diferentes redes hospedeiras em que se encontra e as condições em que é sintetizado, explicam esta versatilidade tanto na coloração quanto em suas propriedades. Além disso, quando combinado com outros óxidos, a coloração do pigmento pode variar ^[25].

Os pigmentos comerciais de cromo mais conhecidos são ^[26]:

- ✓ Rosa (Sn/Cr)O₂: é um pigmento bastante tradicional e podem-se obter várias tonalidades dependendo da composição do esmalte (CaO, ZnO, MgO);
- ✓ Rosa de alumínio (Al/Cr)₂O₃: possui importância na área cerâmica;
- ✓ Azul-verde/ verde-azul (Al/Co/Cr): um dos mais importantes espinélios, sendo muito utilizado na indústria de plásticos e tintas;
- ✓ Marrom laranja-rutilo (Ti/Sb/Cr)O₂: só é obtido acima de 1200 °C, sendo muito utilizado em azulejos e esmaltes cerâmicos;
- ✓ Marrom (Zn/Fe)Cr₂O₄: é um pigmento utilizado em todos os campos, com bastante variação de tonalidades, estáveis em muitos esmaltes, obtidos a 1300 °C;
- ✓ Negro (mistura de óxidos: Co/Fe/Mn/Cr/Ni): é usado em muitos campos, possui baixa estabilidade, pois o manganês oxida facilmente os outros metais modificando a cor. Além disso, como a temperatura de obtenção é alta, o cromo pode evaporar. Outra desvantagem é a quantidade de cobalto alta, que encarece o pigmento e pode agredir o ambiente;
- ✓ Malasieita rosa CaSnSiO₅: Cr₂O₃: possui baixa estabilidade, dificultando a obtenção de uma cor mais intensa.

Muitos pesquisadores têm tentado outros caminhos para obtenção de novos pigmentos de cromo obtidos em temperaturas mais baixas e contendo Cr no estado trivalente, tanto no intuito de minimizar os custos da indústria cerâmica quanto de diminuir os impactos ambientais causados pelo cromo hexavalente.

Matteucci et al. estudaram o uso de contra-íons em pigmentos de TiO₂ dopados com cromo no intuito de estabilizar um pigmento laranja em temperaturas menores, contudo o sistema monofásico só foi obtido acima de 1000°C ^[27].

Perovskitas NdAlO₃, em solução sólida com ítrio e cromo, foram sintetizadas pelo método cerâmico e por co-precipitação com uso de

mineralizadores. Essa matriz foi estudada por possuir coordenação octaédrica apropriada para introdução dos íons de Cr^{3+} , modulando este ambiente octaédrico para campo cristalino forte, que resulta na cor vermelha intensa [28].

Pigmentos formados pela solução sólida de $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ oferecem cores que variam entre o verde e o vermelho, dependendo da quantidade de cromo. Por outro lado, reações no estado sólido, entre os óxidos necessários a sua síntese, só são alcançadas em temperaturas altas (cerca de 1800 °C), sendo necessário somar elementos aditivos (mineralizadores) para favorecer a interdifusão dos óxidos [29].

Pigmentos rosa com estrutura esfena, $\text{CaSnSiO}_5\text{:Cr}_2\text{O}_3$, foram sintetizados pelo método cerâmico, variando a quantidade de Cr_2O_3 , a fim de buscar uma cor mais intensa, pela presença do íon Cr^{3+} . Observou-se que, para se obter uma boa síntese, uma alta temperatura é necessária [30].

Alguns pigmentos como a $\text{CaSnSiO}_5\text{:Cr}_2\text{O}_3$ e os espinélios $\text{ZnO}_{0,9}\text{.5Al}_2\text{O}_3\text{.0,05Cr}_2\text{O}_3$ (também rosa), $(1-x)\text{ZnO}\text{.xCoO}\text{.(1-y)Al}_2\text{O}_3\text{.yCr}_2\text{O}_3$ (verde azulado) e o cobalto-cromo verde (CoCr_2O_4), têm sido sintetizados através do resíduo da tanagem ou curtimento do couro no cromo, a obtenção se faz utilizando agentes alcalinos e mineralizadores. Porém, o pigmento monofásico é formado entre 1000-1400 °C [31].

Os pigmentos de cromo mais importantes, usados na indústria de revestimentos cerâmicos, são espinélios compostos de ferro e cromo, sintetizados pela mistura de óxido de ferro e cromo ou a partir da cromita FeCr_2O_4 , podendo conter outros óxidos metálicos. A variação do estado de oxidação do ferro, que pode estar na forma divalente ou trivalente, pode causar manchas, quando este é misturado ao esmalte [31].

Uma das poucas tentativas de obter pigmentos estáveis contendo ferro e cromo foi a de Gonçalves, que sintetizou pigmentos pretos à base de Co, Fe e Cr pelo método dos precursores poliméricos, em temperaturas de 1000 °C/2 h. O resultado foi a mistura de duas fases cristalográficas: $\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{1,3}\text{O}_3$ e CoCr_2O_4 [15].

A síntese de pigmentos pretos à base de $\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Cr}_2\text{O}_4$ tem sido estudada por Pimentel, utilizando o método Pechini. A fase é obtida apenas a $900\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ e se formam aglomerados ^[32].

1.4 Cromitas

As cromitas são consideradas como um importante espinélio, com potenciais aplicações percorrendo os vários campos da física, ciências de materiais e geofísica. Possuem fórmula química ACr_2O_4 , onde o cromo desempenha o papel de formador de rede, localizado em sítios octaédricos, e o metal A desempenha o papel de modificador da rede, localizado em sítios tetraédricos. Modificações nas propriedades dos diversos tipos de espinélios formados podem acontecer devido à variação do íon A. Dependendo do metal que ocupa esta posição, a cromita pode, por exemplo, apresentar cores diversas ^[33].

Os espinélios são uma das mais importantes classes de pigmentos, devido à sua capacidade de acomodar uma grande quantidade de cátions diferentes, conduzindo a uma variedade de cores e tonalidades, sendo um dos grupos de maior variedade, segundo a classificação DCMA (Dry Color Manufacturers Association) ^[12].

Os óxidos com estrutura espinélio estão sendo investigados no âmbito da química do estado sólido há várias décadas, por possuírem uma ampla gama de aplicações, como materiais magnéticos, semicondutores, pigmentos e refratários e também uma variedade de propriedades elétricas, magnéticas, catalíticas e ópticas interessantes. Além disso, sua estrutura é utilizada como modelo para os estudos que exploram uma alta estabilidade de íons em coordenações octaédrica e tetraédrica, sem falar que muitos deles são estáveis termicamente, até $1400\text{ }^\circ\text{C}$ ^[34,35].

O grupo espinélio de fórmula AB_2O_4 engloba mais de 20 compostos, mas só alguns são usados comercialmente. Em muitos casos o elemento A representa um íon divalente de metal e o elemento B representa um íon de metal trivalente. Os cátions A e B englobam uma larga variedade de átomos, onde os sítios de A podem ser ocupados por íons como magnésio, cobalto, ferro, níquel, manganês, zinco ou chumbo, enquanto que os sítios do elemento B podem ser ocupados por elementos como alumínio, ferro, cromo e manganês. Muitos metais de transição (por exemplo, Fe, Cr e Mn) são multivalentes e, como tal, poderiam se posicionar nos sítios correspondentes a A ou B ^[36].

A estrutura cristalina espinélio foi determinada independentemente por Bragg e Nishikawa. Espinélios são óxidos com uma estrutura regular que consistem em um empacotamento compacto cúbico de face centrada de oxigênio nos vértices e nas faces, com grupo espacial $Fd3m (O_h^7)$. Possuem 8 cubos unidos, para formar uma célula unitária, levando a 32 ânions e 24 cátions, em um total de 56 átomos. Há 96 interstícios entre os ânions da célula unitária cúbica, 64 são tetraédricos e 32 são octaédricos, porém apenas 24 estão ocupados por cátions, desses 8 são tetraédricos e 16 octaédricos. Dessa forma, permanecem 56 sítios tetraédricos e 16 octaédricos vazios no espaço intersticial da estrutura, os quais, conceitualmente, poderiam conter cátions. A ocupação simultânea desses sítios não é permitida, devido às curtas distâncias e às interações coulômbicas entre os íons hóspedes em sítios intersticiais e os íons nos sítios A e B ^[37,38].

Podem ser distinguidos dois tipos de espinélios: espinélio normal e inverso. No espinélio normal, todos os íons de B^{3+} estão em uma coordenação octaédrica, com uma simetria local $D3d$, e todos os íons de A^{2+} estão em uma coordenação tetraédrica com uma simetria local Td . Assim, a fórmula geral pode ser escrita como $(A) [B_2]O_4$ para a cela cúbica onde () e [] denotam sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente. Dessa forma, o espinélio normal é escrito como segue $A^{tet}B_2^{oct}O_4$. Se os íons A e a metade dos íons B trocam de

posições, o espinélio inverso é obtido como $B^{tet}[AB]^{oct}O_4$. O espinélio inverso pode ser descrito pela fórmula $(B)[AB]O_4$. O A^{2+} e o B^{3+} ocupam os sítios octaédricos em proporções iguais. Entre este dois extremos, existe a fase intermediária com distribuição randômica de cátions ^[34-38].

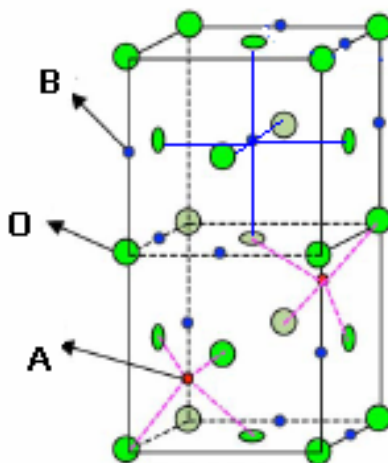


Figura 5. Representação da célula unitária da estrutura espinélio normal ^[39].

Na realidade, a maioria dos espinélios, sejam normais ou inversos, é desordenada até certo ponto, já que acontece a troca de sítios entre os cátions A^{2+} e de B^{3+} .

É conveniente, para caracterizar as fases parcialmente inversas, definir um grau de inversão ou parâmetro de desordem λ que é a fração de sítios octaédricos ocupados por A^{2+} . A fórmula estrutural se torna agora $(B_{2\lambda}A_{1-2\lambda})[A_{2\lambda}B_{2-2\lambda}]O_4$. A fração λ varia de 0 para o espinélio normal até 0,5 para o inverso ^[34].

Neste trabalho, foram estudadas cromitas onde os metais zinco, magnésio e cobalto ocupam a posição do cátion A.

Cromitas metálicas MCr_2O_4 possuindo estrutura espinélio são de grande interesse pela aplicação tecnológica como catalisadores ($ZnCr_2O_4$), refratários ($CaCr_2O_4$ e $MgCr_2O_4$) e pigmentos ($CoCr_2O_4$). Manoharan e Patil estudaram a síntese dessas cromitas a partir da reação de combustão, usando nitratos

metálicos e uréia. As estruturas cristalinas formam-se apenas por volta de 1500 °C [40].

1.4.1 Cromita de zinco

O óxido de zinco é bastante utilizado como pigmento inorgânico branco, podendo também ser combinado com outros metais para obtenção de novas cores interessantes [41].

A cromita de zinco, $ZnCr_2O_4$, é um espinélio normal (onde o Cr^{3+} tem uma maior preferência pelos sítios octaédricos, e o Zn^{2+} pelos sítios tetraédricos), quimicamente inerte e com propriedades antiferromagnéticas e alta atividade catalítica [42].

Sua cor é informada, na literatura, como verde clara pela maioria dos investigadores. É principalmente usada dentro da indústria de refratários, na indústria química para preparação de pigmentos, catalisadores para a preparação de metanol e na indústria eletrônica, em misturas com ferritas no estado sólido. Também é usada para a preparação de sensores de umidade a temperaturas maiores que 500 °C [42]. Bayhan e Kavasoglu afirmam que a cromita de zinco combinada com K_2CrO_4 apresenta ótimo desempenho, como sensor de umidade [43].

Marinkovic et al. estudaram a síntese da cromita de zinco pela reação mecânica entre os óxidos ZnO e Cr_2O_3 , na forma de pó, em um moinho de bolas planetário. Após 320 min de moagem ainda havia presença das fases ZnO , Cr_2O_3 , além do $ZnCr_2O_4$ [44].

Aghababzadeh et al. tentaram sintetizar, a baixas temperaturas, um pigmento anticorrosivo que substituísse o pigmento comercial $4ZnO \cdot CrO_3 \cdot K_2O \cdot 3H_2O$, à base de cromo e zinco, por precipitação direta de um

sal de zinco em uma solução de um cromato de potássio rica em hidroxilas. Contudo o material não se apresentou monofásico ^[45].

Niu sintetizou o $ZnCr_2O_4$ por co-precipitação e pelo método sol-gel e, avaliando suas propriedades como sensor de gás, observou que esta cromita comporta-se como um semicondutor tipo-p ^[46].

Pigmentos formados pela combinação dos espinélios $ZnFe_2O_4$ e $ZnCr_2O_4$ têm sido estudados por alguns autores. Contudo, esses pigmentos necessitam de uma grande quantidade de energia para que ocorra a reação de formação do composto. Konvièka mostra em um estudo através da análise térmica, a alta energia de ativação necessária para que a reação aconteça ^[47].

Os métodos de preparação de amostras policristalinas da cromita de zinco, informados na literatura, são a mistura de óxidos e o método de decomposição de sais que são extensivamente aplicados, e ainda um método de co-precipitação de precursores. Segundo Sianou, a síntese dessas amostras policristalinas por estes métodos requer um controle rígido do teor de oxigênio na atmosfera, durante todo o processo de aquecimento, para evitar a formação dos íons Cr^{4+} e Cr^{6+} ^[42].

Wang observou que a temperatura e a pressão em que essa cromita é sintetizada podem influenciar na ordem-desordem do material, causando defeitos de difusão e podendo haver uma troca na ocupação dos sítios tetraédricos e octaédricos entre o Zn e o Cr na estrutura espinélio ^[33].

A presença de íons diamagnéticos em locais tetraédricos (A) e a forte interação magnética negativa entre os íons Cr^{3+} nos sítios octaédricos (B) definem as propriedades magnéticas da cromita de zinco e também da de magnésio, a qual possui estrutura, cor e propriedades bem parecidas a de zinco ^[42].

1.4.2 Cromita de magnésio

O espinélio MgCr_2O_4 tem uma estrutura cúbica e pertence ao grupo espacial O_h^7 (Fd3m) sendo também normal. A picrocromita possui aplicações tecnológicas importantes, como o uso em materiais magnéticos, cerâmicas de alta temperatura, sensores, materiais interconectores de células combustíveis de óxidos sólidos, catalisadores de combustíveis e suportes catalíticos. Também é altamente refratário (ponto de fusão = 2250 °C), mas o Cr_2O_3 é lentamente volatilizado quando o material é aquecido a 2000 °C. Por esse motivo, rotas alternativas, em temperaturas de síntese mais baixas, têm sido estudadas ^[48].

Finocchio estudou o uso da cromita de Mg como catalisador na oxidação e oxi-desidrogenação do n-butano ^[49].

Misturas sólidas com o MgO são usadas como catalisadores para vários processos orgânicos, como a redução da carbonila através da transferência de hidrogênio e desidrogenação de álcoois. Catalisadores à base de cromo foram estudados para várias aplicações petroquímicas e ambientais, como a polimerização do etileno e a reação de troca da água gasosa a altas temperaturas. Quando o óxido de cromo é misturado a outro óxido metálico a estrutura e as propriedades de reatividade são alteradas. El-Molla investigou as propriedades catalíticas do sistema MgO/ Cr_2O_3 e afirmou que este mostra ótimo desempenho quando dopado com cobalto e manganês ^[50].

Andrade sintetizou a picrocromita por combustão usando precursores em soluções aquosas contendo dicromato de amônio, nitrato de magnésio, glicina, uréia e nitrato de amônio a 400 °C. Os pós apresentaram várias fases e também alta área superficial, possuindo aplicações como suportes catalíticos heterogêneos e sensores de umidade ^[48].

Yoshida et al. sintetizaram pós cerâmicos de alta densidade pelo método da hidrazina, obtendo o MgCr_2O_4 a baixas temperaturas, utilizando, no entanto pressões mais altas que a atmosférica. A alta densidade desses pós pode ser conseguida pela estabilização do cromo na forma trivalente ^[51].

1.4.3 Cromita de cobalto

O cobalto é um dos metais mais amplamente utilizados na área de pigmentação, oferecendo uma grande quantidade de pigmentos de cor azul [52]. Recentemente, tem sido misturado a outros metais, como o cromo e o ferro, na busca de pigmentos de cor escura, com uma maior atenção à cor preta [13].

O CoCr_2O_4 é também um espinélio normal cúbico, que recentemente vem chamando a atenção dos pesquisadores por suas propriedades ferromagnéticas. É também amplamente utilizado em materiais magnéticos, pigmentos, catalisadores e substrato para crescimento de filmes finos. Esse espinélio não é encontrado naturalmente, mas tem sido sintetizado pela mistura dos óxidos Co_3O_4 e Cr_2O_3 . Contudo, esse método fornece partículas de tamanho relativamente grande e sabe-se que as propriedades de materiais com partículas menores são bem mais interessantes [53].

Dados de literatura sugerem fortemente que as misturas de óxidos à base de Co–Cr formam uma série contínua de soluções sólidas com estrutura espinélio variando de Co_3O_4 a CoCr_2O_4 [54].

Li et al. sintetizaram partículas nanocristalinas de CoCr_2O_4 , utilizando hidróxido de sódio em temperatura próxima a 1000 °C, para aplicação como materiais magnéticos [53].

Cui et al. afirmam que nanopartículas verde azuladas podem ser obtidas a partir do método sol-gel, quando a relação $\text{Co/Cr} = 0.5$. Com relações menores que esta, o sistema não se mostrou monofásico [55].

Jankowski et al. mostraram que a atmosfera de oxigênio auxilia na difusão dos óxidos durante a síntese do CoCr_2O_4 [56]. O espinélio CoCr_2O_4 também foi bastante estudado por Lüders et al. em filmes com propriedades ferromagnéticas [57].

Berry et al. estudaram a produção de um pigmento verde (CoCr_2O_4), através do uso de agentes alcalinos, produzido pelo cromo aproveitado do produto residual do processo de curtimento da indústria de couro. As análises mostram a formação de Cr(VI) na estrutura ^[58].

1.5 Métodos de síntese

Quase todas as propriedades dos materiais estão relacionadas com a estrutura química e a tecnologia de produção destes materiais, ou seja, ao método de síntese.

Normalmente, é utilizada a mistura de óxidos de elementos diferentes para preparação do pigmento. Estes elementos se combinam e interagem durante o tratamento térmico, originando produtos de composição mineralógica particular.

A reação no estado sólido é amplamente utilizada nas indústrias, devido ao seu baixo custo. Contudo apresenta diversas características indesejáveis, como a necessidade de queimas a altas temperaturas. Geralmente apresenta mais de uma fase, além de compostos intermediários, exibe larga distribuição de tamanho de partículas e perda de estequiometria devido à volatilização dos reagentes em temperaturas elevadas. Assim sendo, a reprodutibilidade do método é baixa.

Com a finalidade de melhorar as propriedades físicas e químicas dos pigmentos cerâmicos, e compreender os fenômenos que influenciam na cor, novas rotas que substituam o método convencional passaram a ser estudadas. Foram utilizadas, então, as rotas químicas, entre as quais estão: co-precipitação, método sol-gel, processo coloidal ou de compostos organo-metálicos, processo hidrotérmico e processo gel de polímeros orgânicos, o Pechini, do qual foi derivado o método dos precursores poliméricos.

O método da co-precipitação baseia-se na precipitação simultânea de compostos metálicos, sob condições controladas de pH e temperatura. Isto

envolve a solubilização de um sólido, comumente em solução aquosa, formando íons em solução. Estes íons são então precipitados, objetivando-se que a estequiometria desejada seja obtida. A desvantagem deste método é que, para ter o controle estequiométrico e a obtenção do material desejado, os compostos devem apresentar alta solubilidade ^[59].

A literatura assinala que a ferrita de cobre é uma das ferritas possíveis de obtenção a partir da solução aquosa a baixa pressão, isto é, um precipitado misto de hidróxidos de ferro e de cobre submetido a um tratamento de cristalização em temperaturas e pressões ordinárias ^[60].

Outra ferrita, a magnetita, de estrutura Fe_3O_4 , foi sintetizada pelo método de co-precipitação, apresentando cor preta e partículas nanométricas ^[61].

Pigmentos marrons com estrutura espinélio ZnFe_2O_4 foram sintetizados por Yang, através do método de co-precipitação hidro-alcóolica ^[62].

A síntese hidrotérmica consiste no tratamento térmico sob alta pressão, de soluções aquosas ou suspensões de precursores. A desvantagem desta técnica é que o tratamento hidrotérmico é realizado em pH controlado e a elevada pressão, o que requer condições especiais.

A síntese, pelo método hidrotérmico, de partículas uniformes de pigmentos azuis com estrutura Zn_2SiO_4 dopada com cobalto, foi citada na literatura ^[63].

O método sol-gel, pelo qual se obtém um gel ou resina polimérica a partir de precursores orgânicos, permite a obtenção de materiais homogêneos. Uma variação do método sol-gel é o método Pechini ^[13].

Cappelletti sintetizou pigmentos de cor rosa à base de silicatos de zircônio dopado com ferro, pela reação sol-gel de alcóxidos de Si e Zr, em uma mistura de água e etanol ^[64].

O método Pechini oferece a possibilidade de preparação de complexos de boa homogeneidade em escala molecular, além de um bom controle estequiométrico. As temperaturas requeridas são mais baixas do que nos

métodos convencionais, como nas reações entre materiais no estado sólido ou decomposições ^[65]. A Tabela 5 apresenta uma comparação das características entre os métodos de obtenção de pigmentos cerâmicos, justificando a escolha do método utilizado em nosso trabalho ^[66].

Candeia sintetizou por Pechini a monoferrita $BaFe_2O_4$ aplicada para pigmentos e obteve pigmentos monofásicos, com excelentes propriedades ópticas ^[35].

Tabela 5 - Características dos diversos métodos para obtenção de pigmentos cerâmicos ^[66].

Método	Características
Mistura de óxidos	<ul style="list-style-type: none"> • Baixo custo • Alta temperatura de obtenção • Baixo controle estequiométrico e de tamanho de partícula • Baixa homogeneidade
Hidrotérmico	<ul style="list-style-type: none"> • Baixo custo • Baixa temperatura de obtenção • Bom controle estequiométrico e de tamanho de partícula • pH controlado e elevada pressão • Boa homogeneidade
Método sol-gel	<ul style="list-style-type: none"> • Baixo custo • Baixa temperatura de obtenção • Baixo controle estequiométrico e de tamanho de

	<p>partícula</p> <ul style="list-style-type: none"> • Boa homogeneidade
Método Pechini	<ul style="list-style-type: none"> • Baixo custo • Baixa temperatura de obtenção • Bom controle estequiométrico e de tamanho de partícula • Boa homogeneidade • Memória química • Reprodutibilidade

O método Pechini foi desenvolvido por PECHINI em 1967 e foi, inicialmente, popularizado por Anderson, que o utilizou na fabricação de pós com estrutura perovskitas, aplicando-os em eletrodos magneto hidrodinâmicos, no ano de 1970 ^[65]. A partir da sua modificação, foi desenvolvido o método dos precursores poliméricos.

O método está baseado na capacidade de ácidos orgânicos hidroxicarboxílicos (como por exemplo, o ácido cítrico) formarem quelatos com a maioria dos cátions (dissolvidos como sais numa solução aquosa). Quando um poliálcool (por exemplo, o etilenoglicol) é adicionado a este quelato, sob aquecimento e agitação, ocorre a formação de um éster devido à condensação entre o álcool e o quelato ácido, o que neste caso, leva a uma reação de polimerização. Deste modo, observa-se uma distribuição uniforme e homogênea dos cátions metálicos na rede polimérica. Em seguida, com o aquecimento e eliminação do excesso de solvente, uma resina altamente viscosa é formada. Essa resina é calcinada a aproximadamente 300 °C, para a combustão do polímero, resultando na formação do pó precursor, um material semi-

carbonizado, de cor escura. Em seguida um tratamento térmico adequado é realizado para a eliminação do material orgânico e a obtenção da fase desejada.

O ácido cítrico é o mais utilizado no processamento de materiais cerâmicos, como quelante, e o etilenoglicol como polimerizante, já que os dois têm grande afinidade de complexação com átomos metálicos. O íon complexo metal-citrato tende a ser razoavelmente estável, devido à forte coordenação do íon citrato com o íon metálico, envolvendo dois grupos carboxílicos e um grupo hidroxila. As fontes de cátions metálicos podem ser acetatos, carbonatos, nitratos, hidróxidos, alcóxidos, etc.

A idéia geral é distribuir os cátions atomisticamente pela estrutura polimérica. O aquecimento da resina em ar ou na presença de outros gases oxidantes quebra o polímero e a cadeia carbônica, por volta de 400 °C.

O método dos precursores poliméricos apresenta como vantagens:

- ✓ As temperaturas requeridas são mais baixas do que nos métodos convencionais, como o de reações no estado sólido;
- ✓ Homogeneidade química dos multicomponentes em escala molecular;
- ✓ Controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos;
- ✓ Pós cerâmicos com partículas muito finas e simplicidade de processamento;
- ✓ Um método limpo, que depende grandemente das interações químicas entre os cátions e os precursores, conseguindo assim, uma maior reprodutibilidade;
- ✓ Flexibilidade, pois o mesmo pode ser empregado na obtenção de diversos óxidos, com diferentes estruturas, por simples ajuste de variáveis ^[66].

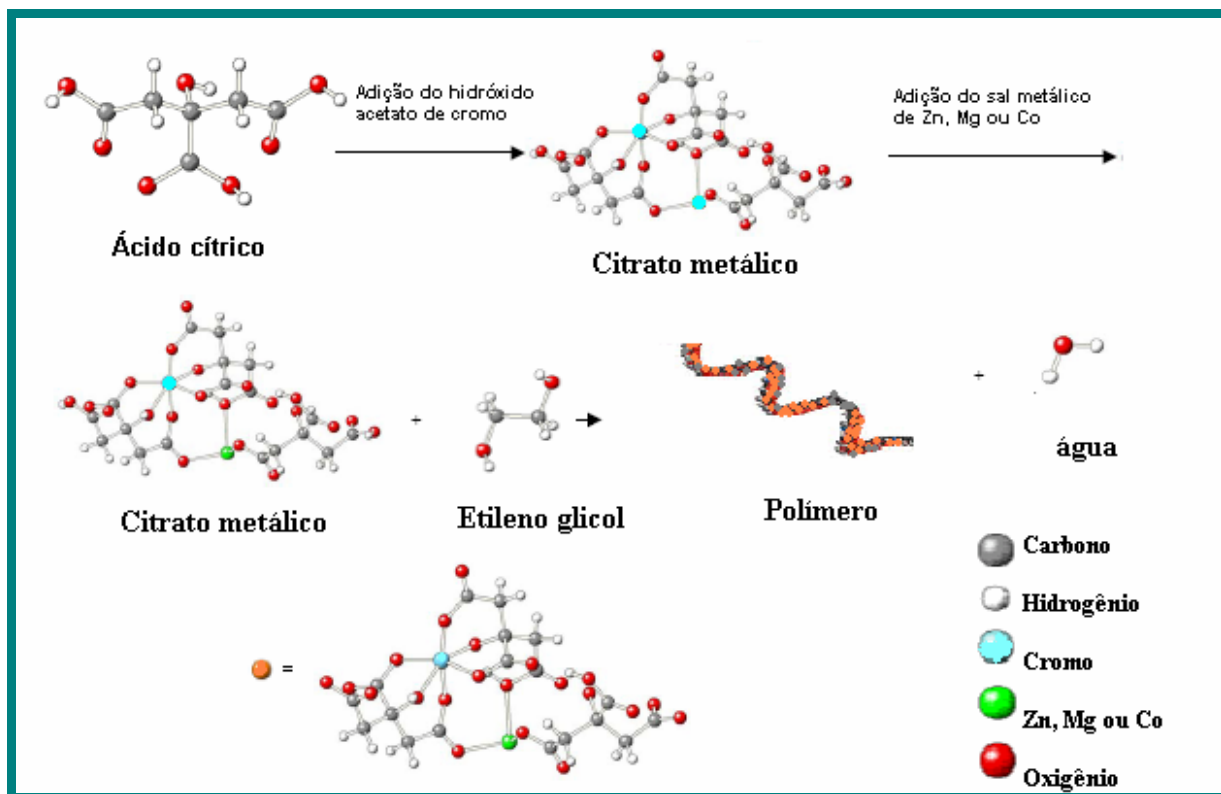


Figura 6. Método dos precursores poliméricos ^[66].

Apesar de o método já oferecer a vantagem de levar a uma obtenção de partículas finas, a síntese pode ser aprimorada com o processo de moagem. Sabe-se que o tamanho das partículas exerce uma influência determinante nas propriedades e comportamento dos materiais ao longo do processo de fabricação, como por exemplo: no comportamento reológico, na conformação, na queima e nas características finais do produto.

Por esse motivo, o objetivo do processo de moagem é a diminuição do tamanho das partículas de um material sólido, tendo em vista o aumento da superfície específica para melhorar a velocidade de reação de determinada matéria-prima (por exemplo, durante a queima), misturar, de um modo mais uniforme, vários materiais (durante o processo de preparação de uma pasta) e permitir a obtenção de um pó com as características ideais de utilização (por exemplo, nos pigmentos) ^[67].



CAPÍTULO 2

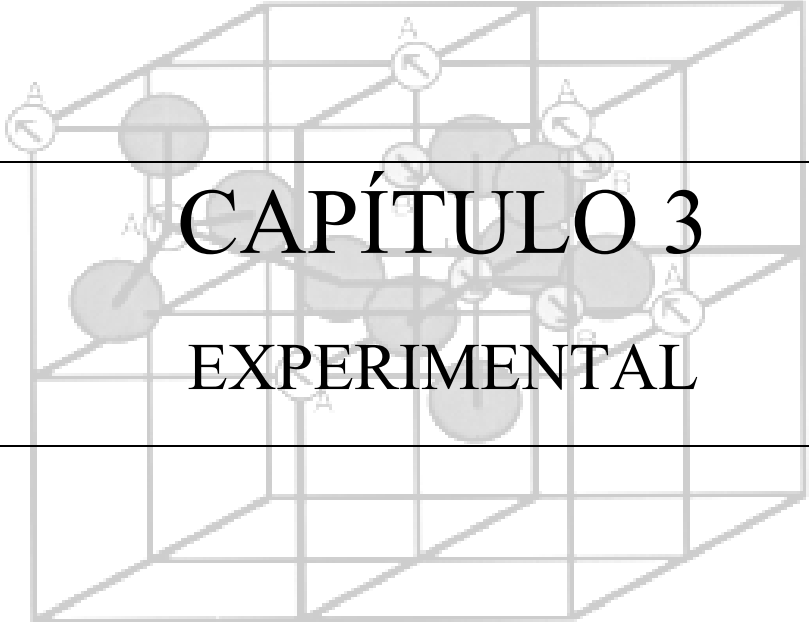
OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como principal objetivo a obtenção de pigmentos inorgânicos estáveis termicamente, com estrutura espinélio ACr_2O_4 (onde $A = Co, Mg$ e Zn), utilizando o método dos precursores poliméricos.

2.1 Objetivos Específicos

- ✓ Sintetizar os pigmentos inorgânicos, $ZnCr_2O_4$, $MgCr_2O_4$ e $Co(Co_xCr_{2-x})O_4$ (com $x = 0, 1$ e $1,75$), utilizando o método dos precursores poliméricos;
- ✓ Calcinar os materiais a diferentes temperaturas e caracterizá-los pelas técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho e do UV-Vis, medidas colorimétricas, com base no método CIEL*a*b*;
- ✓ Investigar a influência do tratamento térmico, dos diferentes modificadores de rede e da calcinação em atmosfera de oxigênio na estabilidade térmica e nas propriedades ópticas, estruturais e morfológicas dos pigmentos.



CAPÍTULO 3
EXPERIMENTAL

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais

A síntese dos pigmentos foi realizada seguindo-se o método dos precursores poliméricos. As quantidades de cada reagente e solvente utilizados foram calculadas estequiometricamente. Os reagentes utilizados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Materiais utilizados na síntese dos pigmentos.

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza (%)
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	Cargill	99,5
Hidróxido Acetato de Cromo (III)	$Cr_3(OH)_2(OOCCH_3)_7$	Aldrich	-
Nitrato de Zinco	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Synth	99
Nitrato de Magnésio	$Mg(NO_3)_2$	Vetec	98
Acetato de Cobalto	$C_4H_6 CoO_4 \cdot 4H_2O$	Vetec	99
Etileno Glicol	$HOCH_2CH_2OH$	Vetec	99,5

3.2 Síntese do pó precursor

Uma quantidade de ácido cítrico foi inicialmente dissolvida em água, sob aquecimento de aproximadamente 70 °C e agitação. Após a dissolução do ácido cítrico, foi adicionado, lentamente, o hidróxido acetato de cromo e em seguida, quando este foi dissolvido, um novo sal metálico foi adicionado (nitrato de zinco ou de magnésio ou o acetato de cobalto) em uma proporção de 3:1 ácido cítrico/soma dos metais. Em seguida, foi adicionado o etilenoglicol em uma razão em massa de 40:60 em relação ao ácido cítrico. A temperatura de aquecimento foi mantida em aproximadamente 100 °C, para que ocorresse a reação de poliesterificação do citrato metálico com o etilenoglicol. A redução do volume da solução até metade do valor inicial foi esperada para que ocorresse a remoção do excesso de solvente, resultando em um material viscoso, a resina polimérica. O béquer com a solução foi colocado em um forno tipo mufla para uma calcinação primária a 350 °C/1 h. Esta calcinação decompõe o polímero, onde os cátions estão complexados, dando origem a uma resina expandida ou pó precursor. Posteriormente, este material foi desaglomerado, passado por uma peneira de 200 mesh e submetido à análise térmica.

3.3 Síntese dos pós com estrutura ACr_2O_4 (A = Mg, Zn e Co).

Cerca de 24 g do pó precursor foi submetido a moagem em um moinho atritor da marca NETZSCH, Modelo PE 075, por 4 h, em álcool etílico, seco em estufa por 24 h, desaglomerado em almofariz e peneirado em malha 200 mesh. Posteriormente, as amostras foram aquecidas, a 10 °C/min, até 350 °C, em um forno tubo em atmosfera oxidante, durante 12 h. Em seguida, as mesmas foram calcinadas a diferentes temperaturas entre 600 e 1000 °C/2 h para então ser realizada a caracterização pelas técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do

infravermelho e do UV-Vis, medidas colorimétricas pelo método CIEL*a*b*.

O fluxograma da síntese encontra-se apresentada na figura 7.

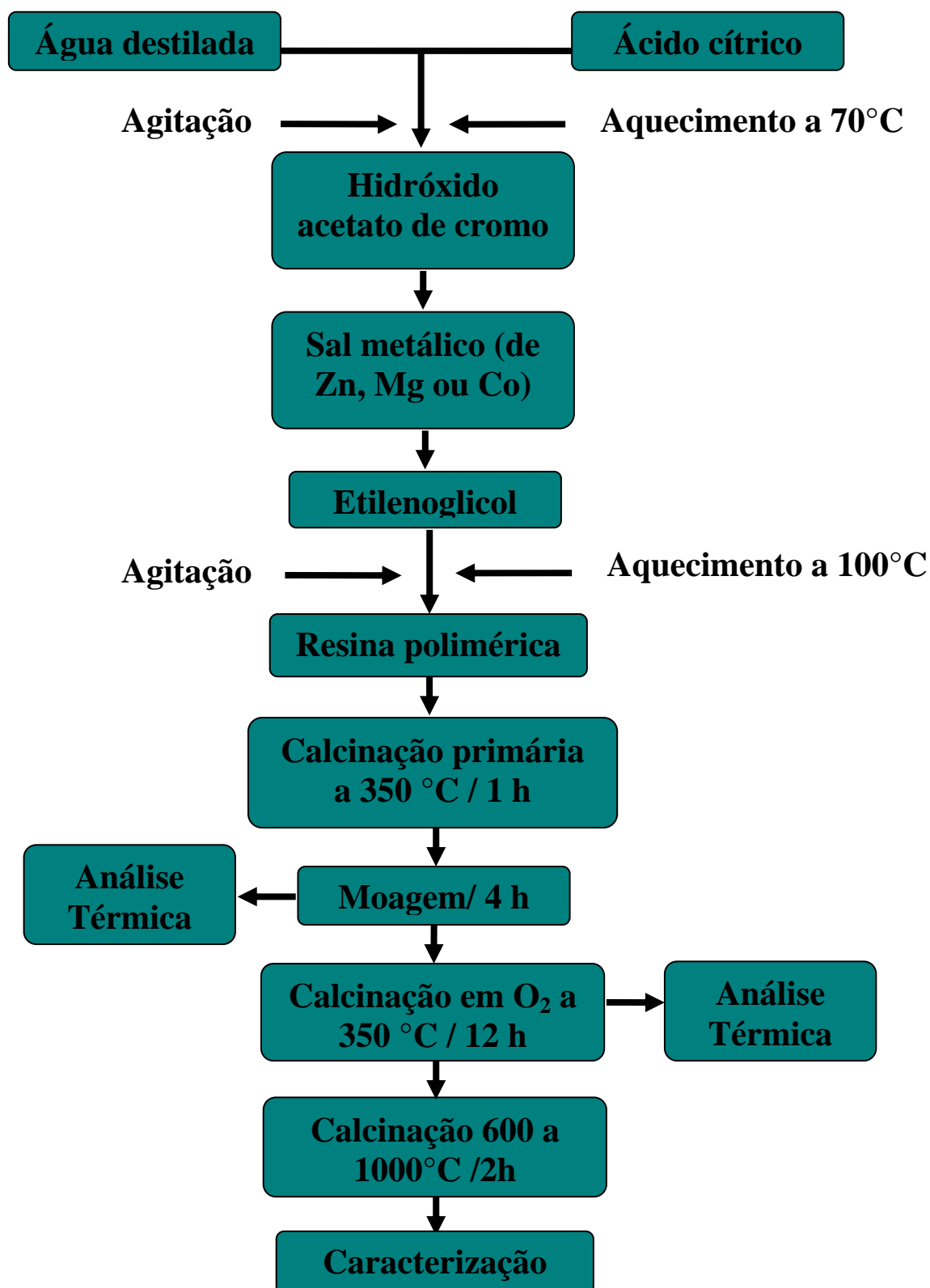


Figura 7. Fluxograma da síntese pelo método dos precursores poliméricos

3.4 Caracterizações

3.4.1 Análise Térmica

Em uma termobalança de marca SDT, Modelo TGA-50, foi colocada uma massa de aproximadamente 10 mg da amostra do pó precursor, em um cadinho de alumina, em atmosfera de ar sintético. Foi usada uma razão de aquecimento de 10 °C/min, até uma temperatura de 1000 °C.

3.4.2 Difração de Raios X (DRX)

As caracterizações por DRX foram feitas utilizando um Difratorômetro de marca Siemens, Modelo D – 5000, com radiação de $K\alpha Cu$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), passo de varredura 0,03°/s, em uma faixa de 2θ de 15 a 75°. Os resultados da análise foram comparados e analisados com as fichas cristalográficas JCPDS.

3.4.3 Parâmetro de rede

Os parâmetros de rede da célula unitária cúbica foram determinados a partir das reflexões dos planos (2 2 0) (3 1 1) e (4 0 0). As posições 2θ e os índices (h k l) foram os dados de entrada para o programa Rede 93, desenvolvido pela Unesp - Araraquara, baseado no método dos mínimos quadrados ^[68].

3.4.4 Tamanho de cristalito

O tamanho de cristalito foi determinado a partir do pico de difração do plano (2 2 0) da fase espinélio, utilizando-se o quartzo como padrão externo e a equação de Scherrer:

$$t = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Onde:

t é o tamanho de cristalito

λ é o comprimento de onda ($K\alpha\text{Cu}$),

θ o ângulo de difração,

β a largura meia altura (FWHM) do pico de difração, onde se considera:

$$\beta = \sqrt{(B_{obs}^2 - b^2)}$$

Onde:

B_{obs} é a largura a meia altura (FWHM) relacionada à amostra e b a FWHM do padrão de quartzo.

3.4.5 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de marca BOMEM, modelo, MB-102, na região de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras foram prensadas com KBr, sob a forma de pastilhas.

3.4.6 Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível

As análises de espectroscopia UV-vis foram realizadas em um espectrofotômetro UV-visível de marca SHIMADZU, modelo UV-2550, com comprimento de onda na região entre 190-900 nm.

3.4.7 Medidas colorimétricas

Para determinação das medidas colorimétricas do sistema CIEL*a*b*, foi utilizado um colorímetro Gretag Macbeth Color-eye 2180. A coordenada a* varia do eixo vermelho (a* positivo) ao verde (a* negativo), a coordenada b* varia do eixo amarelo (b* positivo) ao azul (b* negativo) e L* varia de 0 (luminosidade mínima) a 100 (luminosidade máxima) em uma escala de cinza.



CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise Térmica

A decomposição dos precursores dos pigmentos é mostrada pelas curvas de análise térmica apresentadas nas figuras 8 a 11, todas com um comportamento semelhante.

As curvas TG dos precursores das cromitas de Zn^{2+} e Mg^{2+} , moídos, com calcinação na presença de ar atmosférico, apresentam três etapas de decomposição. A primeira etapa de decomposição, que acontece na faixa de 20 a 200 °C, está relacionada à perda de H_2O (desidratação) e de alguns gases adsorvidos na superfície do pó precursor. A segunda etapa está relacionada à eliminação da matéria orgânica, inerente à síntese da cromita e a terceira etapa está relacionada com a decomposição das carboxilas ligadas aos metais e eliminação de resíduos orgânicos para posterior formação da fase ^[68]. Os pós precursores das cromitas $CoCr_2O_4$, $Co_{2,75}Cr_{0,25}O_4$ e Co_2CrO_4 não apresentam a terceira perda de massa indicando um material com menor quantidade de matéria orgânica. Com exceção da cromita $Co_{2,75}Cr_{0,25}O_4$, os pós passam a ser estáveis termicamente, a temperaturas menores que 640 °C.

A cromita de magnésio tem a maior porcentagem de perda de massa, isso possivelmente está acontecendo por causa do caráter mais covalente do magnésio e da maior quantidade de carbonatos formados, como será visto na discussão dos espectros de infravermelho, que torna a cadeia carbônica mais rígida e não permite a saída dos carbonatos durante a calcinação primária. Como o magnésio tem facilidade de se ligar a hidroxilas, ao receber energia na TG essas hidroxilas são eliminadas em forma de água, causando vacâncias de oxigênio, o que pode deixar a rede menos rígida e possivelmente facilitar a saída

de carbonatos, fazendo com que o material passe a ser estável em uma temperatura menor que nas outras cromitas.

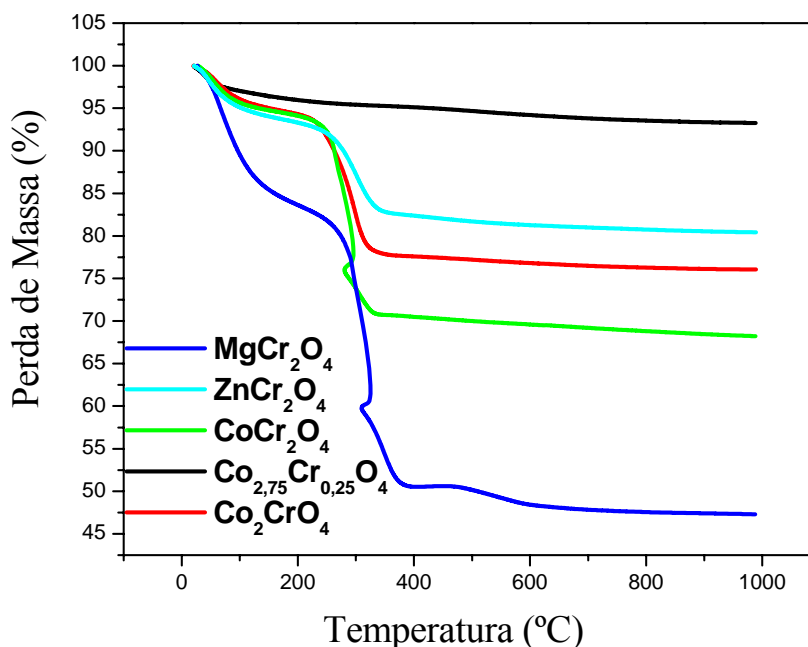


Figura 8. Curvas TG para os pós precursores das cromitas após processo de moagem sem calcinação em O₂.

Ao aumentar a quantidade de Co na rede da cromita, a porcentagem de perda de massa diminui embora a temperatura de decomposição seja maior. como pode ser visto na Tabela 7. Na cromita Co_{2,75}Cr_{0,25}O₄ a perda de massa é muito pequena, ou seja, a grande quantidade de cobalto está alterando a rede polimérica e possivelmente o tamanho da cadeia carbônica, que deve ter se decomposto em temperaturas menores durante a calcinação primária. Nesta curva há ainda decréscimo de massa contínuo não significativo em alta temperatura, devido à eliminação de hidroxilas e carbonatos ligados aos metais.

Segundo Souza, as diferenças nas perdas de massa e na temperatura podem estar relacionadas ao efeito do modificador de rede que pode alterar o tamanho da cadeia carbônica, a força das ligações químicas ou o tamanho das partículas formadas ^[69].

Nenhuma etapa relacionada à oxidação de cátions foi observada.

Tabela 7 - Temperatura e perda de massa para as curvas TG/DTG dos pós precursores das cromitas após processo de moagem sem calcinação em O₂.

Espinélio	Evento	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Temperatura de pico (°C)
MgCr₂O₄	1	27 - 154	15	76
	2	154 - 411	35	325
	3	406 - 640	3	521
ZnCr₂O₄	1	21 - 163	6	47
	2	163 - 382	11	301
	3	382 - 511	1	445
CoCr₂O₄	1	27 - 174	5	56
	2	174 - 356	24	284
Co₂CrO₄	1	20 - 154	5	59
	2	154 - 396	17	298
Co_{2.75}Cr_{0.25}O₄	1	21 - 243	5	41
	2	243 - 900	2	525

As curvas TG das amostras, vide Tabela 8, após processo de moagem e calcinação em atmosfera de O₂, apresentam duas etapas de decomposição, com pequenas quantidades de perda de massa, indicando que a utilização da atmosfera de O₂, permitiu a retirada da grande maioria da matéria orgânica. É possível perceber que o material continua a se decompor a temperaturas mais altas, o que provavelmente deve estar relacionado à presença de hidroxilas na superfície do pó, matéria orgânica residual, carbonato ou a processos de redução dos cátions.

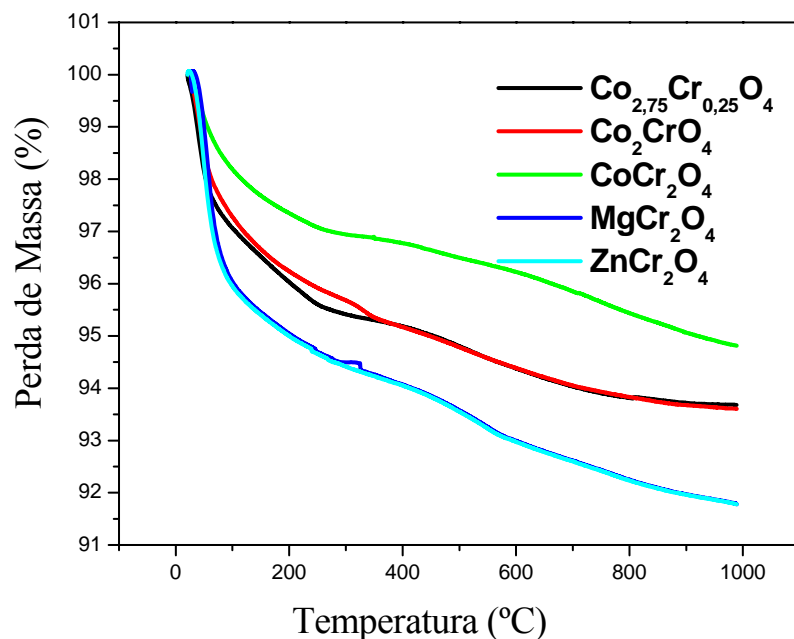


Figura 9. Curvas TG para os pós-precusores das cromitas após processo de moagem e calcinação sob atmosfera de O₂.

Tabela 8 - Temperatura e perda de massa para as curvas TG dos pós-precusores das cromitas após processo de moagem e calcinação em atmosfera de O₂

Espinélio	Evento	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Temperatura de pico (°C)
MgCr₂O₄	1	22 - 280	6	58
	2	280 - 974	3	448
ZnCr₂O₄	1	21 - 229	5	62
	2	229 - 980	3	554
CoCr₂O₄	1	21 - 310	3	48
	2	310 - 980	2	650
Co₂CrO₄	1	24 - 219	5	48
	2	219 - 900	3	556
Co_{2,75}Cr_{0,25}O₄	1	21 - 75	3	41
	2	75 - 279	2	164
	3	253 - 810	2	510

As curvas DTA dos pós precursores calcinados em atmosfera de O_2 , puro ou não, possuem picos endotérmicos que estão relacionados à perda de água e gases adsorvidos, observados, nas curvas TG, entre 20 e 200 °C. Os outros picos exotérmicos (Tabela 9), observados nos pós apenas com moagem, indicam a combustão do material orgânico, com a liberação de grande quantidade de energia, o que é característico do método de síntese. Os pós calcinados em O_2 não apresentam esses picos exotérmicos, comprovando a eficiência na eliminação da matéria orgânica.

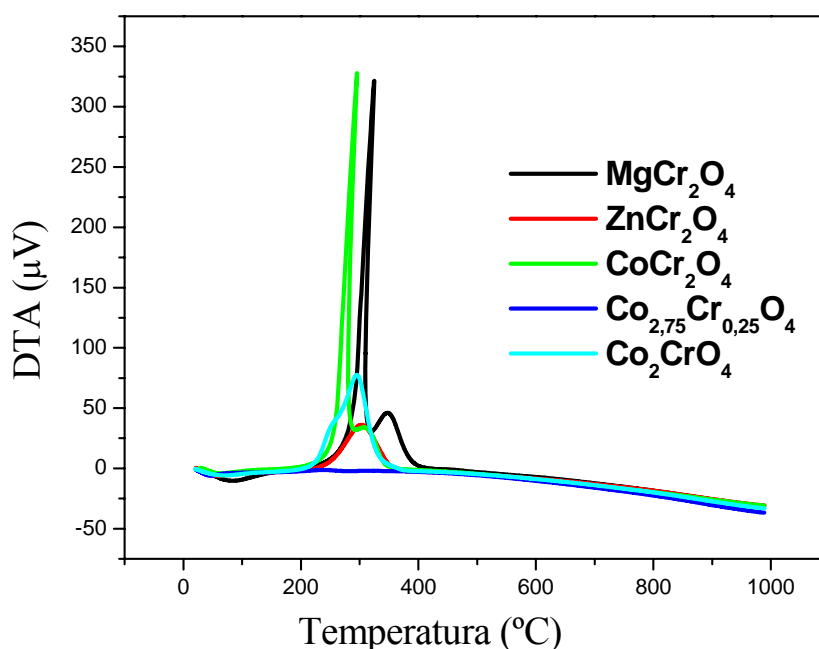


Figura 10. Curvas DTA para os pós precursores das cromitas calcinada sem atmosfera de O_2 .

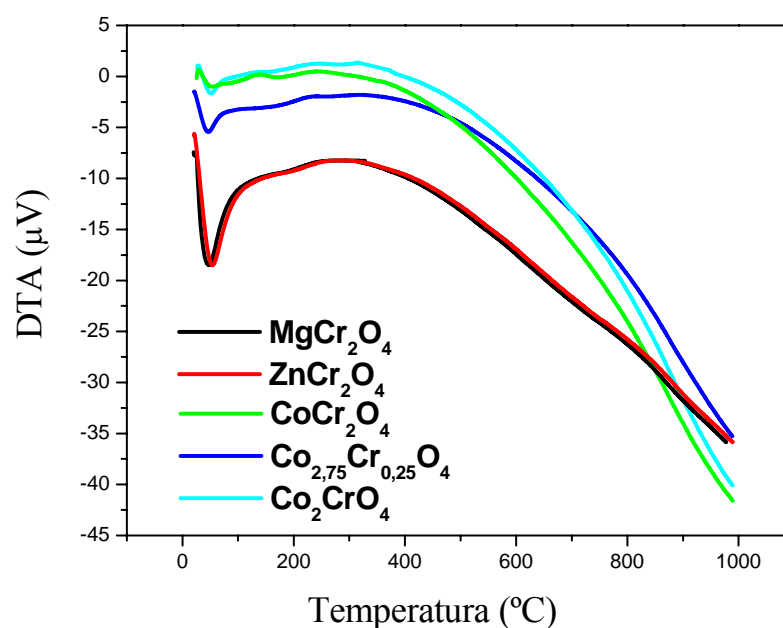


Figura 11. Curvas DTA para os pós precursores das cromitas calcinada sob atmosfera de O₂.

Tabela 9 - Temperatura de pico das curvas DTA dos pós precursores das cromitas após processo de moagem em atmosfera de ar.

ESPINÉLIO	Temperatura do pico endotérmico da DTA (°C)	Temperatura do 1° pico exotérmico da DTA (°C)	Temperatura do 2° pico exotérmico da DTA (°C)
MgCr ₂ O ₄	52	324	347
ZnCr ₂ O ₄	54	302	-
CoCr ₂ O ₄	59	295	312
Co _{2,75} Cr _{0,25} O ₄	44	244	-
Co ₂ CrO ₄	53	294	-

Após conhecimento das temperaturas de decomposição das cromitas, foi possível determinar a temperatura de calcinação para preparação dos pigmentos. As amostras foram calcinadas de 600 a 1000 °C durante 2 h.

4.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

As bandas vibracionais observadas na região do infravermelho foram analisadas em função da temperatura de calcinação (Figuras 12 a 16). Os espectros apresentam bandas semelhantes, características da estrutura espinélio, uma vez que, para minerais com estrutura espinélio, quatro modos são esperados na região do infravermelho, entre 1000 - 100 cm^{-1} , em função do grupo analisado [70].

Reddy e Frost relataram que os espectros de infravermelho, de óxidos do tipo espinélio, com metais de transição com valência II e III mostram bandas em quatro faixas próximas a: 700–650 (ν_1); 600–500 (ν_2); 400–300 (ν_3); 200–150 cm^{-1} (ν_4). Nos espectros de cromitas, as duas bandas de mais alta frequência (ν_1 e ν_2) estão relacionadas às vibrações no grupo octaédrico. Bandas próximas a 630 e 520 cm^{-1} são características do grupo $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ em cromitas. Estas frequências são determinadas pela força da ligação entre o cátion trivalente e o oxigênio. As outras duas bandas nas frequências ν_3 e ν_4 ocorrem devido às interações do íon bivalente no ambiente tetraedral [70].

Como os espectros em estudo estendem-se entre 400 a 2000 cm^{-1} , só foi possível observar as duas bandas de mais alta frequência, na estrutura espinélio, exceto na amostra de MgCr_2O_4 onde aparece a banda de frequência ν_3 .

De acordo com a literatura, essas bandas do espinélio, para a ZnCr_2O_4 apresentam-se em torno de 624 e 512 cm^{-1} , enquanto que para a CoCr_2O_4 essas bandas são encontradas em torno de 630 e 530 cm^{-1} , o que está de acordo com os valores dos espectros estudados neste trabalho [71].

As bandas Me-O encontradas no presente trabalho foram:

- MgCr_2O_4 : 648, 494 e 430 cm^{-1} ;
- ZnCr_2O_4 : 640 e 532 cm^{-1} ;
- CoCr_2O_4 : 632 e 509 cm^{-1} ;
- Co_2CrO_4 : 655 e 555 cm^{-1} ;
- $\text{Co}_{2,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$: 648 e 547 cm^{-1} ;

Foi observado que duas bandas estreitas e intensas, características do espinélio, nos espectros estudados, aparecem sempre entre $600\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ e se deslocam um pouco de acordo com o modificador de rede utilizado. Também foi possível notar que as bandas relacionadas a Me-O ficam mais estreitas e bem definidas com o aumento da temperatura, o que indica que uma organização a curto alcance dos materiais está acontecendo, à medida que energia é fornecida ao sistema.

Além das bandas relativas à ligação Me – O, também foram observadas bandas em torno de:

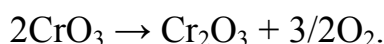
- MgCr_2O_4 : 890, 1087, 1390, 1440, 1540, 1635 e 3400 cm^{-1} ;
- ZnCr_2O_4 : 940, 1080, 1300, 1390, 1640 cm^{-1} ;
- CoCr_2O_4 : 940, 1087, 1390, 1627 cm^{-1} ;
- $\text{Co}_{1,75}\text{Cr}_{1,25}\text{O}_4$: 950, 1090, 1390, 1635.
- Co_2CrO_4 : 948, 1087, 1390, 1627 cm^{-1} ;

Estas bandas mostram-se largas e fracas, quando comparadas às bandas do espinélio, e ao contrário destas, à medida que a temperatura aumenta, vão ficando menos intensas.

Todas as amostras em estudo apresentam bandas entre $890\text{ e }950\text{ cm}^{-1}$, com um pequeno deslocamento, de acordo com o modificador de rede, com intensidade variando entre fraca e média.

Gallegos et al. observaram que a presença de uma banda próxima à região de 887 cm^{-1} , na cromita $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, ocorre devido ao grupo CrO_4^{2-} . Berry et al. também observaram a presença do Cr (VI) próximo a 890 cm^{-1} no espectro da cromita CoCr_2O_4 preparada a partir do agente alcalino MgO [72,58].

Segundo Sileo, a presença de uma banda de $780\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ é característica da vibração Cr(VI)-O [73]. Contudo, essa banda deve desaparecer após $650\text{ }^\circ\text{C}$, onde acontece a redução com eliminação de O_2 :



A cromita de magnésio apresenta nitidamente este comportamento, onde a banda é bem mais intensa apenas a $600\text{ }^\circ\text{C}$, diminuindo drasticamente após essa temperatura, e em seguida voltando praticamente à mesma intensidade. Nas cromitas ZnCr_2O_4 e CoCr_2O_4 , esta mesma banda não diminui com a temperatura, enquanto que nas cromitas $\text{Co}_{2,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$ e Co_2CrO_4 , a mesma banda aparece um pouco mais intensa apenas a $600\text{ }^\circ\text{C}$, sendo que em outras temperaturas ela é quase imperceptível. Portanto, esta banda possivelmente se deve ao fato da presença de Cr(VI) a $600\text{ }^\circ\text{C}$, mas deve estar sobreposta a outra banda referente a carbonatos.

Segundo Niquist e Kagel, bandas entre $1320 - 1530\text{ cm}^{-1}$ (forte intensidade), entre $1040 - 1100\text{ cm}^{-1}$ (fraca), entre $800 - 890\text{ cm}^{-1}$ (entre fraca e média), e ainda entre $670 - 745\text{ cm}^{-1}$ (fraca ou podendo não aparecer), indicam a presença de carbonatos [74].

Dessa forma, o surgimento de bandas entre $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ e a presença de bandas menos intensas a aproximadamente 1050 e 800 cm^{-1} são evidências de sal básico de íons carbonato com um baixo grau de simetria. Entre os modificadores de rede estudados, o magnésio é o que possui maior tendência a formar sais básicos e, por esse motivo, estas bandas mostram-se mais intensas que nas outras cromitas.

Contudo, acredita-se que a banda em torno de 1100 cm^{-1} seja, também, devido à presença de hidroxilas, localizadas nas superfícies dos pós. Apesar de

haver uma sobreposição com a banda do carbonato, neste último, a banda em torno de 1100 cm^{-1} apresenta uma intensidade fraca, indicando que essa banda deve estar sobreposta às de hidroxilas ^[75]. Essas bandas diminuem com o aumento da temperatura.

As bandas presentes em todos os espectros, próximas à região de 3400 e 1630 cm^{-1} são comuns neste tipo de material e referem-se ao modo vibracional de estiramento do grupo H-O-H da água absorvida nas cromitas ^[70]. Novamente, a cromita de magnésio possui bandas mais intensas, nesta região, que as cromitas de zinco e cobalto. Quando a quantidade de cobalto aumenta, estas bandas aparecem com muito pouca intensidade. Isto pode estar relacionado a uma menor tendência de o cobalto formar carbonatos. Foi possível observar que estas bandas diminuem de intensidade com o aumento da temperatura, em todas as amostras.

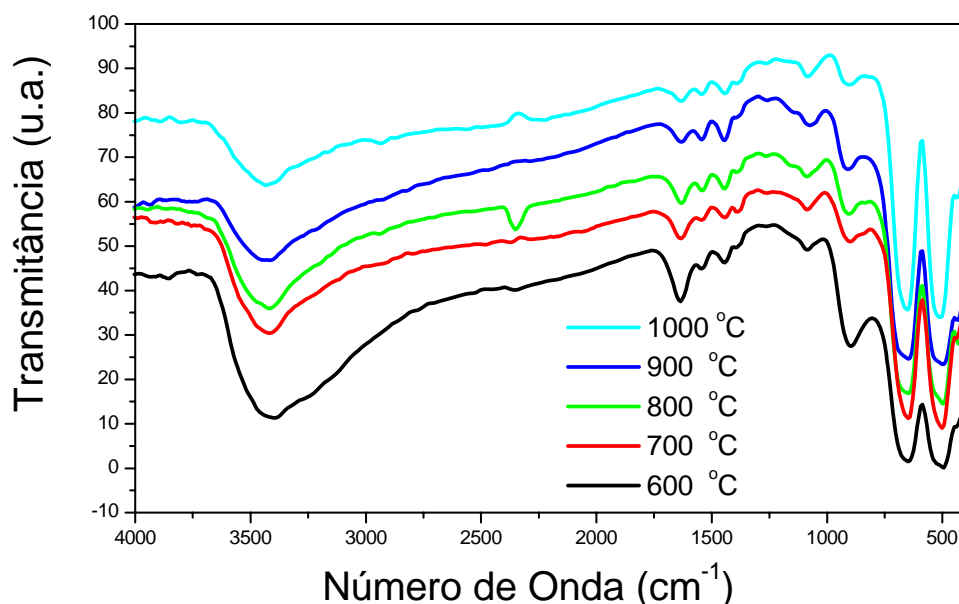


Figura 12. Espectros de transmitância na região do infravermelho para o MgCr_2O_4 em função da temperatura de calcinação.

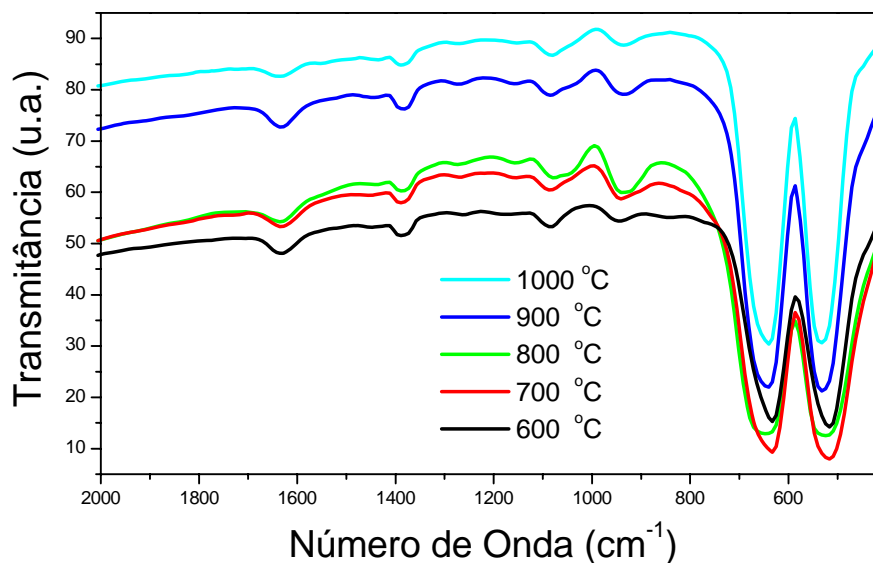


Figura 13. Espectros de transmitância na região do infravermelho para o ZnCr₂O₄ em função da temperatura de calcinação.

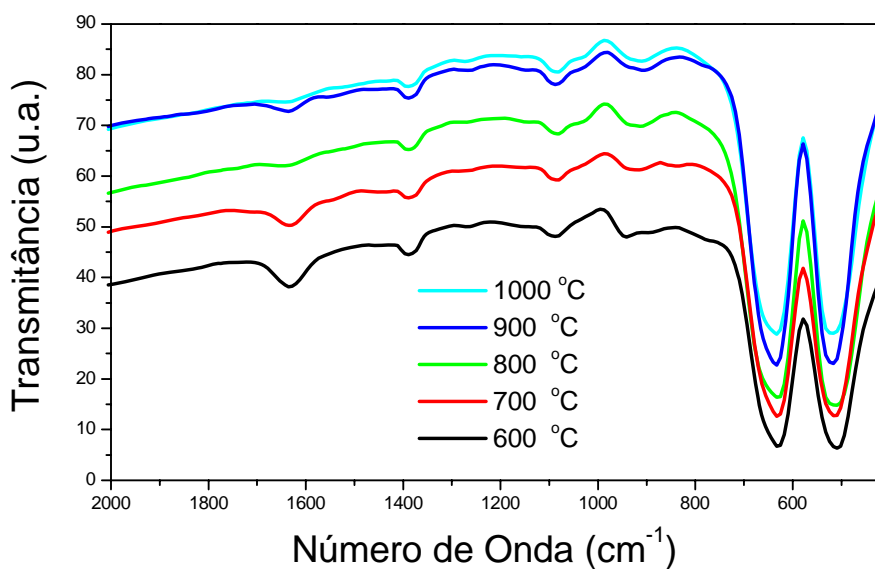


Figura 14. Espectros de transmitância na região do infravermelho para o CoCr₂O₄ em função da temperatura de calcinação.

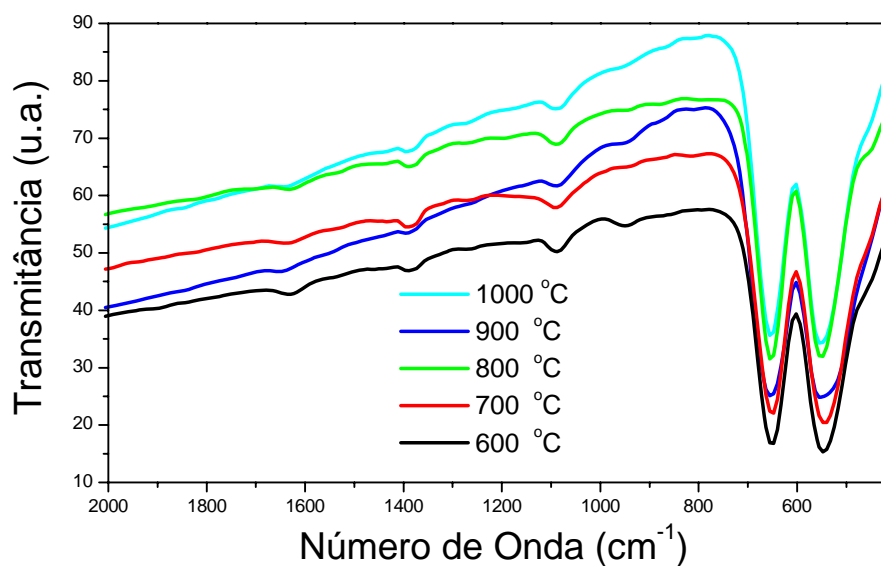


Figura 15. Espectros de transmitância na região do infravermelho para o Co_2CrO_4 em função da temperatura de calcinação.

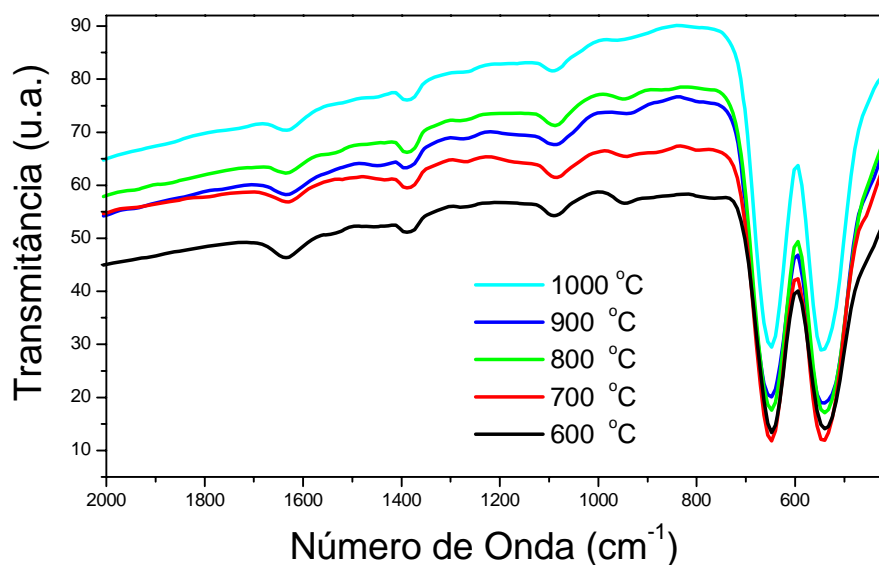


Figura 16. Espectros de transmitância na região do infravermelho para o $\text{Co}_{2,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$ em função da temperatura de calcinação.

4.3 Estudo da evolução das fases

As amostras calcinadas de 600 a 1000 °C foram caracterizadas por Difração de raios-X.

Em todas as amostras estudadas, foi possível identificar a estrutura espinélio do tipo cúbica, o que pode ser confirmado pelas fichas JCPDS 87-1178 (MgCr_2O_4), 87-0028 (ZnCr_2O_4) e 76-0711 (CoCr_2O_4 , Co_2CrO_4 e $\text{Co}_{2,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$). Os picos e planos correspondentes ao espinélio são mostrados na Figura 17. Observa-se, ainda, que à medida que a temperatura de calcinação aumenta, a cristalinidade também aumenta e os picos vão ficando mais intensos, o que indica que o material está se organizando a longo alcance.

Os difratogramas da MgCr_2O_4 e ZnCr_2O_4 (Figuras 17 e 18) indicam a formação da estrutura espinélio monofásica e cristalina já a partir de 600 °C, o que não foi encontrado na literatura, onde a síntese do material monofásico acontece a altas temperaturas.

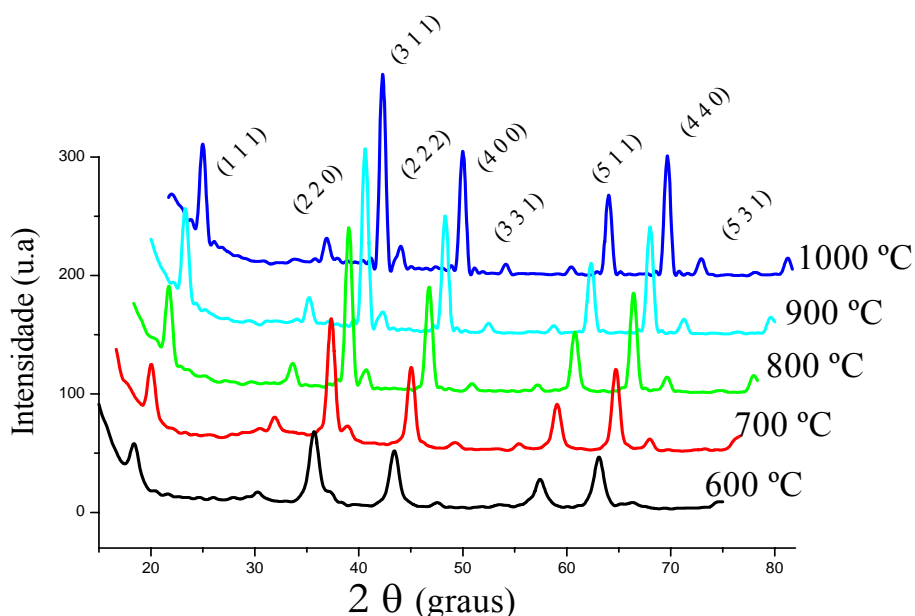


Figura 17. Difratogramas de Raios – X para o espinélio MgCr_2O_4 .

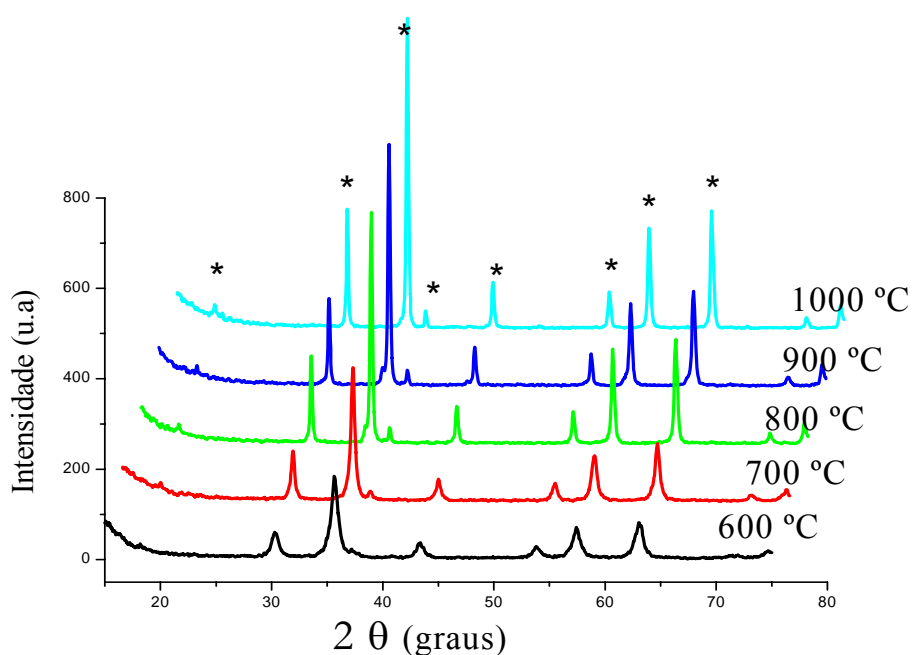


Figura 18. Difratoogramas de Raios – X para o espinélio ZnCr₂O₄. * Picos referentes ao espinélio.

Andrade et al., por exemplo, sintetizaram a cromita de magnésio com temperatura de calcinação a 400 °C durante 2 h, por combustão; contudo foi necessária a adição de agentes combustíveis e oxidantes para a síntese [48]. Saha et al. sintetizaram essa cromita, dopada com TiO₂, a uma temperatura de 900 °C por 4 h, pelo método de mistura de precursores [76], enquanto que Pingale et al. obtiveram a mesma amostra calcinando primariamente entre 500-700 °C por 8 h e em seguida, 1360 °C/12 h, por mistura de óxidos [77]. Mesmo sendo sintetizada pelo método Pechini, outros autores obtiveram a cromita de magnésio, amorfa, a 800 °C [52].

Por sua vez, trabalhos como o de Sinoau e Wang mostram que a cromita de zinco, sintetizada por mistura de óxidos, tem sido obtida por meio de altas temperaturas de calcinação, acima de 950 °C. [42,33]. Uma menor temperatura de síntese foi obtida por Niu, a 800 °C, pelo método de co-precipitação [46].

As cromitas de cobalto (Figuras 19 a 21), mesmo com altas quantidades de cobalto substituindo o cromo, também apresentam-se monofásicas e cristalinas,

com estrutura espinélio, a partir de 600 °C. Isso só é possível com a mudança de estado de oxidação dos íons de cobalto, já que estes irão se acomodar nas posições onde deveria encontrar-se o cromo, substituindo-os. Quando a substituição do cromo pelo cobalto é realizada, o Co^{2+} vai ocupar os sítios octaédricos o que faz com que a coordenação desse íon, antes igual a quatro, seja de seis oxigênios. Acreditamos que essa mudança na coordenação leve à uma variação no estado de oxidação do cobalto, de Co^{2+} para Co^{3+} . Assim, as estruturas podem estar organizadas desta forma: $(\text{Co}^{2+})[\text{Co}^{3+}\text{Cr}^{3+}]_4\text{O}_4$ e $(\text{Co}^{2+})[\text{Co}^{3+}_{1,75}\text{Cr}^{3+}_{0,25}]_4\text{O}_4$.

Segundo Castiglioni, espinélios com Cr^{3+} e Co^{3+} em sítios octaédricos e Co^{2+} em sítios tetraédricos levam a um menor parâmetro de rede, correspondente a um valor intermediário entre o do CoCr_2O_4 e o do Co_3O_4 , e a distribuição se faz, devido à pequena diferença entre os raios iônicos dos dois cátions nos sítios octaédricos $r_{\text{Cr}^{3+}} = 0,615 \text{ \AA}$ e $r_{\text{Co}^{3+}} = 0,545 \text{ \AA}$, para a configuração de baixo spin do Co^{3+} [78]. Além disso, o alto caráter covalente do Co(III) , auxiliado pela sua configuração eletrônica $(t_{2g})^6(e_g)^0$, que leva a uma estabilização do campo cristalino muito grande, faz com que este íon tenha uma elevada tendência a formador da rede. Como a diferença entre a estabilidade dos íons Co^{2+} e Co^{3+} é pequena, eles podem coexistir simultaneamente na estrutura, dentro dos dois sítios.

À medida que a temperatura e a quantidade de cobalto aumentam, os picos vão ficando mais intensos e estreitos, mostrando que estes dois parâmetros facilitam a organização a longo alcance desses materiais.

Hansson et al. sintetizaram sistemas de cromitas com diferentes proporções de Cr-Co-O e Cr-Co-Fe-O, por misturas de óxidos e obtiveram as fases a 1050 °C, durante grande período de tempo de aquecimento, 6, 56 e 85 h [54].

Gonçalves inseriu ferro na estrutura dessa cromita, pelo método Pechini, mas não obteve pós monofásicos, mesmo com aquecimento a 1000 °C/2 h [13].

Jeong sintetizou a CoCr_2O_4 , por coprecipitação, a $600\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ h}$, mas não cita se a obteve monofásica, contudo, comenta a presença de íons Cr^{6+} [79].

Outros autores, como Berg et al. apresentam a cromita CoCr_2O_4 monofásica e cristalina somente acima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, e Li et al., que aqueceram durante 72h a amostra em vácuo, só a obtiveram acima de $500\text{ }^\circ\text{C}/3\text{h}$ [58,61].

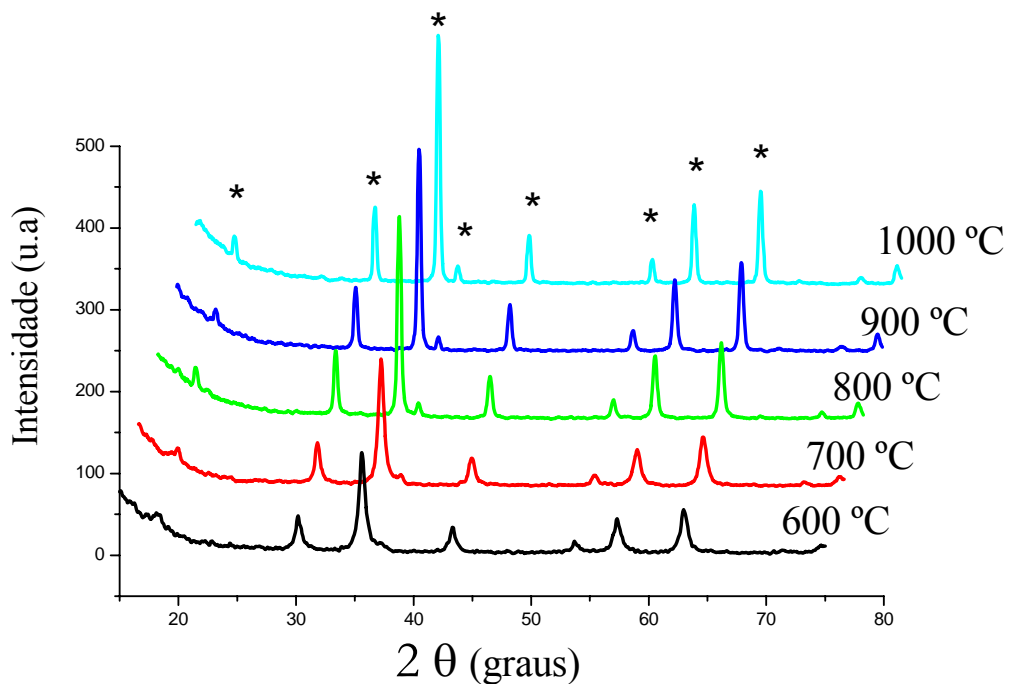


Figura 19. Difratoogramas de Raios – X para o espinélio CoCr_2O_4 . * Picos referentes ao espinélio.

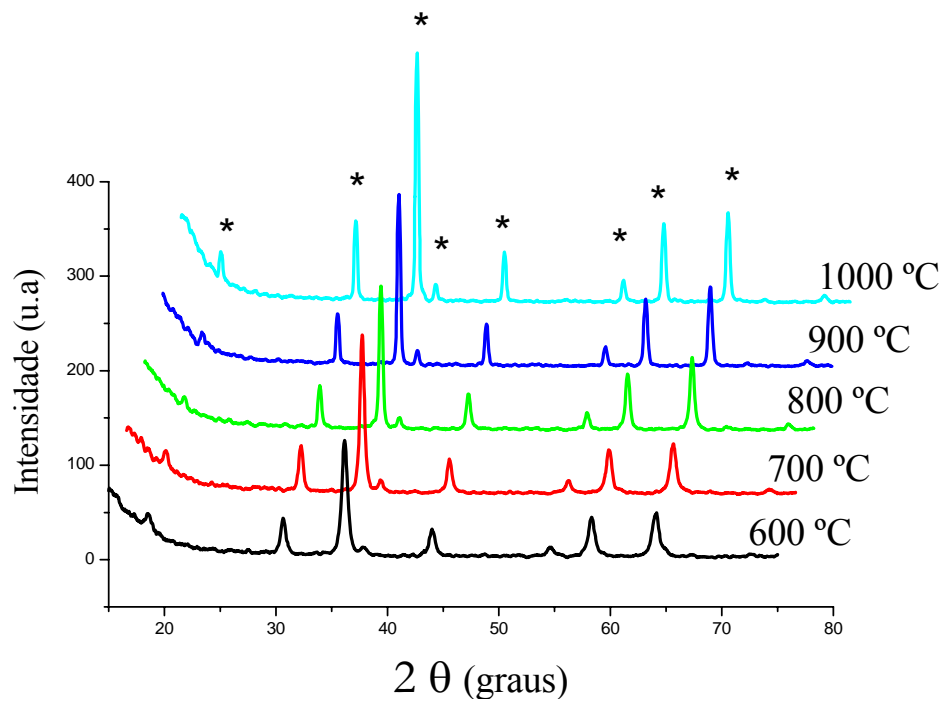


Figura 20. Difratoformas de Raios – X para o espinélio Co_2CrO_4 . * Picos referentes ao espinélio.

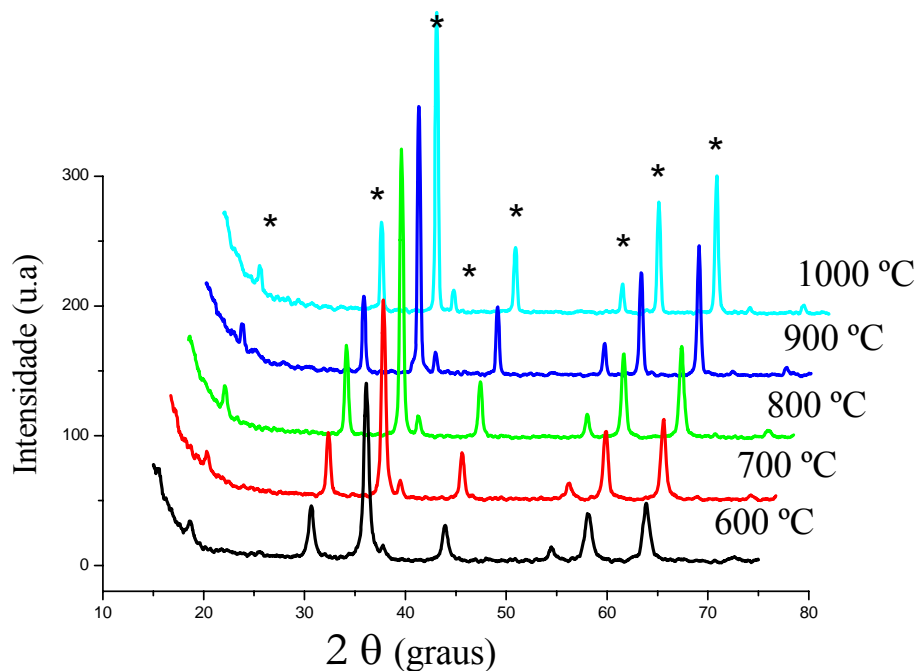


Figura 21. Difratoformas de Raios – X para o espinélio $\text{Co}_{2.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_4$. * Picos referentes ao espinélio.

4.3.1 Parâmetro de rede

Analisando os dados obtidos a partir dos difratogramas, foi possível calcular os parâmetros de rede do espinélio, em função da temperatura de calcinação e da quantidade e tipo do modificador da rede (Figura 22 e 23).

Os dados teóricos referentes ao parâmetro utilizado para cada cálculo de das amostras foi obtido através das fichas JCPDS, já informadas anteriormente.

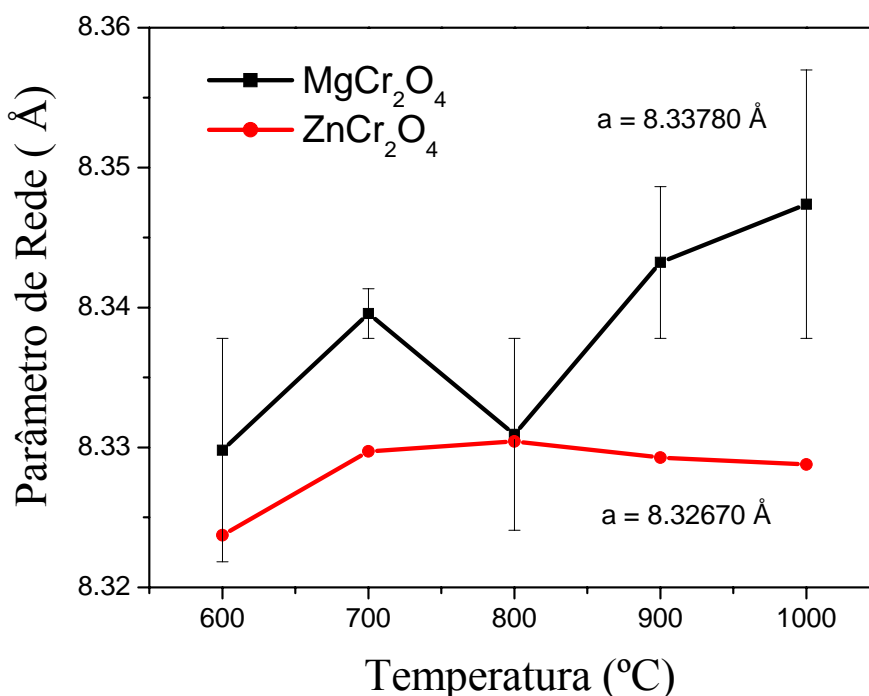


Figura 22. Parâmetro de rede para os espinélios MgCr₂O₄ e ZnCr₂O₄, em função da temperatura de calcinação.

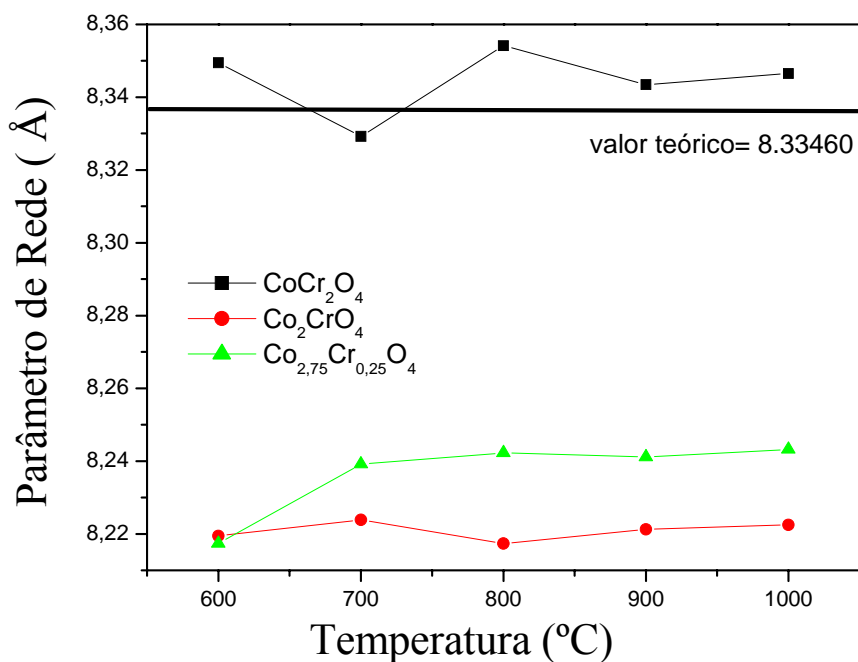


Figura 23. Parâmetro de rede para os espinelos CoCr_2O_4 , Co_2CrO_4 e $\text{Co}_{2,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$, em função da temperatura de calcinação.

Os parâmetros de rede da cromita de Zn e Mg estão próximos do valor teórico, contudo nota-se que os valores para as duas cromitas, calcinadas a 600 °C, são os que mais se distanciam dos valores teóricos. Essa pequena distorção pode estar relacionada à presença de íons Cr^{6+} a esta temperatura, já que como visto na literatura ^[21], acima de 700 °C, a concentração de Cr(VI) diminui. Sendo assim, a maior variação acontece para a cromita de magnésio, concordando com os dados de Infravermelho, onde esta apresenta uma banda bem mais intensa que as outras cromitas, referente a presença do íon Cr(VI), a 600 °C. O parâmetro de rede do MgCr_2O_4 tem uma tendência de aumento com o aumento da temperatura enquanto que o do ZnCr_2O_4 aumenta a partir de 700 °C e mantém uma variação insignificante.

Os parâmetros de rede das cromitas Co_2CrO_4 e $\text{Co}_{2,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$ se distanciam um pouco do valor teórico do CoCr_2O_4 , se aproximando mais do valor teórico da rede não substituída do espinelio de cobalto (Co_3O_4 , com a =

8,084 Å). Nestas amostras, a maioria dos cátions passa a ser cobalto, que, como já apresentado, também atua como formador de rede, modificando a força da ligação, que passa a ser maior pelo alto caráter covalente do cobalto e assim, o parâmetro de rede passa a diminuir. Esses valores apresentam um pequeno aumento, com o aumento da temperatura.

A variação do tamanho da célula unitária com a entrada de outro íon, muitas vezes obedece a uma relação linear, conhecida como lei de Vegard. A lei de Vegard é uma generalização, que se aplica a soluções sólidas, assumindo que a variação nos parâmetros de rede da célula unitária com a composição é governada somente pelos tamanhos dos átomos ou íons ativos, já que a rede está sendo formada pela distribuição aleatória de íons.

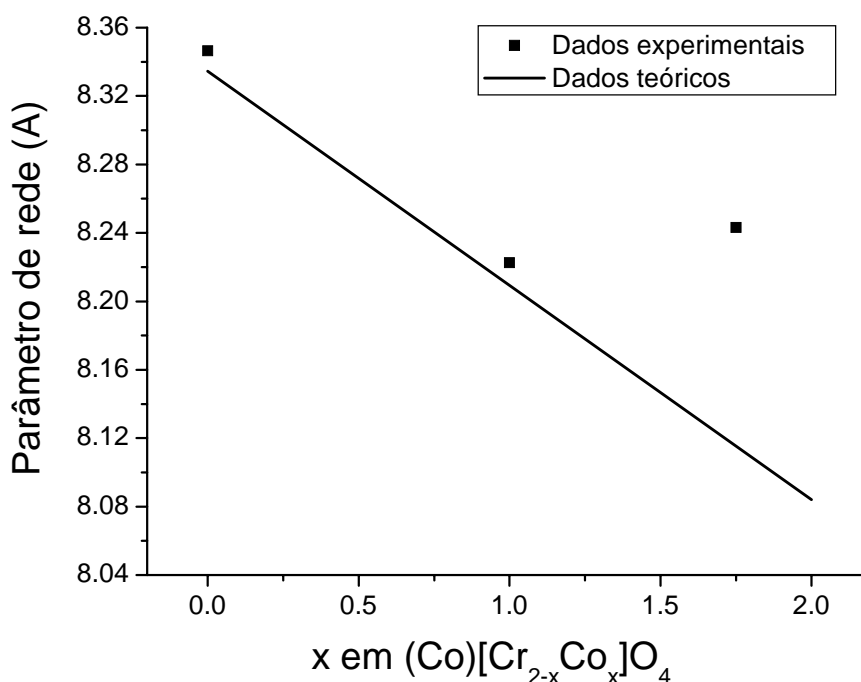


Figura 24. Parâmetros de rede das cromitas de cobalto a 1000 °C, comparadas com os valores teóricos do parâmetros da CoCr_2O_4 e do Co_3O_4

Segundo Rey, desvios de $< 5\%$ lei de Vegard são insignificantes e, portanto, permitem afirmar que estes modelos são satisfatórios [80]. Quando quantidades maiores de cobalto estão substituindo o cromo, as diferenças no parâmetro de rede, em relação à lei de Vegard, podem estar sendo causadas pela presença do Co(II) e do Co(III) em ambos os sítios, levando a um certo grau de inversão. Cabe ressaltar que o Co_3O_4 é um espinélio normal, contudo, o desvio observado na cromita $\text{Co}_{2,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$ indica que os cátions de cobalto Co^{2+} e Co^{3+} estão distribuídos aleatoriamente dentro da estrutura, ou seja, a organização esperada na forma $(\text{Co}^{2+})[\text{Co}^{3+}_{1,75}\text{Cr}^{3+}_{0,25}]\text{O}_4$ não é obedecida.

4.3.2 Desordem a longo alcance

A fim de avaliar a organização do material a longo alcance, em função da temperatura de calcinação, as larguras a meia altura (FWHM) foram calculadas, para o pico principal do espinélio (3 1 1).

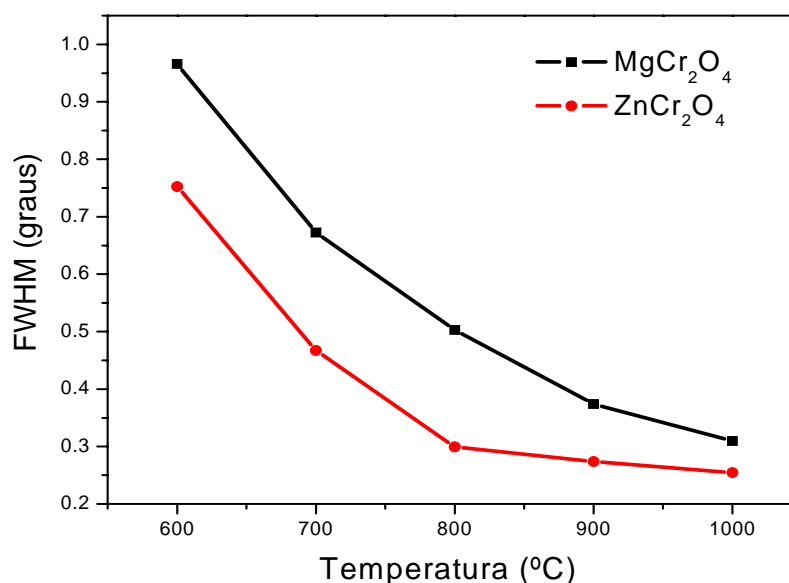


Figura 25. FWHM para os espinélios MgCr_2O_4 e ZnCr_2O_4 , em função da temperatura de calcinação.

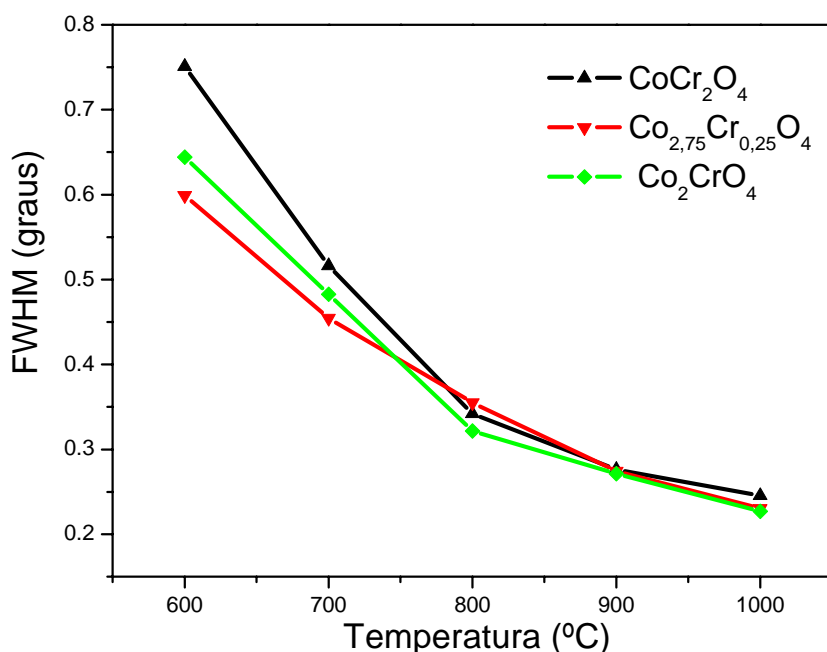
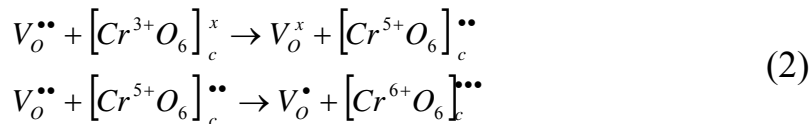


Figura 26. FWHM para os espinélios CoCr_2O_4 , Co_2CrO_4 e $\text{Co}_{2,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$, em função da temperatura de calcinação.

Todos os espinélios apresentam comportamento semelhante quanto à organização a longo alcance. À medida que a temperatura aumenta, os picos de difração vão ficando mais estreitos o que leva a uma menor largura a meia altura, indicando uma diminuição na quantidade de defeitos e um aumento na organização, a longo alcance, do material, conforme observado nas Figuras 25 e 26.

A cromita de Mg apresenta picos mais largos e de menor intensidade, o que está relacionado com uma maior quantidade de defeitos. Isso se deve ao fato desse metal possuir um alto caráter covalente, causando uma maior distorção na rede. Além disso, essa cromita forma maior quantidade de vacâncias, pela facilidade de se ligar a hidroxilas, as quais, com o aumento da temperatura, são eliminadas favorecendo a formação dessas vacâncias de oxigênio e levando a maior quantidade de defeitos na superfície do material. Outra possível consequência da formação das vacâncias é a formação de Cr^{5+} e Cr^{6+} que

também podem auxiliar a distorcer a rede. As reações 1 e 2, a seguir, ilustram como as vacâncias de oxigênio com carga positiva +2 funcionam como receptoras de elétrons dando origem a clusters $[Cr^{5+}O_6]^{**}$ e $[Cr^{6+}O_6]^{**}$, com a presença de Cr^{5+} e Cr^{6+} . Estas reações podem acontecer também para as outras cromitas.



Em relação às cromitas de cobalto, é interessante observar que, em baixas temperaturas, os materiais com menor FWHM são aqueles com maiores quantidades de Co, porém quando a temperatura aumenta os valores são bem próximos. A partir dos espectros de Infravermelho é possível observar que, nas amostras com maior concentração de cobalto, a largura das bandas Me – O praticamente não varia entre 600 e 800 °C, indicando que, a 600 °C, já há uma boa organização a curto alcance. Acreditamos que a organização a longo alcance está sendo favorecida pela organização a curto alcance desses materiais, facilitando o processo de cristalização em baixa temperatura.

4.3.3 Tamanho de cristalito

A variação no tamanho médio dos cristalitos em função da temperatura também foi avaliada, a partir da equação de Scherrer.

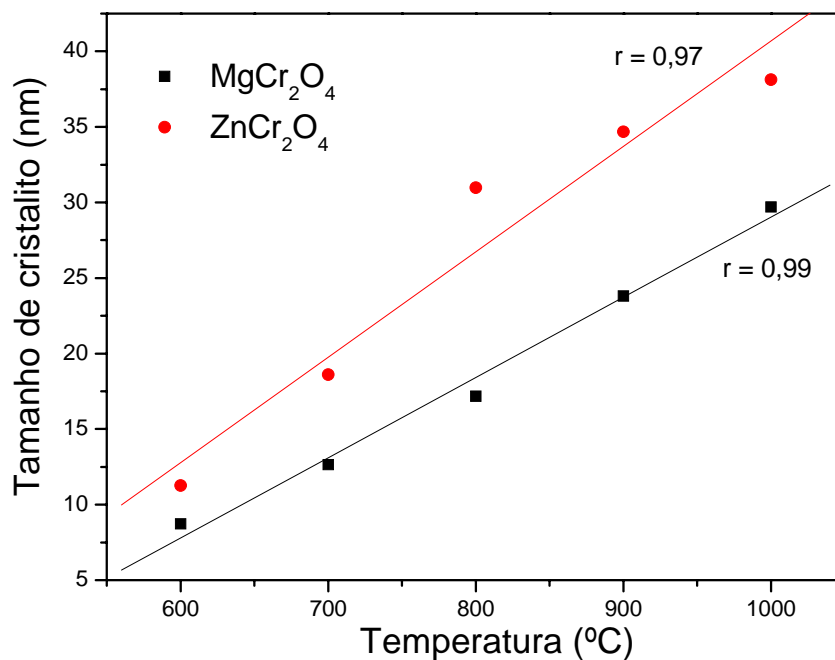


Figura 27. Tamanho de Cristalito para as cromitas em função da temperatura de calcinação.

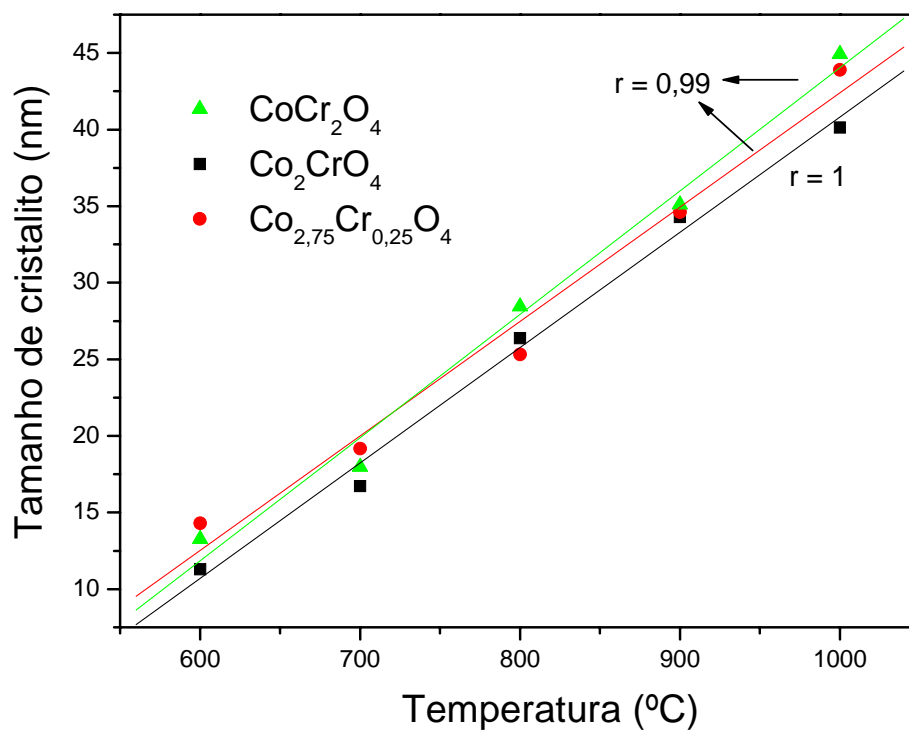


Figura 28. Tamanho de Cristalito para as cromitas em função da temperatura de calcinação.

Todos os materiais apresentam comportamento semelhante, sendo que o tamanho de cristalito aumenta com o aumento da temperatura, ou seja, o processo de difusão dos átomos está sendo auxiliado pelas temperaturas de calcinação mais altas.

Pode-se observar que a maior distorção na rede do MgCr_2O_4 dificulta a difusão dos átomos, por isso ela possui os menores tamanhos de cristalito em relação às outras cromitas.

É interessante observar que, enquanto a largura a meia altura dos picos diminui exponencialmente, o tamanho de cristalito aumenta quase linearmente. Deste modo, entre 900 e 1000 °C, o material não possui mais nenhuma modificação na organização a longo alcance, de modo que a energia fornecida ao sistema é utilizada, apenas, para o crescimento do cristal.

O crescimento linear do tamanho do cristalito está relacionado com uma boa eliminação de carbono, favorecida pelo método de síntese e pelo uso da controlado da atmosfera de oxigênio.

4.4 Espectros na região do UV-visível

As Figuras 29 a 33 ilustram os espectros de absorvância na região do UV-Visível, em função da temperatura de calcinação. A técnica foi significativamente relevante para a avaliação dos estados de oxidação, da posição dos íons dentro da estrutura cristalina e da formação do Cr^{6+} .

Nas cromitas de magnésio e zinco (Figuras 29 e 30), bandas são observadas entre 400 – 650 nm.

A primeira destas bandas, de maior intensidade, entre 200-300 nm, está relacionada à transferências de carga entre dois íons, que não influenciam na cor, pois ocorrem fora da região do visível. Essas bandas vão ficando mais intensas à medida que se aumenta a temperatura.

A segunda banda na cromita de magnésio acontece próxima a 370 nm, e tanto diminui quanto vai se deslocando para maiores comprimentos de onda e ficando mais definida, com o aumento da temperatura. A 1000 °C, esta banda aparece próxima a 446 nm e indica a absorção no violeta e azul.

Na cromita de zinco, esta segunda banda parece não se deslocar, mas só se define com o aumento da temperatura, apesar de não ficar mais intensa. Esta banda apresenta-se próxima a 424 nm e indica que o material está absorvendo na região do violeta.

Uma terceira banda, próxima a 600 nm, vai se formando com o aumento da temperatura, nas duas cromitas, sendo mais intensa na cromita de zinco, e é responsável pela cor amarela. Assim, as duas cromitas podem estar refletindo uma cor próxima do verde.

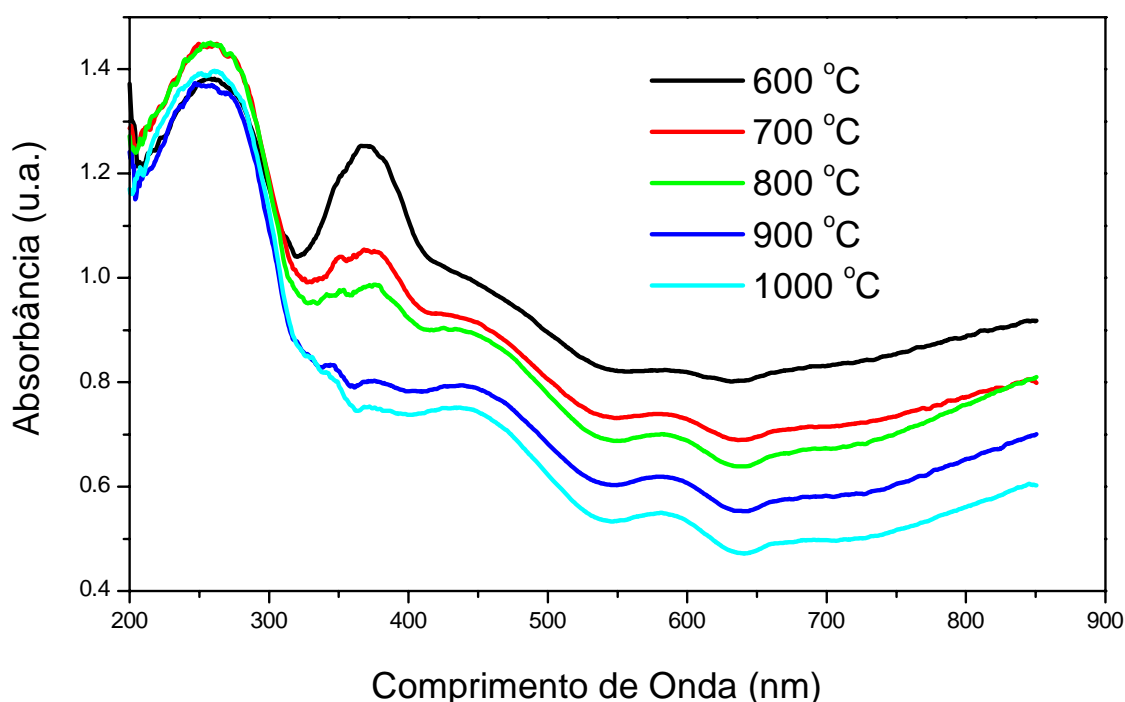


Figura 29. Espectro de absorvância dos pós de $MgCr_2O_4$ puros calcinados a diferentes temperaturas.

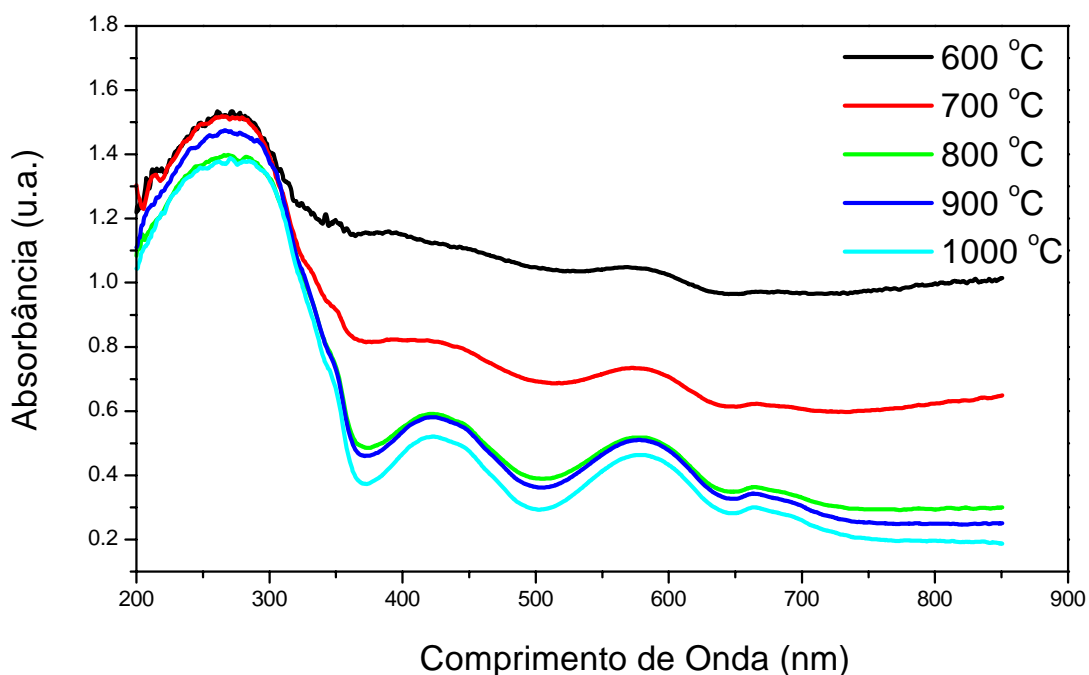


Figura 30. Espectro de Absorbância dos pós de ZnCr_2O_4 puros calcinados a diferentes temperaturas.

Nos espectros da cromita CoCr_2O_4 , a banda de transferência de carga também aparece, entre 200- 350 nm e vai ficando mais definida com o aumento da temperatura.

Uma banda larga entre 400-500 nm, de baixa intensidade, referente à região do azul, também fica mais definida com aumento da temperatura. E por último, uma terceira banda bastante intensa, com a tendência a decompor-se em três e com centro próximo a 630 nm, também apresenta maior definição com o aumento da temperatura, indicando que o material está refletindo na região do verde.

Contudo, quando grandes quantidades de cobalto estão substituindo o cromo, há absorção em quase toda a região do visível, e por isso a presença da banda de transferência de carga não é percebida. Isto possivelmente está acontecendo devido à presença do cobalto em estados de oxidação diferentes, já que isto faz com que o material absorva em diferentes regiões do visível. Além

disso, quando o cobalto ocupa os sítios octaédricos, antes ocupados pelo cromo, fótons com outros comprimentos de onda também vão sendo absorvidos. Observa-se, portanto, que a coloração do pigmento muda de acordo com a variação no sítio ocupado e no estado de oxidação do cobalto.

Duas bandas bem largas e de grande intensidade com centro em 420 e 660 nm, para a cromita Co_2CrO_4 e em 414 e 660 nm, para a cromita $\text{Co}_{2,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$, são observadas. Estas bandas diminuem de intensidade e ficam mais largas e menos definidas com o aumento da temperatura e da quantidade de cobalto, o que indica uma tendência à coloração preta, já que passam a absorver em praticamente toda a região do visível.

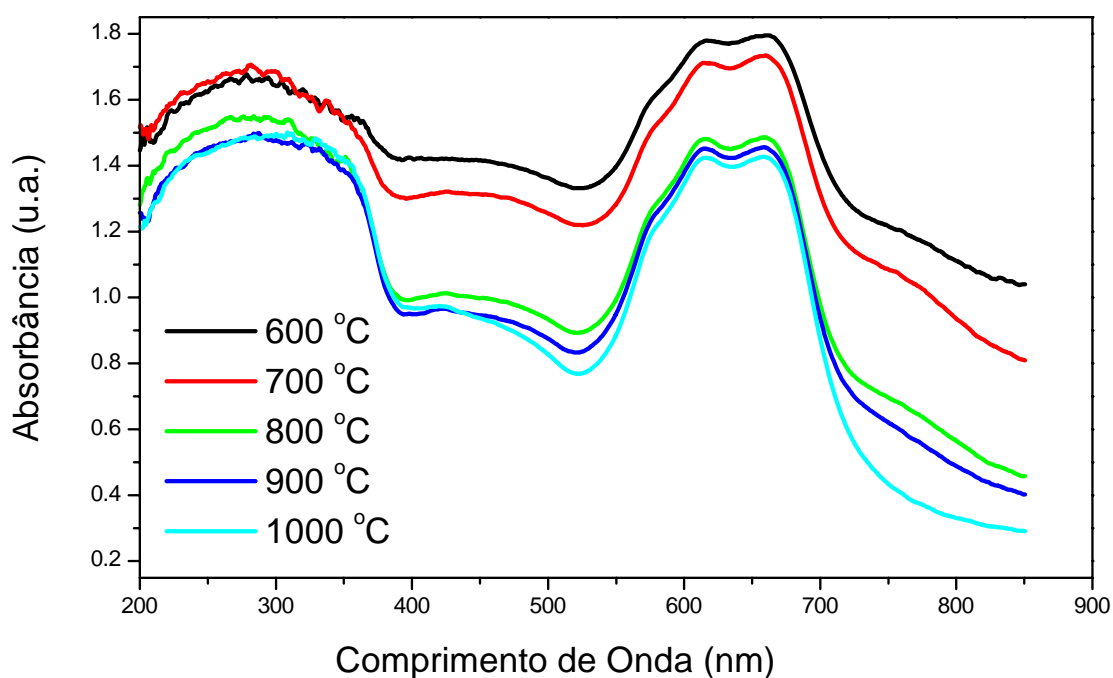


Figura 31. Espectro de Absorbância dos pós de CoCr_2O_4 puros calcinados a diferentes temperaturas.

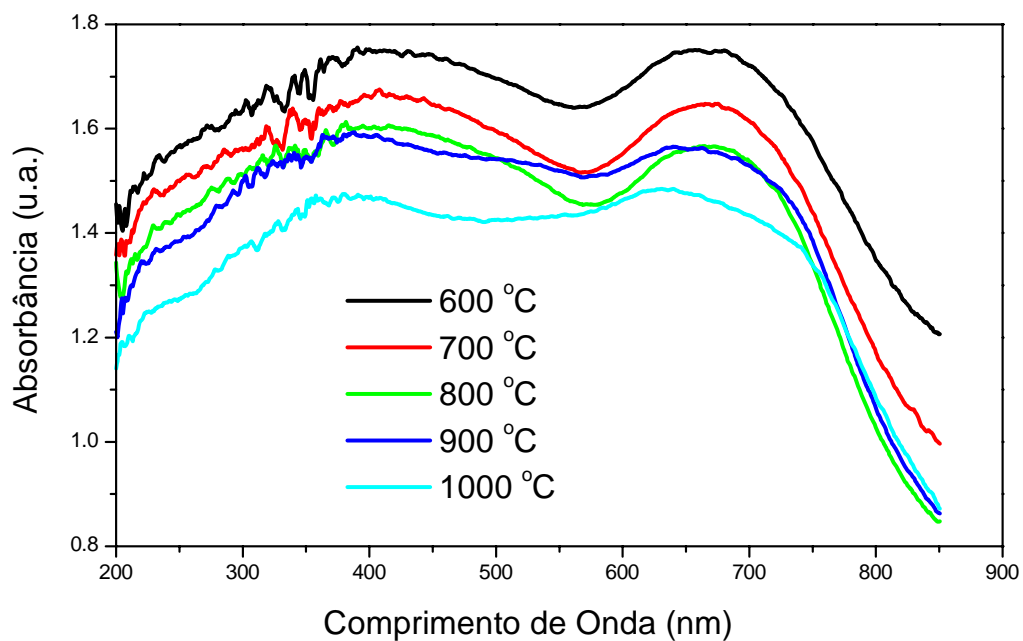


Figura 32. Espectro de Absorbância dos pós de Co_2CrO_4 puros calcinados a diferentes temperaturas.

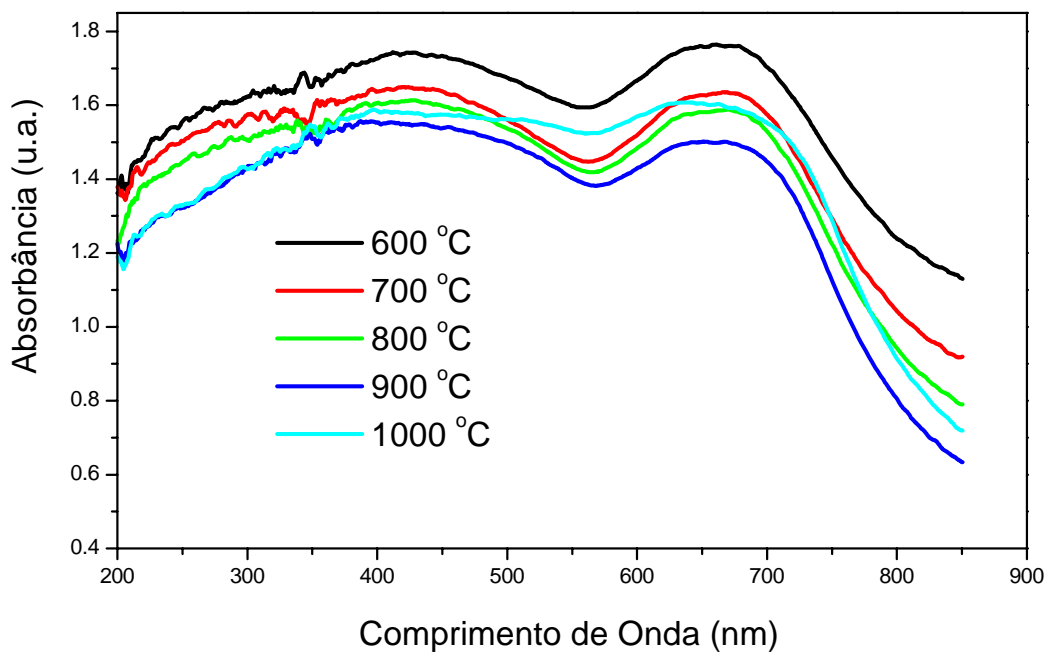


Figura 33. Espectro de Absorbância dos pós de $\text{Co}_{2,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$ puros calcinados a diferentes temperaturas.

A partir da deconvolução dos espectros de absorção, foi possível observar, com maior precisão, as regiões onde ocorrem as transições para cada íon, responsáveis pela cor.

A teoria do campo de ligante prediz a existência de três bandas de absorção para um íon Cr (III) em um ambiente octaédrico. As duas primeiras transições permitidas por spin, ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ e ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$, correspondem à absorção de energia na região do visível. A terceira transição permitida, ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$, é correspondente à absorção de luz ultravioleta e não afeta a cor. Segundo Dondi, estas transições permitidas por spin ocorrem nas regiões próximas a 17.500, 22.500 e a última em aproximadamente 42.000 cm^{-1} . Duas outras bandas fracas são correspondentes às transições ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^2G)$ e ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^2E({}^2G)$, na região de 13.500-13.600 cm^{-1} ($\sim 740 \text{ nm}$) [81].

Em relação aos sítios tetraédricos, segundo Lenaz, uma banda próxima a 13.000 cm^{-1} é atribuída à transição d-d permitida por spin do Cr^{3+} , enquanto que para o Cr^{2+} , neste mesmo sítio, a mesma encontra-se próximo a 6.500 cm^{-1} ($\sim 1500 \text{ nm}$) [82].

Outras bandas, encontradas em espectros de compostos com cromo, foram relacionadas a outros estados de oxidação do metal, por diversos autores.

Reinen cita uma banda referente ao Cr^{5+} em sítio tetraédrico, relativa à transição ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$. Albretch estudou espectros com bandas próximas a 10.600 e 12.000 cm^{-1} , aos quais atribuiu a bandas de Cr^{5+} . O íon Cr^{5+} neste mesmo sítio pode apresentar também uma banda próxima a 11.500 cm^{-1} , podendo estar sobreposta à banda do Cr^{3+} que também aparece próxima a essa região [83,84].

Segundo Tão et al., os íons Cr^{6+} podem apresentar bandas em espectros de absorção na região do UV em torno de 26.800 e 35.700 cm^{-1} , relacionadas com a formação dos íons CrO_4^{2-} [85]. De acordo com Reinen, essa banda é observada em 24.000 cm^{-1} , podendo deslocar-se até 26.000 cm^{-1} , sendo relativa à transição ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$ [83].

As bandas referentes a transições do cromo, tanto em sítios octaédricos quanto tetraédricos, foram encontradas em todos os espectros das cromitas, como pode ser visto na Tabela 10.

Tabela 10 - Regiões de absorção do MgCr_2O_4 em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Região de máxima intensidade (cm ⁻¹)	Amplitude (u.a.)	FWHM (cm ⁻¹)	Atribuição
<u>600 °C</u>	11.185	0.13	4125	Cr ⁵⁺ O ₄
	17.250	0.02	1055	Cr ³⁺ O ₆ (ν ₁)
	21.870	0.16	4073	Cr ³⁺ O ₆ (ν ₂)
	26.966	0.31	5724	Cr ⁶⁺
	35.414	0.49	7861	Cr ⁶⁺
	41.821	0.55	9601	Cr ³⁺ O ₆ (ν ₃)
	52.794	0.64	12419	
<u>700 °C</u>	10.897	0.14	3952	Cr ⁵⁺ O ₄
	17.219	0.02	1033	Cr ³⁺ O ₆ (ν ₁)
	22.311	0.19	4478	Cr ³⁺ O ₆ (ν ₂)
	26.652	0.29	4068	Cr ⁶⁺
	29.320	0.10	3033	Cr ⁵⁺ O ₄
	35.103	0.41	7778	Cr ⁶⁺
	41.602	0.60	10947	Cr ³⁺ O ₆ (ν ₃)
53.067	0.68	13192		
<u>800 °C</u>	10.778	0.20	3333	Cr ⁵⁺ O ₄
	17.107	0.03	9637	Cr ³⁺ O ₆ (ν ₁)
	22.820	0.24	5546	Cr ³⁺ O ₆ (ν ₂)
	26.447	0.19	2939	Cr ⁶⁺
	28.782	0.16	2900	Cr ⁵⁺ O ₄
	35.966	0.54	9288	Cr ⁶⁺
	44.3781	0.63	13023	Cr ³⁺ O ₆ (ν ₃)
53.067	0.63	6285		
<u>900 °C</u>	10.828	0.17	3546	Cr ⁵⁺ O ₄
	17.147	0.04	1149	Cr ³⁺ O ₆ (ν ₁)
	22.654	0.22	5211	Cr ³⁺ O ₆ (ν ₂)
	26.160	0.12	2886	Cr ⁶⁺
	28.819	0.17	3591	Cr ⁵⁺ O ₄
	35.137	0.54	7307	Cr ⁶⁺
	41.025	0.57	8517	Cr ³⁺ O ₆ (ν ₃)
50.146	0.59	12342		
<u>1000 °C</u>	10.711	0.16	3016	Cr ⁵⁺ O ₄
	17.180	0.04	1128	Cr ³⁺ O ₆ (ν ₁)
	22.592	0.25	5084	Cr ³⁺ O ₆ (ν ₂)
	26.371	0.15	3287	Cr ⁶⁺

29.042	0.13	2758	Cr ⁵⁺ O ₄
35.632	0.65	9025	Cr ⁶⁺
44.129	0.76	11791	Cr ³⁺ O ₆ (ν ₃)
50.789	0.32	5375	

De acordo com os espectros de absorção da cromita de magnésio, são observadas as três bandas referentes ao Cr³⁺ em sítio octaédrico, associadas a bandas de Cr⁵⁺ e Cr⁶⁺, que apresentam comportamentos distintos. A banda de maior energia de Cr⁶⁺ está presente em todos os espectros e aumenta gradativamente até 1000 °C, enquanto a de menor energia diminui com o aparecimento e aumento da intensidade da banda de Cr⁵⁺, em sítio tetraédrico, que por sua vez, aumenta até 800 °C, diminuindo em seguida.

As bandas referentes ao Cr⁶⁺ estão presentes também no Infravermelho, sobrepostas a carbonatos, na região próxima a 890 cm⁻¹. Como a banda se mantém até 1000 °C, apesar de o carbonato diminuir com a temperatura, acredita-se que o Cr⁶⁺ está presente em todas as temperaturas.

Como já comentado anteriormente, a formação do Cr⁶⁺ pode ser explicada pela presença acentuada de hidroxilas no material, que são eliminadas durante a calcinação, em forma de água, o que conseqüentemente leva à formação de vacâncias de oxigênio. As vacâncias, que são receptoras de elétrons, facilitam a oxidação do cromo (vide reação 2).

Os espectros da cromita de zinco (Tabela 11) apresentam bandas de transição referentes aos diversos estados de oxidação do cromo, quando a calcinação é feita a 600 °C, inclusive de Cr⁶⁺, que desaparece nas temperaturas seguintes. A partir de 1000 °C, o cromo tende a se oxidar novamente, mas não chega a formar Cr⁶⁺, o que confirma novamente as bandas encontradas nos Espectros de Infravermelho, uma vez que o ZnCr₂O₄ não apresenta bandas tão intensas nessa região.

Tabela 11 - Regiões de absorção do ZnCr_2O_4 em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Região de máxima intensidade (cm^{-1})	Amplitude (u.a.)	FWHM (cm^{-1})	Referente
<u>600 °C</u>	11.104	0.17	8326	Cr^{5+}O_4
	17.635	0.15	3721	Cr^{3+}O_6 (ν_1)
	21.917	0.22	4688	Cr^{3+}O_6 (ν_2)
	25.493	0.21	3876	Cr^{6+}
	28.604	0.15	3810	Cr^{5+}O_4
	34.453	0.54	8494	CT
	41.553	0.52	9026	Cr^{3+}O_6 (ν_3)
	47.171	0.25	5490	
	51.282	0.34	4919	
<u>700 °C</u>	11.334	0.04	1432	Cr^{5+}O_4
	17.441	0.11	2090	Cr^{3+}O_6 (ν_1)
	23.758	0.18	6685	Cr^{3+}O_6 (ν_2)
	33.929	0.47	8510	CT
	41.854	0.79	14412	Cr^{3+}O_6 (ν_3)
	47.102	0.10	3176	
	51.574	0.54	4663	
<u>800 °C</u>	14.735	0.04	8529	Cr^{3+}O_4
	17.438	0.21	2692	Cr^{3+}O_6 (ν_1)
	23.221	0.27	4425	Cr^{3+}O_6 (ν_2)
	32.521	0.68	7770	CT
	39.886	0.99	10870	Cr^{3+}O_6 (ν_3)
	45.702	0.29	6261	
	51.574	0.75	8104	
<u>900 °C</u>	14.668	0.06	1020	Cr^{3+}O_4
	17.406	0.25	2872	Cr^{3+}O_6 (ν_1)
	23.174	0.31	4743	Cr^{3+}O_6 (ν_2)
	32.797	0.74	8149	CT
	40.446	1.08	11744	Cr^{3+}O_6 (ν_3)
	49.936	0.71	9348	
<u>1000 °C</u>	14.655	0.06	1115	Cr^{3+}O_4
	17.364	0.26	2834	Cr^{3+}O_6 (ν_1)
	23.369	0.31	4602	Cr^{3+}O_6 (ν_2)
	30.230	0.26	4844	Cr^{5+}O_4
	33.910	0.71	7409	CT

	40.772	0.95	11502	Cr ³⁺ O ₆ (ν ₃)
	52.461	0.79	14413	

Esses resultados também concordam com o grau elevado de desordem a longo alcance, encontrado na FWHM dessa cromita a 600 °C, que está sendo causado pela formação do Cr⁶⁺, que de acordo com a literatura é a temperatura propícia à oxidação do cromo, voltando a reduzir em temperaturas maiores que 700 °C.

Um ponto importante é o aumento da intensidade das bandas referentes ao Cr³⁺O₆, até a temperatura de 900 °C, que está associada à oxidação do cromo a 1000 °C, o que indica que uma parcela destes Cr³⁺ estão passando a Cr⁵⁺, nesta temperatura.

Bandas de alta energia próximas a 32.500 ou 35.000 cm⁻¹ possivelmente estão associadas a transições por transferência de carga entre metais de transição e/ou o oxigênio, que não influem na cor, por estarem na região do ultra-violeta.

Os espectros das cromitas de cobalto (Tabelas 12 a 14) apresentam uma grande quantidade de bandas, já que os dois metais de transição, cobalto e cromo, podem facilmente mudar de estado de oxidação e de posição dentro da estrutura, buscando uma maior estabilidade.

O diagrama de nível de energia para o Co²⁺ (configuração d⁷) em campo ligante octaédrico e tetraédrico, apresenta três transições permitidas por spin. Uma banda tripla com ν₁, ν₂ e ν₃ entre 13000 - 18000 cm⁻¹ é referente a transição ⁴A₂ (F) → ⁴T₁ (P), para os íons Co²⁺ em sítios tetraédricos. De acordo com Meseguer et al. essas múltiplas bandas ⁴A₂ (F) → ⁴T₁ (P) são observadas entre 15.000- 18.000 cm⁻¹, além da transição ⁴A₂ → ⁴T₁ (F), próximas a 10.000 cm⁻¹. Para o Co(II) em sítio octaédrico, observa-se uma banda próxima a 20.000 cm⁻¹ referente a uma transição ⁴T₁ (F) → ⁴T₁ (P) [86].

Segundo Kim, bandas de absorção referentes a transições de transferência de carga d-d entre íons do cobalto t_{2g}(Co³⁺) → t_{2g}(Co²⁺), podem ser observadas

próximas à região de 13.315 cm^{-1} . Outras bandas são observadas quando o cobalto encontra-se em sítio octaédrico, uma em 22.500 cm^{-1} , referente a transição p-d (O^{2-}) \rightarrow $t_{2g}(Co^{2+})$ e outra em 19.380 cm^{-1} , referente a transição p(O^{2-}) \rightarrow $e_g(Co^{3+})$ [87].

Marinova também estudou espectros onde o Co^{3+} em sítio octaédrico apresentou uma banda próxima a 20.000 cm^{-1} . Segundo Calas, quando o Co^{3+} encontra-se em ambiente octaedral outras bandas podem ocorrer, referentes às transições permitidas por spin $4A_{2g}(F)\rightarrow 4T_{2g}(F)$ e $4A_{2g}(F)\rightarrow 4T_{1g}(F)$, próximas a 15.000 e 23.000 cm^{-1} , respectivamente [88].

Com base nessas informações, foi realizada a atribuição das bandas, como apresentado nas Tabelas 12 a 14.

Tabela 12 - Regiões de absorção do CoCr_2O_4 em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Região de máxima intensidade(cm^{-1})	Amplitude (u.a.)	FWHM (cm^{-1})	Atribuição
<u>600 °C</u>	13.196	0.10	1214	$\text{Co}^{2+}\text{O}_4(\nu_1)$, Cr^{3+}O_4
	14.857	0.27	1185	$\text{Co}^{2+}\text{O}_4(\nu_2)$
	16.142	0.66	3055	$\text{Co}^{2+}\text{O}_4(\nu_3)$
	21.235	0.31	6326	Co^{3+}O_6 , $\text{Cr}^{3+}\text{O}_6(\nu_2)$
	28.025	0.32	7995	Cr^{5+}O_4
	34.910	0.48	10585	CT
	44.546	0.46	12594	$\text{Cr}^{3+}\text{O}_6(\nu_3)$
	50.184	0.21	3267	
52.812	0.42	3062		
<u>700 °C</u>	13.199	0.21	1822	$\text{Co}^{2+}\text{O}_4(\nu_1)$, Cr^{3+}O_4
	14.898	0.31	1116	$\text{Co}^{2+}\text{O}_4(\nu_2)$
	16.077	0.74	2974	$\text{Co}^{2+}\text{O}_4(\nu_3)$
	21.439	0.51	9096	Co^{3+}O_6 , $\text{Cr}^{3+}\text{O}_6(\nu_2)$
	28.469	0.13	3297	Cr^{5+}O_4
	32.663	0.82	11114	CT (Co-Cr)
	41.426	0.65	10239	$\text{Cr}^{3+}\text{O}_6(\nu_3)$
	49.827	0.63	10225	
<u>800 °C</u>	13.225	0.15	1215	$\text{Co}^{2+}\text{O}_4(\nu_1)$, Cr^{3+}O_4
	14.888	0.42	1274	$\text{Co}^{2+}\text{O}_4(\nu_2)$
	16.267	0.85	2948	$\text{Co}^{2+}\text{O}_4(\nu_3)$
	21.318	0.43	6889	Co^{3+}O_6 , $\text{Cr}^{3+}\text{O}_6(\nu_2)$
	28.272	0.20	3191	Cr^{5+}O_4
	32.563	0.98	11716	CT (Co-Cr)
	41.356	0.66	9679	$\text{Cr}^{3+}\text{O}_6(\nu_3)$
	49.038	0.70	10421	
<u>900 °C</u>	13.237	0.11	1212	$\text{Co}^{2+}\text{O}_4(\nu_1)$, Cr^{3+}O_4
	14.882	0.39	1186	$\text{Co}^{2+}\text{O}_4(\nu_2)$
	16.220	0.91	3090	$\text{Co}^{2+}\text{O}_4(\nu_3)$
	21.326	0.43	6558	Co^{3+}O_6 , $\text{Cr}^{3+}\text{O}_6(\nu_2)$
	28.356	0.20	3344	Cr^{5+}O_4
	31.353	0.82	11032	CT (Co-Cr)
	41.714	0.90	13581	$\text{Cr}^{3+}\text{O}_6(\nu_3)$
	50.859	0.56	11251	
<u>1000 °C</u>	14.868	0.42	1197	$\text{Co}^{2+}\text{O}_4(\nu_1)$, Cr^{3+}O_4

16.220	0.97	3086	$\text{Co}^{2+} \text{O}_4(\nu_2)$
22.020	0.56	7031	$\text{Co}^{3+} \text{O}_6, \text{Cr}^{3+} \text{O}_6 (\nu_2)$
28.345	0.43	4747	$\text{Cr}^{5+} \text{O}_4$
32.917	1.01	10094	CT (Co-Cr)
41.350	0.81	9964	$\text{Cr}^{3+} \text{O}_6(\nu_3)$
49.751	0.78	11431	

As atribuições das bandas de UV-vis, para o CoCr_2O_4 indicam que os espectros das cromitas apresentam bandas referentes à presença de Co^{2+} e Co^{3+} , contudo todos os íons de Co(II) encontram-se em sítios octaédricos, o que serve de indicação para que o pigmento apresente coloração verde. Essa cromita apresenta também uma tendência à oxidação do cromo, mas não chega a formar Cr^{6+} . Bandas referentes a Cr^{5+} apresentam-se de forma mais intensa a 600 °C, reduzindo a temperaturas maiores, e voltando a aumentar a 1000 °C, como foi observado também na cromita de zinco. Nota-se que há uma tendência à oxidação do cromo nas temperaturas de 600 e 1000 °C. Esse resultado concorda com a pouca intensidade das bandas de Infravermelho, na região de sobreposição de bandas de Cr^{6+} e de carbonatos.

Como as bandas de Co^{3+} estão sobrepostas às bandas do cromo em sítio octaédrico, não é possível confirmar realmente a presença do íon neste sítio.

Novamente bandas de transferências de carga d-d aparecem em região de alta energia, já que os dois metais são de transição.

Quando uma maior quantidade de cobalto é adicionada ao espinélio, observa-se que os espectros das cromitas Co_2CrO_4 e $\text{Co}_{2,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$ apresentam bandas referentes a presença de Co^{2+} e Co^{3+} , nos dois sítios, octaédricos e tetraédricos. Nessas cromitas, os íons de Co(III) possuem bandas próprias e confirmam a sua presença, como era esperado. Contudo, é possível notar que há uma transição eletrônica entre o cobalto e o oxigênio em todas as temperaturas, e por isso, há uma contínua transição $\text{Co(II)} \leftrightarrow \text{Co(III)}$, e assim, os dois podem estar coexistindo nos dois sítios.

Tabela 13 - Regiões de absorção do Co_2CrO_4 em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Região de máxima intensidade(cm^{-1})	Amplitude (u.a.)	FWHM (cm^{-1})	Atribuição
<u>600 °C</u>	13.558	0.26	6799	$\text{Co}^{2+} \text{O}_4(\nu_1)$, $\text{Cr}^{3+} \text{O}_4$
	14.492	0.34	3421	$\text{Co}^{2+} \text{O}_4(\nu_2)$
	18.930	0.62	8237	$\text{Co}^{3+} \text{O}_6$, CT ($\text{O}^{2-} - \text{Co}^{3+}$)
	25.333	0.64	8340	$\text{Co}^{3+} \text{O}_6$, $\text{Cr}^{3+} \text{O}_6(\nu_2)$, $\text{Cr}^{6+} \text{O}_4$
	32.721	0.63	9654	CT
	41.093	0.57	9721	$\text{Cr}^{3+} \text{O}_6(\nu_3)$
	48.294	0.42	7903	
<u>700 °C</u>	13.563	0.28	1738	$\text{Co}^{2+} \text{O}_4(\nu_1)$, $\text{Cr}^{3+} \text{O}_4$
	15.164	0.46	2730	$\text{Co}^{2+} \text{O}_4(\nu_2)$
	18.023	0.30	4675	$\text{Co}^{3+} \text{O}_6$, CT ($\text{O}^{2-} - \text{Co}^{3+}$)
	22.323	0.43	7287	$\text{Co}^{3+} \text{O}_6$, $\text{Cr}^{3+} \text{O}_6(\nu_2)$
	28.519	0.44	10552	CT
	38.251	0.43	13097	$\text{Cr}^{3+} \text{O}_6(\nu_3)$
	48.314	0.29	11264	
<u>800 °C</u>	13.559	0.34	1959	$\text{Co}^{2+} \text{O}_4(\nu_1)$, $\text{Cr}^{3+} \text{O}_4$
	15.163	0.51	2918	$\text{Co}^{2+} \text{O}_4(\nu_2)$
	18.191	0.40	5116	$\text{Co}^{3+} \text{O}_6$, CT ($\text{O}^{2-} - \text{Co}^{3+}$)
	22.729	0.53	7870	$\text{Co}^{3+} \text{O}_6$, $\text{Cr}^{3+} \text{O}_6(\nu_2)$
	29.977	0.62	11784	CT
	40.256	0.50	12724	$\text{Cr}^{3+} \text{O}_6(\nu_3)$
	50.061	0.40	13603	
<u>900 °C</u>	13.446	0.35	1980	$\text{Co}^{2+} \text{O}_4(\nu_1)$, $\text{Cr}^{3+} \text{O}_4$
	15.146	0.48	3065	$\text{Co}^{2+} \text{O}_4(\nu_2)$
	18.114	0.45	5300	$\text{Co}^{3+} \text{O}_6$, CT ($\text{O}^{2-} - \text{Co}^{3+}$)
	23.244	0.57	8685	$\text{Co}^{3+} \text{O}_6$, $\text{Cr}^{3+} \text{O}_6(\nu_2)$
	31.615	0.66	12179	CT (Co-Cr)
	40.951	0.36	9856	$\text{Cr}^{3+} \text{O}_6(\nu_3)$
	48.240	0.40	10717	
<u>1000 °C</u>	13.286	0.28	2102	$\text{Co}^{2+} \text{O}_4(\nu_1)$, $\text{Cr}^{3+} \text{O}_4$
	15.142	0.43	3663	$\text{Co}^{2+} \text{O}_4(\nu_2)$
	18.401	0.49	6482	$\text{Co}^{3+} \text{O}_6$, CT ($\text{O}^{2-} - \text{Co}^{3+}$)
	24.622	0.55	8843	$\text{Co}^{3+} \text{O}_6$, $\text{Cr}^{3+} \text{O}_6(\nu_2)$, $\text{Cr}^{6+} \text{O}_4$
	32.578	0.53	11241	CT (Co-Cr)
	43.204	0.45	11855	$\text{Cr}^{3+} \text{O}_6(\nu_3)$

	54.173	0.49	10057
--	--------	------	-------

Essas cromitas possuem comportamentos semelhantes e apresentam também uma tendência à oxidação do cromo, formando Cr^{6+} a 600 °C e depois a 1000 °C. No intervalo entre estas temperaturas, o cromo é reduzido novamente a Cr^{3+} . Contudo a banda do Cr^{6+} está sobreposta a bandas referentes ao Cr^{3+} em sítio octaédrico e por isso não é possível ter certeza de sua presença, já que as banda referente à presença deste íon também não é muito aparente nos espectros de Infravermelho, apresentando-se muito fracas.

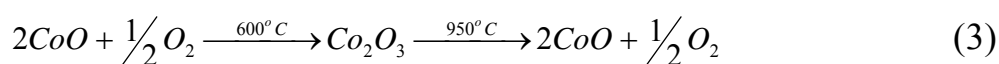
Tabela 14 - Regiões de absorção do $\text{Co}_{2,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$ em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Região de máxima intensidade (cm^{-1})	Amplitude (u.a.)	FWHM (cm^{-1})	Atribuições
<u>600 °C</u>	13.983	0.26	2115	$\text{Co}^{2+} \text{O}_4(\nu_1)$, $\text{Cr}^{3+} \text{O}_4$
	15.521	0.41	3002	$\text{Co}^{2+} \text{O}_4(\nu_2)$
	19.117	0.31	6341	$\text{Co}^{3+} \text{O}_6$, CT ($\text{O}^{2-} - \text{Co}^{3+}$)
	24.310	0.48	8998	$\text{Co}^{3+} \text{O}_6$, $\text{Cr}^{3+} \text{O}_6(\nu_2)$, $\text{Cr}^{6+} \text{O}_4$
	33.275	0.44	11457	CT
	42.323	0.29	9484	$\text{Cr}^{3+} (\nu_3)$
	49.667	0.20	8821	
<u>700 °C</u>	14.078	0.41	2583	$\text{Co}^{2+} \text{O}_4(\nu_1)$, $\text{Cr}^{3+} \text{O}_4$
	15.688	0.39	2967	$\text{Co}^{2+} \text{O}_4(\nu_2)$
	18.839	0.35	6201	$\text{Co}^{3+} \text{O}_6$, CT ($\text{O}^{2-} - \text{Co}^{3+}$)
	23.743	0.61	8893	$\text{Co}^{3+} \text{O}_6$, $\text{Cr}^{3+} \text{O}_6(\nu_2)$
	31.955	0.59	10752	CT
	40.084	0.44	9999	$\text{Cr}^{3+} \text{O}_6(\nu_3)$
	48.237	0.44	10901	
<u>800 °C</u>	13.970	0.40	2099	$\text{Co}^{2+} \text{O}_4(\nu_1)$, $\text{Cr}^{3+} \text{O}_4$
	15.585	0.50	2798	$\text{Co}^{2+} \text{O}_4(\nu_2)$
	18.702	0.37	5285	$\text{Co}^{3+} \text{O}_6$, CT ($\text{O}^{2-} - \text{Co}^{3+}$)
	23.313	0.61	8328	$\text{Co}^{3+} \text{O}_6$, $\text{Cr}^{3+} \text{O}_6(\nu_2)$
	31.824	0.66	11742	CT
	40.920	0.44	9872	$\text{Cr}^{3+} \text{O}_6(\nu_3)$
	48.444	0.40	9890	
<u>900 °C</u>	13.881	0.41	2248	$\text{Co}^{2+} \text{O}_4(\nu_1)$, $\text{Cr}^{3+} \text{O}_4$
	15.484	0.54	3100	$\text{Co}^{2+} \text{O}_4(\nu_2)$
	18.743	0.52	5829	$\text{Co}^{3+} \text{O}_6$, CT ($\text{O}^{2-} - \text{Co}^{3+}$)
	23.771	0.70	8756	$\text{Co}^{3+} \text{O}_6$, $\text{Cr}^{3+} \text{O}_6(\nu_2)$
	31.504	0.72	11380	CT
	41.438	0.59	11736	$\text{Cr}^{3+} \text{O}_6(\nu_3)$
	49.992	0.43	9856	
<u>1000 °C</u>	13.825	0.28	2203	$\text{Co}^{2+} \text{O}_4(\nu_1)$, $\text{Cr}^{3+} \text{O}_4$
	15.148	0.47	3916	$\text{Co}^{2+} \text{O}_4(\nu_2)$
	18.163	0.65	7971	$\text{Co}^{3+} \text{O}_6$, CT ($\text{O}^{2-} - \text{Co}^{3+}$)
	24.928	0.86	10573	$\text{Co}^{3+} \text{O}_6$, $\text{Cr}^{3+} \text{O}_6(\nu_2)$, $\text{Cr}^{6+} \text{O}_4$
	33.457	0.67	10857	CT
	42.379	0.63	11372	$\text{Cr}^{3+} \text{O}_6(\nu_3)$

	49.880	0.42	9081
--	--------	------	------

Novamente bandas de transferências de carga d-d aparecem em região de alta energia, já que os dois metais são de transição.

A oxidação do cromo a Cr^{6+} nas cromitas com maior quantidade de cobalto pode estar também relacionada à transição de fase que ocorre com o cobalto em presença de oxigênio, como apresentado na Equação (3).



Exatamente nas temperaturas de 600 e 1000°C os espectros exibem bandas de absorção do Cr^{6+} , nas cromitas Co_2CrO_4 e $\text{Co}_{2,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$ e as bandas de Cr^{5+} ficam mais intensas na cromita CoCr_2O_4 . Nestas temperaturas, pode estar havendo um processo de transferência de carga, onde o elétron capturado pelo cobalto pode ser proveniente do cromo, causando a redução do cobalto e conseqüentemente levando à oxidação do cromo e a formação do Cr^{5+} e Cr^{6+} .

4.5 Colorimetria

Os parâmetros colorimétricos foram obtidos de acordo com o sistema CIEL*a*b*. A variação das cores das cromitas, calcinadas entre 600 e 1000 °C, pode ser observada na Figura 34.

As cores nas cromitas de magnésio, zinco e cobalto ficam mais claras à medida que aumenta-se a temperatura de calcinação, ou seja, o valor de L^* aumenta, de modo que os pigmentos apresentam-se mais escuros nas temperaturas de 600 e 700 °C (Tabela 15). Esse fato pode estar relacionado à presença de compostos de carbono, como observado pelos espectros de infravermelho.



Figura 34. Cores dos pigmentos obtidos entre 600 e 1000 °C.

Tabela 15 - Parâmetros colorimétricos das cromitas em diferentes temperaturas.

Amostra	Temperatura (°C)	L*	a*	b*
MgCr₂O₄	600	41,91	-0,98	10,60
	700	48,01	-0,90	11,90
	800	47,26	-0,37	13,63
	900	52,06	-0,54	12,95
	1000	65,37	-0,21	17,62
ZnCr₂O₄	600	33,03	0,31	4,59
	700	49,66	-0,93	5,82
	800	62,34	-5,18	6,48
	900	64,21	-5,40	7,53
	1000	67,88	-6,85	7,31
CoCr₂O₄	600	22,54	-12,97	-3,69
	700	24,12	-13,83	-3,10
	800	32,94	-19,33	-5,24
	900	35,67	-21,32	-5,84
	1000	35,38	-23,79	-2,77
Co₂CrO₄	600	13,27	-2,09	3,13
	700	17,80	-1,23	4,48
	800	16,18	-2,01	4,05
	900	18,54	-1,85	0,12
	1000	20,21	-1,11	1,88
Co_{2,75}Cr_{0,25}O₄	600	13,67	-3,01	4,08
	700	17,29	-3,07	5,61
	800	21,29	-2,79	6,47
	900	18,95	-1,42	5,56
	1000	17,63	-1,54	1,77

A coloração da cromita de magnésio, diferente das outras cromitas, apresenta uma tonalidade marrom, o que está relacionado à presença de íons de cromo que sofrem processo de oxidação (Cr^{6+} , Cr^{5+}) e à vibração ν_2 do Cr^{3+}O_6 , como foi visto nos espectros de infravermelho e no UV-Vis, respectivamente.

As outras cromitas possuem tonalidades, que vão desde o azul claro, como é o caso do zinco até cores mais escuras, quase pretas, como é o caso dos espinélios de cromo com cobalto.

Na cromita de zinco, observa-se uma intensificação das cores amarela e azul, com o aumento da temperatura, o que está relacionado ao crescimento das bandas de absorção ν_1 e ν_2 das transições do Cr^{3+} em sítio octaédrico. Praticamente não há contribuição do Cr^{5+} , que apresenta apenas uma absorção de baixa intensidade, a 700 °C.

Os valores negativos de a^* e b^* confirmam a cor verde da cromita CoCr_2O_4 enquanto que nas Co_2CrO_4 e $\text{Co}_{2,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$ os valores baixos e positivos de b^* dão às cromitas uma tendência de cor preta.

Os pigmentos, onde o cobalto passa a ser o formador de rede (ocupação de sítios octaédricos), possuem tonalidades muito escuras, mesmo quando o valor de L^* aumenta, o que está relacionado com a posição e estado de oxidação do cobalto, pois o metal muda a região de absorção do espectro ao mudar de posição dentro da estrutura. Segundo Meseguer et al., a coloração de pigmentos contendo cobalto depende da coordenação desses íons ^[86].

Segundo Câmara, quando o Co(II) apresenta-se, em sua maioria, em sítios tetraédricos, o pigmento apresenta uma maior tendência a cor verde, mas quando co-existindo nos dois sítios, tetraédricos e octaédricos, passa a refletir tanto na região do azul quanto do verde ^[68].

Neste trabalho, os resultados condizem com a literatura, já que, pelos espectros de UV-Vis, foi possível observar que a cor da cromita CoCr_2O_4 está sendo ocasionada pelas bandas de absorção ν_2 e ν_3 das transições do Co^{2+} em sítio tetraédrico, como também pela banda ν_2 das transições do Cr^{3+} em sítio octaédrico. Deste modo, a cromita apresenta coloração verde.

Isso não é observado na cromitas Co_2CrO_4 , que apresenta uma coloração preta devido a absorções em várias regiões, onde aparecem bandas ν_2 tanto das transições do Co^{2+} em sítio tetraédrico quanto das transições do Cr^{3+} em sítio

octaédrico. Outras bandas referentes à transição do Co^{3+} em sítio octaédrico e da transferência de carga ($\text{O}^{2-} - \text{Co}^{3+}$) foram observadas. Todas as bandas absorvem com intensidades bem próximas, sendo a de Cr^{3+} um pouco mais intensa. Deste modo, a cor observada é preta, com valores baixos de a^* e b^* .

Essa distribuição não ocorre na cromita $\text{Co}_{2,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$, que apresenta as mesmas transições, porém com uma transição mais intensa e bastante larga para o Co^{3+} em sítio octaédrico, referente à cor azul. Por esse motivo a cor observada pela colorimetria, das cromitas $\text{Co}_{2,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$, não é tão escura quanto a cor da cromita Co_2CrO_4 , concordando com seus maiores valores de b^* (cor amarela).

4.6 Gap de energia

A partir das curvas de reflectância, foi feito o cálculo do gap óptico, utilizando o método Tauc^[89].

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

Nas cromitas de magnésio e zinco (Figura 35), foi possível observar que os valores do gap aumentam com o aumento da temperatura, o que está associado a uma diminuição de defeitos, ou seja, a estrutura está se organizando a curto alcance, e por sua vez ocorre a eliminação de níveis energéticos intermediários, nesta região.

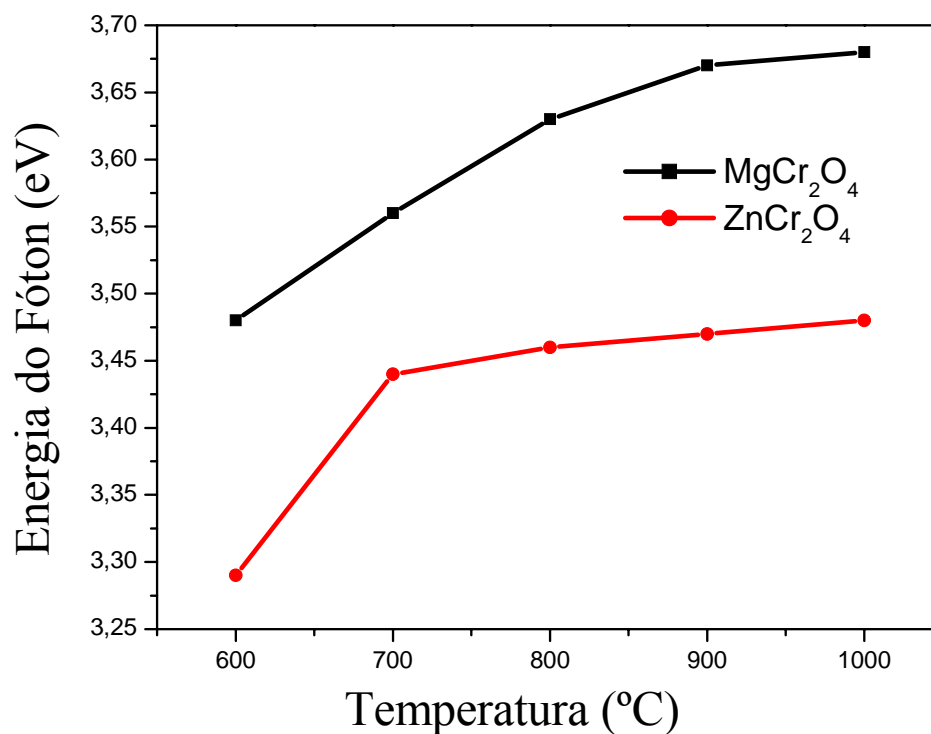


Figura 35. Gap de energia das cromitas de magnésio e zinco

As cromitas de magnésio, apesar de apresentarem uma alta desordem a longo alcance apresentam um menor grau de desordem a curto alcance, indicada por valores de gap óptico um pouco maiores, o que pode estar relacionado ao caráter covalente e direcional da ligação Mg-O.

O baixo valor do gap para a cromita de zinco a 600 °C deve estar relacionado à presença de Cr⁶⁺, já que o material tem um aumento brusco do gap tendendo assim a se organizar a curto alcance em temperaturas maiores, onde não há formação do íon.

A mudança no gap está diretamente relacionada às variações de tonalidade e intensidade apresentadas nos espectros na região do visível e nos dados de colorimetria. Comprimentos de onda maiores referem-se a valores de energia dos fótons menores e conseqüentemente a absorções dentro da região do visível.

Nas cromitas de cobalto (Figura 36), quando o cobalto está em maior quantidade, observa-se uma nítida diminuição na energia do gap. Isso concorda com a constante transferência de carga entre os íons Co(II) e Co(III) fazendo com que os dois estejam coexistindo nos dois sítios. Quando o Co^{2+} se localiza apenas em sítios tetraédricos, um único desdobramento dos orbitais d é observado, levando a níveis intermediários dentro do gap, como é o caso da CoCr_2O_4 ; quando o Co^{2+} passa a ocupar também os sítios octaédricos, leva a novos níveis intermediários dentro do gap. Quando isso ocorre, o valor do gap diminui, por causa disso são observadas bandas de absorção mais intensas e tonalidades mais escuras para estas cromitas. É possível observar que na CoCr_2O_4 e na $\text{Co}_{2,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$, os valores do gap a 600 e 1000 °C são menores, o que pode estar relacionado a presença de íons Cr^{6+} e do Co^{3+} , observados nos espectros de UV-Vis, que podem criar novos níveis intermediários diminuindo o gap.

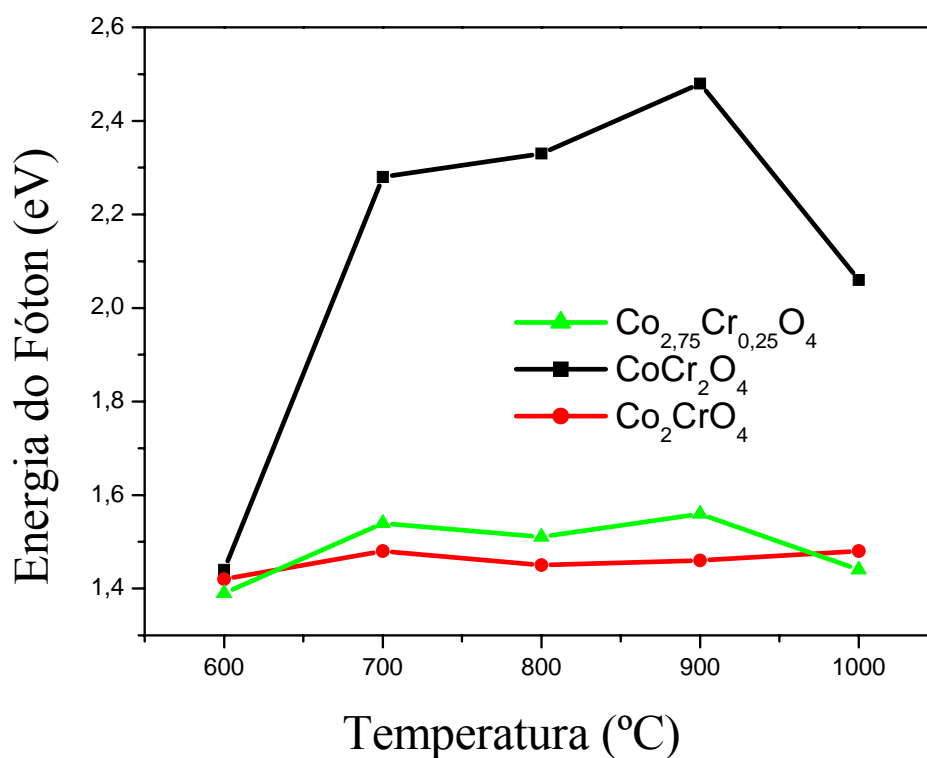
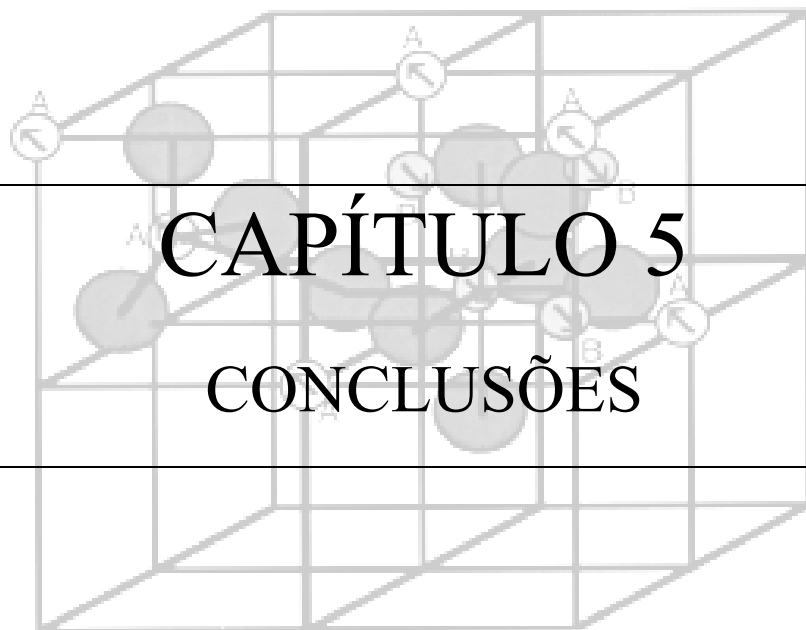


Figura 36. Gap de energia das cromitas de cobalto



CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

O método dos precursores poliméricos apresentou-se ambientalmente favorável na síntese de pigmentos com estrutura espinélio para as fases desejadas, MgCr_2O_4 , ZnCr_2O_4 , CoCr_2O_4 , Co_2CrO_4 e $\text{Co}_{2,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$, sem formação de Cr^{6+} na maioria das temperaturas.

Os espectros de Infravermelho mostraram que os pós necessitam de baixa quantidade de energia para uma organização a curto alcance, já que bandas Me – O já estão bem definidas a 600 °C. Esse efeito é mais pronunciado quando o cobalto atua também como formador de rede. Essa organização a curto alcance auxilia na cristalização do material. Por outro lado, os materiais apresentam uma maior organização a longo alcance, com o aumento da temperatura, com estabilização a ~900 °C.


A cromita de magnésio é a que apresenta maior quantidade de carbonatos e hidroxilas, gerando vacâncias de oxigênio, facilitando a formação de Cr^{6+} , em todas as temperaturas e, também, a distorção na rede, levando a uma maior desorganização a longo alcance.

A formação do Cr^{6+} foi observada nos pigmentos ZnCr_2O_4 , somente a 600 °C, enquanto nas cromitas de cobalto, o Cr^{6+} foi identificado em temperaturas de 600 e 1000 °C.

As cromitas de magnésio possuem tonalidades marrons enquanto que as cromitas de zinco têm coloração azul e as de cobalto, verde. As cromitas Co_2CrO_4 e $\text{Co}_{2,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$ são bem mais escuras, próximas ao preto. As cores estão diretamente relacionadas à ocupação dos sítios tetraédricos e octaédricos pelos cromóforos, bem como aos diferentes estados de oxidação do cromo e do cobalto.

Como conclusão, acreditamos que a melhor temperatura de síntese seja a 900 °C, já que os pigmentos encontram-se organizados a curto e longo alcance, o gasto de energia é menor e, além disso, não há formação de Cr^{6+} .

O uso da cromita de magnésio não é recomendado, devido à presença de Cr^{6+} , associada a uma cor que pode ser obtida usando outros cromóforos, de menor toxicidade. No entanto, as cromitas que não permitiram a formação do cromo hexavalente podem ser testadas para novas aplicações.



CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] OLIVEIRA, M. C.; MAGANHA, M. F. B. *Guia Técnico Ambiental da Indústria de Cerâmicas Branca e de Revestimentos*. São Paulo: CETESB, 2006.
- [2] AGRA, C. M. *Avaliação quantitativa e qualitativa de duas cerâmicas frente a diferentes tratamentos de superfície*. São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Odontologia da Universidade de São Paulo, USP, 2005. Tese de Doutorado.
- [3] BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A. P. N. Pigmentos Inorgânicos: projeto, produção e aplicação industrial, *Cerâmica Industrial*, **3: 13, 1998**.
- [4] ALMEIDA, R. N.; ANDRADE, M. C. Síntese de Pigmentos Cerâmicos por Precipitação Homogênea e Heterogênea. XIII Jornada de Iniciação Científica. Disponível em: www.cetem.gov.br/publicação/serie_anais_XIII_jic_2005/Renata%20Nigri.pdf. Acessado em: 10/03/2007.
- [5] SPINELLI, A.; OLIVEIRA, P. N.; PASKOCIMAS, A. C. Síntese de Pigmento Cerâmico de Óxido de Ferro Encapsulado em Sílica Amorfa para Aplicações Cerâmicas a Altas Temperaturas (1100-1200 °C), *Cerâmica Industrial*, **8:46, 2003**.
- [6] MILANEZ, K. W. *Incorporação de resíduo de galvanoplastia na produção de pigmentos inorgânicos*. Florianópolis, UFSC, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, 2003. Dissertação de Mestrado.

- [7] JANSEN, M.; LETSCHERT, H. P. Inorganic Yellow-Red Pigments Without Toxic Metals, *Nature*, **404**: 980, 2000.
- [8] MILANEZ, K. W. et al. Caracterização de Pigmentos Inorgânicos à Base de Fe, Zn e Cr Utilizando Resíduo de Galvanoplastia como Matéria-Prima, *Cerâmica*, **51**: 107, 2005.
- [9] OZEL, E.; TURAN, S. Production and Characterisation of Iron Chromium Pigments and their Interactions with Transparent Glazes. *Journal of the European Ceramic Society*, **23**: 2097, 2003.
- [10] LÓPEZ, P. E.; CASTELLÓ, J. B. C.; CORDONCILLO, E. C. **Esmaltes y pigmentos cerámicos**. Castellón: Faeza Edictre Ibérica, 2001.
- [11] MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Cores e Tonalidades em Revestimentos Cerâmicos, *Cerâmica Industrial*, **4**: 1, 1999.
- [12] LOPES, K. P. Desenvolvimento de pigmentos nanométricos encapsulados. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química. UFSCar/SP, 2004. Dissertação de Mestrado.
- [13] GONÇALVES, P. R. G. et al. Síntese de pigmentos pretos à base de Fe, Co e Cr pela rota dos precursores poliméricos, *Cerâmica*, **52**: 293, 2006.
- [14] LEE, J. D. Tradução TOMA, H. E. et al. **Química Inorgânica Não Tão Concisa**. São Paulo: Edgard Blücher, 2001.

- [15] MARQUES, J. C. Análise Estrutural. Departamento de Química. Universidade da Madeira. Disponível em: www.uma.pt/jcmarques/docs/ae/AE002004.pdf. Acessado em: 26/05/2007.
- [16] JONES, C. J. **A Química dos Elementos dos Blocos d e f**. São Paulo: Bookman, 2006.
- [17] NASSAU, K. **The Physics and Chemistry of Color**. New Jersey: John Wiley e Sons, 1983.
- [18] SILVA, C. S.; PEDROZO, M. F. M. Etoxicologia do Cromo e seus Compostos. *Centro de Recursos Ambientais- Caderno de Referência Ambiental*, **5**, 2001.
- [19] GALLON, E. M.; GIACOMOLLI, G. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas, SENAI/RS. 2006. Encontrado em <http://www.sbprt.ibict.br>. Acessado em: 08/05/2007.
- [20] ZANELLO, S. Caracterização Mineralógica e Avaliação dos Teores de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb dos Solos do Entorno do Aterro Sanitário da Caximba em Curitiba (PR), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola. UFPR, 2006.
- [21] CREPALDI, E. L. Síntese e propriedades térmicas de HDLs contendo Cu(II)-Cr(III). Disponível em: www.sbg.org.br/ranteriores/23/resumos/1140-2/index.html. Acessado em: 08/05/2007.

- [22] CASTILHOS, D. D.; VIDOR, C.; TEDESCO, M. J. Redução do Cromo em Solo Suprido com Lodo de Curtume e Cromo Hexavalente. *Rev. Brasileira de Agrociência*, **5, 3: 228, 1999.**
- [23] GANJALI, M. R. et al. A Novel Method for Fast Enrichment and Monitoring of Hexavalent and Trivalent Chromium at the ppt Level with Modified Silica MCM-41 and Its Determination by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, *Química Nova*, **29, 3: 440, 2006.**
- [24] XU, H. B, et al. Development of a New Cleaner Production Process for Producing Chromic Oxide from Chromite Ore. *Journal of Cleaner Production*, **14: 211, 2006.**
- [25] GALINDO, R. et al. New Pink Ceramic Pigment Based on Chromium (IV)-Doped Lutetium Gallium Garnet. *Journal of the European Ceramic Society*, **27:199, 2007.**
- [26] SCHEJHAL, F.; VOGLTANS, D.; CAMARA, B. Colorantes Cerámicos Su Aplicación y Selección, *Cerámica Información*, **220: 33, 1996.**
- [27] MATTEUCI, F. et al. The role of counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni- and V- doped rutile ceramic pigments. Part 1: Crystal Structure and Phase Transformations, *Ceramics international*, **32: 385, 2006.**
- [28] MARINOVA, Y. et al. Study of Solid Solutions, with Perovskite Structure, for Application in the Ceramic Pigments, *Journal of the European Ceramic Society*, **23: 213, 2003.**

- [29] MUNOZ, R. et al. Environmental Study of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ Green Ceramic Pigment Synthesis, *Journal of the European Ceramic Society*, **24: 2087, 2004.**
- [30] NAVARRETE, E. L.; OCAÑA, M., A Simple Procedure for the Preparation of Cr-Doped Tin Sphene Pigments in the Absence of Fluxes. *Journal of the European Ceramic Society*, **22: 353, 2002**
- [31] LAZAU, R. I. et al. Ceramic Pigments with Chromium Content from Leather Wastes. *Journal of the European Ceramic Society*, **27: 1899, 2007.**
- [32] PIMENTEL, P. M. et al. Pechini Synthesis and Microstructure of Nickel-Doped Copper Chromites. *Materials Research*, **8, 2: 221, 2005.**
- [33] WANG, Z. et al. An In Situ Raman Spectroscopic Study of Pressure Induced Dissociation of Spinel NiCr_2O_4 , *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **64: 425, 2006.**
- [34] MO, S. D.; CHING, W. Y. Electronic Structure of Normal, Inverse, and Partially Inverse Spinel in the MgAl_2O_4 System, *Physical Review B*, **54, 23: 54, 1996.**
- [35] CANDEIA, R. A. et al. Monoferrite BaFe_2O_4 Applied as Ceramic Pigment. *Ceramics International*, **33, 4: 521, 2007.**
- [36] QU, W.; JIAN, L.; HILL, J.; IVEY, D. G. Electrical and Microstructural Characterization of Spinel Phases as Potential Coatings for SOFC Metallic Interconnects, *Journal of Power Sources*, **153: 114, 2006.**

- [37] SICKAFUS, K. E.; WILLS, J. M. Structure of Spinel. Spinel Compounds: Structure and Property Relations, *Journal American Ceramic Society*, **82**, **12**: **3279**, **1999**.
- [38] SOSMAM, L. P., et al. Fotoluminescência em Amostras Policristalinas de Galato de Magnésio Dopado com Ni²⁺, *Cerâmica*, **52**: **200**, **2006**.
- [39] SANTOS, J. S.; DORIGUETTO, A. C.; FERNANDES, N. G. Magnesium Aluminium Chromite, *Acta Crystallographica Section C, Crystal Structure Communications*, **61**: **127**, **2005**.
- [40] MANOHARAN, S. S.; PATIL, K. C. Combustion Synthesis of Metal Chromite Powders, *Journal American Ceramic Society*, **75**, **4**: **1012**, **1992**.
- [41] SULCOVÁ, P.; TROJAN, M. Thermal Synthesis of the Zn_{1-x}Co_xO Pigments, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **60**: **203**, **2000**.
- [42] SIANOU, A.K.; STERGILOUDIS, G.A.; EFTHIMIADIS, K.G. Detection by Means of Electrical and Magnetic Measurements of Crⁿ⁺ (n > 3) Ions in Polycrystalline ZnCr₂O₄ Samples Prepared by Heating in Air, *Journal of Alloys and Compounds*, **392**: **310**, **2005**.
- [43] BAYHAN, M.; KAVASOGLU, N. A Study on the Humidity Sensing Properties of ZnCr₂O₄-K₂CrO₄ Ionic Conductive Ceramic Sensor, *Sensors and Actuators*, **B117**: **261**, **2006**.
- [44] MARINKOVIC, Z. V. et al. Microstructural Characterization of Mechanically Activated ZnO-Cr₂O₃ System, *Journal of the European Ceramic Society*, **25**: **2081**, **2005**.

- [45] AGHABABZADEH, R. et al. Preparation and Characterisation of Zinc Yellow Pigment for Low Temperature Ceramic Glaze – Part II: the Effects of Reaction Temperature and Thermal Treatment, *Pigment & Resin Technology*, **34, 3: 124, 2005.**
- [46] NIU, X.; WEIPING, D.; WEIMIN, D. Preparation and gas sensing properties of ZnM_2O_4 (M = Fe, Co, Cr), *Sensors and Actuators*, **B405: 99, 2004.**
- [47] KONVIKA, T.; MOONER, P.; SOLC, Z. Investigation of the Non-Isothermal Kinetics of the Formation of $ZnFe_2O_4$ and $ZnCr_2O_4$, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **60: 629, 2000.**
- [48] ANDRADE, M. J. et al. Nanocrystalline Pirochromite Spinel through Solution Combustion Synthesis, *Materials Research Bulletin*, **41: 2070, 2006.**
- [49] FINOCCHIO, E. et al. On the Mechanisms of Light Alkane Catalytic Oxidation and Oxy-Dehydrogenation: an FT-IR Study of the N-Butane Conversion over $MgCr_2O_4$ and a Mg-Vanadate Catalyst, *Catalysis Today*, **28: 381, 1996.**
- [50] EL-MOLLA, A. S. Surface and Catalytic Properties of Cr_2O_3/MgO System Doped with Manganese and Cobalt Oxides, *Applied Catalysis A: General*, **280: 189, 2005.**
- [51] YOSHIDA, N. et al. Formation, Powder Characterization and Sintering of $MgCr_2O_4$ by the Hydrazine Method, *Journal American Ceramic Society*, **81, 8: 2213, 1998.**

[52] MIMANI, T.; GHOSH, S. Combustion Synthesis of Cobalt Pigments: Blue and Pink, *Current Science*, **78, 7: 892, 2000.**

[53] LI, S. et al. Synthesis and Anomalous Magnetic Properties of CoCr_2O_4 Nanocrystallites with Lattice Distortion, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **305: 448, 2006.**

[54] HANSSON, A. N. et al. X-Ray Diffraction Investigation of Phase Stability in the Co–Cr–O and the Fe–Co–Cr–O Systems in Air at 1323K, *Journal of Alloys and Compounds*, **402: 194, 2005.**

[55] CUI, H.; ZAYAT, M.; LEVY, D. Sol-Gel Synthesis of Nanoscaled Spinel Using Propylene Oxide as a Gelation Agent, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **35: 175, 2005.**

[56] JANKOWSKI, J.; THOMAS, G.; CAMBY, P. Kinetic Study of the Cobalt Chromite Synthesis by Reaction in the Solid State Between Cobalt Oxide Co_2O_3 and Chromium Oxide Cr_2O_3 , *Solid State Ionics*, **101: 1321, 1997.**

[57] LUDERS, U.; SANCHEZ, F.; FONTCUBERTA, J. Growth and Magnetic Properties of CoCr_2O_4 Epitaxial Films, *Materials Science and Engineering B*, **109: 200, 2004.**

[58] BERRY, F. J.; COSTANTINI, N.; SMART, L. E. Synthesis of Chromium-Containing Pigments From Chromium Recovered from Leather Waste, *Waste Management*, **22: 761, 2002.**

[59] CASALI, G. P. Pigmentos Cerâmicos Nanométricos a Base de CeO_2 Dopado com Pr_6O_{11} , NiO e CoO , Programa de Pós-Graduação em Química. UFSCar/SP, 2005. Tese de Doutorado.

[60] MOORE, F. et al. Análise Termodinâmica Visando Estabelecer as Condições Ideais de Síntese da Ferrita de Cobre a Partir de Solução Aquosa a Baixa Pressão, *Cerâmica*, **45: 295, 1999**.

[61] LI, F.; WANG, Y.; WANG, T. Synthesis of Fe_3O_4 Particle-Chain Microwires in Applied Magnetic Field, *Journal of Solid State Chemistry*, **180: 1720, 2007**.

[62] YANG, G. et al. Preparation and Characterization of Brown Nanometer Pigment with Spinel Structure, *Dyes and Pigments*, **55: 9, 2002**

[63] POZASA, R.; ORERA, V.M.; OCANA, R. M. Hydrothermal Synthesis of Co-Doped Willemite Powders with Controlled Particle Size and Shape, *Journal of the European Ceramic Society*, **25: 3165, 2005**.

[64] CAPPELLETTI, G. et al. The Influence of Iron Content on the Promotion of the Zircon Structure and the Optical Properties of Pink Coral Pigments, *Journal of the European Ceramic Society*, **25: 911, 2005**.

[65] LESSING, P. A. Mixed-Cation Oxide Powders via Polymeric Precursors, *Ceramic Bulletin*, **68, 5: 1002, 1989**.

[66] KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Synthesis and Characteristics of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymer Complex Method, *Bulletin of Chemistry Society of Japan*, **72: 1427, 1999**.

- [67] RIBEIRO, M. J. P. M.; ABRANTES, J. C. C. Moagem em Moinho de Bolas: Estudo de Algumas Variáveis e Otimização Energética do Processo, *Cerâmica Industrial*, **6, 2: 7, 2001**.
- [68] PAIVA-SANTOS, C. O. et al. Influência da Adição de La e Sr nos Parâmetros Estruturais do PbTiO_3 , *Cerâmica*, **35: 153, 1989**.
- [69] SOUZA, S. C. Pigmentos de Diferentes Cores a partir do Espinélio Zn_2TiO_4 , Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2005. Dissertação de Mestrado.
- [70] REDDY, B. J.; FROST, R. L. Spectroscopic Characterization of Chromite from the Moa-Baracoa Ophiolitic Massif, Cuba, *Spectrochimica Acta A*, **61: 1721, 2005**.
- [71] LENGLET, M.; LEFEZ, B. Infrared Optical Properties of Cobalt (II) Spinel, *Solid State Communications*, **98, 8: 689, 1996**.
- [72] GALLEGOS, S. M. et al. Cr(VI) Immobilization in Mixed (Mg,Al) Oxides, *Microporous and Mesoporous Materials*, **94: 234, 2006**.
- [73] SILEO, E. E. et al., Influence of the Genesis on the Structural and Hyperfine Properties of Cr-substituted Hematites, *Chemical Geology*, **238: 84, 2007**.
- [74] NYQUIST, R. A.; KAGEL, R. O. **Infrared Spectra Inorganic Compounds**, Academic Press, Inc. 1971.

- [75] NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds**, New York: John Wiley & Sons, 1986.
- [76] SAHA, D. et al. Magnesium Chromate–TiO₂ Spinel Tape Cast Thick Film as Humidity Sensor, *Sensors and Actuators B*, **107: 323, 2005**.
- [77] PINGALE, S. S. et al. Mechanism of Humidity Sensing of Ti-Doped MgCr₂O₄ Ceramics, *Materials Chemistry and Physics*, **46: 72, 1996**.
- [78] CASTIGLIONI, G. L. et al. Synthesis and Properties of Spinel-Type Co-Cu-Mg-Zn-Cr Mixed Oxides, *Journal of Solid State Chemistry*, **152: 526, 2000**.
- [79] JEONG, K.; KIM, D.; IHM, S. The Nature of Low Temperature Deactivation of CoCr₂O₄ and CrO_x/γ-Al₂O₃ Catalysts for the Oxidative Decomposition of Trichloroethylene, *Catalysis Today*, **84: 29, 2003**.
- [80] REY, J. F. Q.; MUCCILLO, E. N. S. Parâmetros de Rede Em Condutores De Íons Oxigênio Com Estrutura Fluorita: Estudo Da Solução Sólida Céria-Ítria, *Cerâmica*, **48: 307, 2002**.
- [81] DONDI, M. et al. The Role of Counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni- and V- Doped Rutile Ceramic Pigments Part 2: Colour and Technological Properties, *Ceramics international*, **32: 393, 2005**.
- [82] LENAZ, D. Structural Changes and Valence States in the MgCr₂O₄ - FeCr₂O₄ Solid Solution Series, *Physical Chemical Minerals*, **31: 633, 2004**.
- [83] REINEN, D.; ATANASOV M., Non-Local Electronic Effects in Core-Level Photoemission, UV and Optical Electronic Absorption Spectra of Nickel

Oxides, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **86: 185, 1997.**

[84] ALBRECHT, C. et al. The Structure of $\text{Sr}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$ and $\text{Sr}_2(\text{CrO}_4)\text{Cl}$ and Spectroscopic Properties of Mn^{5+} and Cr^{5+} Doped $\text{Sr}_2(\text{VO}_4)\text{Cl}$, *Journal of Solid State Chemistry*, **107: 218, 1993.**

[85] TAO, S. et al. A Highly Sensitive Hexachromium Monitor Using Water Core Optical Fiber With UV LED, *Journal of Environmental Monitoring*, **4: 815, 2002.**

[86] MESEGUER, S. et al. Structure and Colour of Cobalt Ceramic Pigments from Phosphates, *Ceramics International*, **33: 843, 2007.**

[87] KIM, K. J. et al. Mössbauer and Optical Investigation of $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ thin Films Grown by Sol-gel Process, *Hyperfine Interact*, **169: 1363, 2006.**

[88] MARINOVA, Y. et al. Study of Solid Solutions, with Perovskite Structure, for Application in the Ceramic Pigments, *Journal of the European Ceramic Society*, **23: 213, 2003.**

[89] WOOD, D. L. and TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors, *Physical Review B*, **5: 3144, 1972.**