



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

LUIZ CARLOS FERNANDES

SÍNTESE DE ÓXIDOS $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ TIPO WOLFRAMATOS POR
COPRECIPITAÇÃO E PRECIPITAÇÃO QUÍMICA.

MOSSORÓ

2018

LUIZ CARLOS FERNANDES

SÍNTESE DE ÓXIDOS $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ TIPO WOLFRAMATOS POR
COPRECIPITAÇÃO E PRECIPITAÇÃO QUÍMICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal Rural do Semiárido como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Linha de Pesquisa: APLICAÇÕES
TECNOLÓGICAS DE MATERIAIS
REGIONAIS

Orientador: Prof^a. Dr^a Patrícia Mendonça Pimentel.

MOSSORÓ

2018

©Todos os direitos estão reservados à Universidade Federal Rural do Semiárido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996, e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tornar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata, exceto as pesquisas que estejam vinculadas ao processo de patenteamento. Esta investigação será base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) seja devidamente citado e mencionado os seus créditos bibliográficos.

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Bibliotecas
da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F363s Fernandes, Luiz Carlos.

Síntese de óxidos Ni₁-XCu_xW₀₄ tipo
Wolframatos por coprecipitação e precipitação
química / Luiz Carlos Fernandes. - 2018.
83 f.: il.

Orientadora: Patrícia Mendonça Pimentel.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, 2018.

1. Wolframatos. 2. Pigmentos Sintéticos. 3.
Fotoluminescência. 4. Revestimentos Cerâmicos.
I. Pimentel, Patrícia Mendonça, orient. II.
Título.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

LUIZ CARLOS FERNANDES

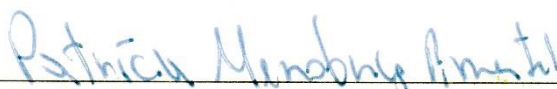
SÍNTESE DE ÓXIDOS $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ TIPO WOLFRAMATOS POR
COPRECIPITAÇÃO E PRECIPITAÇÃO QUÍMICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal Rural do Semiárido como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Linha de Pesquisa: APLICAÇÕES
TECNOLÓGICAS DE MATERIAIS
REGIONAIS

Defendida em: 06 / 03 / 2018.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dra. Patrícia Mendonça Pimentel(UFERSA)



Prof. Dra. Renata Martins Braga (UFRN)



Prof. Dr. Francisco Franciné Maia Júnior(UFERSA)



Prof. Dr. Tarcísio Elói de Andrade Júnior (UFERSA)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha amada família. Minha amada esposa Maria José pela paciência e dedicação. As minhas amadas filhas Clarice e Letícia por serem tão importantes na minha vida.

Agradeço a Profa. Patrícia por ter acreditado em mim. E ter me ajudado nessa jornada que foi o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a Profa. Maria Dulce do Laboratório de Tecnologia Ambiental da UFRN pelas análises de TG/DTG.

Agradeço ao Prof. Severino Alves Júnior do Laboratório de Terras Raras (BRtr-Lumi) do Departamento de Química Fundamental da UFPE pela análise de Fotoluminescência.

Ao técnico Dhiego Maradona Arruda que realizou às análises de Fotoluminescência.

Ao técnico Jussier de Oliveira Vitoriano pelas análises de DRX. Sinto-me grato pela dedicação deste amigo que fez acontecer.

Ao técnico José Gustavo Lima de Almeida pela ajuda nas análises colorimétricas.

Agradeço a todos e a todas que de forma direta e indireta não citados anteriormente que ajudaram na construção deste trabalho.

RESUMO

Os pigmentos cerâmicos destacam-se devido as suas propriedades ópticas que são bastante apreciadas no setor industrial. Os pigmentos com estrutura wolframita, além das propriedades elétricas e fotoluminescente, apresentam cores diversas que se modificam de acordo com o íon cromóforo presente na sua constituição. No presente trabalho foram sintetizados pigmentos com composição $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$, ($x = 0,00; 0,01; 0,02, 0,04 \text{ e } 0,08$), pelo método de precipitação e coprecipitação química e calcinados a diferentes temperaturas. Os pigmentos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho, análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de fotoluminescência e espectroscopia na região do UV-Visível. Em seguida, foram incorporados ao vidro transparente brilhante e aplicados em peças cerâmicas. Todos os pigmentos sintetizados foram cristalinos, nanométricos, monofásicos, com estrutura tipo wolframita. Os pigmentos apresentaram fluorescência com larga banda de emissão na região do violeta-azul. De acordo com os dados de refletância difusa e dos parâmetros CIEL*a*b*, as tonalidades de cores dos pigmentos variaram do cinza esverdeado ao cinza alaranjado nos pigmentos dopados com íon cobre calcinados à 900 °C. A análise colorimétrica das peças cerâmicas esmaltadas mostrou no diagrama de cromaticidade CIE uma variação de cor do amarelo para o verde, sendo ambas com baixa saturação de cor. O método de síntese por precipitação e coprecipitação e o processo de calcinação, mostrou se eficiente para produção de óxidos com estrutura tipo wolframita, além de apresentar cores e propriedades ópticas adequadas para uso em revestimento cerâmico.

Palavras-chave: *Wolframos. Pigmentos Sintéticos. Fotoluminescência. Revestimentos Cerâmicos.*

ABSTRACT

Ceramic pigments stand out due to their optical properties that are highly appreciated in the industrial sector. The pigments with wolframite structure, besides the electrical and photoluminescent properties, present different colors that modify according to the chromophore ion present in its constitution. In the present work, pigments with $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ composition ($x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.04$ and 0.08) were synthesized by the chemical precipitation and coprecipitation method and calcined at different temperatures. The pigments were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), photoluminescence spectroscopy and UV-Visible spectroscopy. Then, they were incorporated into the transparent glaze and applied to ceramic pieces. All pigments synthesized were crystalline, nanometric, single-phase, with a wolframite-type structure. The pigments showed fluorescence with broad emission band in the violet-blue region. According to the diffuse reflectance data and the CIEL * a * b * parameters, pigment color shades ranged from greenish gray to orange gray in pigments doped with copper ion calcined at 900 °C. The colorimetric analysis of the enamelled ceramic pieces showed in the CIE chromaticity diagram a color variation from yellow to green, both with low color saturation. The synthesis method precipitation and coprecipitation and the calcination process, showed to be efficient to production of oxides with a wolframite structure, besides presenting colors and optical properties suitable for use as ceramic coating.

Keywords: *Wolframites. Synthetics Pigments. Photoluminescence. Ceramic Coatings .*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação do poliedro de coordenação para o átomo central no sistema cúbico. (a) Número de coordenação 6 - octaédrica, (b) Número de coordenação 4 - tetraédrica.	24
Figura 2 - Conjunto Escultórico de Rahotep e Nefert. O pigmento Lápis-Lazúli foi aplicado em vários pontos da escultura.	26
Figura 3 - Pigmentos e as variedades de cores que podem ser obtidas.	27
Figura 4 - Diversidade de texturas e cores dos revestimentos cerâmicos.	33
Figura 5 - Gerando opacidade no vidro 35	35
Figura 6 - Decoração da placa cerâmica pelo método rotocolor	36
Figura 7 - Representação da impressão jato de tinta em placas cerâmicas.	37
Figura 8 – Exemplos de (a) Luminosidade e (b) Saturação de uma cor.....	38
Figura 9 – (a) Espectro da radiação eletromagnética, (b) espectro visível da luz	39
Figura 10 – Diagrama de cromaticidade CIE xyY	40
Figura 11 – Representação gráfica do Espaço de cor CIEL*a*b*.	41
Figura 12 – Fluxograma dos procedimentos realizados no trabalho.	44
Figura 13 - Procedimentos para obtenção dos pós pelo método de precipitação química, seguida de calcinação, caracterização e aplicação dos pigmentos obtidos nas peças cerâmicas.	45
Figura 14 - Procedimentos para obtenção dos pós pelo método de coprecipitação química. ..	46
Figura 15 - Fluxograma com as etapas para aplicação dos pigmentos nas peças cerâmicas. ..	51
Figura 16 - Curvas TGA/DTG do precursor NiWO ₄ não calcinado.....	53
Figura 17 -Difratogramas de raio x para os pigmentos calcinados à 650 °C. (a) NiWO ₄ , (b) Ni _{0.99} Cu _{0.01} WO ₄ , (c) Ni _{0.98} Cu _{0.02} WO ₄ , (d) Ni _{0.96} Cu _{0.04} WO ₄ e (e) Ni _{0.92} Cu _{0.08} WO ₄	54

Figura 18 - Difratoogramas de raio x para os pigmentos calcinados à 900 °C. (a) NiWO_4 , (b) $\text{Ni}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{WO}_4$, (c) $\text{Ni}_{0.98}\text{Cu}_{0.02}\text{WO}_4$, (d) $\text{Ni}_{0.96}\text{Cu}_{0.04}\text{WO}_4$ e (e) $\text{Ni}_{0.92}\text{Cu}_{0.08}\text{WO}_4$.	55
Figura 19 - Representação gráfica da célula unitária do NiWO_4 com os clusters do octaedro $[\text{WO}_6]$.	57
Figura 20 - Espectros de infravermelho para os pigmentos calcinados na temperatura de 900 °C.	58
Figura 21 - Espectros de infravermelho para os pigmentos calcinados na temperatura de 650 °C.	58
Figura 22 - Imagem MEV do pigmento NiWO_4 calcinado à 650 °C.	60
Figura 23 - Imagem MEV do pigmento NiWO_4 calcinado à 900 °C.	61
Figura 24 - Imagem MEV do pigmento $\text{Ni}_{0.96}\text{Cu}_{0.04}\text{WO}_4$ calcinado a 650 °C.	62
Figura 25- Imagem MEV do $\text{Ni}_{0.96}\text{Cu}_{0.04}\text{WO}_4$ calcinado à 900 °C.	62
Figura 26 - Espectros de emissão e excitação dos pigmentos $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ (onde $x = 0,00; 0,01; 0,02; 0,04$ e $0,08$) calcinados à 650 °C. (A) Espectro de excitação com máximo em 380 nm. (B) Espectros de emissão para os diversos pós sintetizados.	64
Figura 27 - Espectros de excitação e emissão dos pigmentos $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ (onde $x = 0,00; 0,01; 0,02; 0,04$ e $0,08$) calcinados à 900 °C. (A) Espectro de excitação com máximo em 380 nm. (B) Espectros de emissão para os diversos pós sintetizados.	65
Figura 28 - Espectros de Refletância Difusa para o NiWO_4 puro calcinado a diferentes temperaturas.	67
Figura 29- Espectros de refletância difusa para os pigmentos calcinados à 650 °C.	68
Figura 30- Espectros de refletância difusa para os pigmentos calcinados à 900 °C.	68
Figura 31 - Imagens dos pigmentos e das peças cerâmicas. (a) NiWO_4 não calcinado, (b) NiWO_4 calcinado à 650 °C, (c) NiWO_4 calcinado à 900 °C, (d) peça cerâmica com o vidrado TB +	

NiWO₄ calcinado à 650 °C e (e) peça cerâmica com vidrado TB + NiWO₄ calcinado à 900 °C.
..... 73

Figura 32 – Pigmentos Ni_{0.99}Cu_{0.01}WO₄ e a suas peças cerâmicas com barbotina transparente brilhante. (a) e (b) pigmento calcinado à 650 °C e sua aplicação na peça, respectivamente; (c) e (d) pigmento calcinado à 900 °C e sua aplicação na peça, respectivamente. 73

Figura 33 - O pigmento Ni_{0.92}Cu_{0.08}WO₄ e a sua peça cerâmica com barbotina transparente brilhante. (a) e (b) pigmento calcinado à 650 °C e sua aplicação na peça, respectivamente; (c) e (d) pigmento calcinado à 900 °C e sua aplicação na peça, respectivamente. 74

Figura 34 - Comparação de cor nas peças cerâmicas através do Diagrama de Cromaticidade CIE 1931 para os pigmentos calcinados à (a) 650 e (b) 900 °C 75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diâmetro médio do cristalito e a microdeformação da estrutura da rede cristalina do tungstato de níquel puro e dopado calcinados à 650 e 900 °C	56
Tabela 2 - Os parâmetros de rede da estrutura dos pigmentos calcinados à 650 e 900 °C.....	57
Tabela 3 - Atribuições e posições dos picos de absorção na região do infravermelho para os pigmentos $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ à 650 °C. Características das bandas: al – alargado; modos de vibração: est. – estiramento (ν_s -estiramento simétrico e ν_{as} estiramento assimétrico), ang. - angular (δ_s angular simétrico). E os picos em número de onda, cm^{-1}	59
Tabela 4 - Atribuições e posições dos picos de absorção na região do infravermelho para os pigmentos $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ à 900 °C. Características das bandas: al – alargado; modos de vibração: est. – estiramento (ν_s -estiramento simétrico e ν_{as} estiramento assimétrico) E os picos em número de onda, cm^{-1}	59
Tabela 5 - Parâmetros CIELab para os pigmentos sintetizados à 650 e 900 oC. E a representação do espaço de cor RGB para os pigmentos. NC – Não Calcinado.....	69
Tabela 6 - Composição do vidro transparente brilhante obtida por Fluorescência de raio X.	71
Tabela 7 Parâmetros CIELab e as cores do espaço de cor RGB (Red, Green, Blue) para os pigmentos. TB – Transparente Brilhante.....	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CIE	-	Commission Internationale de E'illumination
UV	-	Ultravioleta
EF	-	Espectroscopia de Fotoluminescência
DRX	-	Difração de raio x
MEV	-	Microscopia de eletrônica de varredura
ATG	-	Análise termogravimétrica
DTG	-	Derivada termogravimétrica
TB	-	Transparente brilhante
AC	-	Antes de Cristo
RGB	-	Red, Green and Blue (Vermelho, Verde e Azul)
FL	-	Fotoluminescência

LISTA DE SÍMBOLOS

- λ - Comprimento de onda da radiação eletromagnética
- ν - Frequência da radiação eletromagnética
- β_s - Fator da radiação refletida espectral.
- β_L - Fator da radiação luminescente espectral
- β_T - Fator da radiação total espectral

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	17
1.1 INTRODUÇÃO.....	17
2 REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1 MATERIAIS CERÂMICOS	21
2.1.1 <i>Cerâmicas tradicionais e avançadas.</i>	22
2.2 TUNGSTATOS METÁLICOS	23
2.2.1 <i>Estrutura dos tungstatos.</i>	23
2.2.2 <i>Propriedades físicas dos tungstatos</i>	25
2.3 USO DE MATERIAIS CERÂMICOS COMO PIGMENTOS.....	26
2.3.1 <i>Pigmentos: Definição e suas classificações.</i>	26
2.4 SÍNTESE DE NANO-PIGMENTOS	28
2.4.1 <i>Reação no Estado Sólido</i>	29
2.4.2 <i>Precipitação e coprecipitação química</i>	30
2.4.3 <i>Método Pechini – uso de precursores poliméricos</i>	31
2.4.4 <i>Síntese sol-gel</i>	31
2.4.5 <i>Síntese via reação de combustão</i>	32
2.5 REVESTIMENTOS CERÂMICOS	32
2.5.1 <i>Funções e classificações das placas cerâmicas</i>	33
2.5.2 <i>Evolução do revestimento cerâmico.</i>	35
2.6 CORES E A SUA PERCEPÇÃO	37
2.6.1 <i>Atributos psicológicos das cores.</i>	37
2.6.2 <i>As cores e o espectro visível.</i>	38
2.6.3 <i>CIE - Comissão Internacional de Iluminação</i>	39
2.6.4 <i>Sistema de cor CIE_{xyY} e o CIE_{L*a*b*}</i>	39
2.6.5 <i>Iluminantes do A ao D.</i>	41
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	44
3.1 SÍNTESE E CALCINAÇÃO DOS PIGMENTOS OBTIDOS POR PRECIPITAÇÃO E COPRECIPITAÇÃO QUÍMICA.	45
3.1.1. <i>Síntese dos pigmentos inorgânicos por precipitação e coprecipitação química.</i>	45
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PIGMENTOS	47
3.2.1 <i>Análise Termogravimétrica</i>	47
3.2.2 <i>Difração de raios x</i>	48
3.2.3 <i>Espectroscopia na Região do Infravermelho</i>	48
3.2.4 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	49
3.2.5 <i>Espectroscopia de Fotoluminescência</i>	49
3.2.6 <i>Espectroscopia de Refletância Difusa</i>	50

3.2.7 Colorimetria.....	50
3.3 AVALIAÇÃO COLORIMÉTRICA DOS PIGMENTOS SINTÉTICOS EM REVESTIMENTOS CERÂMICOS	51
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PIGMENTOS SINTETIZADOS	53
4.1.1 Estabilidade térmica do pigmento NiWO_4.....	53
4.1.2 Avaliação da microestrutura dos pigmentos calcinados puro e dopados.....	54
4.1.3 Morfologia do pigmento NiWO_4 calcinado a 650 e 900 °C.....	60
4.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS PIGMENTOS PURO E DOPADOS.....	62
4.2.1 Fotoluminescência do pigmento puro e dos dopados.....	63
4.2.2 Espectroscopia de refletância difusa	66
4.2.3 Colorimetria e parâmetros CIELab dos pigmentos sintetizados.....	69
4.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS PIGMENTOS COMO REVESTIMENTO CERÂMICO	70
4.3.1 Colorimetria das peças cerâmicas.....	71
5 CONCLUSÕES.....	77
6 REFERÊNCIAS	79

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

Os pigmentos apresentam grande importância no nosso cotidiano, sua principal propriedade a cor é bastante apreciada. Na indústria de cerâmicos os pigmentos são deveras importantes para o segmento, uma vez que apresentam propriedades químicas e físicas importantes que são úteis para o referido setor industrial. Denominados de pigmentos cerâmicos, os mesmos são aplicados em produtos de cerâmica, e são produzidos de forma a se obter cores estáveis, com maior resistência a ácidos, álcalis e abrasivos (ISMAEL et al., 2010).

Os pigmentos podem ser classificados quimicamente em inorgânicos ou orgânicos, e em relação a sua forma de obtenção, podem ser naturais ou sintéticos. Os pigmentos inorgânicos são mais resistentes aos raios ultravioletas (UV), apresentam maior estabilidade térmica e são menos agressivos ao meio ambiente conforme o íon cromóforo aplicado em sua composição (FURUKAWA; MASUI; IMANAKA, 2006). Os pigmentos sintéticos, atualmente, são preferidos aos naturais devido a facilidade de obter grãos finos com maior produção seriada e reprodutibilidade (CASQUEIRA; SANTOS, 2008).

Os pigmentos cerâmicos além de conferir cor e opacidade a matriz no qual é inserido. Ainda apresentam outras propriedades que são inerentes a sua composição química e a disposição dos íons na rede cristalina. Assim, temos pigmentos inorgânicos que apresentam propriedades dielétricas, piezoelétricas, fluorescentes e também magnéticas (BONDIOLI et al, 1998b).

Apesar de muito já ter se pesquisado nessa área, a indústria de cerâmicas vem buscando pigmentos, que além de conferir cor apresentem propriedades importantes de alto desempenho, tais como: pigmentos anticorrosivos, condutores e fotoluminescentes, esses são os chamados “pigmentos especiais e de efeito”. Entretanto, a maioria desses produtos é adquirida de empresas multinacionais e apresentam alto custo. Diante disto, existe um grande interesse das indústrias cerâmicas em desenvolver pigmentos mais estáveis, que estejam de acordo com a preservação ambiental e de custo relativamente baixo (CASQUEIRA; SANTOS, 2008).

Diante dos diversos pigmentos inorgânicos existentes, destacam-se os tungstatos metálicos, que são óxidos metálicos ternários com composição AWO_4 , onde A ocorre a presença de metais de transição, metais alcalinos ou alcalinos-terrosos. Naturalmente, os tungstatos ocorrem na forma de minérios com duas estruturas bem definidas, a forma scheelita ($CaWO_4$) com estrutura tetraedral e a wolframita ($Fe_{0,5}Mn_{0,5}WO_4$) com estrutura monoclinica. Sendo que

estas estruturas são controladas pelo raio atômico do cátion metálico. Raios pequenos ($< 0,077$ nm) conferem uma estrutura wolframita, enquanto que raios grandes ($> 0,099$ nm) apresentam uma estrutura scheelita (THONGTEM et al, 2008).

As propriedades químicas e físicas dos tungstatos metálicos são bastante peculiares, os tungstatos de cálcio (CaWO_4) dopados com elementos de terras-raras, apresentam propriedades fluorescentes (WANG et al., 2011); tungstatos de zinco têm estrutura wolframita e apresentam propriedades dielétricas importantes para aplicação em materiais optoeletrônicos (KUMAR et al, 2010). Além disso, são atuantes como catalisadores, sendo sua eficiência regulada pelo tamanho dos grãos (QUINTANA-MELGOZA et al, 2001a). Nanoestruturas mais complexas foram obtidas com tungstatos de cobalto (CoWO_4) por rota química com nanoestruturas tipo flores (YOU et al, 2008).

Como pigmentos inorgânicos, os tungstatos são abordados como materiais que apresentam características adequadas para produção de pigmentos cerâmicos inseridos no vidro, conferindo cor e opacidade as cerâmicas. Sua fluorescência, estabilidade térmica, capacidade de obter uma variante de cores ao longo do espectro visível confere ao produto final qualidade diferenciada. Além de ser possível sintetizar pós cerâmicos menos agressivos ao meio ambiente (BLOVSKÁ; BĚLINA; ŠULCOVÁ, 2013).

Para obtenção dos pigmentos cerâmicos há diversos métodos conhecidos, tais como , sol-gel (BLOVSKÁ et al, 2013), precipitação e co-precipitação dos seus precursores (ALMEIDA et al., 2007), hidrotermal (RAJAGOPAL et al, 2010) e outros métodos que são variações dos anteriores como o uso de um precursor polimérico (Método Pechini) (OLIVEIRA, DE et al, 2008). A forma como os pigmentos são obtidos influenciam em suas propriedades físicas e químicas, tais como, tamanho de partícula, fase cristalinas, realce da cor e opacidade do pigmento cerâmico (COSTA et al., 2016).

Diante do que foi exposto, o presente trabalho tem como objetivo principal a obtenção de pigmentos cerâmicos a base de tungstatos com estrutura wolframita e composição $A_{1-x}B_x\text{WO}_4$, onde $A = \text{Ni}^{2+}$, $B = \text{Cu}^{2+}$, $0 < x < 0,08$. Os pigmentos foram obtidos pelo método de precipitação e coprecipitação química, caracterizados e aplicados num substrato cerâmico, vidro ou frita, para uso em revestimentos cerâmicos.

Como objetivos específicos, destacam-se: sintetizar os pigmentos por precipitação e coprecipitação com uso de precursores químicos; avaliar a eficiência da rota de síntese abordada; avaliar o efeito do íon Cu^{2+} nas propriedades ópticas dos pigmentos e sua influência na cor obtida; investigar a influência da temperatura de calcinação nas propriedades estruturais,

morfológicas e ópticas dos pigmentos e incorporar os pigmentos no vidro transparente brilhante, avaliando possíveis alterações da cor na formação do esmalte.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 MATERIAIS CERÂMICOS

As cerâmicas são materiais constituídos por substâncias inorgânicas cujos elementos formadores são metálicos e não metálicos. A esses compostos é dado o nome de cerâmica, que vem do grego Keramikós, que significa “argila queimada” alusão ao fato da necessidade de “queimar” a argila para obter as suas propriedades desejadas, como dureza, brilho e outras características inerente ao material. As cerâmicas são formadas normalmente por óxidos metálicos binários, ternários ou combinações de vários óxidos (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2014).

Das propriedades das cerâmicas podemos destacar as propriedades mecânicas: apresentam relativa dureza, porém são materiais frágeis. Sofrem deformação com ruptura frágil através do crescimento das trincas no interior da cerâmica, esse tipo de fratura pode ser transgranular, através dos contornos de grãos, ou pode ser intergranular, em torno dos contornos de grãos. Na fratura transgranular as trincas se propagam em torno do plano cristalográfico do material cerâmico, levando ao processo chamado de clivagem. Das propriedades físicas temos alto ponto de fusão, devido as forças de atração entre os íons e o empacotamento dos mesmos no interior do cristal. As cerâmicas são consideradas bons isolantes térmicos e elétricos. Apresentam propriedades piezoelétricas, ou seja, quando o cristal é submetido a uma certa pressão, temos formação de uma tensão elétrica, sendo esse processo reversível. Uma outra característica importante é a cor que certas cerâmicas têm devido as interações intereletrônicas dos metais de transição ao formar certas ligações químicas e arranjos cristalinos no interior da estrutura cristalina (CARTER; NORTON, 2007).

A cor desenvolvida pelas cerâmicas tem atraído a atenção da humanidade há milênios, desde o antigo Egito aos dias atuais. Além de que por muitos séculos a cerâmica foi usada para utensílios domésticos e na construção de casas e edifícios. Porém, depois do desenvolvimento de refratários e abrasivos na metalurgia moderna e uso na indústria de vidro na metade do século XIX, temos um interesse crescente em outros usos avançados da cerâmica. Então, baseado no uso da cerâmica, as mesmas foram divididas em cerâmicas tradicionais e cerâmicas avançadas. A primeira baseada no uso da matéria crua para obtenção de material tradicional e a última temos modificações físicas e químicas da cerâmica para aplicação na indústria (CHARREYRON, 2013).

2.1.1 Cerâmicas tradicionais e avançadas.

Atualmente, as cerâmicas são um dos materiais básicos de grande importância para indústria e para o desenvolvimento da tecnologia de um país. No dia-a-dia não há um só momento que não desfrutemos de suas propriedades e características fundamentais para o funcionamento da sociedade. A evolução no uso das cerâmicas criou a necessidade de classificá-las em cerâmicas tradicionais e cerâmicas avançadas. E uma das diferenças das cerâmicas avançadas em relação às cerâmicas tradicionais se encontram no fato da intervenção tecnológica. Nas últimas temos a produção de material cerâmico em grandes centros de pesquisas, obtendo materiais com características apropriadas ao uso destinado. Enquanto, que as cerâmicas tradicionais há pouca modificação do material de base (WANG et al., 2011).

As cerâmicas tradicionais são aquelas em que o material cerâmico de base, a argila, são processadas e aquecidas em altas temperaturas para obtenção de materiais no qual são utilizados como utensílios domésticos, como louças e porcelanato, em grande escala em materiais de construção para moradias. Sendo derivado da argila branca ou vermelha as telhas, os tijolos e outros produtos, como exemplo o cimento (CARTER; NORTON, 2007).

O processamento da cerâmica tradicional pode ser feito por compactação de pós, preparação da matéria-prima, como exemplo argila branca ou vermelha, moldagem a seco ou via úmida com secagem e sinterização através de aquecimento térmico em altas temperaturas. No Brasil temos o crescimento do porcelanato que se encontra de acordo com os padrões internacionais de qualidade. No qual se destaca uma quantidade crescente de fábricas de telhas e porcelanato no interior do país (TALAVERA; HECHT, 2009).

As cerâmicas avançadas são aquelas em que os materiais são sintetizados e modificados para aplicação em alta tecnologia que vão desde o uso no setor de eletrônica, no setor automobilístico, na indústria de base e em outros setores industriais. As suas propriedades físicas estão sendo cada vez mais trabalhadas e aprimoradas, tais como propriedades ópticas, elétricas e magnética. Estas características, permitem a obtenção de cerâmicas com fins específicos e com propriedades direcionadas a diversos setores tecnológicos. E com os avanços obtidos nos estudos das cerâmicas, sua distinção entre cerâmicas tradicionais e avançadas vão se estreitando, mostrando que as primeiras podem sofrer modificações e aprimoramentos, recebendo benefícios do avanço da tecnologia aplicada às mesmas (CHARREYRON, 2013).

Por outro lado, a própria indústria e a pesquisa científica tem aprimorado muito dos materiais cerâmicos tradicionais, como no caso de pigmentos inorgânicos sintéticos e o uso de vermiculita, uma argila mineral, na produção de vidro-cerâmicos de melhor qualidade. Assim,

a indústria passa a usá-los em substituição aos pigmentos naturais, procurando sintetizar pigmentos com cores e propriedades físicas superiores a estes (SILVA JR et al., 2014)

2.2 TUNGSTATOS METÁLICOS

Os tungstatos são óxidos metálicos com a composição MWO_4 , no qual se destaca o metal tungstênio na forma de óxido e M representa os metais alcalinos, alcalinos-terrosos e os metais de transição, sendo que os metais alcalinos formam tungstatos solúveis, enquanto os metais alcalinos-terrosos e de transição formam tungstatos com baixíssima solubilidade em água. Estes últimos apresentam propriedades físicas que tem chamado bastante atenção do meio científico, tais como ópticas, elétricas e magnéticas que podem ser usados em fibras ópticas, pigmentos, em componentes eletrônicos, obtenção de filmes magnéticos e outras aplicações tecnológicas (RAJAGOPAL et al., 2010b).

2.2.1 Estrutura dos tungstatos

Os tungstatos metálicos podem apresentar duas estruturas poliedrais distintas conforme o tamanho do raio iônico do cátion divalente que é o modificador da rede cristalina. Assim, para cátions com raios atômicos maiores que 0,99 Å os átomos de tungstênio adotam um número de coordenação igual a 4, $[WO_4]$, ou seja, com estrutura tetraédrica e como exemplo, temos os cátions de Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} e Pb^{2+} . E quando o cátion tiver o raio iônico menor que 0,77 Å, o tungstênio adota uma coordenação octaédrica, $[WO_6]$, e como exemplos temos os cátions de Ni^{2+} , Fe^{2+} e outros metais que apresentam raios menores (SOUSA et al., 2015).

Aos tungstatos com estrutura tetraédrica é dado o nome de estrutura scheelita cuja origem vem do minério que é composto por tungstato de cálcio, $CaWO_4$. E aos tungstatos com estrutura octaédrica são denominados de estrutura wolframita que vem do minério com o mesmo nome que é composto por tungstato de Ferro e Mn $(Fe, Mn)WO_4$, na Figura 1 podemos ver a representação dos poliedros descritos acima. Os tungstatos que apresentam estrutura wolframita, normalmente se cristalizam com estrutura cristalina monoclinica (RAJAGOPAL et al., 2010b), enquanto os tungstatos com estrutura scheelita se cristalizam com estrutura cristalina tetragonal. Essas estruturas podem sofrer modificações sob altas pressões, onde conforme a pressão aplicada poderemos ter mudanças de fase, como exemplo o tungstato de manganês, $MnWO_4$, que apresenta a fase dominante wolframita sob pressão ambiente,

enquanto sob altas pressões sofre modificações na sua estrutura cristalina assumindo a forma triclínica. E além da mudança estrutural a cor do cristal de tungstato de manganês varia do cinza claro a 2.4 GPa, passando para o vermelho a uma pressão de 20.1 GPa e depois ficando preto numa pressão acima de 31 GPa (RUIZ-FUERTES et al., 2015).

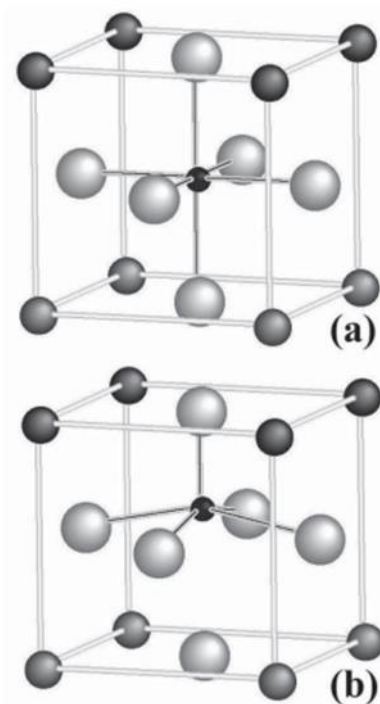


Figura 1 - Representação do poliedro de coordenação para o átomo central no sistema cúbico. (a) Número de coordenação 6 - octaédrica, (b) Número de coordenação 4 - tetraédrica.

Fonte: LUCENA et al., 2004.

As estruturas tetraédrica e octaédrica são as mais comuns para os tungstatos. No entanto, outras estruturas cristalinas são assumidas pelos tungstatos, que dependendo do raio iônico do metal bivalente, assim temos o tungstato de bismuto, Bi_2WO_6 , que apresenta uma estrutura cristalina tipo peroskovita que pertencem ao sistema ortorrômbico, onde as camadas de átomos bismuto estão intercalados por camadas de octaedros de tungstato, $[\text{WO}_6]$ (ZAWAWI et al., 2013). No caso do tungstato de cobre, CuWO_4 , temos a pressão ambiente uma estrutura cristalina triclínica, ou seja, uma estrutura similar a wolframita só que distorcida. Ainda assim, muitas propriedades são bastante similares a da estrutura wolframita, como por exemplo, vemos

que o espectro na região do infravermelho apresenta as bandas de absorção típicas das wolframita (POURMORTAZAVI et al., 2014).

2.2.2 Propriedades físicas dos tungstatos

Entre os materiais cerâmicos, os tungstatos apresentam diversas propriedades físicas que são aplicadas em diversos setores tecnológicos. O uso destes no segmento da indústria eletrônica permite o desenvolvimento de super capacitores, oferecendo propriedades ópticas avançadas, mecânica e estabilidade química como no caso do tungstato de cobre, CuWO_4 que apresenta propriedades elétricas, e podem ser obtidos com tamanho de partículas nanométricos o que permite ampliar suas propriedades elétricas (KUMAR; KARUPPUCHAMY, 2014).

Os tungstatos apresentam propriedades fotoluminescentes, destacando-se o tungstato de cálcio que emite luz fluorescente na região azul do espectro visível sob excitação de radiação ultravioleta com baixo comprimento de onda. A fluorescência é uma característica marcante nos tungstatos com estrutura scheelita, entretanto também podemos ver um pouco dessa fluorescência em tungstatos com estrutura wolframita como o tungstato de níquel que apresenta picos de emissão na região violeta-azul do espectro visível sob excitação de radiação ultravioleta em 325 nm. A maioria dos tungstatos metálicos emite na região azul do espectro visível e a intensidade da emissão é controlada pelo número de transferência de cargas e pelos defeitos na superfície do material (ZAWAWI et al., 2013).

Alguns tungstatos apresentam propriedades magnéticas devido ao seu cátion metálico, e entre eles se destaca o Fe^{2+} e o Mn^{2+} que forma o tungstato de ferro e de manganês, respectivamente. O tungstato de manganês além das propriedades magnéticas apresenta também propriedades elétricas que juntas interferem no comportamento um do outro, surgindo assim um material que apresenta propriedades ferromagnéticas e ferroelétricas. Estudos tem procurado sintetizar materiais em que as propriedades ferroelétricas ou ferromagnéticas possam ser controladas para aplicação em dispositivos spineletrônicos. Assim, tungstatos de manganês dopados com íon cobre forma sintetizados para controlar a ferroeletricidade do tungstato de manganês (LIANG et al., 2014).

Das propriedades ópticas do tungstato, além da fotoluminescência, temos a cor que é conferida pelo metal bivalente, devido as transições eletrônicas dos orbitais d do metal bivalente sobre ação dos átomos de oxigênio no octaedro $[\text{Me}^x\text{O}_6^{-12+x}]$. Dessa forma, os tungstatos podem ser usados como pigmentos inorgânicos, apresentando cores vivas e confiáveis para uso em

pinturas, em revestimento de peças cerâmicas e também em vidros. E além disso temos a possibilidade de obter partículas finíssimas, de ordem nanométrica, que aumentam as possibilidades de uso dos tungstatos como pigmentos (DE OLIVEIRA et al., 2008).

2.3 USO DE MATERIAIS CERÂMICOS COMO PIGMENTOS

A aplicação de materiais cerâmicos como pigmentos é algo que ocorre desde o nosso passado pré-histórico onde os óxidos obtidos pela calcinação nas fogueiras dos nossos antepassados passaram a ser usados como uma forma de expressarem suas emoções e dificuldades em desenhos nas cavernas e posteriormente para aplicações mais complexas no uso dos pigmentos. Como no caso dos antigos egípcios e povos da Ásia Central que usavam um pigmento natural de cor azul escuro e brilhante chamado de Lápis-Lazúli (um mineral de uma rocha metamórfica) que era usado nas pinturas dos sarcófagos, conforme Figura 2, em hieróglifos nas grandes pirâmides e em várias esculturas egípcias (BOMFORD; ROY, 2009).

2.3.1 Pigmentos: Definição e suas classificações



Figura 2 - Conjunto Escultórico de Rahotep e Nefert. O pigmento Lápis-Lazúli foi aplicado em vários pontos da escultura.

Fonte: Egitomania – volume 3.

Os pigmentos podem ser definidos como uma substância sólida natural ou sintetizada que confere cor e opacidade ao meio ao qual são inseridos devido à absorção, ao espalhamento (reflexão, refração e difração) da luz incidente e/ou a fotoluminescência do material que compõe o pigmento. A palavra pigmento vem do latim *pigmentum* ou no plural *pigmenta* que significa cor ou corante (BONDIOLI; MANFREDINI; OLIVEIRA, 1998).

Os pigmentos podem ser classificados quanto a sua origem como pigmentos naturais ou pigmentos sintéticos. Os primeiros são encontrados na natureza e fazem parte do passado e do presente da humanidade, sendo usado para o desenvolvimento da arte e principalmente para o comércio devido as aplicações que poderiam ser encontradas com os pigmentos e o fascínio pela diversidade de cores, como visto na Figura 3. Enquanto que os últimos são obtidos através de processos físico-químicos que se desenvolveram ao longo dos anos devido a necessidade de criar novas cores e maior controle no padrão e qualidade dos pigmentos (SILVA, 2010).



Figura 3 - Pigmentos e as variedades de cores que podem ser obtidas.

Fonte: <http://farby-dekoracyjne.pl/tag/pigment/>

Os pigmentos podem ser inorgânicos ou orgânicos. Os primeiros são formados por óxidos constituídos de um ou mais íons cromóforos, normalmente sendo metais de transição ou estes com outros elementos representativos metálicos. Os pigmentos orgânicos possuem cadeias carbônicas e dois grupos principais cromóforos, o grupo azo e o dos policíclicos que conferem cor ao pigmento. Devido a sua natureza, não são utilizados como revestimento

cerâmico por se decomporem em altas temperaturas. Mas podem ser usados em cosméticos ou como tintas para pinturas em ambientes internos (VELOSO, 2012).

Quanto a sua composição, os pigmentos são constituídos de óxidos com um ou mais íons cromóforos, no qual podem ser metais de transição ou uma combinação destes com outros metais desde que apresentem baixa solubilidade no meio em que são inseridos, tais como vidros, em substratos cerâmicos ou como compósito com outros materiais (COSTA, 2010).

Em relação às suas propriedades ópticas, destacam-se as cores e a sua capacidade de impedir a luz de atravessar a sua matriz, ou seja, sua opacidade. As cores dos pigmentos são determinadas principalmente pela presença de um ou mais íons cromóforos na sua rede cristalina que absorvem de forma seletiva a radiação incidente e a forma como o mesmo interage com os átomos de oxigênio, ou seja, sua coordenação dentro da rede cristalina. E os números de coordenação mais comuns encontrados nos óxidos são a tetraédrica ($\text{Me}_x\text{O}_4^{-8+x}$) e a octaédrica ($\text{Me}_x\text{O}_6^{-12+x}$) (COSTA, 2010).

A opacidade do pigmento está relacionada à sua capacidade de absorver, refletir ou refratar a luz incidente em seu meio. Assim, os pigmentos que absorvem total ou parcialmente a radiação do espectro visível apresentam cores pretas ou mais escuras, se refletem todo o espectro visível se tornam pigmentos brancos. Os pigmentos que refletem na região do infravermelho, diminuem o aquecimento dos materiais revestidos com este pigmento (MALSHE; BENDIGANAVALE, 2008).

Os pigmentos inorgânicos podem possuir um ou mais elementos na sua composição, sem que necessariamente sejam cromóforos. Desta forma, temos os óxidos binários com dois elementos, por exemplo temos o Fe_2O_3 , o óxido de férrico. Os óxidos ternários que são compostos por três elementos na sua composição. E existem rochas ou minerais que possuem propriedades pigmentantes, como exemplos temos o Lápis Lazuli citado anteriormente que é uma rocha metamórfica que apresenta os minerais Sodalita, Haüyna, Calcita, Pirita e Lazurita, sendo este último com íon-fórmula $(\text{Na}, \text{Ca})_8\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}[(\text{SO}_4), \text{S}, \text{Cl}](\text{OH})_2$ que fornece a cor azul-escuro característica da rocha (NEVES; SCHENATO; BACHI, 2008).

2.4 SÍNTESE DE NANO-PIGMENTOS

A busca de novos materiais para aplicações como revestimento ou obtenção de novas cores na indústria cosmética, indústria automobilística ou na indústria cerâmica tem estimulado pesquisas para desenvolver novos pigmentos com tamanho médio dos cristalitos da ordem

nanométrica, que compreende tamanho de partículas menores que 100 nm que muito das vezes são denominados de nano-pigmentos. Os pigmentos nanométricos conferem ao pigmento melhorias que não são encontradas nos pigmentos tradicionais. As propriedades físicas se destacam, como exemplo a refletância que conferem cores mais vivas com menor espalhamento da luz. A dispersão do pigmento no meio do substrato ocorre de forma mais homogênea. Desta forma, diversos métodos são usados para obtenção dos nano-pigmentos. Do qual vários fatores são levados em consideração, tais como rota de síntese simplificada, menor gasto energético, menor uso de precursores químicos e menor tempo gasto na produção dos pigmentos (CAVALCANTE et al., 2009).

2.4.1 Reação no Estado Sólido

Dos métodos de síntese é o mais utilizado na indústria por ser um processo considerado simples e um dos mais barato. O método consiste na mistura de óxidos e posterior tratamento térmico (calcinação). Este método apresenta problemas na produção de pigmentos nanométricos, além do fato dos processos de difusão entre os óxidos serem lentos, necessitando elevadas temperaturas que aumentam o custo final na produção do pigmento. Desta forma, há necessidade de adicionar novas substâncias, mineralizadores, para abaixar a temperatura. E os pós obtidos precisam passar por processo de moagem para diminuir o tamanho das partículas(CASQUEIRA; SANTOS, 2008).

A velocidade de formação do pigmento é controlada por alguns fatores. Sendo o primeiro a temperatura, conforme citado anteriormente, que é um fator que está diretamente relacionado a cinética da reação. Assim, quanto maior a temperatura maior a velocidade da reação. Um outro fator é o tamanho das partículas que quanto menor mais rápida será a velocidade de reação. Sendo um fator que envolve o raio das partículas individuais e a variação do tamanho médio destes no pigmento. E o terceiro fator está relacionado ao grau de contato das partículas. Por não ser tão homogêneo a velocidade de reação dependerá do contato inicial entre os reagentes, dependendo assim de como foram inicialmente misturados(CABRELON; ZAUBERAS; BOSCHI, 2007).

2.4.2 Precipitação e coprecipitação química

Neste método os precursores são preparados em soluções, formando uma fase solúvel que reagem entre si formando uma nova fase que pode ser um hidróxido insolúvel que incorpora os componentes principais dos precursores e sob calcinação em alta temperatura ocorre a formação dos óxidos desejados. Ou em alguns casos, dependendo da natureza do precursor e da sua composição ocorre a precipitação do pigmento na forma de óxidos complexos, neste caso, com a temperaturas menores de calcinação se obtém pigmentos com a fase desejada, como é o caso dos pigmentos obtidos com os tungstatos (POURMORTAZAVI et al., 2014)

Em outras situações ocorre a necessidade de adicionar uma substância que ajude na precipitação do material desejado. Este processo é chamado de coprecipitação que ocorre pelo efeito do íon comum, diminuindo a solubilidade e ajudando na precipitação. O elemento adicional pode também melhorar a solubilidade inicial dos precursores, facilitando a reação química desejada (AHMED; DESSOUKI; ALI, 2008).

A nova fase obtida no precipitado depende da nucleação do material precipitado, do crescimento destes e do tempo de envelhecimento. A substância coprecipitante, no caso o hidróxido de amônia ou o ácido nítrico, é uma força condutora na formação do sólido supersaturado que contribui para o crescimento dos cristais, aumentando a velocidade de nucleação, porém uma velocidade muito alta pode causar problemas na formação dos cristais. E ainda temos um problema durante a nucleação onde o sólido formado pode adsorver algumas espécies químicas que não reagiram. Entretanto, esses aglomerados adsorvidos podem se dissolver com o controle adequando da temperatura. Assim, o crescimento cristais podem ser controlados pela temperatura para obtenção do material desejado com melhor qualidade durante o processo de remoção dos precursores durante a filtração com água deionizada a temperatura adequada (SANTOS, 2010).

Para obtenção de materiais cerâmicos com fase cristalina almejada, com distribuição do tamanho de partículas uniforme, com alta pureza e com a composição esperada. A rota de síntese destes materiais por precipitação e coprecipitação tem sido eficiente para atingir esses objetivos. Devido ao necessário controle de alguns parâmetros do processo de precipitação e coprecipitação a eficiência para a precipitação uniforme e quantitativa do material cerâmico, se faz necessária com o ajuste de alguns desses parâmetros temperatura, viscosidade, pH e a concentração dos precursores no meio do solvente. Desta forma, teremos mais controle na cinética do processo envolvido e controle de interferentes que possam serem adsorvidos ou absorvidos pelo precipitado (VIEIRA et al., 2013).

O controle do tamanho das partículas bem com a forma que as nanopartículas são obtidas podem ser controladas pelo processo de precipitação. Desta forma, o controle da concentração inicial dos tungstatos, bem como o fluxo de adição da solução e a temperatura no processo de precipitação precisam ser controlados, Sendo a temperatura um dos fatores mais determinante no tamanho médio dos cristalitos formados no precipitado (POURMORTAZAVI et al., 2014).

O método pela precipitação e coprecipitação tem também auxiliado na síntese de óxidos metálicos através de outras rotas de síntese com por exemplo, a adição de um não-iônico copolímero, seguido por separação dos precipitados por ultracentrifugação (SAVIĆ et al., 2013). Os pigmentos obtidos por este método apresentam tamanhos nanométricos com várias formas possíveis, que vão desde a formação de nanoesferas a nanoflores, essas formas são obtidas de acordo com o processo de calcinação ou “envelhecimento” do material precursor através de tratamento hidrotérmico, como no caso da obtenção de nanoflores de óxido de zinco, ZnO que foi utilizado para obtenção de titanatos com forma de nanoflores (HUANG et al., 2008).

2.4.3 Método Pechini – uso de precursores poliméricos

O método consiste da complexação do cátion metálico desejado por um quelante como o ácido cítrico. A adição de um poliálcool se faz necessária para obtenção de um polímero que será submetido a aquecimento em atmosfera de ar a 100 °C para condensação do mesmo com eliminação de água, resultando numa resina polimérica que sob aquecimento em altas temperaturas se obtém os pós desejados pela eliminação dos elementos que compõe o material orgânico. O procedimento produz pós com tamanhos de partículas nanométricos, com alta pureza, baixa temperatura de processamento e os pós apresentam alta homogeneidade (COSTA, 2010).

2.4.4 Síntese sol-gel

Este método consiste na preparação dos sais precursores para obtenção de géis baseados em alcóxidos que são degradados sob temperatura controlada. Este método produz óxidos metálicos com alta pureza, homogeneidade e baixa temperatura no processo quando associado

com sois-géis, produzindo óxidos com distribuição do tamanho das partículas dentro de uma faixa nanométrica bem definida(PFAFF, 1993).

O processo para obtenção de pigmentos por este método envolve vários passos que iniciam com a obtenção do sol que consiste numa mistura coloidal com água sob pH controlado para prevenir a precipitação dos precursores. O sol obtido com o tempo sofre reações de policondensação, produzindo o gel que sob baixa temperatura controlada ocorre desidratação e estabilização química, onde o material obtido pode ser calcinado em temperaturas abaixo de 1000 °C para obtenção os pigmentos desejados(HENCH; WEST, 1990).

2.4.5 Síntese via reação de combustão

Esta rota de síntese de nano-pigmentos é realizada por processos químicos que envolve a formação de um gel com o nitrato do metal cromóforo desejado com composto orgânico formado de géis, tais como glicina, ácido cítrico e outros. Então sob aquecimento controlado o gel é formado e ao mesmo tempo interagem com os ânions nitratos, iniciando a combustão do gel. Desta forma o processo de combustão se inicia e é autoalimentado pelo fornecimento de oxigênio do íon nitrato (comburente) e o gel presente (combustível) até a formação dos óxidos metálicos. Assim, obtemos processamento rápido na obtenção dos pós e com alta temperatura das chamas de combustão temos eliminação mais eficaz dos gases produzidos durante o processo (SANTOS et al., 2011).

Os pigmentos obtidos por esse processo apresentam alta porosidade com alta área superficial, desta forma, pode produzir óxidos que possam ser usados como catalizadores. Tamanho de partículas nanométricos, além de estreita distribuição no tamanho destas, o que ajuda na melhor incorporação do pigmento num substrato cerâmico no caso do uso para revestimentos. Sendo também aplicado para obtenção de pigmentos com um ou mais metais cromóforos(ZHANG; GAO, 2004).

2.5 REVESTIMENTOS CERÂMICOS

Conforme a normativa NBR 13816/1997, placas cerâmicas para revestimento são definidas como materiais composto por argila e outras matérias primas inorgânicas, normalmente utilizadas para revestimento em paredes e pisos. Na Figura 4 temos exemplo de peças cerâmicas com revestimento e cores diversas. As placas ou peças cerâmicas são formadas

por processo de extrusão, prensagem ou outros processos, depois secas e levadas a queima em alta temperatura para revestimento com material cerâmico denominado de vidrado ou frita. Então, dizemos que as peças cerâmicas podem ser esmaltadas, formando uma camada vítrea que pode ser brilhante ou acetinada, ambas com opacidade e podendo ser aplicado cores e texturas no revestimento conforme as técnicas escolhidas ou podem não receber a camada de esmalte e serem usados como pisos em solos (pavimentação), conforme as necessidades numa construção (BENLLOCH, 2001).

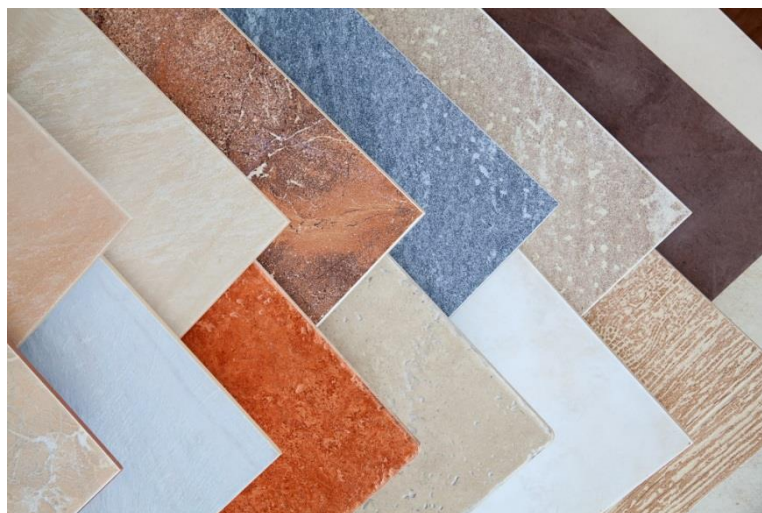


Figura 4 - Diversidade de texturas e cores dos revestimentos cerâmicos.

Fonte: COVERINGS, 2017.

O uso de placas cerâmicas e o interesse dos revestimentos usados nas peças tem crescido ao longo dos anos. A possibilidade de obter cores e texturas diversas tem aumentado o interesse no uso deste material. Além da parte estética que as peças trazem a construção e ao ambiente domiciliar, este tipo de material traz também maior proteção térmica e menores custos com a manutenção do ambiente. Esta procura tem levado o Brasil a ser terceiro maior produtor e consumidor de placas cerâmicas com 6,1% da produção mundial em 2016, estando a China e a Índia, em primeiro e segundo lugar com respectivamente (BARALDI, 2017).

2.5.1 Funções e classificações das placas cerâmicas

As placas cerâmicas de um modo geral apresentam duas importantes funções, primeiro de proteger a base e parte da estrutura (exemplos piso, paredes do banheiro e cozinha) da

construção, e segundo o efeito decorativo, devido as cores e as texturas usadas no revestimento. Além dessas funções existem outras também importantes, tais como o isolamento térmico e acústico, segurança contra o fogo, impermeabilidade do piso em ambientes úmidos, como exemplo banheiros, e pode funcionar como piso antiderrapante em pisos externos que podem se tornar escorregadios se for usado cerâmicas com esmaltes vitrificados lisos quando estiverem sobre ação das chuvas (SOARES, 2010).

As placas cerâmicas podem ser classificadas quanto ao método de fabricação, onde a argila pode ser prensada num molde, também podem ser extrudado ou utilizado outros métodos de fabricação. Outras classificações são aplicadas as placas cerâmicas em relação a absorção de água, resistência a abrasão superficial, ao manchamento, ao ataque de agentes químicos, e ao aspecto superficial e visual. E estas são analisadas conforme descrito nas NBR 13818 (1997). O revestimento cerâmico além das funções descritas anteriormente garante ao matéria a durabilidade do mesmo, facilita sua limpeza e o aspecto visual e estético tem se tornado um das características bastante apreciadas pelo consumidor (POZENATO, 2010).

As placas cerâmicas são geralmente constituídas em três camadas, sendo a principal o suporte cerâmico que constitui a maior parte do material que compõe a placa, em alguns casos somente existe o suporte cerâmico que é constituído de cerâmicas tradicionais, onde normalmente é aplicada em pavimentação externa da construção (calçadas ou pisos). Em placas cerâmicas revestidas ainda estão presentes outras duas camadas, o engobe e a terceira camada o esmalte. O engobe tem a função de impermeabilizar o esmalte da primeira camada, o suporte cerâmico, desta forma não há “vazamento” do esmalte que em altas temperaturas se torna uma massa vítrea. O esmalte é constituído de uma matriz cerâmica (frita) mais o pigmento que confere a cor ao revestimento, o esmalte também é denominado de vidrado. O vidrado de acordo com a sua constituição fornece diversas características ao revestimento, destacando se a opacidade gerada pelos metais presentes em sua estrutura vítrea, mecanismo representado graficamente na Figura 5, além disso os vidrados podem ser brilhantes, mate ou acetinado, conferindo ao esmalte brilho e proteção da sua superfície. (DAL BÓ et al., 2012).

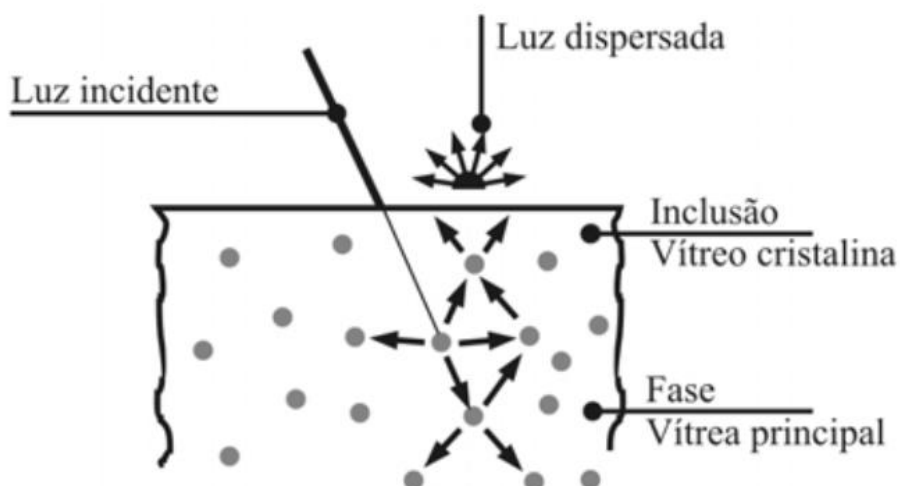


Figura 5 - Gerando opacidade no vidrado

Fonte: BENLLOCH, 2001.

2.5.2 Evolução do revestimento cerâmico.

Esmaltes em cerâmicas consta como desenvolvidos há mais de 3500 anos AC¹, sendo encontrados no Mediterrâneo oriental em potes revestidos com esmaltes a base de minérios de cobre, azurita, e outros pigmentos minerais encontrados na região para obter cores como azul ou verde conforme a composição dos óxidos usados na matriz cerâmica. O uso do esmalte como revestimento vítreo ganhou importância devido a permeabilização das peças cerâmicas e acima de tudo ampliou as possibilidades como peças decorativas. E as técnicas básicas de revestimento ainda são usadas até hoje, onde o esmalte preparado forma um revestimento vítreo sob aquecimento em altas temperaturas (CASASOLA; RINCÓN; ROMERO, 2012).

Nas últimas décadas o crescimento no consumo de placas cerâmicas tem aprimorado as técnicas para aplicação do revestimento. Uma das técnicas utilizadas é a do rotocolor que consiste em depositar a tinta no esmalte da cerâmica por meio de um cilindro que apresenta várias incisões no qual a tinta é transferida para o esmalte por contato. Na Figura 6 temos a descrição do processo, o esmalte é preparado para receber a tinta e é absorvido, assim o padrão obtido na placa cerâmica ocorre conforme o desenho decorativo usado no cilindro. Outros cilindros podem ser usados com cores e detalhes diferentes, formando a imagem desejada.

¹ AC- Antes de Cristo.

Apesar de ser um método que traz bons resultados existe problemas que geram interferências na qualidade do revestimento obtida. Assim, temos poucas variedades de tons de cores, *defeitos* superficiais e o tempo para produção das placas é demasiado prolongado (CRISTIANO; NANDI; ZACCARON, 2015).

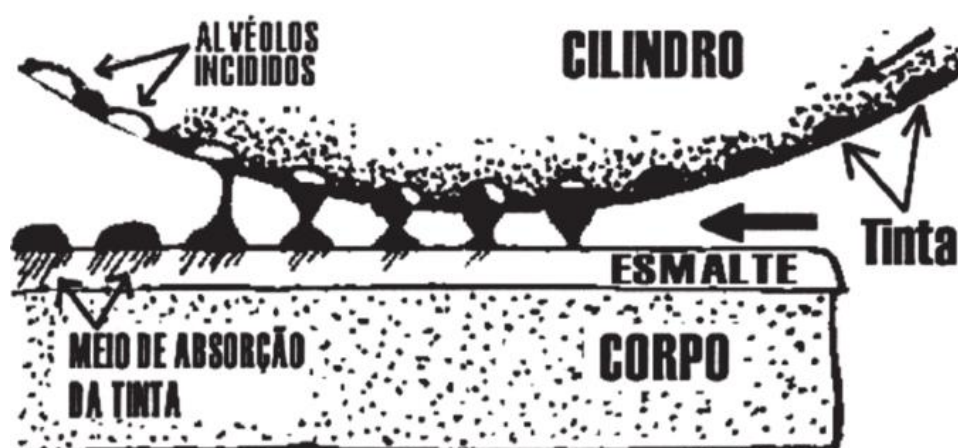


Figura 6 - Decoração da placa cerâmica pelo método rotocolor .

Fonte: CRISTIANO; NANDI; ZACCARON, 2015.

O uso recente de impressoras jato de tinta para revestimentos cerâmicos tem sido uma inovação tecnológica bastante procurada e está substituindo gradativamente o método rotocolor devido aos novos padrões de decoração na superfície das cerâmicas, onde podem ser obtidos placas cerâmicas com desenhos e cores mais complexas, além de menos defeitos superficiais. A impressão jato de tinta consiste do método DOD, *drop-on-demand*, onde tintas compostas por pigmentos cerâmicos em solução aquosa que sob aquecimento formam pequenas bolhas, que forçam a tinta a passar por um fino bocal, na Figura 7 temos uma representação gráfica do processo para obtenção do revestimento cerâmico pela impressão de tintas cerâmicas. O tamanho das gotas que passam pelo bocal é controlado por um impulso elétrico, assim temos maiores detalhes da imagem formada (GÜNGÖR et al., 2016).



Figura 7 - Representação da impressão jato de tinta em placas cerâmicas.

Fonte: GAMMA, 2008.

2.6 CORES E A SUA PERCEPÇÃO

Uma definição importante para iniciarmos um discurso sobre as cores e sua importância para o estudo dos pigmentos é a compreensão do termo luz. A luz pode ser definida de maneira simples como uma forma de energia que se propaga no espaço formado por dois campos oscilantes perpendiculares entre si: um de natureza elétrica e outro de natureza magnética no qual é chamada de onda eletromagnética. Esta onda eletromagnética apresenta três propriedades principais: a velocidade de propagação num determinado meio, a distância entre duas cristas sucessivas (o comprimento de onda) e a sua frequência. A relação entre essas propriedades da luz pode ser descrita na equação abaixo,

$$\lambda \cdot \nu = c \quad (1)$$

onde λ é o comprimento da onda associado a onda eletromagnética, ν a frequência em Hz, ou seja, o número de vezes que ocorre a variação de um ponto máximo de amplitude ao próximo por segundo. E finalmente temos c que é velocidade que a luz percorre uma região do espaço (VANDERGRIFF, 2008).

2.6.1 Atributos psicológicos das cores

Alguns atributos das cores estão associados a percepção psicológica da cor. E entre eles temos:

- a. Luminosidade – relacionado a quantidade de luz que entra no olho. Assim, percebemos se a cor é mais escura ou mais clara.
- b. Tom – É a percepção das cores fundamentais, tais como o vermelho, azul e outras.
- c. Pureza ou Saturação – está relacionado ao tom da cor e a sua proporção com o branco ou o cinza.

Na Figura 8 temos a representação gráfica no qual mostra duas propriedades psicológicas importantes da cor. Assim, cor pode ser escura ou clara, conforme a sua luminosidade, desta maneira distinguimos os seus tons de acordo com a cor primária presente. E sua saturação nos dirá o quanto um determinado tom ou cor está mais próximo do branco ou do cinza, como exemplo temos o azul-escuro, com alta saturação, ou um tom de azul mais claro com baixa saturação (COSTA, 2010).

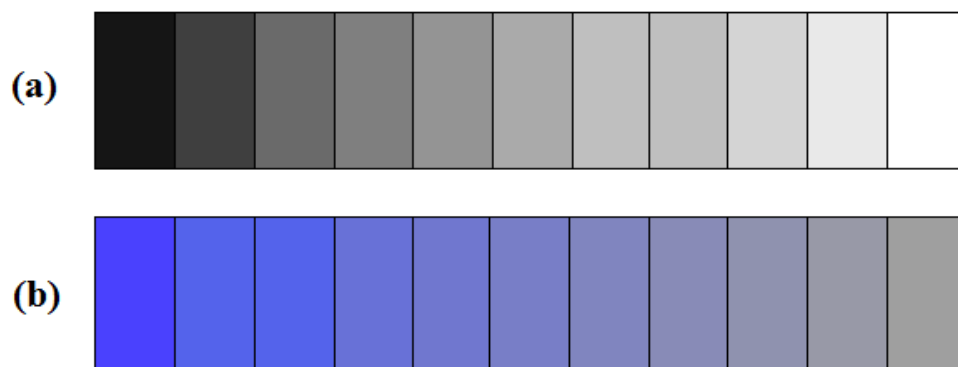


Figura 8 – Exemplos de (a) Luminosidade e (b) Saturação de uma cor.
 Fonte: Autoria própria..

.6.2 As cores e o espectro visível

Na Figura 9-a, temos o espectro da radiação eletromagnética dentro de um intervalo de baixas frequências, ondas de rádio, para altas frequências, raios gama. Deste espectro somente uma determinada região é percebida pelo olho humano e está radiação provém da luz solar. Esta região é denominada de espectro visível da luz que segundo Figura 9-b vai de 700 a 400 nm. A luz solar atinge os bastonetes e cones do olho humano e causam uma resposta elétrica por meio de processos físicos e químicos que chegam ao cérebro e transformam essa informação

no que denominamos de cor. Desta forma, a cor sendo uma resposta sensorial do cérebro pode provocar diferentes respostas em cada indivíduo, gerando percepções diferentes de uma determinada cor. E com o uso constante de pigmentos e corantes na indústria ocorreu a necessidade de padronizar as cores (KELBER, 2016).

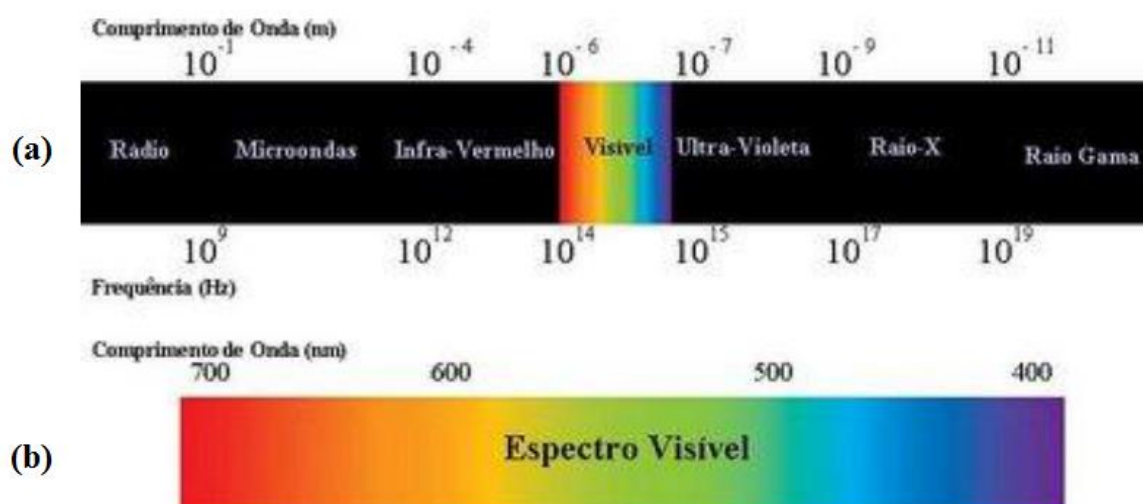


Figura 9 – (a) Espectro da radiação eletromagnética, (b) espectro visível da luz
Fonte: ROCHA, 2010.

2.6.3 CIE - Comissão Internacional de Iluminação

A necessidade de criar padrões para as cores surgiu ainda no início do século 20 com as reuniões da Commission Internationale de Photométrie – CIP (Comissão Internacional de Fotometria) que ao longo dos encontros decidiram criar uma nova comissão. E em 1931 surgiu a Commission Internationale de L'Eclairage (CIE) onde conceitos importantes foram discutidos em torno dos conceitos e parâmetros para definir as cores. Com a apresentação de 19 relatórios foi aprovado o novo sistema internacional tricromático da colorimetria, ou também chamado sistema CIE. Os diagramas de cromaticidade CIE foram especificados e o sistema de cor CIE xyY e o espaço de cor CIELab em 1976 (WALSH; MARSDEN, 1990).

2.6.4 Sistema de cor CIExyY e o CIEL*a*b*

O sistema CIExyY é obtido pela transformação do sistema CIEXYZ, onde X, Y e Z representam as três cores primárias. Os valores médios de X, Y e Z são encontrados conforme

o espectro de sensibilidade correspondente ao olho humano para o observador padrão de 1931. O sistema CIE xyY é representado graficamente pelo diagrama de cromaticidade CIE xyY , que pode ser visto na Figura 10. Devido à falta de uniformidade das cores neste sistema, foi desenvolvido em 1976 o sistema CIELab ou CIEL a^*b^* (HUMBERTO, 2015).

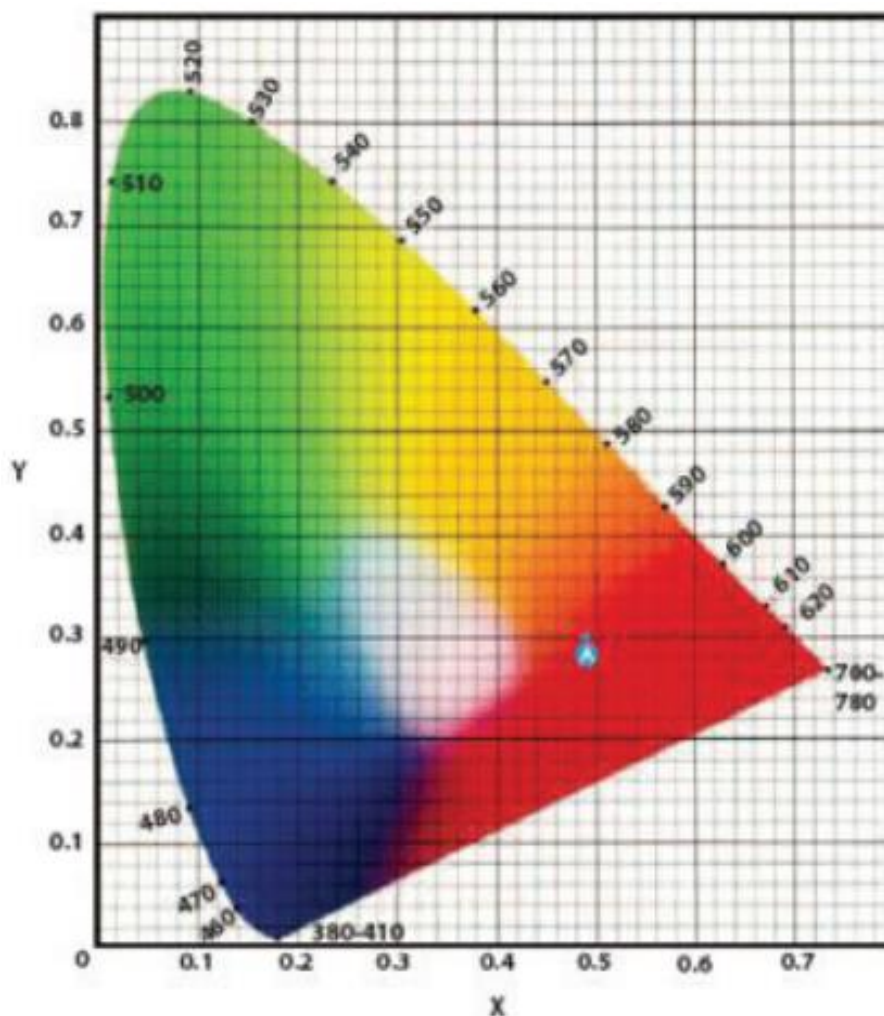


Figura 10 – Diagrama de cromaticidade CIE xyY

Fonte: KONICA, 2015.

Na Figura 11 temos a representação gráfica do sistema CIEL a^*b^* que consiste num sistema espacial com o uso de três parâmetros para definir as cores, também denominado de Espaço de Cor CIEL a^*b^* . O parâmetro L^* representa a Luminescência, que assume valores de 0 a 100, indo do escuro ao claro. O parâmetro a^* representa a variação de cor do verde, $-a^*$, até o vermelho, $+a^*$. O parâmetro b^* temos a variação do azul, $-b^*$, ao amarelo, $+b^*$. Além do espaço de cor outros parâmetros também são avaliados para avaliar a percepção de cor segundo o. Assim, temos o Iluminante que apresenta as características da luz que está incidindo no

material e o ângulo do observador que em 1931 o ângulo usado era de 2° e 1964 o ângulo do observador sofreu mudanças no seu valor, passando de 2° para 10° (TAKATSUI, 2011).

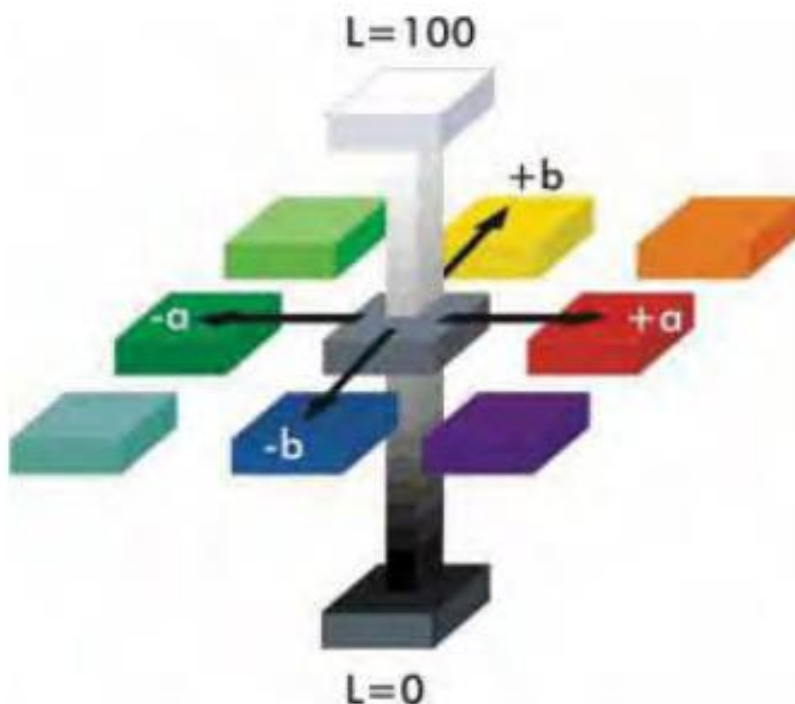


Figura 11 – Representação gráfica do Espaço de cor CIE $L^*a^*b^*$.

Fonte: TAKATSUI, 2011.

2.6.5 Iluminantes do A ao D.

Um pigmento pode mudar a sua percepção de cor conforme a fonte de luz incidente neste. Como temos várias fontes de iluminação, seja a luz do sol, a luz produzida por lâmpadas incandescentes ou fluorescentes. A resposta visual muda conforme esta variação, logo foi necessário padronizar as fontes iluminantes. Assim a CIE criou vários iluminantes do A ao D. O iluminante A representa as lâmpadas incandescente cuja cor da temperatura é aproximadamente igual a 2856K. O iluminante B tem uma temperatura de cor em torno de 4900K e representa a luz do sol (WALSH; MARSDEN, 1990).

O iluminante C é uma modificação do iluminante B, sendo a luz média do sol para uma temperatura de cor em torno de 6800K. O iluminante D representa uma melhoria dos iluminantes B e C, sendo levado em conta vários fatores, tais como os horários de medição, as

condições atmosféricas e as variações da localização geográfica. Desta forma, em 1963 foi criado o iluminante D65 cuja temperatura de cor é da ordem de 6504K (COSTA, 2010).

Capítulo 3

Metodologia Experimental

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Este capítulo apresenta os procedimentos experimentais utilizada nesse trabalho para obtenção, caracterização e aplicação dos pigmentos do tipo $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$, sendo x os seguintes valores 0; 0,01; 0,02; 0,04 e 0,08. Tais procedimentos são ilustrados no fluxograma da Figura 12. Um resumo das técnicas de caracterização também é apresentado neste capítulo, trazendo informações dos equipamentos utilizados para as respectivas análises. Os procedimentos podem ser divididos em 3 etapas:

- Síntese e calcinação dos pigmentos preparados por precipitação e coprecipitação química;
- Caracterização dos pigmentos;
- Aplicação e avaliação colorimétrica dos pigmentos sintéticos em revestimentos cerâmicos.

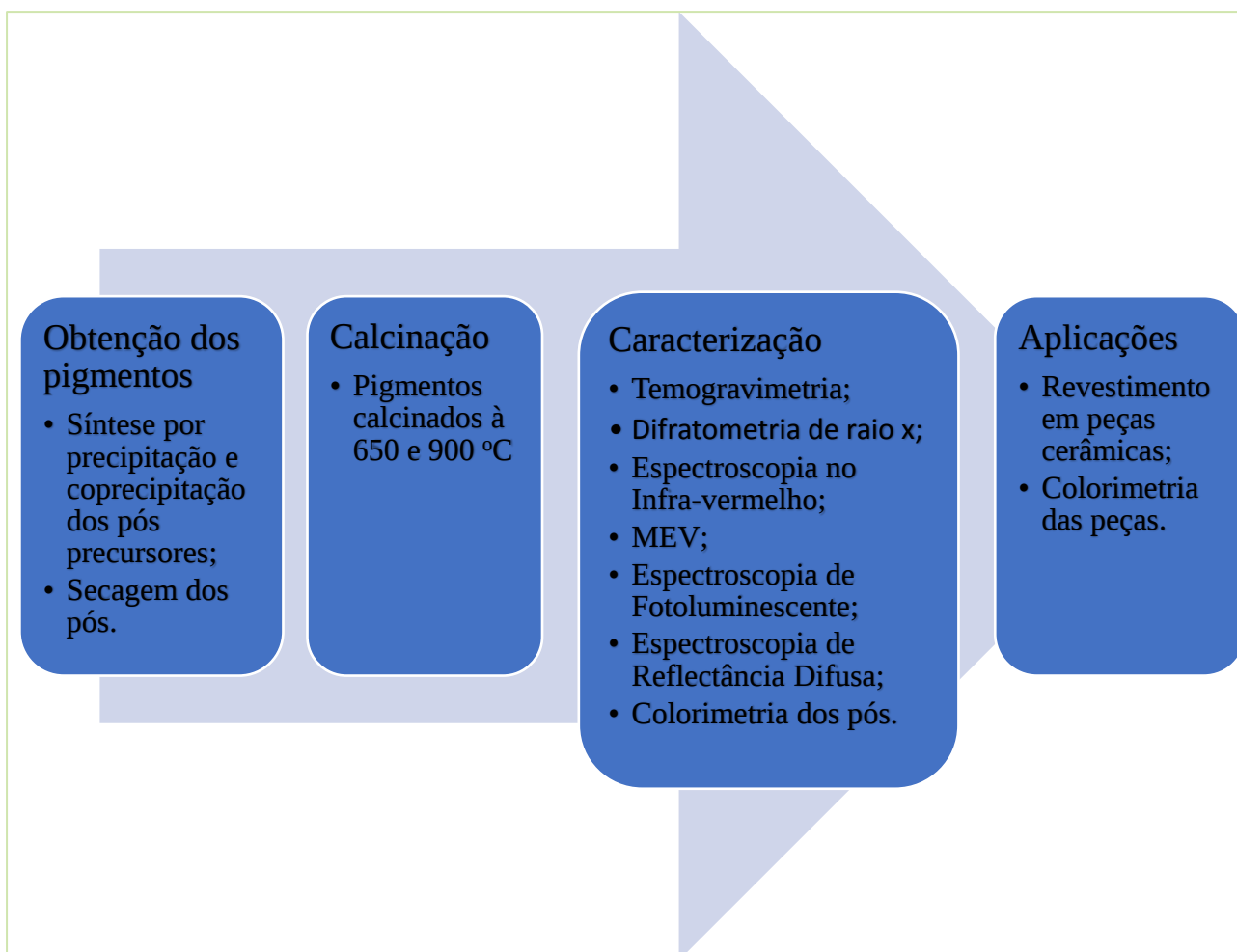


Figura 12 – Fluxograma dos procedimentos realizados no trabalho.

3.1 SÍNTESE E CALCINAÇÃO DOS PIGMENTOS OBTIDOS POR PRECIPITAÇÃO E COPRECIPITAÇÃO QUÍMICA.

3.1.1. Síntese dos pigmentos inorgânicos por precipitação e coprecipitação química.

A síntese dos pigmentos inorgânicos a base de tungstatos foram obtidos pelo método de precipitação química para os pós NiWO_4 e por coprecipitação os demais pigmentos $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$, onde x corresponde aos valores 0,01; 0,02; 0,04 e 0,08. Os sais precursores usados foram os reagentes de grau analítico, o nitrato de níquel heptahidratado, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, o nitrato de cobre trihidratado, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e o tungstato de sódio dihidratado, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, todos produzidos pela VETEC.

A síntese do NiWO_4 puro por precipitação constou de gotejamento lento em quantidades equimolares de nitrato de níquel a 0,1M em solução de tungstato de sódio a 0,1M aquecido a 70°C sob agitação que perdurou por 1 hora após adição de todo nitrato de níquel. O material precipitado foi lavado com água deionizada aquecida diversas vezes e depois lavado com acetona (propanona) p.a para remoção da água residual. O material em seguida foi seco na estufa por 6h à 105 °C, conforme resumo do procedimento na Figura 13.

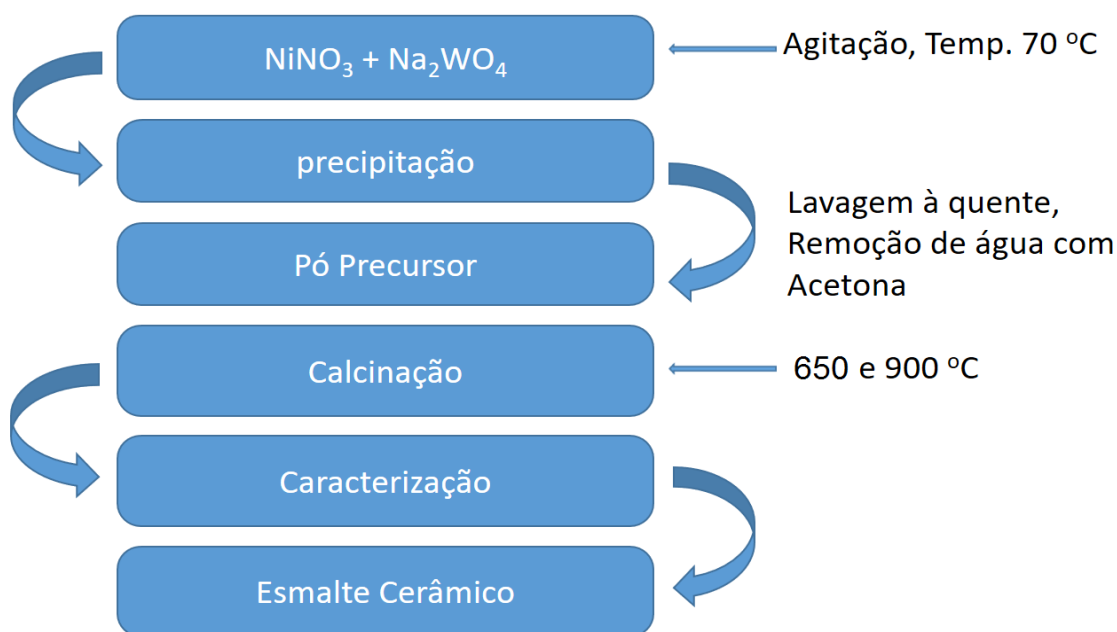


Figura 13 - Procedimentos para obtenção dos pós pelo método de precipitação química, seguida de calcinação, caracterização e aplicação dos pigmentos obtidos nas peças cerâmicas.

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 14 temos o procedimento para obtenção dos pigmentos dopado com o íon cobre conforme formulação $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,01; 0,02; 0,04$ e $0,08$) e foram obtidos com procedimento idêntico ao anterior com a diferença que foram adicionados, na solução de nitrato de cobre a 0,1M e na solução de nitrato de níquel a 0,1M, algumas gotas de ácido nítrico concentrado, deixando o pH em torno de 2, e na solução de tungstato de sódio a 0,1M foi adicionado algumas gotas de hidróxido de amônia concentrado até obter um pH em torno de 10. A adição, dessas cargas iônicas, ajuda na precipitação dos íons cobre e níquel, aumentando a reatividade química destes componentes na forma de tungstatos (ZHANG; GAO, 2004).



Figura 14 - Procedimentos para obtenção dos pós pelo método de coprecipitação química.

Fonte: autoria própria;

Os pós sintetizados foram calcinados à 650 e 900 °C na mufla por 4 horas numa taxa de aquecimento de 10 °C/min. Em seguida, ao atingirem a temperatura ambiente foram macerados com cadinho e pistilo de ágata, depois foram armazenados em frasco para caracterização e aplicação em peças cerâmicas.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PIGMENTOS

Os pigmentos com a composição $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ cujas frações molares x , assumem os valores 0,00; 0,01; 0,02; 0,04 e 0,08, foram caracterizados para confirmação da obtenção de nanopartículas de tungstatos com a fase wolframita e o efeito do íon dopante cobre e da temperatura de calcinação, bem como avaliar as propriedades ópticas dos pigmentos na forma de pó e no esmalte cerâmico.

3.2.1 *Análise Termogravimétrica*

A análise termogravimétrica (TGA²) consiste no registro da perda de massa de uma amostra por decomposição térmica em função do aumento da temperatura controlada em um ambiente com fluxo de gás inerte ou de um gás que provoque alteração química na amostra. As curvas TGA obtidas de uma amostra apresentam no eixo das abcissas a temperatura ou o tempo e no eixo das ordenadas temos a perda de massa efetiva ou a variação percentual da perda de massa (IONASHIRO, 2004).

Normalmente, numa curva TGA acompanham uma outra curva que representa a primeira derivada que é chamada de curva termogravimétrica diferencial (DTG³), que representa a taxa de perda de massa em função do tempo ou temperatura. A curva DTG traz informações precisas sobre as temperaturas ou os tempos em que ocorre os processos químicos que envolve a perda de massa, além da área do pico da DTG informa a perda de massa total da termodecomposição ocorrida no intervalo de temperatura registrado, permitindo acompanhar os processos químicos envolvidos em relação perda de massa. Nas cerâmicas as curvas TGA/DTG fornecem informações sobre a estabilidade térmica do material analisado, e auxilia na verificação dos componentes decompostos advindos do processo de síntese escolhido (AHMED; DESSOUKI; ALI, 2008).

A curva de TGA/DTG obtida para o NiWO_4 foi realizada num sistema TGA SDT-Q600 da TA Instruments com taxa de aquecimento de 10 °C/min numa atmosfera de nitrogênio (100 mL/min) num intervalo de temperatura de 22 a 900 °C.

² Do inglês Thermogrametric Analysis

³ Do inglês Diferencial Thermogravimetric Analysis

3.2.2 Difração de raios x

Uma das técnicas de caracterização importante é a Difração de Raios X, DRX, que consiste no espalhamento de raios X de comprimento de onda, λ , específico na superfície do material, resultando num padrão de interferências que ocorre conforme a equação de Bragg,

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2)$$

onde λ é o comprimento de onda incidente na amostra, n um número inteiro, assim teremos apenas valores inteiros de λ , d é a distância entre os átomos e θ é o ângulo incidente da radiação no plano cristalográfico (MU et al., 2013).

Os difratogramas de raios X foram obtidos para avaliar as fases cristalinas dos pós sintetizados. O tamanho do cristalito foi medido a partir do alargamento das reflexões de base na equação de Scherrer e os parâmetros de rede foram obtidos pelo método de refinamento Rietveld, usando o software Materials Data Jade versão 5.0. O equipamento utilizado para aquisição dos difratogramas foi o Difractômetro de Raios X da Shimadzu, modelo XRD-6000 que opera com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. O escaneamento foi realizado num intervalo de 2θ de 10 a 80 graus. E a velocidade de 1.2 graus por minuto com passo de 1.0 grau (KUMAR; SIVAIAH; BUDDHUDU, 2010).

3.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

O movimento intrínseco dos átomos numa rede cristalina gera uma força restauradora ao longo da rede, mantendo os átomos na sua posição inicial. Como num sistema massa-mola, os átomos oscilam em torno de suas posições centrais. Dessa forma, o movimento pode gerar modificação nas cargas positivas e negativas no átomo, resultando num momento dipolar oscilante. Se uma radiação eletromagnética incidente no material entrar em ressonância com o momento dipolar oscilante ocorrerá absorção dessa energia. Os espectros de absorção ou transmitância obtidos de amostras submetidos a essa radiação na região do infravermelho dar informações sobre os modos vibracionais dos átomos na rede cristalina (RODRIGUES; GALZERANI, 2012).

A avaliação dos espectros de infravermelho dos tungstatos estudados neste trabalho, resultam em informações sobre qual fase do tungstato é formada, a scheelita, (tetraédrica, WO_4) ou a fase wolframita (octaédrica, WO_6). Além disso permitiu verificar possíveis modificações ocorridas na estrutura cristalina do material com a presença do íon dopante. As amostras de pó foram homogeneizadas e comprimidas em forma de pastilhas com KBr e os espectros foram

obtidos pelo espectroscópio modelo IRPrestige-21 da Shimadzu, cujo intervalo varrido foi de 400 a 1200 cm^{-1} .

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) consiste no escaneamento de um material por um feixe de elétrons sob pressão reduzida para obtenção de uma imagem da superfície com magnitude e resolução à níveis nanométricos (GOODHEW; HUMPHREY; BEANLAND, 2001).

Alguns dos pigmentos sintetizados por precipitação e coprecipitação química neste trabalho foram avaliados por MEV, no qual o tamanho e a forma das partículas nanométricas foram reveladas. As imagens foram obtidas no equipamento VEGA3 da TESCAN e foram previamente submetidas a metalização com uma camada de ouro com espessura da ordem de 5 nm.

3.2.5 Espectroscopia de Fotoluminescência

Podemos definir espectroscopia de fotoluminescência como uma técnica não destrutiva de investigação a estrutura eletrônica dos materiais. A fotoluminescência é emissão espontânea de luz quando a superfície de um material é excitada por uma radiação eletromagnética (fótons) capaz de provocar a excitação de elétrons de um nível de menor para maior energia (YE; BARRON, 2012). , o relaxamento dessas excitações dos estados intermediários até o estado fundamental do elétron ocorre com emissão de fótons com menor comprimento de onda com um tempo de vida de 10^{-8} a 10^{-4} s (GFROERER, 2000).

O espectro de excitação e emissão foram obtidos para avaliar a luminescência dos pós sintetizados. Os espectros de emissão foram registrados com excitação em 325 nm para quase todas as composições dos pigmentos obtidos. Os dados de excitação e emissão, e o tempo de vida dos estados excitados à temperatura ambiente das amostras foram coletados em um ângulo de 60° referente a luz incidente em um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon, modelo Fluorolog-3 ISA. O aparelho é equipado com um monocromador duplo de excitação e de emissão, modelo FL-1039/40, usando se uma lâmpada continua de xenônio com potência de 450 W e pulsada de xênon de 150 W.

3.2.6 Espectroscopia de Refletância Difusa

Quando um feixe de radiação eletromagnética, dentro do intervalo eletromagnético ultravioleta e do visível, incide na superfície plana e polida de um material, a luz resultante pode sofrer reflexão, refração, difração e absorção pelas partículas do material em todas direções e este fenômeno é chamado de reflexão difusa que depende do tamanho e da orientação das partículas no material analisado, além do que os dados obtidos por esta técnica podem ser usados para obter os parâmetros de cores CIELab (TORRENT; BARRÓN, 2008).

As curvas obtidas correspondem ao comprimento de onda varrido em nanômetro, nm, e a refletância em percentual (%), no qual é comparado a intensidade de radiação inicial de um padrão. Então, normalmente a refletância obtida varia de 0 a 100%, porém em materiais fotoluminescentes a refletância pode variar para valores maiores que 100% e neste caso os parâmetros CIEL*a*b* podem não ser verificadas de forma apropriada.

As curvas de refletância deste trabalho foram obtidas no espectrofotômetro de refletância difusa da Shimadzu.

3.2.7 Colorimetria.

O colorímetro é um equipamento para medir a cor dos materiais conforme as especificações da CIE⁴. As cores obtidas são apresentadas nos parâmetros de cor CIELab. Para medidas desses parâmetros foi usado um colorímetro triestímulo da Konica Minolta's modelo CR-10. As cores medidas são obtidas nas condições padrões do iluminante D65 e o ângulo do observador padrão é de 10 graus (CIE 1964⁵) (BARIZON et al., 2013).

As medidas dos parâmetros CIELab foram realizadas nos pós e nas peças esmaltadas (peça cerâmica/pigmento/vidrado) correspondentes. A magnitude de cor (ΔE) para os mesmos foram calculadas para avaliar as diferenças de cor entre os pós obtidos e estes aplicados as peças cerâmicas.

⁴ CIE - Commission Internationale de l'Éclairage (Comissão Internacional em Iluminação)

⁵ A CIE tem duas especificações para o ângulo do observador padrão, uma feita em 1931 com ângulo de 2 graus e a de 1964 com 10 graus.

3.3 AVALIAÇÃO COLORIMÉTRICA DOS PIGMENTOS SINTÉTICOS EM REVESTIMENTOS CERÂMICOS

A avaliação como pigmento em revestimento cerâmico foi realizada com o vidro transparente brilhante (TB). As proporções de pigmento no vidro foram de 4% do pigmento para 96% de vidro. A mistura pigmento/vidro foi preparada conforme a quantidade desejada de peças, variando de 2 a 4 gramas. Em seguida, homogeneizada sob agitação à temperatura ambiente por 45 min. A barbotina resultante foi aplicada em peças cerâmicas e deixadas para secar por cerca de 2 horas. Em seguida, as peças foram colocadas na Mufla com uma taxa de aquecimento de 15 °C/min durante 15 minutos numa temperatura de 1100 °C. As peças cerâmicas revestidas em um outro momento foram medidas a colorimetria para avaliar a cor conforme os parâmetros CIEL*a*b*. Na Figura 15 temos um fluxograma com o resumo dos processos.

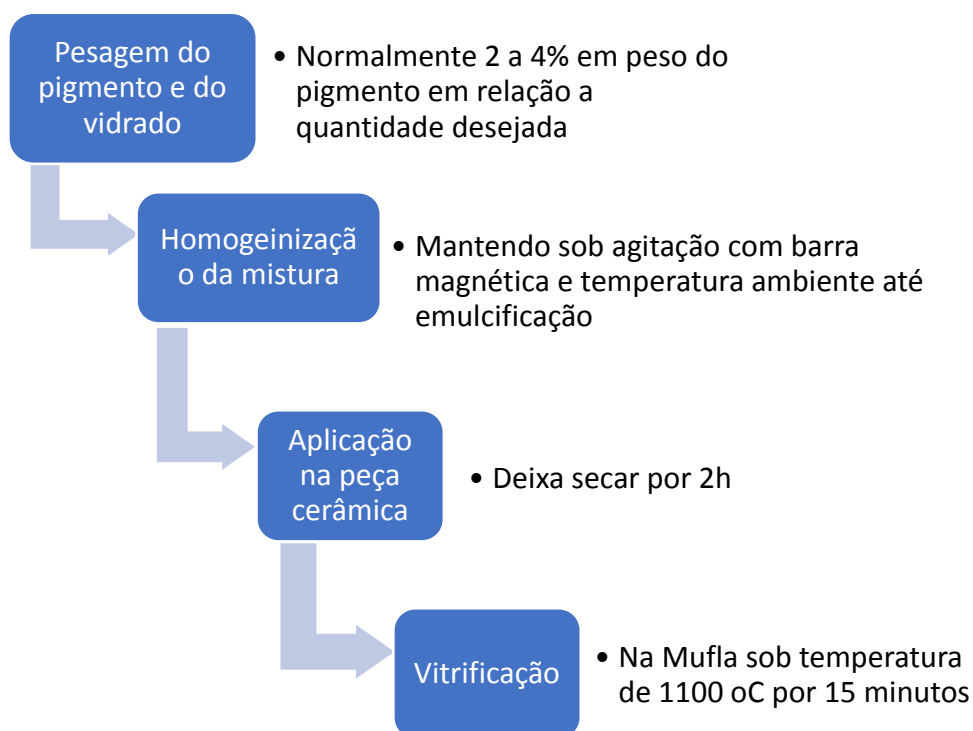


Figura 15 - Fluxograma com as etapas para aplicação dos pigmentos nas peças cerâmicas.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PIGMENTOS SINTETIZADOS

4.1.1 Estabilidade térmica do pigmento NiWO_4

Nas curvas termogravimétricas (TGA/DTG) da Figura 16 - Curvas TGA/DTG do precursor NiWO_4 não calcinado., observa-se dois estágios de termodecomposição, uma que corresponde a perda de massa elevada com uma temperatura máxima em torno de 76 °C o que equivale a 16% de perda de massa do material inicial e um outro estágio com temperatura máxima aproximada de 350 °C, representando uma perda da massa inicial de 2%.

Estes processos de decomposição correspondem inicialmente a perda de água superficial e de hidratação que está relacionado a perda de 16% em massa. Os outros 2% de perda de massa corresponde a termodecomposição dos nitratos residuais que se encontram durante o processo de síntese, os quais são subprodutos da síntese dos pós e sua eliminação é esperada durante a calcinação dos pós.

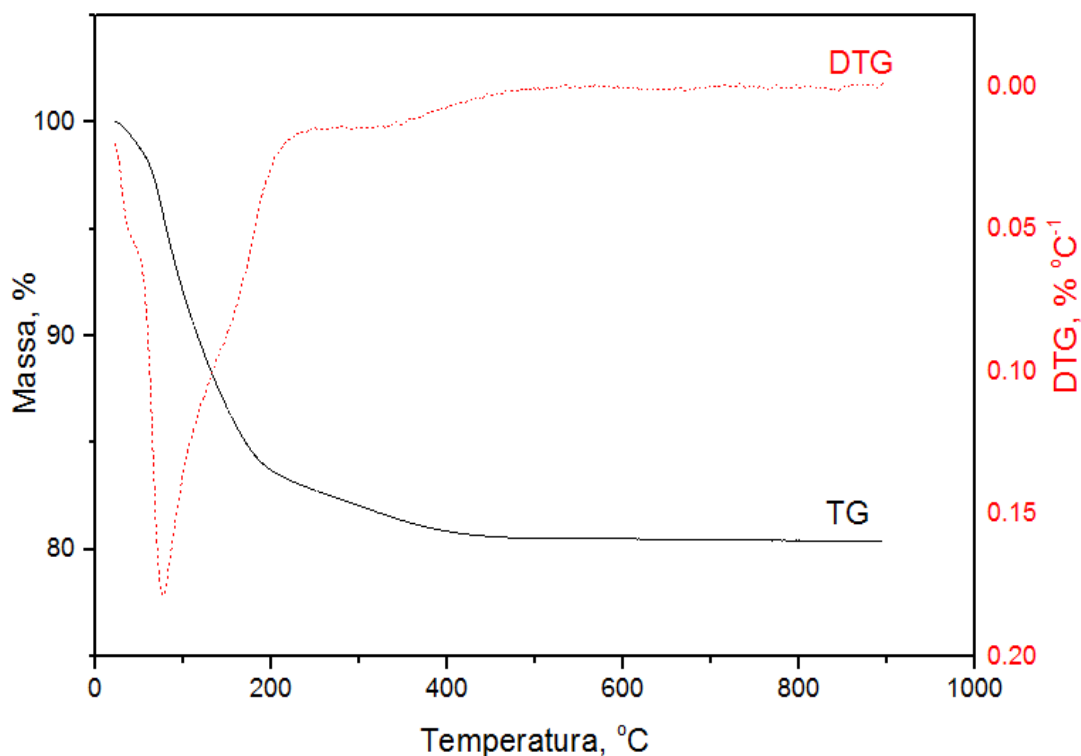


Figura 16 - Curvas TGA/DTG do precursor NiWO_4 não calcinado.

Nas temperaturas acima de 400 °C, o pigmento em estudo permanece com a massa praticamente inalterada, neste caso, espera-se que não haja uma perda de massa significativa do pigmento preparado em temperaturas de calcinação em 650 e 900 °C.

4.1.2 Avaliação da microestrutura dos pigmentos calcinados puro e dopados

As Figuras 17 e 18 exibem os difratogramas de raio x para o NiWO_4 puro e os pós dopados com a composição $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0,01; 0,02; 0,04$ e $0,08$) calcinados à 650 e 900 °C. Os difratogramas mostram que os pós obtidos são todos cristalinos e os padrões de raio x do NiWO_4 presentes na carta #77-0480 do ICSD e a carta #73-1823 do ICSD do CuWO_4 mostram que a fase dominante é a estrutura wolframita com grupo espacial $P 2_1/C$ 1 ou C_{2h}^4 com estrutura monoclina, assim os pigmentos são monofásicos.

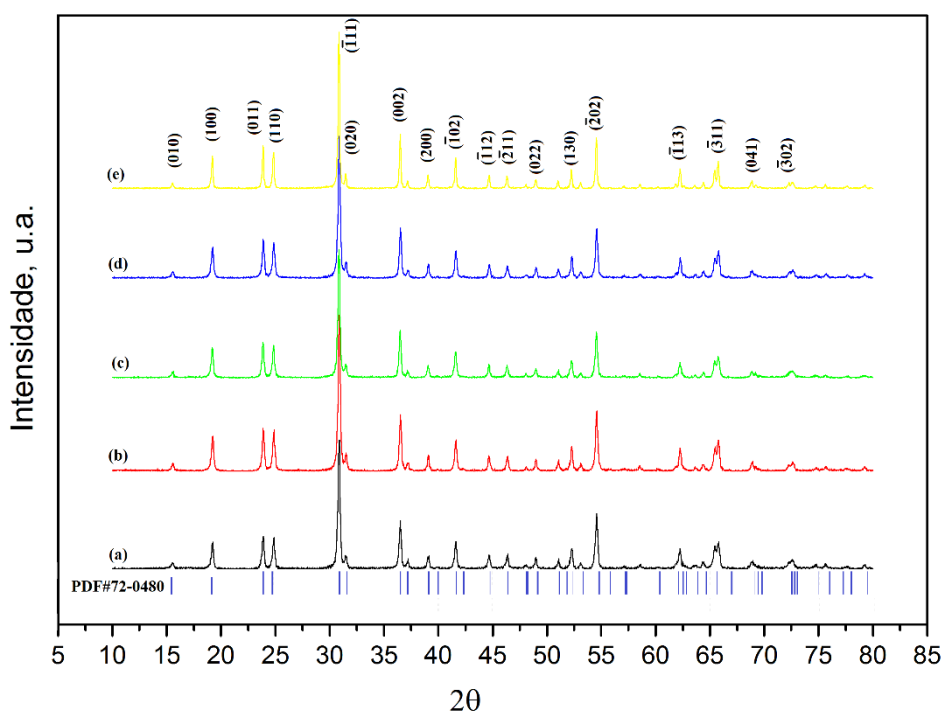


Figura 17 -Difratogramas de raio x para os pigmentos calcinados à 650 °C. (a) NiWO_4 , (b) $\text{Ni}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{WO}_4$, (c) $\text{Ni}_{0.98}\text{Cu}_{0.02}\text{WO}_4$, (d) $\text{Ni}_{0.96}\text{Cu}_{0.04}\text{WO}_4$ e (e) $\text{Ni}_{0.92}\text{Cu}_{0.08}\text{WO}_4$.

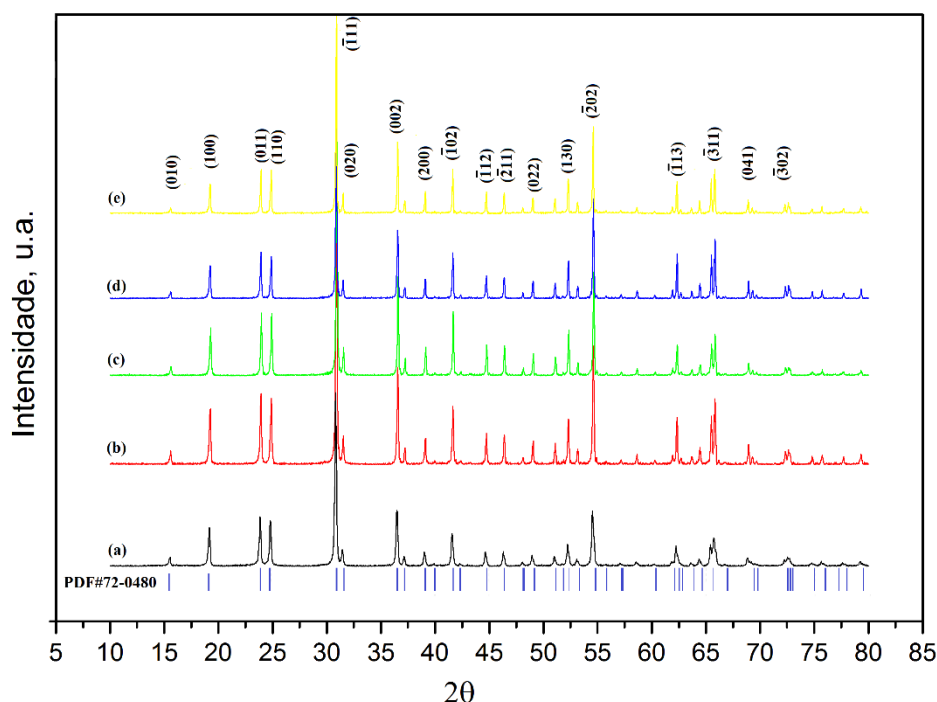


Figura 18 - Difractogramas de raio x para os pigmentos calcinados à 900 °C. (a) NiWO_4 , (b) $\text{Ni}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{WO}_4$, (c) $\text{Ni}_{0.98}\text{Cu}_{0.02}\text{WO}_4$, (d) $\text{Ni}_{0.96}\text{Cu}_{0.04}\text{WO}_4$ e (e) $\text{Ni}_{0.92}\text{Cu}_{0.08}\text{WO}_4.\text{Cu}_{0.08}\text{WO}_4$.

Os pós puros calcinados à 650 e 900 °C praticamente não apresentam alteração significativa na estrutura da wolframita com o aumento da temperatura de preparo dos pós. Embora exista a presença do íon cobre nos pigmentos com composição $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ (onde $x = 0,01; 0,02, 0,04$ ou $0,08$), os resultados revelam que não existe uma alteração significativa da estrutura wolframita, já que o tungstato de cobre apresenta uma estrutura wolframita deformada com estrutura triclinica e grupo espacial $P 1$ (NAIK; SALKER, 2010). A ausência de uma alteração significativa na estrutura do NiWO_4 com a presença do íon cobre, provavelmente se deve a pequenas quantidades do íon cobre no pó dopado, uma vez que a quantidade máxima usada representa apenas 8% do íon níquel em termos estequiométricos.

Na Tabela 1 encontram-se os valores do tamanho médio dos cristalitos dos pigmentos sintetizados em diferentes temperaturas e composições. O aumento do tamanho médio do cristalito é ocasionado devido ao aumento da temperatura de calcinação, conforme já mencionado em alguns estudos (KLOPROGGE et al., 2004). E pode sofrer alterações devido a modificações estruturais causada pela introdução de um íon dopante na estrutura. Esse efeito ficou mais evidente nos pós calcinados à 900 °C, onde ocorre o aumento do tamanho médio do cristalito com o aumento da quantidade do íon dopante na estrutura, ocorrendo o tamanho

máximo com a dopagem a 4%. O aumento do tamanho médio dos cristalitos não é regular para os pigmentos a 900 °C, como ocorre a 650 °C. E em parte se deve a substituição dos octaedros $[\text{NiO}_6]^{10-}$ pelo íon cobre no octaedro $[\text{CuO}_6]^{10-}$ que possui uma geometria pseudo-tetragonal alongada (TOMASZEWICZ; TYPEK; KACZMAREK, 2009). Essa substituição possivelmente cause o aumento do tamanho médio dos cristalitos para os pigmentos na mesma temperatura de calcinação devido a maior distorção na estrutura do cristal, uma vez que a adição do íon dopante é pequena, os efeitos ficam muito próximos numa composição com 4% e 8% do íon cobre.

Tabela 1 - Diâmetro médio dos cristalitos e a microdeformação da estrutura da rede cristalina do tungstato de níquel puro e dopado calcinados à 650 e 900 °C

Temperatura, °C	Pigmentos $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$, x	Diâmetro médio do cristalito, nm	Microdeformação da rede cristalina, %
650	0,00	35,20	0,256
	0,01	37,00	0,247
	0,02	41,20	0,257
	0,04	37,60	0,238
	0,08	76,70	0,136
900	0,00	83,90	0,110
	0,01	100,40	0,070
	0,02	106,90	0,060
	0,04	153,90	0,049
	0,08	121,60	0,059

Na Tabela 2 temos os parâmetros de rede que foram obtidos pelo refinamento dos difratogramas de raio x pelo método de Rietveld. Os valores das células unitárias para os pigmentos estão de acordo com o esperado para a estrutura wolframita. Não se observa alteração significativa nos parâmetros de rede do NiWO_4 nas duas temperaturas de calcinação, nos demais pigmentos com composição $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ (onde $x = 0,01; 0,02, 0,04$ ou $0,08$) ocorrem alterações poucos significativas nesses parâmetros. Com os dados do refinamento e

uso do software Diamond versão 4.4.1, a célula unitária do tungstato de níquel, NiWO_4 é representada graficamente na Figura 19 com destaque para os clusters do octaedro $[\text{WO}_6]$.

Tabela 2 - Parâmetros de rede da estrutura dos pigmentos calcinados à 650 e 900 °C

Temperatura, °C	Pigmentos $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$, x	Parâmetros de rede				Vol. Célula Unitária, Å ³
		a, Å	b, Å	c, Å	β, graus	
650	0,00	4,604	5,664	4,926	90,068	128,46
	0,01	4,604	5,667	4,910	90,032	128,04
	0,02	4,612	5,676	4,912	89,986	128,58
	0,04	4,616	5,651	4,914	90,155	128,18
	0,08	4,596	5,660	4,917	90,404	127,91
900	0,00	4,601	5,691	4,905	90,325	128,43
	0,01	4,599	5,660	4,907	90,030	127,73
	0,02	4,593	5,666	4,901	90,207	127,54
	0,04	4,602	5,666	4,909	90,038	128,00
	0,08	4,618	5,668	4,923	89,585	128,86

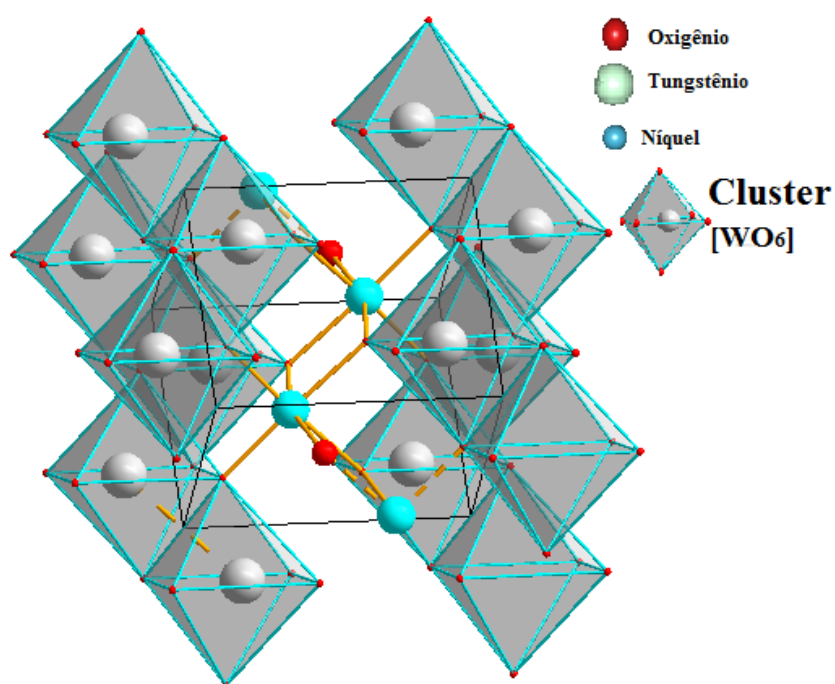


Figura 19 - Representação gráfica da célula unitária do NiWO_4 com os clusters do octaedro $[\text{WO}_6]$.

As Figuras 20 e 21 mostram os espectros de infravermelho obtidos para os pigmentos sintéticos com e sem dopagem nas temperaturas a 650 e a 900 °C. As bandas de absorção atribuídas aos principais grupos funcionais nesses espectros são apresentadas na Tabela 3 e a Tabela 4 para temperaturas de calcinação de 650 e 900 °C, respectivamente.

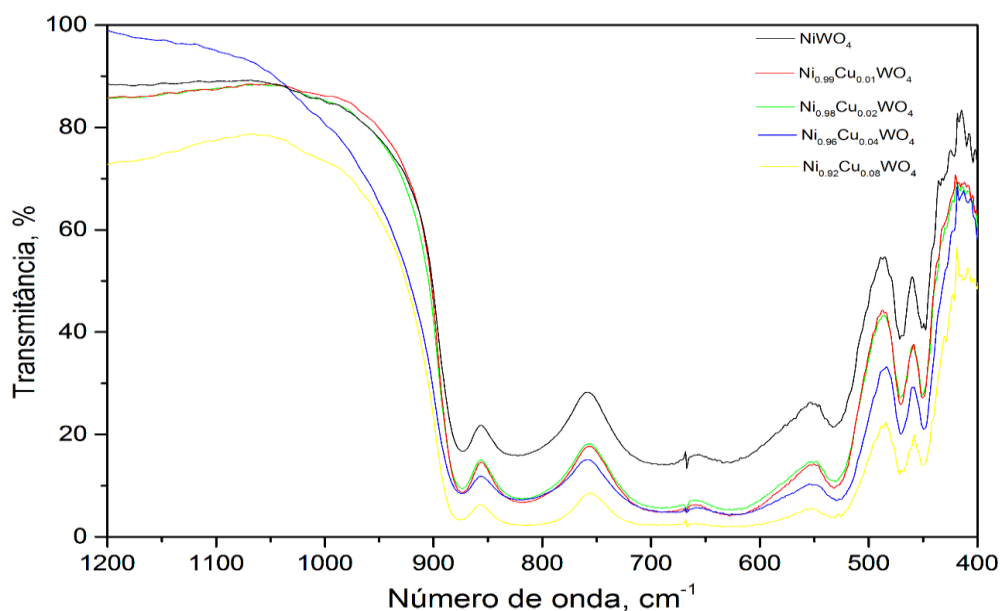


Figura 20 - Espectros de infravermelho para os pigmentos calcinados na temperatura de 650 °C.

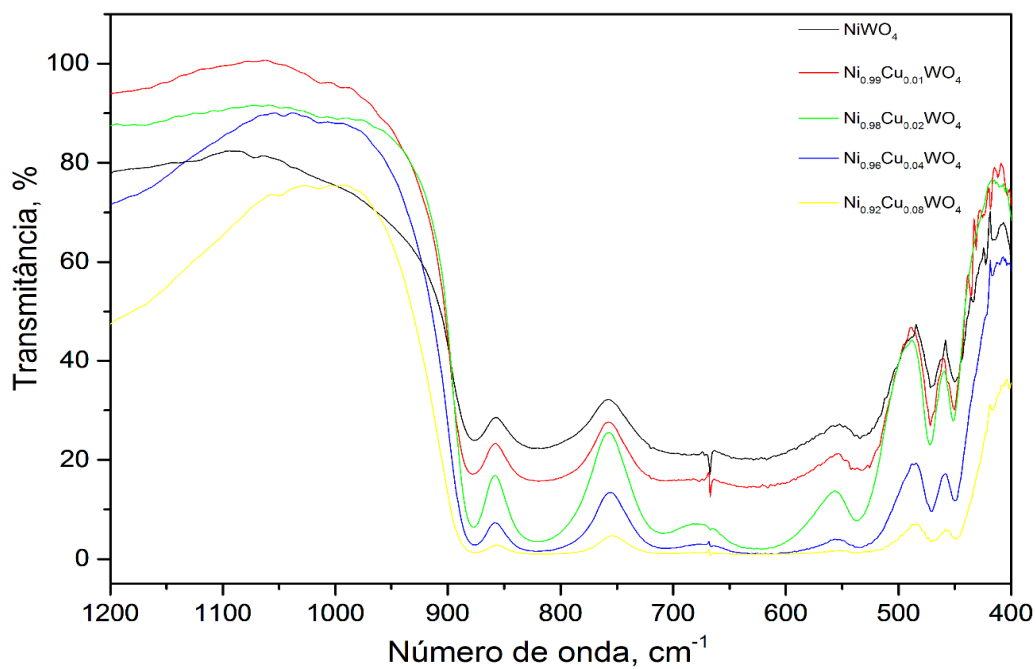


Figura 21 - Espectros de infravermelho para os pigmentos calcinados na temperatura de 900 °C.

Tabela 3 - Atribuições e posições dos picos de absorção na região do infravermelho para os pigmentos $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ à 650 °C. Características das bandas: al – alargado; modos de vibração: est. – estiramento (ν_s -estiramento simétrico e ν_{as} estiramento assimétrico), ang. - angular (δ_s angular simétrico). E os picos em número de onda, cm^{-1}

$\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4, x$					Correspondente
0,00	0,01	0,02	0,04	0,08	
873	874	874	874	876	$\nu_s(\text{WO}_6)^{6-}$
827	818	819	823	824	$\nu_{as}(\text{WO}_6)^{6-}$ e $\nu(\text{W}^{\text{O}} \text{O} \text{W})$ – est.
692	690	688	690	693	$\nu_{as}(\text{WO}_6)^{6-}$ e $\nu(\text{W}^{\text{O}} \text{O} \text{W})$ – est.
616	619	617	617	617	$\nu_{as}(\text{WO}_6)^{6-}$ e $\nu(\text{W}^{\text{O}} \text{O} \text{W})$ – est.
532	532	530	528	531	$\nu_{as}(\text{WO}_6)^{6-}$ e $\nu(\text{W}^{\text{O}} \text{O} \text{W})$ – est.
471	470	472	470	472	$\nu_{as}(\text{WO}_6)^{6-}$ e $\nu(\text{W}^{\text{O}} \text{O} \text{W})$ – est.
451	450	450	452	450	$\delta_s(\text{WO}_6)^{6-}$ - ang.

Tabela 4 - Atribuições e posições dos picos de absorção na região do infravermelho para os pigmentos $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ à 900 °C. Características das bandas: al – alargado; modos de vibração: est. – estiramento (ν_s -estiramento simétrico e ν_{as} estiramento assimétrico) E os picos em número de onda, cm^{-1}

$\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4, x$					Correspondente
0,00	0,01	0,02	0,04	0,08	
877	878	878	876	878al	$\nu_s(\text{WO}_6)^{6-}$
825	826	822	822	828al	$\nu_{as}(\text{WO}_6)^{6-}$ e $\nu(\text{W}^{\text{O}} \text{O} \text{W})$ – est.
617	616	622	616	619al	$\nu_{as}(\text{WO}_6)^{6-}$ e $\nu(\text{W}^{\text{O}} \text{O} \text{W})$ – est.
534	533	536	534	533al	$\nu_{as}(\text{WO}_6)^{6-}$ e $\nu(\text{W}^{\text{O}} \text{O} \text{W})$ – est.
472	472	472	471	471	$\nu_{as}(\text{WO}_6)^{6-}$ e $\nu(\text{W}^{\text{O}} \text{O} \text{W})$ – est.
450	450	451	449	448	$\delta_s(\text{WO}_6)^{6-}$ - ang.

O efeito do íon cobre como dopante em baixas concentrações não altera significativamente as regiões de absorção no infravermelho, porém aumenta a intensidade de absorção, tanto na temperatura de calcinação a 650 °C como em 900 °C.

E como observado na Figura 21, o aumento significativo do íon cobre causa um alargamento nos picos entre a região 828 a 878 cm^{-1} e nas regiões 533 a 619 cm^{-1} que corresponde as vibrações de estiramento assimétrico do octaedro $[\text{WO}_6]^{6-}$ e das vibrações

simétricas intermoleculares entre os octaedros $\nu(W^{VI}O_6)$ (DE OLIVEIRA et al., 2008). Provavelmente, os octaedros $[CuO_6]^{10-}$ do íon cobre influenciam mais fortemente as ligações nos octaedros $[WO_6]^{6-}$ do que os octaedros do íon níquel, causando maior absorção de energia, causando maior absorção de energia.

4.1.3 Morfologia do pigmento $NiWO_4$ calcinado a 650 e 900 °C

As imagens adquiridas por MEV para o pigmento $NiWO_4$ calcinado as temperaturas de 650 e 900 °C são ilustradas nas Figuras 22 e 23. A morfologia dos pós consiste de aglomerados formados a partir de partículas nanométricas de formato esférico. Tais aglomerados dão origem a uma estrutura porosa. Comparando as duas imagens registradas com magnitudes aproximadas, observa-se que o tamanho de partícula do pó calcinado a 900 °C é a maior que o tamanho de partículas do pó calcinado a 650 °C, o que corrobora com os valores do tamanho do cristalito mostrado na Tabela 1. Isso vai influenciar na diminuição da porosidade, pois o aumento de temperatura pode provocar a coalescência das partículas, contribuindo para o seu crescimento e conseqüentemente, reduzindo os espaços vazios dos pós.

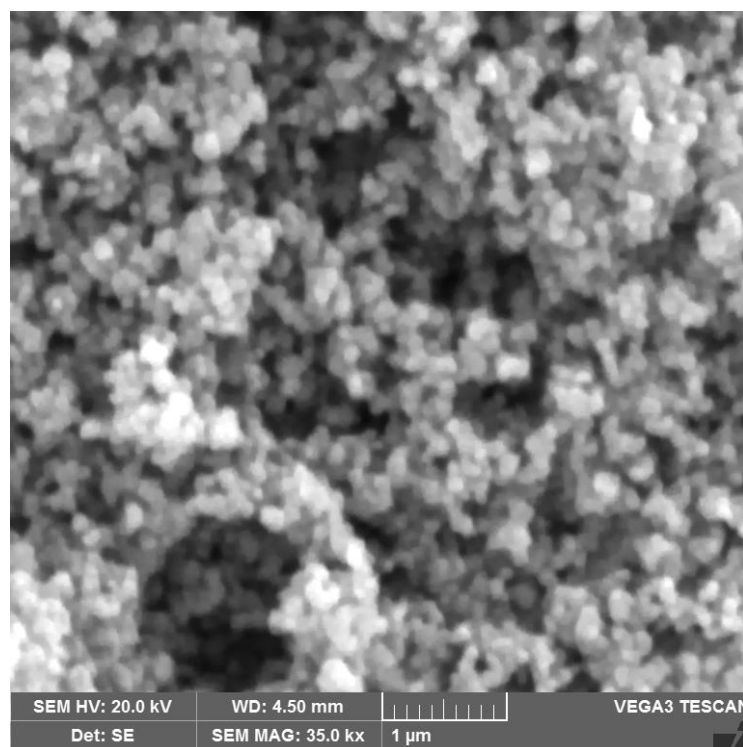


Figura 22 - Imagem MEV do pigmento $NiWO_4$ calcinado à 650 °C.

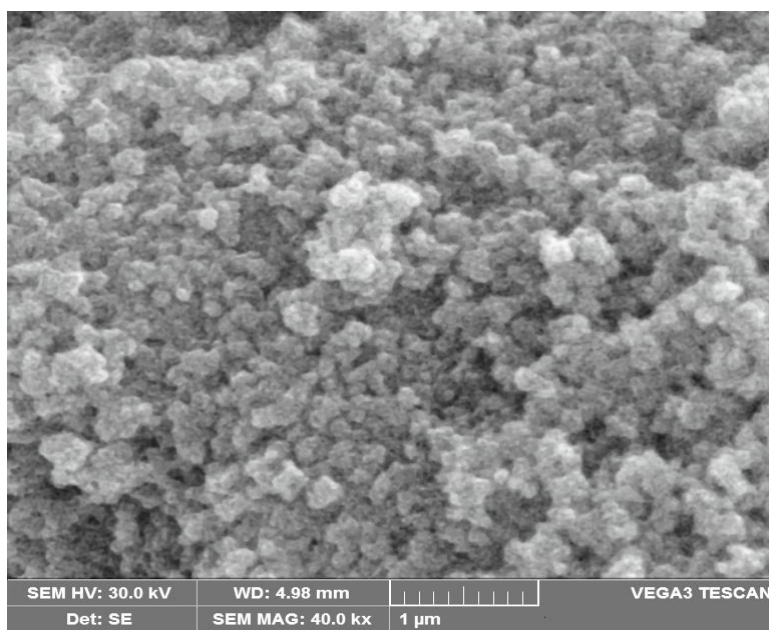


Figura 23 - Imagem MEV do pigmento NiWO_4 calcinado à 900 °C.

Esse aumento no tamanho das partículas com o aumento da temperatura é mais acentuado nos pós dopados com 4% de íon cobre, como pode ser visto nas Figuras 24 e 25 registradas com a mesma magnitude (40.000 x) e atribuídas aos pigmentos $\text{Ni}_{0,96}\text{Cu}_{0,04}\text{WO}_4$ calcinados a 650 e 900 °C, respectivamente. Tal observação também é corroborada com os resultados da Tabela 7, no qual o tamanho do cristalito aumenta de 37,6 a 153,9 nm com o aumento da temperatura. Através dessas imagens, percebe-se que o pigmento dopado calcinado a 650 °C, ainda é mais fino e se encontra mais aglomerado do que o pigmento não dopado calcinado na mesma temperatura. A imagem MEV da Figura 25 corresponde ao pigmento com a mesma composição da imagem anterior, porém com temperatura de calcinação à 900 °C, o tamanho e a coalescência das partículas são maiores com pouco uniformidade no tamanho das partículas. Pode-se observar também que a presença do íon cobre e a maior temperatura de calcinação encontramos partículas com contornos menos arredondados com diferentes tamanhos e morfologia com formatos esféricos e de placas poligonais.

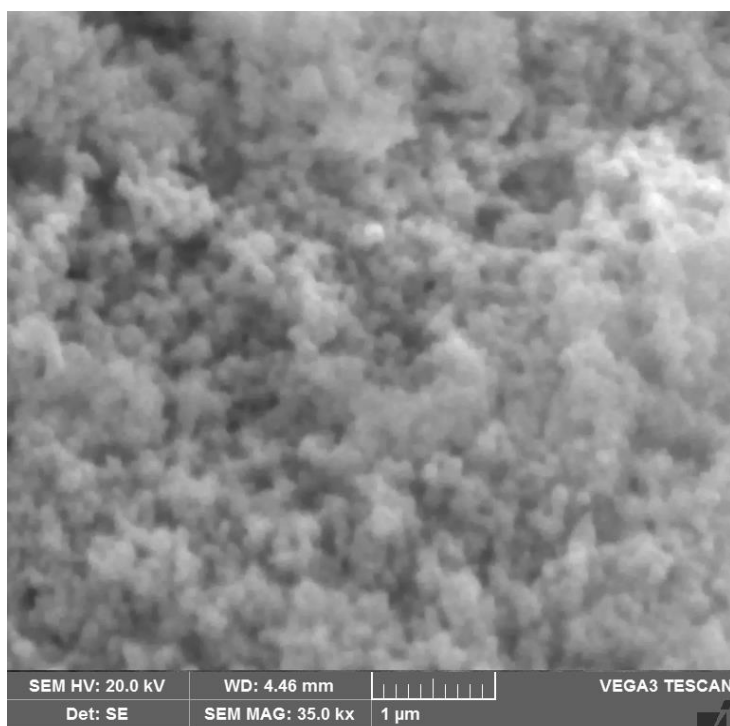


Figura 24 - Imagem MEV do pigmento $\text{Ni}_{0.96}\text{Cu}_{0.04}\text{WO}_4$ calcinado a 650 °C.

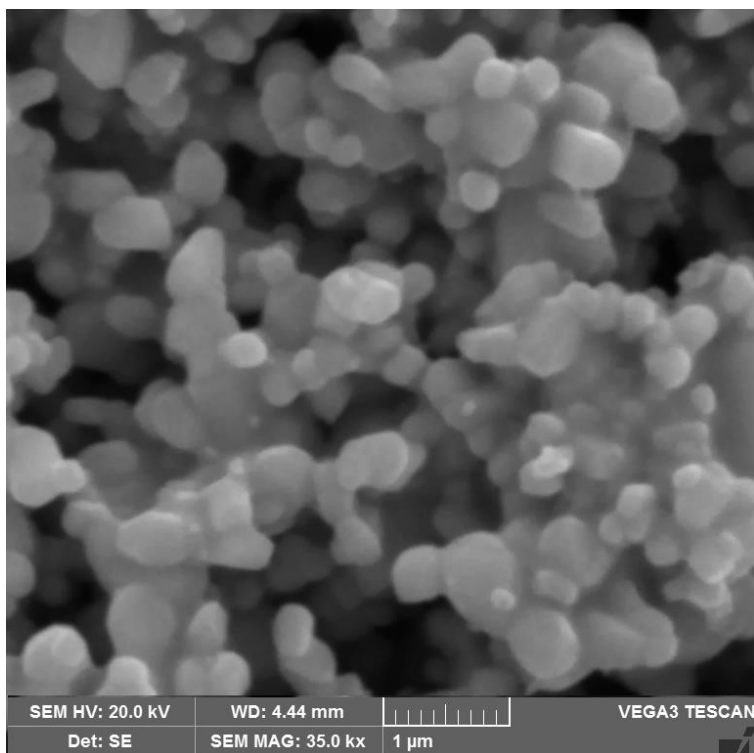


Figura 25- Imagem MEV do $\text{Ni}_{0.96}\text{Cu}_{0.04}\text{WO}_4$ calcinado à 900 °C.

4.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS PIGMENTOS PURO E DOPADOS

4.2.1 Fotoluminescência do pigmento puro e dos dopados.

Como as propriedades fotoluminescentes de um material depende dos fenômenos eletrônicos que ocorrem a nível de superfície do mesmo. O material em estudo depende da cristalinidade, do tamanho médio dos cristalitos e da sua área específica, bem como o efeito do íon dopante, onde a concentração e o tipo de íon influenciam na intensidade do fenômeno fotoluminescente (GFROERER, 2000).

Nas Figuras 26 e 27 encontram-se os espectros de excitação e emissão para o tungstato de níquel puro e dopado com o íon cobre calcinados nas temperaturas 650 e 900 °C, respectivamente. Os espectros de excitação do material calcinado à 650 °C apresentam como pico máximo de excitação a 380 nm, praticamente para todas as composições do dopante. Enquanto no material calcinado à 900 °C, estes máximos oscilam em torno de 380 nm. O aumento do tamanho médio do cristalito, assim como os defeitos estruturais dos octaedros $[WO_6]^{6-}$, arranjo e método de preparação dos cristais podem ser a causa dessa anomalia (ANNENKOV et al., 1998). Os espectros de emissão para os pós calcinados a 650 °C tanto para o puro como para o dopado apresentam comportamento similares com exceção do pigmento dopado com 1% de íon cobre, no qual apresenta uma banda de emissão larga de 400 a 530 nm fotoluminescente na região do azul com alta intensidade com dois máximos em 420 e 443 nm. A intensidade da fotoluminescência é controlada pelas transições de transferências de cargas do grupo octaedro $[WO_6]^{6-}$ e pelos defeitos nos cristais formados, no entretanto conforme os padrões de raios x obtidos dos pigmentos, os mesmos apresentam uma estrutura bem definida conforme os picos obtidos. O que levar a crer que as variações nas intensidades estão relacionadas as transições de carga e as distorções nos octaedros $[WO_6]^{6-}$.

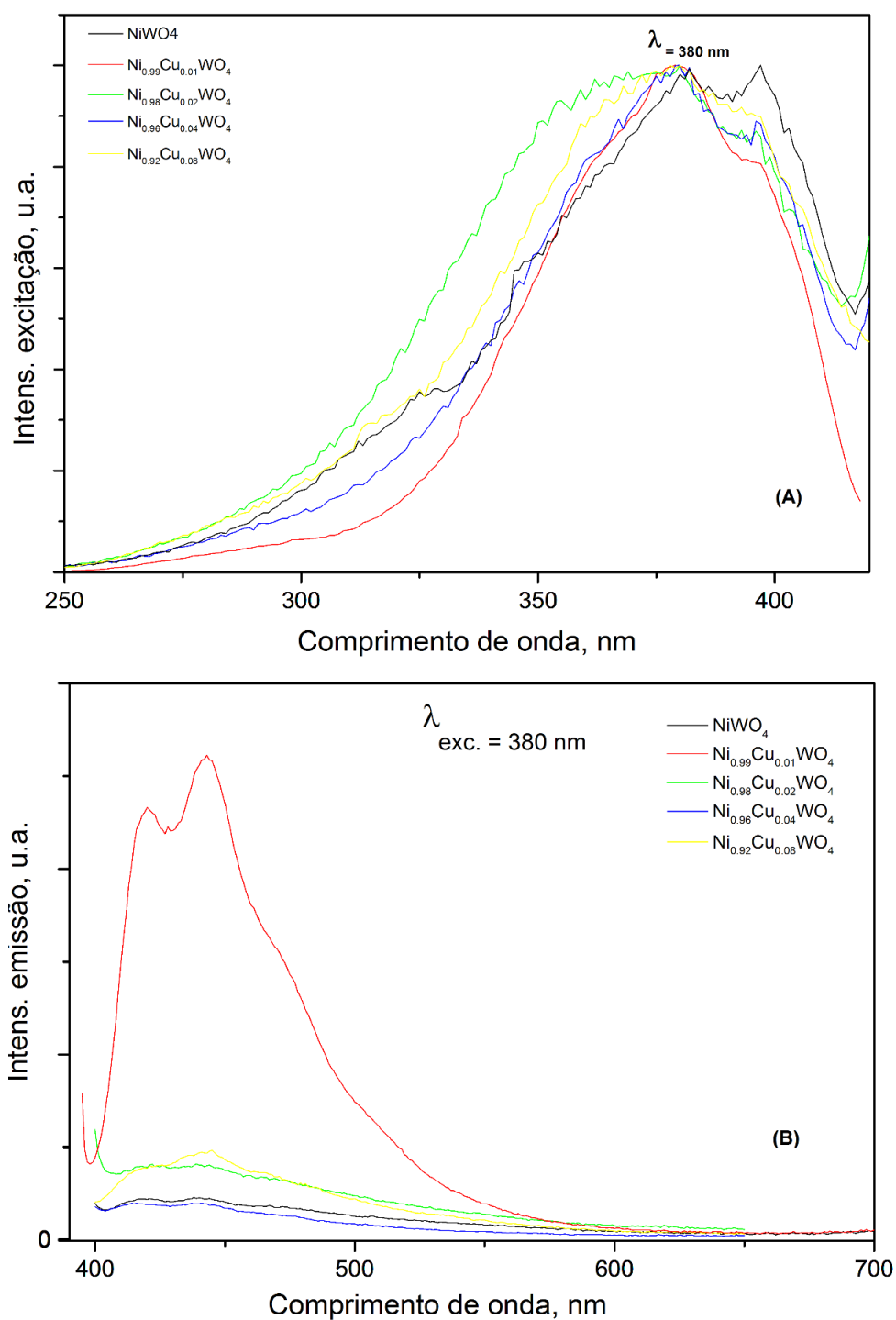


Figura 26 - Espectros de emissão e excitação dos pigmentos $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ (onde $x = 0,00; 0,01; 0,02; 0,04$ e $0,08$) calcinados à 650 °C. (A) Espectro de excitação com máximo em 380 nm. (B) Espectros de emissão para os diversos pós sintetizados.

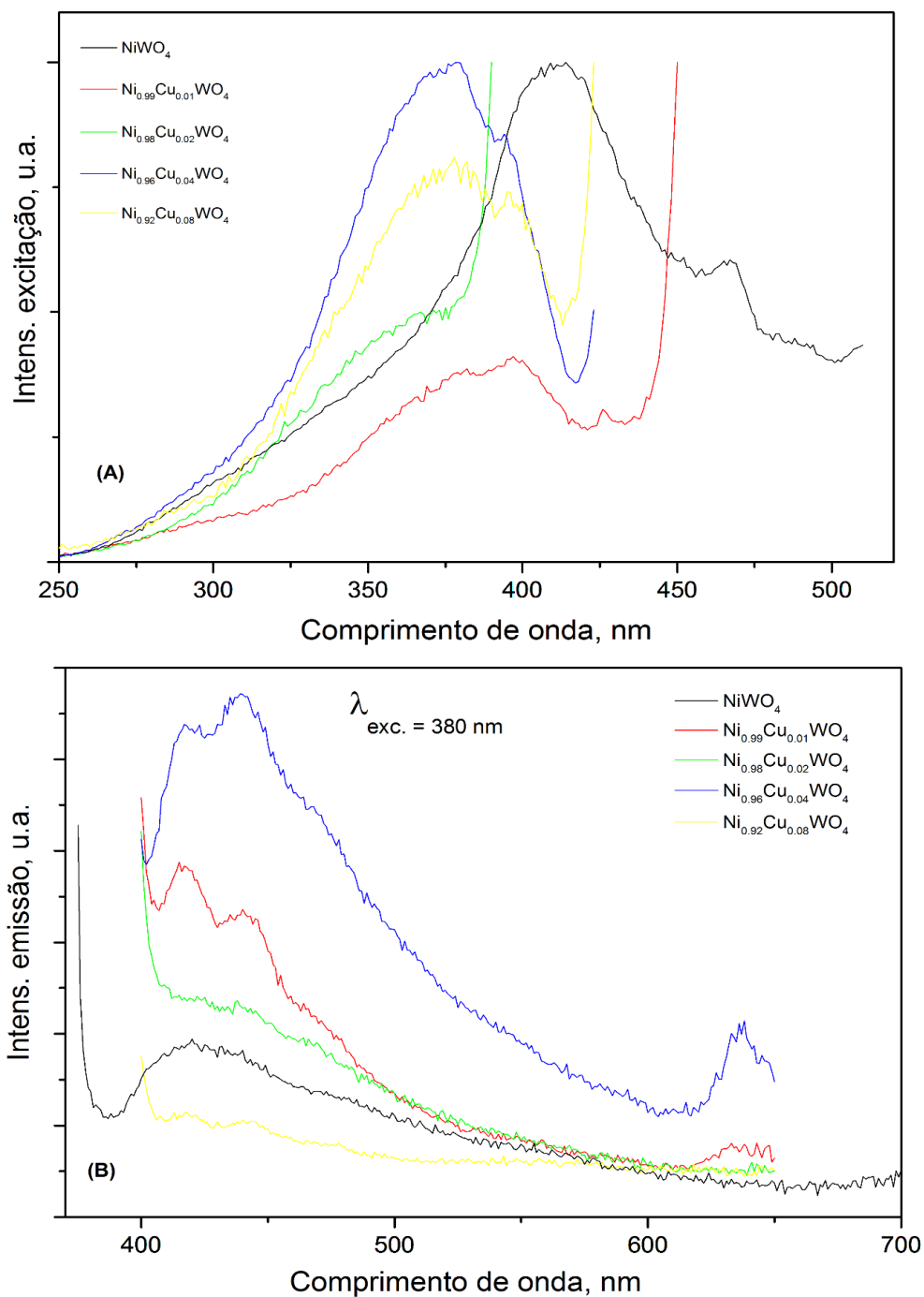


Figura 27 - Espectros de excitação e emissão dos pigmentos $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ (onde $x = 0,00; 0,01; 0,02; 0,04$ e $0,08$) calcinados à 900 °C. (A) Espectro de excitação com máximo em 380 nm. (B) Espectros de emissão para os diversos pós sintetizados.

4.2.2 Espectroscopia de refletância difusa

As cores observadas dos pigmentos sintetizados é uma combinação da radiação refletida difusa e da emissão fluorescente que deixa a superfície do pigmento. Então, a radiação espectral dos pigmentos é uma combinação dos fatores associados a radiação refletida espectral $\beta_s(\lambda)$ e ao da radiação luminescente espectral $\beta_L(\lambda)$, assim o fator da radiação total $\beta_T(\lambda)$ é a soma dos anteriores num determinado comprimento de onda, λ , conforme a equação (2) (MUTANEN; JAASKELAINEN; PARKKINEN, 2005).

$$\beta_T(\lambda) = \beta_s(\lambda) + \beta_L(\lambda) \quad (3)$$

Desta forma, conforme observa-se nos espectros de refletância difusa na região do UV-Visível dos pigmentos calcinados a 650 e 900 °C para o NiWO_4 puro na Figura 28. Os pigmentos apresentam uma banda entre 400 e 450 nm que se situa na região violeta-azul do espectro visível com maior intensidade para o pigmento calcinado à 900 °C. Apresentam também uma banda larga entre 500 e 700 nm com valores de comprimento de onda centrados em 637 e 619 nm para as temperaturas de calcinação à 650 e 900 °C, respectivamente com grande intensidade refletância acima de 100% que provavelmente se deve ao fator de radiação luminescente dos tungstatos com um gap de energia em torno de 1.95 e 2.00 eV, respectivamente. Essa banda larga, de 500 a 700 nm, faz com os pigmentos apresentem cores que variam do cinza esverdeado a um amarelo acinzentado para os pigmentos calcinados à 650 e 900 °C, respectivamente. Uma outra banda pequena aparece em torno de 750 nm que contribui para a formação da cor do pigmento de forma menos intensa.

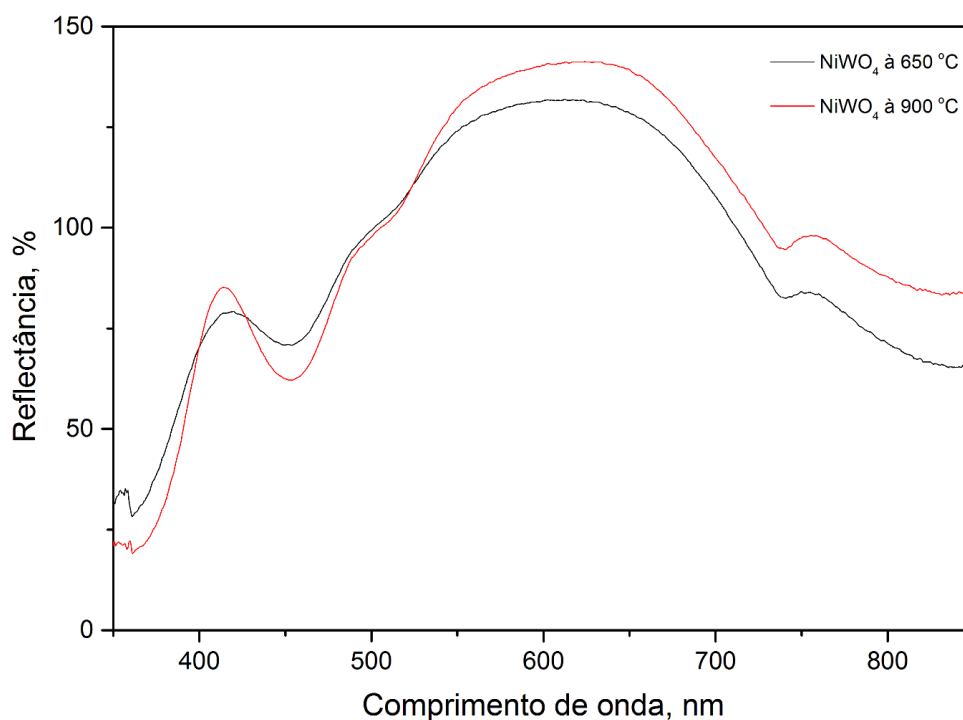


Figura 28 - Espectros de Refletância Difusa para o NiWO_4 puro calcinado a diferentes temperaturas.

Os espectros de refletância difusa para os pigmentos dopados com o íon cobre podem ser vistos na Figuras 29 e 30, no qual os espectros de difusão apresentam um comportamento óptico similar, porém com uma diminuição na intensidade de refletância com o aumento da concentração íon cobre. Essa diminuição da intensidade é bem regular na temperatura de calcinação à 650 °C e de forma irregular à 900 °C e a diminuição está relacionada ao aumento da absorção causada pela presença do íon cobre e sua interação com os grupos octaedros $[\text{WO}_6]^{6-}$ na estrutura cristalina. Na Figura 29, para os pigmentos calcinados 650 °C, além da diminuição regular da refletância com o aumento da concentração do íon cobre, percebemos a diminuição também da intensidade da refletância na região entre 400 e 470 nm. E isto acarreta numa leve mudança de cor do pigmento. O mesmo fenômeno ocorre nos pigmentos calcinados à 900 °C, entretanto percebe-se que a mudança é mais significativa, assim a cor do pigmento com menor concentração do íon cobre tem uma cor cinza esverdeado e o pigmento com maior concentração um cinza alaranjado. Essa alteração na cor do pigmento se deve a presença do íon cobre, uma vez que o mesmo tem maior absorção, ou seja, apresenta menor refletância na região supracitada do que íon níquel (SOUZA et al., 2014).

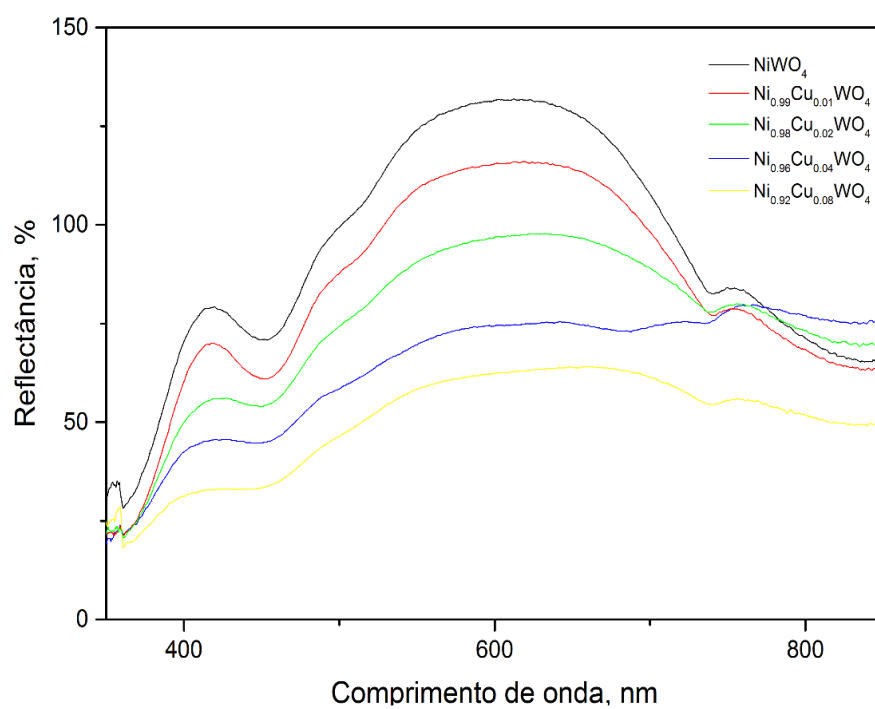


Figura 29- Espectros de refletância difusa para os pigmentos calcinados à 650 °C.

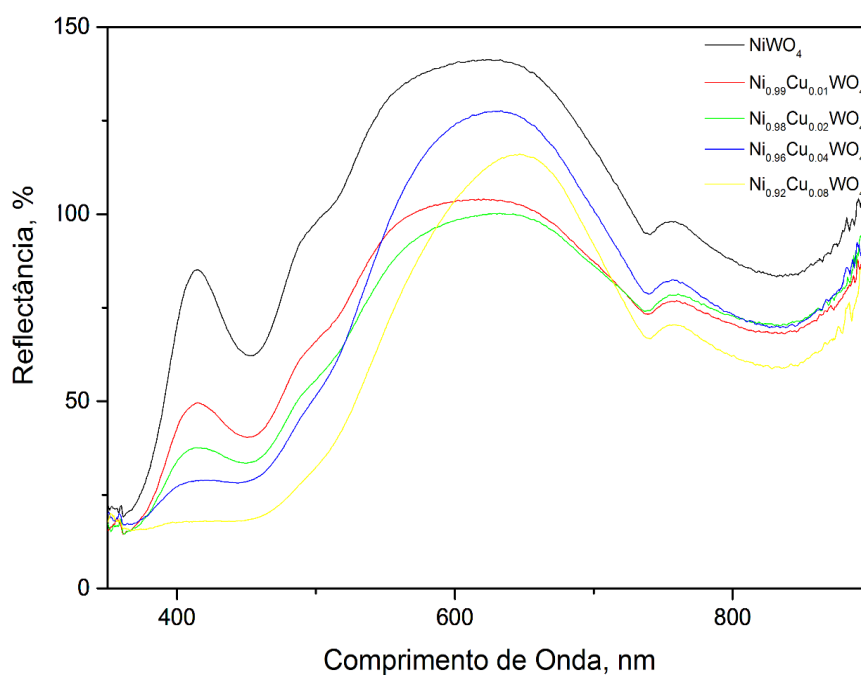


Figura 30- Espectros de refletância difusa para os pigmentos calcinados à 900 °C.

Na temperatura de calcinação à 900 °C vemos que a absorção não é o único fator presente. Com aumento do tamanho médio do cristalito ocorre maior espalhamento da luz

relacionado aos fenômenos de reflexão, refração e difração da energia incidente, causando deslocamento da banda de refletância para a região amarela do espectro visível.

4.2.3 Colorimetria e parâmetros CIELab dos pigmentos sintetizados.

A Tabela 5 apresenta os parâmetros CIELab medidos nos pós sintetizados neste trabalho. Os parâmetros mostram as diferentes cores obtidas e modificadas após a calcinação dos pós. O uso do espaço de cor RGB ajuda na visualização aproximada das cores obtidas. O software openRGB⁶ foi utilizado para converter o espaço de cor CIELab para o espaço de cor RGB. E ainda de acordo com os dados obtidos na Tabela 5, a luminosidade (parâmetro L*) para o tungstato de níquel puro diminuiu com a calcinação. Ainda para este pigmento o parâmetro a* diminuiu, mostrando que a cor ficou menos verde e o parâmetro b* aumentou, indicando que a cor final deslocou para o mais amarelo. A diferença de total de cor, Magnitude ΔE^* , dos pigmentos apresenta valores altos em comparação ao pigmento não calcinado.

Tabela 5 - Parâmetros CIELab para os pigmentos sintetizados à 650 e 900 °C. E a representação do espaço de cor RGB para os pigmentos. NC – Não Calcinado.

Pigmentos	Temperatura, °C	Parâmetros CIELab			Magnitude, ΔE^*	Cor (RGB)
		L*	a*	b*		
NiWO ₄	NC	88,3	-16,7	24,9	0,0	
	650	72,1	-2,8	32,1	22,6	
	900	77,8	-2,2	38,6	22,5	
Ni _{0,99} Cu _{0,01} WO ₄	650	70,9	-2,3	32,2	23,4	
	900	77,2	3,1	36,9	25,7	
Ni _{0,98} Cu _{0,02} WO ₄	650	66,4	-2,5	29,2	26,4	
	900	74,3	4,3	44,2	31,8	
Ni _{0,96} Cu _{0,04} WO ₄	650	70,6	-1,6	33,6	24,8	
	900	75,8	6,7	58,6	42,9	
Ni _{0,92} Cu _{0,08} WO ₄	650	63,4	-1,5	30,6	29,7	
	900	65,2	10,53	49,8	43,5	

⁶ Software com distribuição gratuita. Copyright Logicool S. r. l. site: www.logicool.com

A diferença de cor entre os pigmentos NiWO_4 calcinados a temperaturas diferentes apresenta pouca variação significativa em relação ao pigmento não calcinado. Entretanto, os parâmetros CIELab mostram que a 900 °C o pigmento é um pouco mais claro e o tom um pouco mais para o amarelo conforme o parâmetro b^* em relação ao pigmento calcinado a 650 °C. Em relação aos pós obtidos por dopagem com o íon cobre podemos ver na Tabela 5 para a temperatura de calcinação à 650 °C que não ocorre variação significativa entre os pigmentos dopados, porém ocorre uma diferença de cor significativa em relação ao seu precursor, o tungstato de níquel.

Nos pigmentos calcinados à 900 °C, o valor do parâmetro L^* não sofre variação significativa, somente com o íon dopado à 8% que vemos que o pigmento ficou mais escuro. No caso dos parâmetros a^* e b^* ocorre aumento com o incremento da concentração do íon cobre, variando a cor do pigmento do amarelo cinza para o laranja cinza. Os dados de colorimetria corroboram com os dados de refletância difusa, conforme observado nas Figuras 28 e 29 para os pós sintetizados, mostrando que os pigmentos calcinados à 650 °C não variam muito a cor em relação aos pigmentos dopados, mas sim em relação ao pigmento puro. Nos pós calcinados a temperatura de 900 °C ocorrem variações de cor bastante significativas conforme pode ser observado na Tabela 5, onde são ilustradas as cores dos pigmentos obtidos através do sistema de cor RGB.

4.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS PIGMENTOS COMO REVESTIMENTO CERÂMICO

Nesta etapa do trabalho foram usadas pequenas peças cerâmicas que foram esmaltadas e submetidas a análise colorimétrica. A composição do vidrado (esmalte) utilizado é apresentada na Tabela 6, e a este foram introduzidos os pigmentos NiWO_4 puro e os dopados com o íon cobre ambos calcinados à 650 e 900 °C. Assim, o vidrado foi aplicado sobre o engobe na peça cerâmica. Neste trabalho as concentrações extremas do íon cobre, com composições estequiométricas de 0,01 e 0,08, formando os compostos $\text{Ni}_{0,99}\text{Cu}_{0,01}\text{WO}_4$ e $\text{Ni}_{0,92}\text{Cu}_{0,08}\text{WO}_4$, foram usados para compor e colorir o vidrado.

Tabela 6 - Composição do vidrado transparente brilhante obtida por Fluorescência de raio X.

Vidrado	Componente	Contribuição
Transparente Brilhante (TB)	SiO ₂	40,718
	CaO	24,712
	ZnO	20,684
	Al ₂ O ₃	5,782
	MoO ₃	3,870
	K ₂ O	2,216
	SO ₃	1,128
	Fe ₂ O ₃	0,802
	Sc ₂ O ₃	0,087

4.3.1 Colorimetria das peças cerâmicas.

As peças cerâmicas esmaltadas apresentam uma variação de cor pouco significativa para o tungstato de níquel puro quando calcinado nas temperaturas de 650 e 900 °C, conforme os parâmetros CIEL*a*b* obtidos pelo colorímetro apresentados na Tabela 7. Em relação à peça cerâmica esmaltada sem o pigmento, na qual apenas o engobe e o vidrado estão presentes, é observado que a Luminosidade, parâmetro L*, das peças esmaltadas com os pigmentos são levemente escuras, enquanto que o parâmetro a* se desloca para um tom de cor mais verde que o vidrado, enquanto o parâmetro b* se desloca para um tom mais amarelo.

As diferenças de cor são pouco acentuadas para o pigmento NiWO₄ e não há uma alteração significativa de cores nos pigmentos Ni_{0.99}Cu_{0.01}WO₄ e o Ni_{0.92}Cu_{0.08}WO₄, assim devido a quantidade pequena do íon cobre não há uma diferença visível de cores entre esses dois pigmentos com concentrações de menor e maior quantidade do íon dopante usado neste trabalho.

Tabela 7 Parâmetros CIELab e as cores do espaço de cor RGB (Red, Green, Blue) para os pigmentos esmaltados na peça cerâmica com o vidrado TB – Transparente Brilhante.

Pigmentos	Temperatura, °C	Parâmetros CIELab			Magnitude, ΔE^*	Cor (RGB)
		L*	a*	b*		
TB	----	86.1	-5.4	17.2	0.0	
NiWO ₄	650	78.4	-6.6	28.4	13.6	
	900	80.0	-6.5	27.6	12.1	
Ni _{0.99} Cu _{0.01} WO ₄	650	84.7	-9.6	24.2	8.3	
	900	84.3	-10.6	24.3	7.1	
Ni _{0.92} Cu _{0.08} WO ₄	650	83.0	-11.4	21.7	8.0	
	900	82.7	-11.0	21.4	7.8	

As Figura 31 a 33 apresentam as imagens dos pigmentos na forma de pó e esmaltados sobre as peças cerâmicas. Na figura 31, o item *a* corresponde ao tungstato de níquel não calcinado, enquanto nos itens *b* e *c* os pigmentos calcinados à temperatura de 650 e 900 °C, respectivamente. Nos itens *d* e *e* da Figura 31, temos as peças cerâmicas obtidas com os pigmentos dos itens *b* e *c* da Figura 31. Nas peças cerâmicas observa-se que a luminosidade, L*, aumenta levemente, já para o parâmetro a* ocorre um leve deslocamento para a cor verde, enquanto o parâmetro b* desloca levemente de amarelo para o cinza, conforme os dados das Tabelas 5 e 7. Na Figura 32 observa-se as variações de cores do pigmento tungstato de níquel dopado com cobre com composição estequiométrica Ni_{0.99}Cu_{0.01}WO₄ para o seu pó e o mesmo impregnado na peça cerâmica com o uso do vidrado TB, tais pigmentos foram calcinados à 650 °C. No item *a* e *c* a variação de cor não é bastante significativa com o aumento da concentração do íon cobre e o mesmo pode também ser percebido no item *b* e *d* para as cores nas peças cerâmicas.

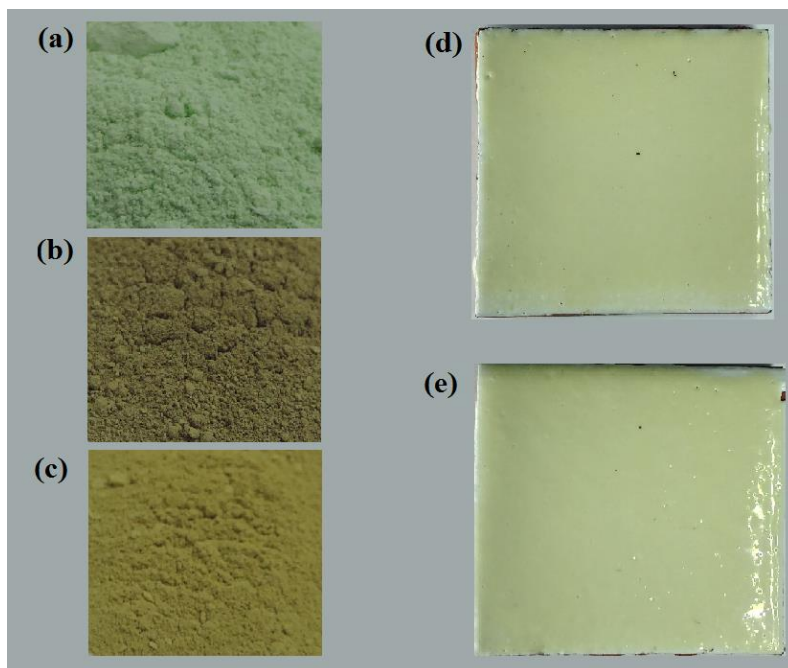


Figura 31 - Imagens dos pigmentos e das peças cerâmicas. (a) NiWO_4 não calcinado, (b) NiWO_4 calcinado à 650 °C, (c) NiWO_4 calcinado à 900 °C, (d) peça cerâmica com o vidrado TB + NiWO_4 calcinado à 650 °C e (e) peça cerâmica com vidrado TB + NiWO_4 calcinado à 900 °C.

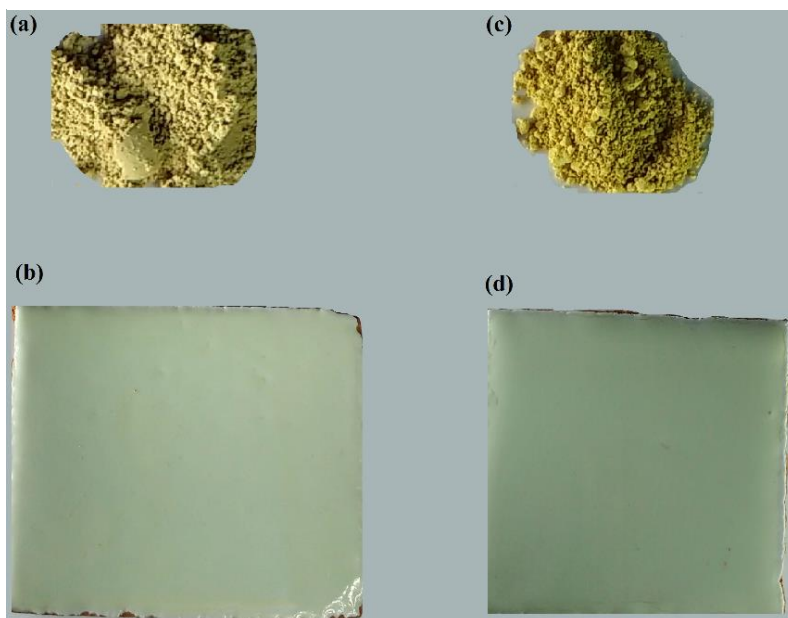


Figura 32 – Pigmentos $\text{Ni}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{WO}_4$ e a suas peças cerâmicas com barbotina transparente brilhante. (a) e (b) pigmento calcinado à 650 °C e sua aplicação na peça, respectivamente; (c) e (d) pigmento calcinado à 900 °C e sua aplicação na peça, respectivamente.

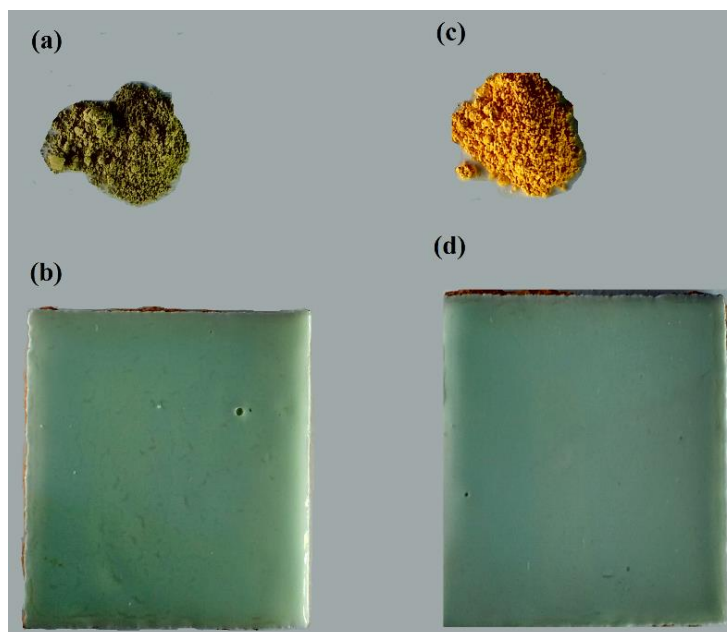


Figura 33 - O pigmento $\text{Ni}_{0.92}\text{Cu}_{0.08}\text{WO}_4$ e a sua peça cerâmica com barbotina transparente brilhante. (a) e (b) pigmento calcinado à 650 °C e sua aplicação na peça, respectivamente; (c) e (d) pigmento calcinado à 900 °C e sua aplicação na peça, respectivamente.

Na Figura 33, a variação de cor do pigmento tungstato de níquel dopado com o íon cobre calcinado à 900 °C com composição estequiométrica $\text{Ni}_{0.92}\text{Cu}_{0.08}\text{WO}_4$ é mostrada e nos itens *a* e *c* a variação de cor dos pigmentos é bastante significativa, o que confirma os espectros de refletância difusa na Figura 30, no qual vemos que o tungstato de níquel dopado a 1% tem uma cor cinza esverdeado, enquanto o pigmento dopado a 8% apresenta uma cor cinza alaranjado. Ainda na Figura 33 nos itens *d* e *e* temos as peças cerâmicas que foram preparadas com o vidrado composto pela barbotina transparente brilhante e pelos pigmentos com composição a 1 e a 8%, respectivamente. Ocorre variação de cor entre as peças cerâmicas com as composições supracitadas do íon cobre. Entretanto, a diferença é pouco significativa, variando pouco nas nos pigmentos que foram calcinados à 900 °C.

A Figuras 34 nos itens *a* e *b* apresentam os diagramas de cromaticidade de cor CIE para os pigmentos esmaltados nas peças cerâmicas. Podemos observar que em ambas temperaturas de calcinação temos que a cor da peça esmaltada se desloca para a região do verde com o aumento da concentração do íon cobre, entretanto, as cores obtidas apresentam baixa saturação para todas as composições. E em relação ao pigmento com mesma composição e diferentes temperaturas de calcinação não há uma mudança significativa de cor do pigmento ao ser

esmaltado. Ao contrário do que foi visto na Tabela 5 para os pós dos pigmentos, existe uma clara mudança de cor significativa quando aumentamos a temperatura de calcinação para as composições de 2% a 8% do íon cobre.

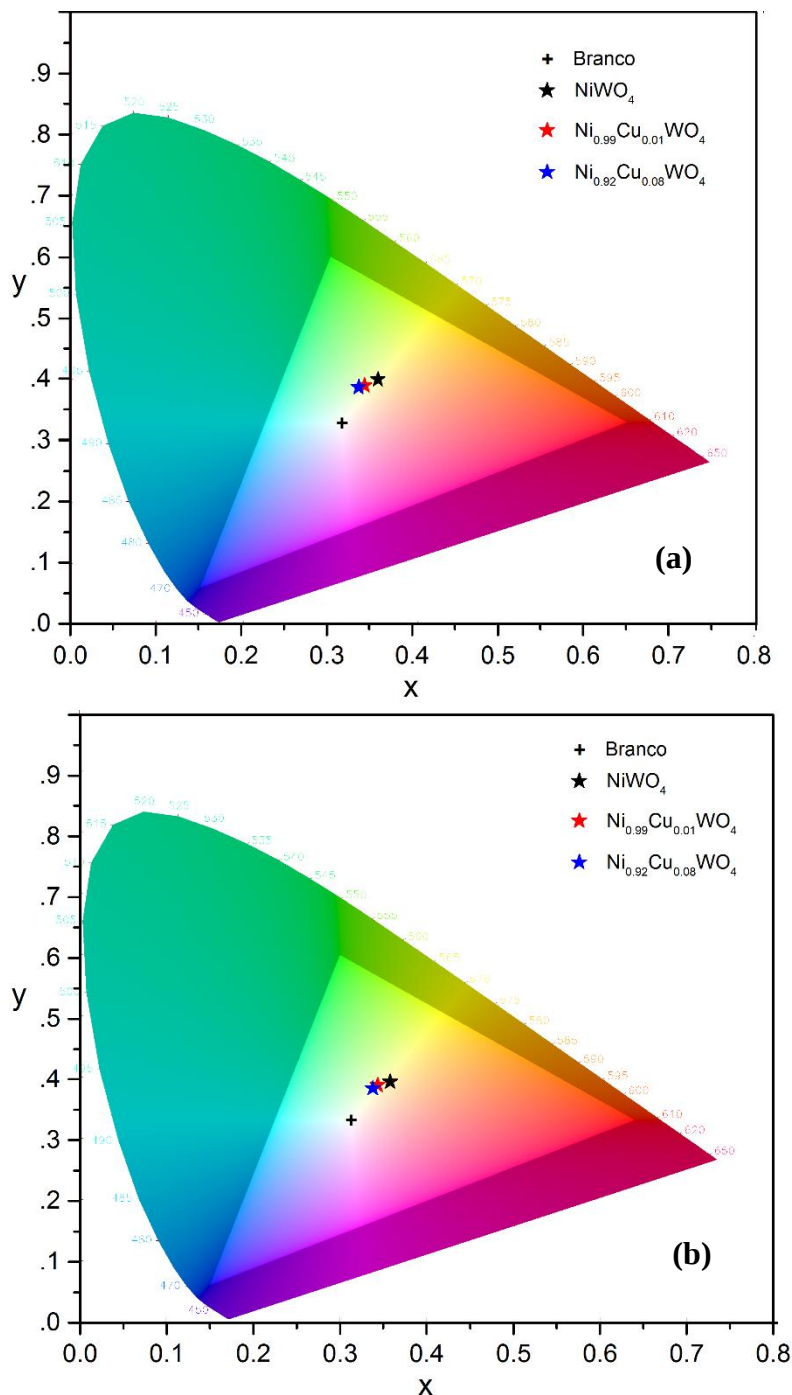


Figura 34 - Comparação de cor nas peças cerâmicas através do Diagrama de Cromaticidade CIE 1931 para os pigmentos calcinados à (a) 650 e (b) 900 °C

Capítulo 5

Conclusões

5 CONCLUSÕES

Os pigmentos inorgânicos de NiWO_4 e os dopados com o íon cobre, $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ ($x = 0.01, 0.02, 0.04$ e 0.08) obtidos pelo método de precipitação e coprecipitação química com calcinação em diferentes temperaturas, 650 e 900 °C, se mostraram eficazes na produção de pigmentos coloridos.

A estrutura wolframita foi a fase dominante em todos os pigmentos sintetizados, tanto em diferentes composições do íon cobre e como em diferentes temperaturas. Os pigmentos apresentaram tamanho médio do cristalino da ordem nanométrica entre para os pigmentos puros e dopados em 650 °C, com valores de 35 a 100 nm, e em alguns pigmentos dopados e calcinados a 900 °C tiveram valores acima de 100 nm.

Os pós apresentaram fluorescência com emissão dentro da região violeta-azul com excitação em 380 nm, ocorrendo aumento de intensidade e deslocamento do pico máximo de emissão para regiões de maior comprimento de onda com o aumento da concentração do íon dopante nos pigmentos com composição $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ para valores de $x = 0.01; 0.02; 0.04$ e 0.08 . Os pigmentos calcinados à 900 °C, mostram picos mais regulares, com exceção do $\text{Ni}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{WO}_4$ calcinado à 650 °C que apresentou uma banda de grande intensidade de emissão.

As propriedades colorimétricas dos pós mostraram diferenças de cor com o aumento da concentração do íon cobre na temperatura de calcinação à 900 °C, variando de um cinza esverdeado (NiWO_4) para um cinza alaranjado ($\text{Ni}_{0.92}\text{Cu}_{0.08}\text{WO}_4$).

A adição dos pigmentos ao vidro mostrou diferenças de cor bastante significativas com a diminuição da tonalidade de cor dos pós, deixando as peças com tons de cores mais claras, e variando de um tom creme cinza (NiWO_4) para um tom de verde claro acinzentado ($\text{Ni}_{0.92}\text{Cu}_{0.08}\text{WO}_4$).

Do que foi exposto acima, o método proposto para obtenção dos pigmentos mostrou se eficiente ao obter pigmentos nanométricos e monofásicos com fase dominante wolframita com propriedades fotoluminescentes e variações de cor conforme a composição e condições de síntese. Além disso, os pigmentos se mostraram eficientes para colorir os vidrados usados para recobrir as peças cerâmicas.

Capítulo 6

Referências

6 REFERÊNCIAS

- AHMED, I. S.; DESSOUKI, H. A.; ALI, A. A. Synthesis and characterization of new nanoparticles as blue ceramic pigment. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 71, n. 2, p. 616–620, 2008.
- ALMEIDA, R. N. DE et al. Síntese de pigmentos cerâmicos por precipitação química. **Cerâmica**, v. 53, p. 57–61, 2007.
- ANNENKOV, A. et al. On the Origin of the Transmission Damage in Lead Tungstate Crystals under Irradiation. **Physica Status Solidi (a)**, v. 170, n. 1, p. 47–62, 1998.
- BARALDI, L. World production and consumption of ceramic tiles. **Ceramic World Review**, p. 56–71, 2017.
- BARIZON, K. T. L. et al. Ceramic materials for porcelain veneers. Part I: Correlation between translucency parameters and contrast ratio. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 110, n. 5, p. 397–401, 2013.
- BENLLOCH, A. E. Vidrados de Natureza Vitrocristalina : Parte I. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 2, p. 17–27, 2001.
- BLOVSKÁ, V.; BĚLINA, P.; ŠULCOVÁ, P. Synthesis of tungstate pigments of the formula $Mn_{d2}W_{20}O_{10}$ (M = Ni, Zn, Mn). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 113, n. 1, p. 83–89, 2013.
- BOMFORD, D.; ROY, A. **A Closer Look- Colour**. [s.l.] National Gallery Company, 2009.
- BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A. P. N. DE. Pigmentos Inorgânicos : Projeto , Produção e Aplicação Industrial. **Cerâmica Industrial**, v. 3, n. 4–6, p. 13–17, 1998.
- CABRELON, M. D.; ZAUBERAS, R. T.; BOSCHI, A. O. Influência da temperatura e do método de mistura na formação do $ZrSiO_4$ via reação em estado sólido. **Cerâmica**, v. 53, p. 83–88, 2007.
- CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 9a. ed. [s.l.] Wiley & Sons, 2014.
- CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials - Science and Engineering**. Springer, 2007.
- CASASOLA, R.; RINCÓN, J. M.; ROMERO, M. Glass-ceramic glazes for ceramic tiles: A review. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 2, p. 553–582, 2012.
- CASQUEIRA, R. DE G.; SANTOS, S. F. **Série Rochas e Minerais Industriais**.
- CAVALCANTE, P. M. T. et al. Colour performance of ceramic nano-pigments. **Dyes and Pigments**, v. 80, n. 2, p. 226–232, 2009.

CHARREYRON, P. Advanced Ceramics Market Development. **Ceramic Industry**, n. April, p. 15–18, 2013.

COSTA, A. F. et al. Preparação de pigmentos de aluminatos de cobalto para aplicação em vidrados cerâmicos. **Cerâmica**, v. 62, p. 179–185, 2016.

COSTA, A. F. DA. **Síntese e Caracterização de Espinélios a Base de Cu, Fe e Cr Para Pigmentos Cerâmicos**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

COVERINGS, F. **Ceramic & Porcelain Tile**. Disponível em: <<http://henderson.floorcoveringsinternational.com/products/tile-stone/ceramic-porcelain-tile/>>.

CRISTIANO, M.; NANDI, V. S.; ZACCARON, A. Evolução do processo de decoração na indústria de revestimentos cerâmicos: impressão jato de tinta. **Cerâmica**, v. 61, p. 334–340, 2015.

DAL BÓ, M. et al. Efeito das propriedades dos esmaltes e engobes sobre a curvatura de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica**, v. 58, n. 345, p. 118–125, 2012.

DE OLIVEIRA, A. et al. Yellow $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{WO}_4$ pigments obtained using a polymeric precursor method. **Dyes and Pigments**, v. 77, n. 1, p. 210–216, 2008.

FURUKAWA, S.; MASUI, T.; IMANAKA, N. Synthesis of new environment-friendly yellow pigments. v. 418, p. 255–258, 2006.

GAMMA, T. D. **Direct Digital Ceramic Decoration SystemsDirect**. [s.l.: s.n.].

GFROERER, T. H. Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, p. 9209–9231, 2000.

GOODHEW, P. J.; HUMPHREY, J.; BEANLAND, R. **Electron Microscopy and Analysis**. 3a ed. ed. New York: Taylor & Francis Inc., 2001.

GÜNGÖR, G. L. et al. Ink-jet printability of aqueous ceramic inks for digital decoration of ceramic tiles. **Dyes and Pigments**, v. 127, p. 148–154, 2016.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The Sol-Gel Process. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p. 33–72, 1990.

HUANG, J. Q. et al. Facile synthesis of titanate nanoflowers by a hydrothermal route. **Crystal Growth and Design**, v. 8, n. 7, p. 2444–2446, 2008.

HUMBERTO, M. Determinación del origen geográfico del vino variedad Malbec en Mendoza y su correlación con provincias vitivinícolas del país a través del análisis físico-químico y estadístico. 2015.

IONASHIRO, M. **Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial**. [s.l.: s.n.].

ISMAEL, I. S. et al. Synthesis of coloured ceramic pigments by using chromite and manganese ores mixtures (Síntese de pigmentos cerâmicos coloridos usando. v. 56, p. 156–

161, 2010.

KELBER, A. Colour in the eye of the beholder: receptor sensitivities and neural circuits underlying colour opponency and colour perception. **Current Opinion in Neurobiology**, v. 41, p. 106–112, 2016.

KLOPROGGE, J. T. et al. Microwave-assisted synthesis and characterisation of divalent metal tungstate nanocrystalline minerals: Ferberite, hübnerite, sanmartinite, scheelite and stolzite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 88, p. 438–443, 2004.

KUMAR, G. B.; SIVAIAH, K.; BUDDHUDU, S. Synthesis and characterization of ZnWO₄ ceramic powder. **Ceramics International**, v. 36, p. 199–202, 2010.

KUMAR, R. D.; KARUPPUCHAMY, S. Microwave-assisted synthesis of copper tungstate nanopowder for supercapacitor applications. **Ceramics International**, v. 40, n. 8 PART A, p. 12397–12402, 2014.

LIANG, K.-C. et al. Control of Improper Ferroelectricity by Chemical Substitution and Magnetic Fields in Multiferroic Mn_{1-x} Cu_x WO₄. **Ferroelectrics**, v. 470, n. 1, p. 43–51, 2014.

LUCENA, P. R. et al. Photoluminescence in disordered materials. **Cerâmica**, v. 50, p. 138–144, 2004.

MALSHE, V.; BENDIGANAVALA, A. Infrared Reflective Inorganic Pigments. **Recent Patents on Chemical Engineering**, v. 1, n. 1, p. 67–79, 2008.

MINOLTA KONICA. **Colorimetry**.

MU, S.-J. et al. X-Ray Diffraction Pattern of Graphite Oxide. **Chinese Physics Letters**, v. 30, n. 9, p. 96101, 2013.

MUTANEN, J.; JAASKELAINEN, T.; PARKKINEN, J. P. S. Thermochromism of fluorescent colors. **Color Research and Application**, v. 30, n. 3, p. 163–171, 2005.

NAIK, S. J.; SALKER, A. V. Solid state studies on cobalt and copper tungstates nano materials. **Solid State Sciences**, v. 12, n. 12, p. 2065–2072, 2010.

NEVES, P. C. P. DAS; SCHENATO, F.; BACHI, F. A. **Introdução à Mineralogia Prática**. 2a ed. ed. Canoas: Editora da ULBRA, 2008.

PFAFF, G. Sol-Gel Synthesis of Strontium Titanate Powders of Various Grain positions. **Journal of Materials Chemistry**, v. 3, n. 7, p. 721–724, 1993.

POURMORTAZAVI, S. M. et al. Facile Chemical Synthesis and Characterization of Copper Tungstate Nanoparticles. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 24, n. 2, p. 333–339, 2014.

POZENATO, C. M. **FATORES DETERMINANTES NA ESPECIFICAÇÃO E APLICAÇÃO DE MATERIAIS DE REVESTIMENTO CERÂMICO VISANDO À REDUÇÃO DE PERDAS**. [s.l.] Universidade Estadual de Londrina, 2010.

QUINTANA-MELGOZA, J. M.; CRUZ-REYES, J.; AVALOS-BORJA, M. Synthesis and characterization of NiWO₄ crystals. **Materials Letters**, v. 47, n. 4–5, p. 314–318, 2001.

RAJAGOPAL, S. et al. Hydrothermal synthesis and electronic properties of FeWO₄ and CoWO₄ nanostructures. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 493, n. 1–2, p. 340–345, 2010a.

RAJAGOPAL, S. et al. Electronic structure of FeWO₄ and CoWO₄ tungstates: First-principles FP-LAPW calculations and X-ray spectroscopy studies. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 496, n. 1–2, p. 61–68, 2010b.

ROCHA, J. C. Cor luz, cor pigmento e os sistemas RGB e CMY. **Revista Belas Artes**, v. 2, n. 3, p. 1–19, 2010.

RODRIGUES, A. D. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, p. 4309–9, 2012.

RUIZ-FUERTES, J. et al. High-pressure structural phase transition in MnWO₄. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 91, n. 10, 2015.

SANTOS, G. V. DA F. **Estudo da síntese de partículas de ZnO: uma contribuição para o entendimento de processos fotocatalíticos**. [s.l.] Universidade Federal de Pernambuco, 2010.

SANTOS, R. L. P. et al. Difração de raios X e refinamento por Rietveld de ferritas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 3, p. 145–150, 2011.

SAVIĆ, T. D. et al. A Synergy of ZnO and ZnWO₄ in Composite Nanostructures Deduced from Optical Properties and Photocatalysis. **Journal of Cluster Science**, v. 24, n. 3, p. 679–688, 2013.

SILVA, E. M. DA. **Síntese de Pigmentos Cerâmicos Inorgânicos Nanométricos pela rota dos precursores poliméricos**. [s.l.: s.n.].

SILVA JR, C. N. et al. Ceramic Processing Research Preparation of glass-ceramics from vermiculite clay mineral. **Ceramic Processing Research**, v. 15, n. 5, p. 360–365, 2014.

SOARES, R. A. L. **Efeito da adição de carbonatos em formulação de massa para revestimento cerâmico utilizando matérias-primas do Piauí**. [s.l.] UFRN, 2010.

SOUSA, R. B. et al. Síntese, caracterização e propriedade fotoluminescente de tungstato de bário puro e dopado com hólmio (. v. 61, p. 224–235, 2015.

SOUZA, E. L. S. et al. Structural refinement and photocatalytic properties of CuWO₄ crystals. In: MÉNDEZ-VILAS, A. (Ed.). **Microscopy: Advances in scientific research and education**. Badajoz-Spain: Formatex Research Center, 2014. p. 894–902.

TAKATSUI, F. **Sistema cie lab: análise computacional de fotografias**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista, 2011.

TALAVERA, A.; HECHT, R. B. Ceramics in South America. **American Ceramic Society**,

v. 88, n. 8, 2009.

THONGTEM, T.; PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, S. Characterization of MeWO₄ (Me = Ba, Sr and Ca) nanocrystallines prepared by sonochemical method. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 7581–7585, 2008.

TOMASZEWICZ, E.; TYPEK, J.; KACZMAREK, S. M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of new copper and rare-earth metal tungstates. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 98, n. 2, p. 409–421, 2009.

TORRENT, J.; BARRÓN, V. Diffuse reflectance spectroscopy. In: ULERY, A. L.; DREES, L. R. (Eds.). **Methods of Soil Analysis: Mineralogical methods**. ASA-CSSA-SSSA, 2008. p. 367–385.

VANDERGRIFF, L. J. Nature and Properties of Light. **Fundamentals of Photonics**, p. 1–38, 2008.

VELOSO, L. DE A. **Corantes e Pigmentos CRQ-IV - Química Viva**. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/quimicaviva_corantespigmentos>.

VIEIRA, E. G. et al. Síntese pelo método da coprecipitação e caracterização estrutural do tungstato de cálcio com estrutura tipo scheelita. **Cerâmica**, v. 59, p. 417–425, 2013.

WALSH, J. W. T.; MARSDEN, A. M. History of the Cie 1913-1988. v. 24, n. 9, p. 85, 1990.

WANG, W. et al. Patterning of Red, Green, and Blue Luminescent Films Based on CaWO₄:Eu³⁺, CaWO₄:Tb³⁺, and CaWO₄ Phosphors via Microcontact Printing Route. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, p. 3921–3928, 2011.

YE, R.; BARRON, A. R. Photoluminescence Spectroscopy and its Applications. p. 1–10, 2012.

YOU, T. et al. Alcohol-thermal synthesis of flowerlike hollow cobalt tungstate nanostructures. **Materials Letters**, v. 62, n. 8–9, p. 1169–1172, 2008.

ZAWAWI, S. M. M. et al. Structural and optical characterization of metal tungstates (MWO₄; M=Ni, Ba, Bi) synthesized by a sucrose-templated method. **Chemistry Central journal**, v. 7, n. 1, p. 80, 2013.

ZHANG, J.; GAO, L. Antimony-doped tin oxide nanocrystallites prepared by a combustion process. **Materials Letters**, v. 58, n. 22–23, p. 2730–2734, 2004.