

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE  
MATERIAIS

FLÁVIA EMILENA STELLE

ESTUDO DO TRATAMENTO TÉRMICO ASSISTIDO POR PRESSÃO NAS  
PROPRIEDADES DOS PIGMENTOS DE  $\text{Al}_2\text{O}_3$  DOPADO COM ÍONS COBALTO

PONTA GROSSA  
2017

FLÁVIA EMILENA STELLE

ESTUDO DO TRATAMENTO TÉRMICO ASSISTIDO POR PRESSÃO NAS  
PROPRIEDADES DOS PIGMENTOS DE  $\text{Al}_2\text{O}_3$  DOPADO COM ÍONS COBALTO

Dissertação apresentada para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais na  
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani  
Coorientador: Prof. Dr. Evaldo Toniolo Kubaski

PONTA GROSSA  
2017

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

S824 Stelle, Flávia Emilena  
Estudo do tratamento térmico assistido por pressão nas propriedades dos pigmentos de  $Al_2O_3$  dopado com íons cobalto / Flávia Emilena Stelle. Ponta Grossa, 2017.  
68f.

Dissertação ( Mestrado em Engenharia de Materiais – área de Engenharia e Ciências de Materiais ), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani  
Coorientador: Prof. Dr. Evaldo Toniolo Kubaski

1. Pigmento cerâmico. 2. Alumina. 3. Íons Cobalto. 4. Tratamento térmico assistido por pressão. I. Tebcherani, Sergio Mazurek. II. Kubaski, Evaldo Toniolo. III. T.

CDD: 666

FLÁVIA EMILENA STELLE

ESTUDO DO TRATAMENTO TÉRMICO ASSISTIDO POR PRESSÃO NAS  
PROPRIEDADES DOS PIGMENTOS DE  $Al_2O_3$  DOPADO COM ÍONS COBALTO

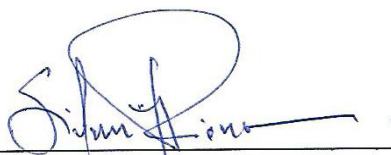
Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e  
Ciência de Materiais na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de  
concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais / Processamento de  
Materiais.

Ponta Grossa, 20 de junho de 2017.



---

Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani – Orientador  
Departamento de Engenharia de Materiais – UEPG/PR



---

Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro  
Departamento de Engenharia de Materiais – UEPG/PR



---

Prof. Dr. Thiago Sequinel  
Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia – UFGD/MS

Dedico este trabalho à minha família e ao meu namorado João Paulo.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus que me iluminou durante essa trajetória.

Ao prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani pela grande oportunidade de aprendizado, por sua orientação e amizade.

Ao prof. Dr. Evaldo Toniolo Kubaski pela coorientação, motivação e por todas as discussões para o andamento deste trabalho.

A Dr. Samara Schmidt pela dedicada orientação, que sempre estava disposta a ajudar.

A minha família, em especial meus pais Valdemir e Roseni, que sempre me apoiaram com muito amor e trabalharam sacrificando seus sonhos a favor dos meus.

Ao meu namorado João Paulo por sempre estar comigo, pelas conversas que sempre aliviaram nos momentos de tensão, me dando suporte em todos os momentos.

Aos amigos que fiz no mestrado pela convivência, trocas de experiências, companheirismo e momentos de felicidade.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho.

## RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo sobre a síntese de pigmentos cerâmicos à base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopados com íons cobalto. Esse sistema na forma de pó foi submetido a tratamento térmico assistido por pressão para investigar as possíveis modificações estruturais. Na síntese foram utilizados como precursores os sais de acetato de cobalto tetrahidratado e nitrato de alumínio nonahidratado, seguidos de calcinação em temperaturas que variaram de  $700^\circ\text{C}$  a  $1100^\circ\text{C}$  e posterior tratamento térmico assistido por pressão de 2MPa a  $120^\circ\text{C}$  por 48 horas. Os pigmentos obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), refinamento da estrutura por meio do método de Rietveld, análise de área de superfície específica (BET), microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (MEV-FEG), espectroscopia Raman, espectrofotometria na região do UV-visível, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), colorimetria e espectroscopia de fotoluminescência. Os resultados obtidos por intermédio das técnicas utilizadas no presente trabalho tiveram concordância entre si, contribuíram para uma caracterização completa da estrutura, morfologia e propriedades óticas. Foi possível comparar as respostas do material quando submetido ao tratamento térmico assistido por pressão e quando não submetido a esse tratamento. A formação das fases  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  e  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  foram confirmadas através das análises de Rietveld e raios X. Os espectros de UV-vis apresentaram um tripleto de bandas atribuídos ao  $\text{Co}^{+2}$  em uma configuração tetraédrica. As amostras mostraram uma máxima emissão PL na região de 2,7 eV. Propriedades óticas dos pigmentos mostraram um band gap na faixa de 1,8 eV atribuído ao  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . O sistema mostrou-se adequado para a utilização como um pigmento cerâmico.

**Palavras-chave:** Pigmento cerâmico. Alumina. Íons Cobalto. Tratamento térmico assistido por pressão.

## ABSTRACT

In this work a study was accomplished about the synthesis of ceramic pigments based on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  doped with cobalt ions. This oxide system in the form of powder was heat treated pressure-assisted to investigate the possible structural modifications. Cobalt acetate tetrahydrate and aluminum nitrate nonahydrate were used as salt precursors, followed by calcining at temperatures ranging from  $700^\circ\text{C}$  to  $1100^\circ\text{C}$  and subsequent heat treatment pressure-assisted of 2 MPa at  $120^\circ\text{C}$  for 48 hours. The pigments obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), Rietveld refinements, analysis of specific surface area (BET), field emission scanning electron microscopy (FEG-SEM), Raman spectroscopy, spectroscopy in the UV-visible, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), colorimetry and Photoluminescence spectroscopy. The obtained results through the techniques used in this work were in agreement with each other, contributed to a complete characterization of crystalline structure, surface morphology and optical properties. It was possible to compare the responses of the material when subjected to heat treatment pressure-assisted and when not subjected to this treatment. The formation of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  e  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  phases were confirmed by Rietveld and X-ray. The UV-vis spectra presented three bands attributed to the  $\text{Co}^{+2}$  in tetrahedral sites. The samples showed maximum PL emission in the region of 2,7 eV. Optical properties of pigments showed a band gap in the range of 1,8 eV attributed to the  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . The system was suitable for using the material as an ceramic pigment.

**Keywords:** Ceramic pigment. Alumina. Cobalt ion. Heat treatment pressure-assisted.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos pigmentos inorgânicos.....	18
Figura 2 - Espectro de radiação eletromagnética, incluindo faixas de comprimento de onda para várias cores no espectro visível.....	19
Figura 3 - Ilustração esquemática de absorção de fóton pela excitação de um elétron a partir de um estado de energia para outro. ....	20
Figura 4 - Transmissão de radiação luminosa em função do comprimento de onda para safira (óxido de alumínio monocristalino) e rubi (óxido de alumínio contendo algum óxido de cromo). ....	21
Figura 5 - Gráfico CIELab representando as coordenadas L*, a*, b*. ....	22
Figura 6 - Diagrama CIELa*b* mostrando os principais pigmentos cerâmicos .....	22
Figura 7 - Estrutura cristalina da $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	24
Figura 8 - Esquema de transformações resultando em diferentes fases cristalinas da Alumina .....	25
Figura 9 - Estrutura cristalina do espinélio.....	26
Figura 10 - Difratogramas de raios X para as amostras calcinadas em diferentes temperaturas com tratamento térmico assistido por pressão. $\alpha$ : $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\gamma$ : $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , e *: CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . ....	31
Figura 11 - Difratogramas de raios X para as amostras calcinadas em diferentes temperaturas sem tratamento térmico assistido por pressão. $\alpha$ : $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\gamma$ : $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , e *: CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	32
Figura 12 - Gráficos de Rietveld das amostras calcinadas a 900°C (a) com TTAP e (b) sem TTAP .....	34
Figura 13 - Gráficos de Rietveld das amostras calcinadas a 1000°C (a) com TTAP e (b) sem TTAP .....	35
Figura 14 - Gráficos de Rietveld das amostras calcinadas a 1100°C (a) com TTAP e (b) sem TTAP .....	36
Figura 15 - Influência da temperatura de calcinação na área de superfície específica para pigmentos submetidos a tratamento térmico assistido por pressão. ....	38
Figura 16 - Influência da temperatura de calcinação na área de superfície específica para pigmentos que não foram submetidos a tratamento térmico assistido por pressão. ....	39

Figura 17 - Imagens de MEV-FEG obtidas para os pigmentos calcinados a 700°C a) com TTAP b) sem TTAP .....	40
Figura 18 - Imagens de MEV-FEG obtidas para os pigmentos calcinados a 800°C a) com TTAP b) sem TTAP .....	40
Figura 19 - Imagens de MEV-FEG obtidas para os pigmentos calcinados a 900°C a) com TTAP b) sem TTAP .....	40
Figura 20 - Imagens de MEV-FEG obtidas para os pigmentos calcinados a 1000°C a) com TTAP b) sem TTAP .....	41
Figura 21 - Imagens de MEV-FEG obtidas para os pigmentos calcinados a 1100°C a) com TTAP b) sem TTAP .....	41
Figura 22 - Espectros Raman obtidos para os pigmentos calcinados em diferentes temperaturas, com TTAP.....	42
Figura 23 - Espectros Raman obtidos para os pigmentos calcinados em diferentes temperaturas, sem TTAP.....	43
Figura 24 - Espectros de absorção de UV-Vis dos pigmentos calcinados em diferentes temperaturas, com TTAP.....	44
Figura 25 - Espectros de absorção de UV-Vis dos pigmentos calcinados em diferentes temperaturas, sem TTAP.....	45
Figura 26 - Espectros na região do UV-Vis e estimativa do band gap para amostras com e sem tratamento térmico assistido por pressão, calcinadas a 700°C. ....	46
Figura 27 - Espectros na região do UV-Vis e estimativa do band gap para amostras com e sem tratamento térmico assistido por pressão, calcinadas a 800°C. ....	46
Figura 28 - Espectros na região do UV-Vis e estimativa do band gap para amostras com e sem tratamento térmico assistido por pressão, calcinadas a 900°C. ....	47
Figura 29 - Espectros na região do UV-Vis e estimativa do band gap para amostras com e sem tratamento térmico assistido por pressão, calcinadas a 1000°C. ....	47
Figura 30 - Espectros na região do UV-Vis e estimativa do band gap para amostras com e sem tratamento térmico assistido por pressão, calcinadas a 1100°C. ....	48

Figura 31- Espectros de XPS totais para amostras calcinadas a 1100°C (a) com TTAP (b) sem TTAP. Espectros de XPS dos níveis Co2p (c) com TTAP (d) sem TTAP. Espectros de XPS dos níveis Al2p (e) com TTAP (f) sem TTAP. Espectros XPS dos níveis O1s (g) com TTAP (h) sem TTAP.....	49
Figura 32 - Espectros de XPS totais para amostras calcinadas a 1000°C (a) com TTAP (b) sem TTAP. Espectros de XPS dos níveis Co2p (c) com TTAP (d) sem TTAP. Espectros de XPS dos níveis Al2p (e) com TTAP (f) sem TTAP. Espectros XPS dos níveis O1s (g) com TTAP (h) sem TTAP.....	50
Figura 33 - Espectros de XPS totais para amostras calcinadas a 900°C (a) com TTAP (b) sem TTAP. Espectros de XPS dos níveis Co2p (c) com TTAP (d) sem TTAP. Espectros de XPS dos níveis Al2p (e) com TTAP (f) sem TTAP. Espectros XPS dos níveis O1s (g) com TTAP (h) sem TTAP.....	51
Figura 34 - Espectros de XPS totais para amostras calcinadas a 800°C (a) com TTAP (b) sem TTAP. Espectros de XPS dos níveis Co2p (c) com TTAP (d) sem TTAP. Espectros de XPS dos níveis Al2p (e) com TTAP (f) sem TTAP. Espectros XPS dos níveis O1s (g) com TTAP (h) sem TTAP.....	52
Figura 35 - Espectros de XPS totais para amostras calcinadas a 700°C (a) com TTAP (b) sem TTAP. Espectros de XPS dos níveis Co2p (c) com TTAP (d) sem TTAP. Espectros de XPS níveis Al2p (e) com TTAP (f) sem TTAP. Espectros XPS dos níveis O1s (g) com TTAP (h) sem TTAP.....	53
Figura 36 - Gráfico de intensidade da cor azul (b*) em função da temperatura.....	56
Figura 37 - Comparação da emissão fotoluminescente, utilizando excitação de 3,51eV, das amostras a 700°C com e sem tratamento térmico assistido por pressão.....	57
Figura 38 - Comparação da emissão fotoluminescente, utilizando excitação de 3,51eV, das amostras a 800°C com e sem tratamento térmico assistido por pressão.....	57
Figura 39 - Comparação da emissão fotoluminescente, utilizando excitação de 3,51eV, das amostras a 900°C com e sem tratamento térmico assistido por pressão.....	58
Figura 40 - Comparação da emissão fotoluminescente, utilizando excitação de 3,51eV, das amostras a 1000°C com e sem tratamento térmico assistido por pressão.....	58

Figura 41 - Comparação da emissão fotoluminescente, utilizando excitação de 3,51eV, das amostras a 1100°C com e sem tratamento térmico assistido por pressão .....	59
Figura 42 - Comportamento do pigmento calcinado a 1200° C em frita transparente a) 2% de pigmento b) 5 % de pigmento .....	60

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Materiais utilizados na síntese dos pigmentos.....	27
Tabela 2 - Dados obtidos a partir do refinamento pelo método de Rietveld das amostras calcinadas a 900°C, 1000°C e 1100°C .....	37
Tabela 3 – Energia de ligação e porcentagem em área (%) dos elementos medidos por XPS para amostras com TTAP.....	54
Tabela 4 – Energia de ligação e concentrações atômicas dos elementos medidos por XPS para amostras sem TTAP.....	54
Tabela 5 - Parâmetros colorimétricos dos pigmentos calcinados em diferentes temperaturas .....	55
Tabela 6 - Parâmetros colorimétricos dos pigmentos após dispersão em frita .....	60

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\text{Al}_2\text{O}_3$	Alumina
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Alumina alfa - coríndon
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Alumina gama
BET	Modelo de adsorção de Brunauer, Emmett e Teller
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CIE	Comission Internationale d'Eclairage
$\text{CoAl}_2\text{O}_4$	Aluminato de cobalto
DRX	Difração de raios X
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de varredura de Emissão por Campo
FL	Fotoluminescência
$E_{\text{GAP}}$	Energia de gap
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
TTAP	Tratamento Térmico Assistido por Pressão
UV-vis	Ultravioleta - Visível
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS.....	16
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	17
3.1	PIGMENTOS CERÂMICOS .....	17
3.2	COR .....	18
3.3	MÉTODO CIELa*b* .....	21
3.4	ÓXIDO DE ALUMÍNIO.....	23
3.5	ALUMINATO DE COBALTO .....	25
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	27
4.1	SÍNTESE DO PÓ .....	27
4.2	CALCINAÇÃO .....	27
4.3	TRATAMENTO TÉRMICO ASSISTIDO POR PRESSÃO .....	27
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS PIGMENTOS .....	28
4.4.1	Difração de raios X (DRX).....	28
4.4.2	Método de Rietveld .....	28
4.4.3	Análise de área de superfície específica (BET).....	28
4.4.4	Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (MEV-FEG).....	29
4.4.5	Espectroscopia Raman .....	29
4.4.6	Espectrofotometria na região do UV-visível .....	29
4.4.7	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) .....	29
4.4.8	Colorimetria (método CIEL*a*b) .....	30
4.4.9	Espectroscopia de fotoluminescência (FL).....	30
4.4.10	Teste em fritas.....	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	31
5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....	31

5.2	REFINAMENTO PELO MÉTODO DE RIETVELD.....	33
5.3	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET).....	38
5.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM EMISSÃO DE CAMPO (MEV-FEG).....	39
5.5	ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	41
5.6	ESPECTROSCOPIA NO UV-VISÍVEL .....	44
5.7	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS).....	48
5.8	COLORIMETRIA .....	54
5.9	ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA (FL) .....	56
5.10	TESTE EM FRITAS .....	59
6	CONCLUSÕES.....	61
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	63
	REFERÊNCIAS .....	64



## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novas técnicas para obter diferentes tipos de pigmentos e tonalidades atraentes se faz cada vez mais necessário. Para isso são necessários estudos com intuito de verificar o comportamento físico-químico dos sistemas pigmentantes.

A busca de inovação não é apenas para fins estéticos, mas também para se chegar a um produto com menor custo de fabricação, menor toxicidade, maior estabilidade química e térmica e com qualidade igual ou superior aos já existentes.

Os pigmentos cerâmicos são substâncias usadas para produzir cor nos sólidos inorgânicos sem interagir física e quimicamente com o meio incorporado. É um particulado sólido insolúvel no substrato que oferece cor pela dispersão mecânica, sendo o agente de coloração mais utilizado por fornecer maior estabilidade térmica <sup>1</sup>.

Estruturalmente o pigmento é constituído por uma matriz cerâmica de natureza cristalina que interage com o componente pigmentante, chamado íon cromóforo, que geralmente são metais de transição <sup>2</sup>. A cor é devido a esse íon cromóforo que absorve radiação visível de forma seletiva e é influenciada pela composição química, pela estrutura cristalina e defeitos <sup>3</sup>.

Poucos elementos são estáveis para uso em pigmentos. Isso acontece devido às altas temperaturas que o processamento cerâmico demanda ou por não serem viáveis economicamente <sup>4</sup>. Entre os elementos utilizados como rede hospedeira para pigmentos está a alumina, um óxido que apresenta características que se enquadram nas propriedades que uma matriz deve possuir para atuar como uma rede pigmentante. Já o cobalto é um elemento de transição, conhecido como íon cromóforo, que normalmente produz pigmentos de cor azul <sup>3</sup>.

Neste trabalho, a alumina (utilizada como rede hospedeira) foi dopada com cobalto, através do método de síntese convencional de mistura física de óxidos e posteriormente passou por um processo de tratamento térmico assistido por pressão.

Desta forma, foi possível comparar as propriedades dos materiais quando submetidos ou não ao tratamento térmico assistido por pressão.

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo sintetizar e analisar o efeito do tratamento térmico assistido por pressão sobre o sistema cerâmico à base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopado com íons cobalto. Os objetivos específicos são:

- a. Preparar o sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopado com íons cobalto pelo método de mistura física.
- b. Aplicar o TTAP nos sistemas óxidos.
- c. Caracterizar os sistemas óxidos por meio de diferentes técnicas.
- d. Avaliar as propriedades óticas dos pigmentos
- e. Determinar as propriedades óticas de fotoluminescência.
- f. Avaliar a eficiência do pigmento cerâmico por testes em fritas comerciais.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 PIGMENTOS CERÂMICOS

Os pigmentos inorgânicos naturais são conhecidos desde os primórdios da humanidade. Com o passar do tempo e com a grande ascensão da indústria cerâmica, eles passaram a ser substituídos por pigmentos sintéticos, os quais satisfaziam as exigências de qualidade e tonalidades requeridas.

Atualmente muitos setores industriais utilizam o pigmento inorgânico. Dentre todas suas funcionalidades, os pigmentos inorgânicos ganharam grande destaque na produção de cerâmica (cerâmica de pavimento e de revestimento), onde são utilizados principalmente na preparação de esmaltes (coloração de revestimentos), assim como na coloração de cerâmicas não esmaltadas, conhecidas como grês porcelanatos <sup>1</sup>.

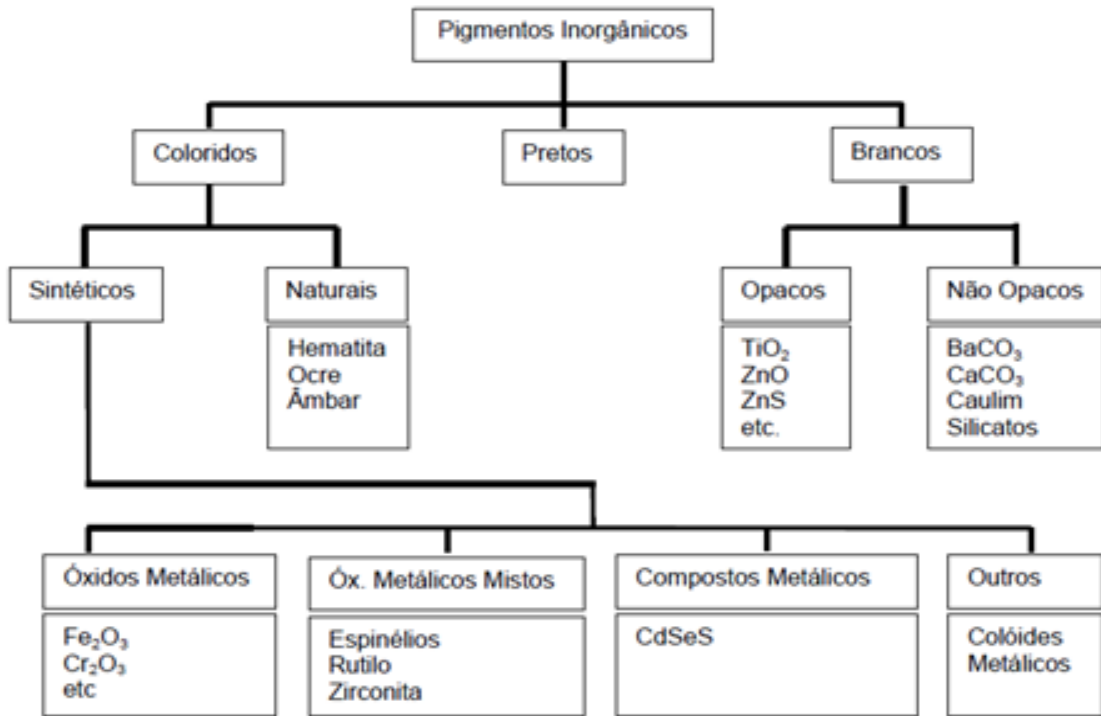
Os pigmentos cerâmicos são substâncias usadas para produzir cor nos sólidos inorgânicos sem interagir física e quimicamente com o meio incorporado <sup>1</sup>. Estruturalmente o pigmento é constituído por uma matriz cerâmica de natureza cristalina que interage com o componente pigmentante, chamado íon cromóforo, e que geralmente são metais de transição <sup>2</sup>. Os elementos de transição estão presentes na maioria dos pigmentos da indústria cerâmica, sendo responsáveis pela estabilização das propriedades colorimétricas dos materiais. Por possuírem os orbitais  $d$  incompletos, metais de transição como Mn, Co, V, Fe, Ni, dentre outros, podem apresentar diferentes estados de oxidação <sup>5</sup>.

Os pigmentos cerâmicos podem ser obtidos por diversos métodos de síntese através do preparo por reações no estado sólido (método cerâmico ou mistura de óxidos) ou por métodos químicos. Embora os métodos químicos apresentem melhores características como: uma mistura mais homogênea entre os reagentes, alta pureza dos produtos e baixa temperatura de processamento em termos industriais, o processo convencional de mistura de óxidos é o mais empregado por ser o de mais baixo custo e pela sua simplicidade. A rota de síntese é um aspecto fundamental para a determinação das propriedades finais dos pigmentos como cor, distribuição do tamanho da partícula, etc <sup>5</sup>.

Uma das classificações de pigmentos mais utilizadas atualmente é entre orgânicos e inorgânicos. Os pigmentos inorgânicos possuem uma excelente

estabilidade térmica e química e em geral uma menor toxicidade, enquanto os orgânicos possuem tons mais brilhantes e elevado poder de coloração. Dentro de cada grupo há uma subdivisão em produtos naturais e sintéticos <sup>1</sup>. Na Figura 1 está representada a classificação dos pigmentos inorgânicos baseados na cor.

Figura 1 - Classificação dos pigmentos inorgânicos.



Fonte: BURGIAN, A., 1983 <sup>6</sup>.

Os pigmentos inorgânicos sintéticos são mais caros que os naturais, porém, podem originar cores diferentes que dificilmente seriam alcançadas com pigmentos naturais, além de um maior grau de pureza química e uniformidade. Em geral os pigmentos inorgânicos são óxidos, sulfetos, sulfatos e carbonatos tendo uma estrutura cristalina bem definida com partículas de um simples componente incorporado <sup>7</sup>.

### 3.2 COR

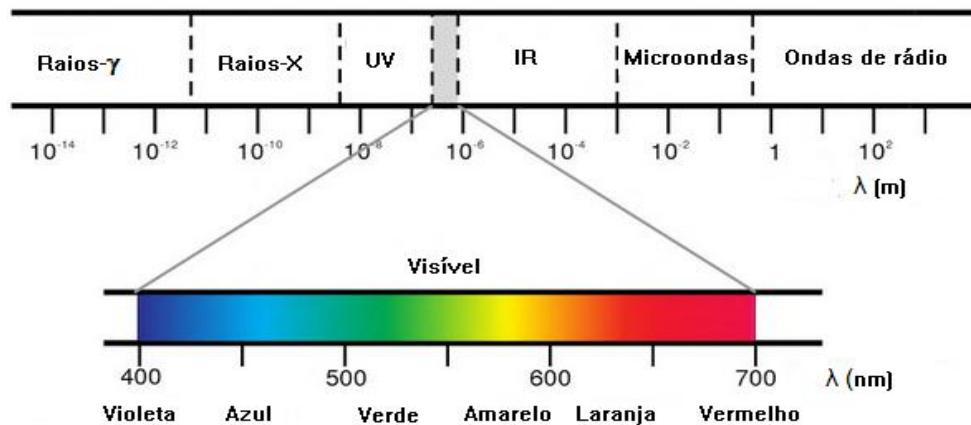
Um dos motivos que mais atrai as pessoas é o fator estético. A cor é uma percepção humana que pode variar de pessoa para pessoa. Isso se deve aos diferentes aspectos fisiológicos e psicológicos de cada um. A cor que observamos

em um objeto é uma decorrência de determinados comprimentos de onda que são absorvidos e refletidos através da detecção do olho humano. Cada cor refletida possui um comprimento de onda específico <sup>8</sup>.

A cor final de cada pigmento é gerada em razão do íon cromóforo incorporado na matriz pigmentante que absorve determinados comprimentos de onda do espectro da luz visível. A determinação da cor é influenciada não apenas pela composição química, mas também por defeitos estruturais, pela estrutura cristalina da matriz, pela quantidade de dopante, pela morfologia das partículas e pelo método utilizado para síntese dos pigmentos <sup>9</sup>.

A luz visível abrange uma estreita região no espectro de radiação eletromagnética, com comprimentos de ondas variando entre  $4 \times 10^{-7}$  m e  $7 \times 10^{-7}$  m. As faixas espectrais para as cores estão incluídas na Figura 2. O espectro eletromagnético de radiação se estende desde a faixa dos raios  $\gamma$ , da ordem de  $10^{-12}$  m, até as ondas de rádio com grandes comprimentos de onda da ordem de  $10^5$  m <sup>10</sup>.

Figura 2 - Espectro de radiação eletromagnética, incluindo faixas de comprimento de onda para várias cores no espectro visível.



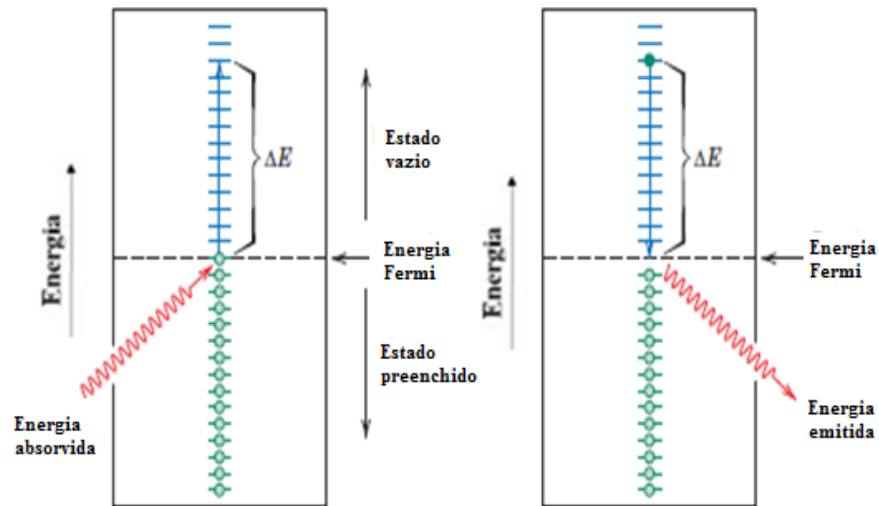
Fonte: TILLEY, R. J. D, 2011 <sup>10</sup>.

A cor é influenciada pela posição em que o cátion se encontra, nos sítios tetraédricos e octaédricos. Onde para espinélios a ocupação dos cátions em sítios tetraédricos favorece a reflectância da cor azul e octaédricos favorece a reflectância das cores amarela e vermelha. <sup>11</sup>

As características óticas dos materiais relacionadas à absorção e emissão de radiação eletromagnética podem ser explicadas em termos de estrutura de bandas e transições eletrônicas <sup>12</sup>. A absorção de um fóton de luz ocorre pela

excitação de um elétron de um estado de menor energia para um de maior energia, através do *band gap*, como é mostrado na Figura 3. Depois ocorre a reemissão de um fóton de luz pela transição do elétron ao retornar para seu estado fundamental <sup>12</sup>.

Figura 3 - Ilustração esquemática de absorção de fóton pela excitação de um elétron a partir de um estado de energia para outro.

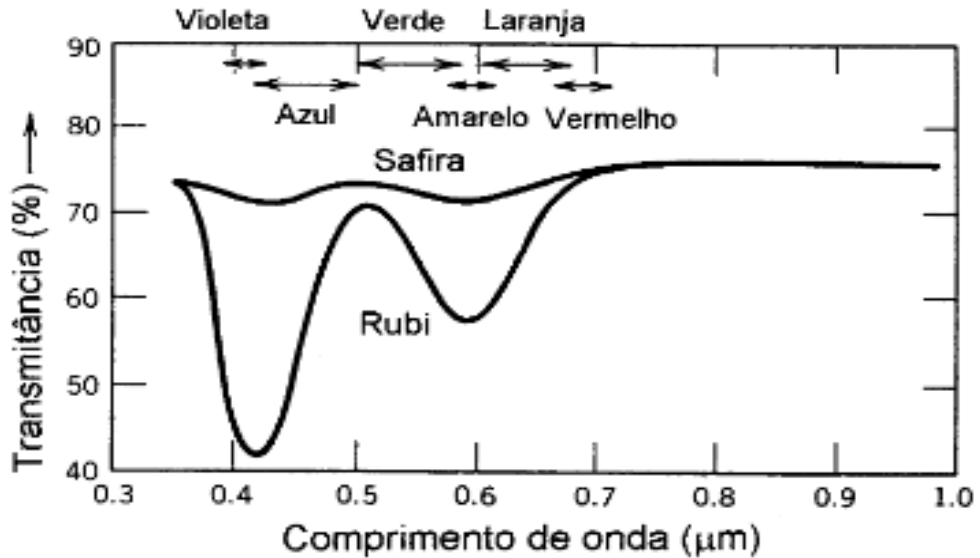


Fonte: Adaptado de CALLISTER JR., W. D.,2007 <sup>12</sup>.

Com a presença de impurezas ou outros defeitos eletricamente ativos, a radiação luminosa de comprimentos de onda específicos pode ser absorvida como um resultado de transições eletrônicas, onde os elétrons são excitados da banda de valência para um nível de energia suplementar criado na banda proibida <sup>13</sup>. Com isso observa-se uma redução no valor do *band gap*, o que aumenta a chance dessas transições ocorrerem. Essa mudança no *band gap* está diretamente relacionada às variações nos dados de colorimetria <sup>14</sup>.

Um exemplo típico é o rubi. O monocristal de alumínio (safira) é incolor e o rubi (óxido de alumínio contendo óxido de cromo) é vermelho. Isso ocorre devido à adição do íon  $\text{Cr}^{+3}$  que substitui o  $\text{Al}^{+3}$  na estrutura cristalina da Alumina, introduzindo níveis de impureza dentro do espaçamento de banda da Safira <sup>13</sup>. Na Figura 4 é possível visualizar a comparação entre os espectros de transmissão do rubi e da safira. Para a safira que é incolor, a transmitância é relativamente constante em função do comprimento de onda. Com a presença do cromo, ocorrem picos de absorção para o rubi, um dentro da região azul/violeta e o outro dentro da região verde/amarelo. Essas duas absorções dão ao rubi a característica de cor vermelha<sup>12</sup>.

Figura 4 - Transmissão de radiação luminosa em função do comprimento de onda para safira (óxido de alumínio monocristalino) e rubi (óxido de alumínio contendo algum óxido de cromo).



Fonte: Adaptado de CALLISTER JR., W. D., 2007 <sup>12</sup>.

### 3.3 MÉTODO CIELa\*b\*

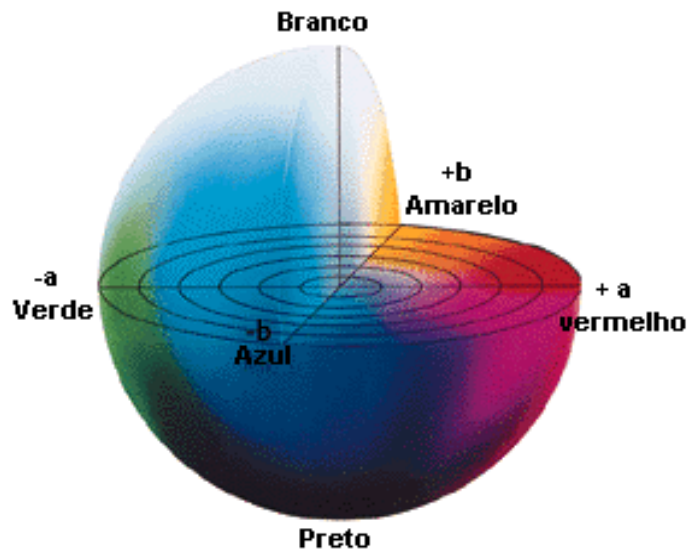
Para facilitar a comparação entre as cores, de uma forma objetiva e uniforme, desenvolveu-se o método CIELa\*b\*, um método capaz de diferenciar as cores atribuindo valores numéricos. É um sistema de medida colorimétrica muito utilizado nas indústrias e recomendado pelo CIE (Comission Internationale d'Eclairage) desde 1976 <sup>15</sup>.

De uma maneira geral, esse método faz o uso de três parâmetros para identificar uma cor:

- Parâmetro L\*: Grau de luminosidade. Varia de 0 (preto) a 100 (branco).
- Parâmetro a\*:  $a^* < 0$  maior participação da cor verde;  $a^* > 0$  maior participação da cor vermelha.
- Parâmetro b\*:  $b^* < 0$  maior participação da cor azul;  $b^* > 0$  maior participação da cor amarela.

O sistema CIELa\*b\* representa estes parâmetros num espaço tridimensional, como mostra a Figura 5:

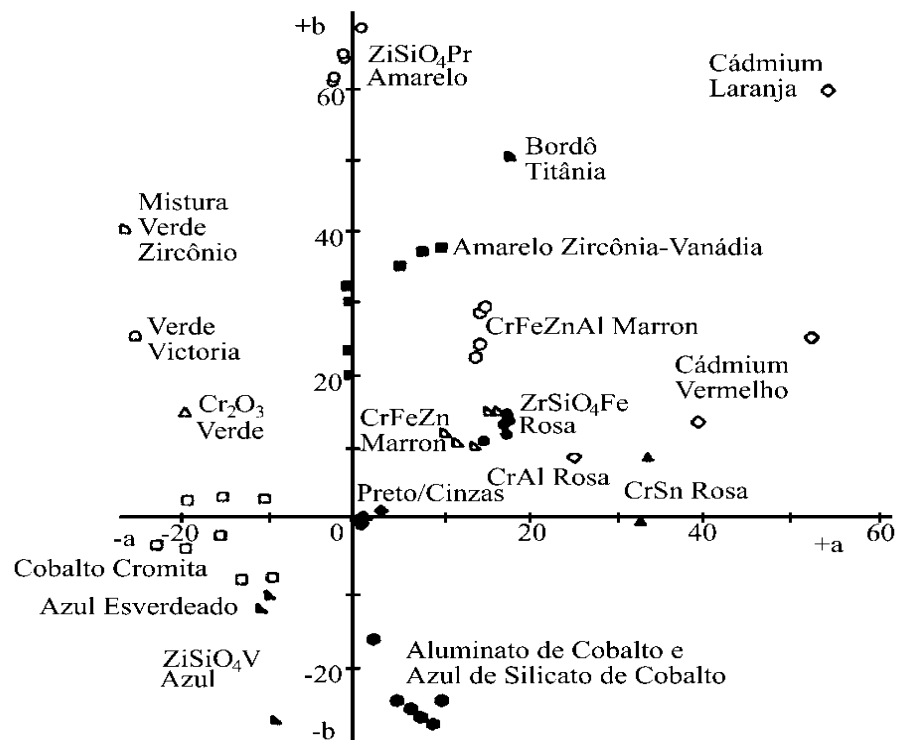
Figura 5 - Gráfico CIELab representando as coordenadas L\*, a\*, b\*.



Fonte: POPSON, J. ; MALTHOUSE, D. D.,1996 <sup>16</sup>.

Relacionando esses três parâmetros se obtêm um diagrama cromático que está representado na Figura 6, no qual aparece ilustrado a representação dos principais pigmentos cerâmicos. <sup>17</sup>

Figura 6 - Diagrama CIELa\*b\* mostrando os principais pigmentos cerâmicos



Fonte: BONDIOLLI, F.,1998. <sup>17</sup>



### 3.4 ÓXIDO DE ALUMÍNIO

A alumina, ou óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), é um material muito abundante na crosta terrestre, sendo normalmente encontrada como bauxita, que é formada por gibbsita  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , boemita e diásporo, ambos com a fórmula  $\text{HAIO}_2$  <sup>18</sup>.

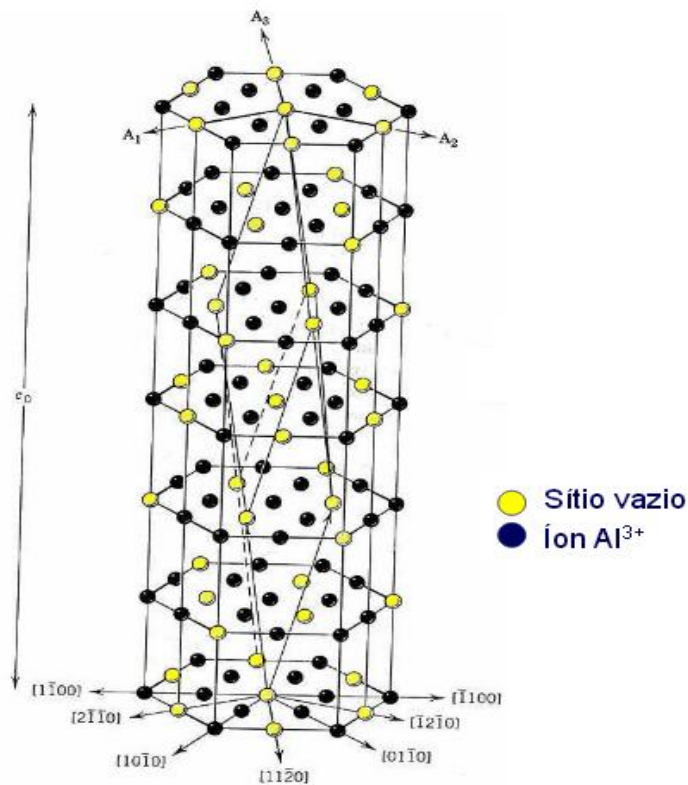
A Alumina é um óxido de grande importância tecnológica utilizado em inúmeras aplicações cerâmicas devido ao conjunto de propriedades que apresenta. Entre suas principais propriedades, destacam-se o alto ponto de fusão, alta condutividade térmica, alta dureza, boa estabilidade mecânica, alta resistência a baixas temperaturas, entre outras <sup>19</sup>. Também é muito utilizada como matriz para pigmentos cerâmicos, apresentando características que se enquadram nas propriedades que uma matriz deve possuir para atuar como uma rede pigmentante <sup>20</sup>. Entre essas características, esta a estrutura com empacotamento compacto dos oxigênios, não sofrer transformação estrutural até as temperaturas do esmaltado, a acomodação do íon cromóforo e um estado de oxidação estável <sup>23</sup>.

Em escala industrial, a alumina é obtida pelo processo Bayer a partir da bauxita, desenvolvido por Karl Josef Bayer em 1888. Aluminas comerciais são calcinadas entre  $1300^\circ\text{C}$  e  $1400^\circ\text{C}$ . A calcinação em altas temperaturas produz praticamente só  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , podendo reter algumas fases de transição como  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  <sup>18</sup>. A conversão para a estrutura  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  depende da temperatura e do tempo de tratamento térmico <sup>21</sup>.

A Alumina pode existir na forma de vários polimorfos, sendo a Alumina - Alfa ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) a mais comum e termodinamicamente estável, também chamada de coríndon. Existe uma variedade de aplicações principalmente no que concerne às suas propriedades térmicas, mecânicas e elétricas, sendo um dos óxidos mais importantes da indústria cerâmica <sup>22</sup>. A  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  é mundialmente conhecida como matriz hospedeira para nanopigmentos <sup>23</sup>.

A estrutura da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  consiste em uma estrutura hexagonal, formada por um empacotamento hexagonal compacto de íons  $\text{O}^{2-}$ , com íons  $\text{Al}^{+3}$  ocupando os interstícios octaédricos, tendo um número de coordenação igual a 6. Devido sua estequiometria 2:3 (cátion-ânion), apenas 2/3 das posições octaedrais são preenchidas pelos cátions  $\text{Al}^{+3}$ , formando um arranjo hexagonal <sup>18</sup>.

Esse tipo de estrutura é do tipo  $\text{A}_2\text{X}_3$ , denominada de coríndon e está representada na Figura 7.

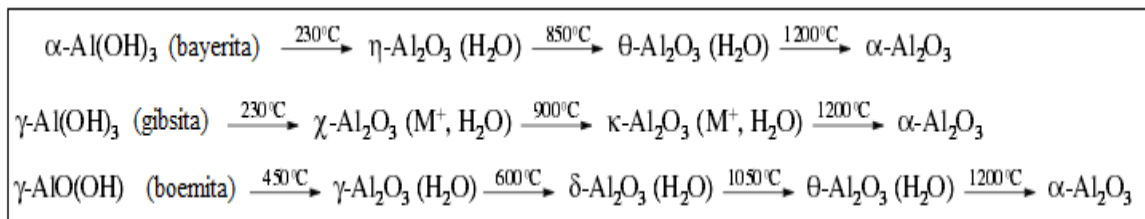
Figura 7 - Estrutura cristalina da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 

Fonte: Adaptado de KINGERY, 1976 <sup>24</sup>.

São aproximadamente quinze formas polimórficas da Alumina, sendo algumas identificadas como  $\gamma$ ,  $\epsilon$ ,  $\iota$ ,  $\chi$ ,  $\eta$ ,  $\theta$ ,  $\delta$ ,  $\kappa$ , utilizadas geralmente para catalisadores <sup>18</sup>. Dentre essas Aluminas de transição, uma que se destaca devido sua resistência mecânica e alta área superficial é a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , usada em catálise e suporte catalítico, normalmente com uma estrutura de espinélio <sup>20</sup>.

As aluminas de transição apresentam estruturas cristalinas parcialmente desordenadas e ao alcançar o equilíbrio se ordenam e formam uma sub-rede hexagonal de oxigênio até formar a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  <sup>18</sup>. Na Figura 8 estão representadas as fases formadas de acordo com a temperatura de calcinação <sup>25</sup>.

Figura 8 - Esquema de transformações resultando em diferentes fases cristalinas da Alumina



Fonte: Adaptado de AL'MYASHEVA, 2003 <sup>25</sup>.

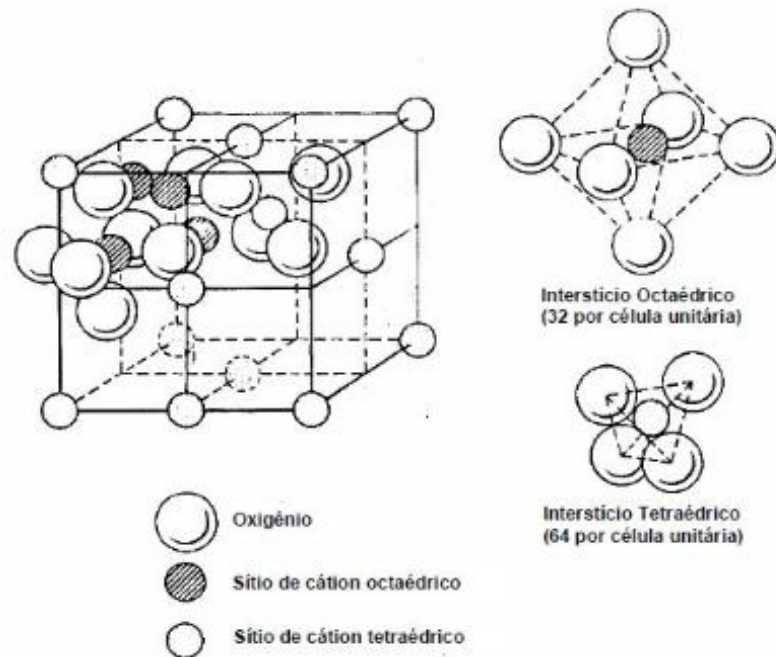
A formação de uma, duas ou mais aluminas de transição antes da transformação completa para a fase estável  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  depende do material de partida e do tratamento térmico. Por exemplo, se o material de partida for boemita a provável sequência será  $\gamma, \delta, \theta$  e  $\alpha$  <sup>25</sup>.

### 3.5 ALUMINATO DE COBALTO

O aluminato de cobalto ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ), um óxido de estrutura espinélio, tem recebido grande atenção como pigmento cerâmico por apresentar uma característica coloração azul intensa <sup>26</sup>. A fonte mais conhecida de azul são os pigmentos cerâmicos contendo cobalto, onde o  $\text{Co}^{+2}$  ocupa as posições tetraédricas e o  $\text{Al}^{+3}$  as posições octaédricas <sup>27</sup>.

O espinélio é um tipo de estrutura com a fórmula geral  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , onde A representa um cátion metálico divalente e B representa um cátion metálico trivalente. Essa estrutura é encontrada também no aluminato de magnésio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) e está mostrado na Figura 9. Na estrutura do aluminato de cobalto ocorre a substituição de  $\text{Mg}^{+2}$  por  $\text{Co}^{+2}$  <sup>24</sup>.

Figura 9 - Estrutura cristalina do espinélio



Fonte: Adaptado de KINGERY, 1976 <sup>24</sup>.

O desempenho da cor do pigmento  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  depende da estabilidade térmica, reatividade química com os componentes do esmalte e da coordenação do íon cobalto que tem preferência pela coordenação tetraédrica <sup>28</sup>.

O método mais comum na fabricação de aluminato de cobalto é através da reação do estado sólido, onde os óxidos são mecanicamente misturados e homogeneizados e depois são calcinados em altas temperaturas por um longo tempo <sup>29</sup>. Por reações do estado sólido são opacos e possuem um bom poder de cobertura <sup>30</sup>.

Atualmente novas rotas na literatura são investigadas para a obtenção de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  como o método sol-gel <sup>31</sup>, método dos precursores orgânicos <sup>32</sup>, hidrotermal <sup>33</sup>, combustão <sup>34</sup>, entre outros.

O aluminato de cobalto é muito utilizado em diversas aplicações como em tintas, para colorir plásticos, fibras, papel, corpos cerâmicos e esmalte de porcelana, cor de tubos de TV e como reforço de contraste de pigmentos luminescentes <sup>35</sup>.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 SÍNTESE DO PÓ

Os reagentes utilizados para a síntese dos pigmentos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopados com cobalto, bem como suas fórmulas e origens estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 - Materiais utilizados na síntese dos pigmentos

Reagentes	Fórmulas	Fornecedor
Nitrato de alumínio nonahidratado	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	Synth
Acetato de cobalto tetra hidratado	$\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Synth

Fonte: A autora.

O sistema foi preparado através do método físico de mistura dos sais por meio da reação no estado sólido dos reagentes de partida acetato de cobalto tetra hidratado  $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e nitrato de alumínio nonahidratado  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  para um composto final de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopado com 4% em mol de cobalto.

### 4.2 CALCINAÇÃO

Após a homogeneização em almofariz e pistilo de ágata foi feita a calcinação em forno tubular nas temperaturas compreendidas entre  $700^\circ\text{C}$  -  $1100^\circ\text{C}$ , a uma taxa de aquecimento de  $2^\circ\text{C}/\text{minuto}$ , com fluxo de ar. Foi realizado um patamar de 120 minutos na temperatura final de calcinação.

### 4.3 TRATAMENTO TÉRMICO ASSISTIDO POR PRESSÃO

Após a calcinação e resfriamento à temperatura ambiente, os pós foram desaglomerados em almofariz de ágata e passados em peneira de malha 200 mesh. Em seguida foram levados para um forno destinado ao tratamento térmico assistido por pressão (TTAP). Os pigmentos foram submetidos a uma pressão de 2 MPa a  $120^\circ\text{C}$  por 48 horas. Estes parâmetros foram definidos a partir de resultados obtidos em trabalhos anteriores que utilizaram esta metodologia<sup>36; 37; 38</sup>.

## 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PIGMENTOS

Os pigmentos provenientes de cada calcinação e também os que foram tratados termicamente sob pressão, foram caracterizados por meio de difração de raios X (DRX), refinamento da estrutura por meio do método de Rietveld, análise de área de superfície específica (BET), microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (MEV-FEG), espectroscopia micro Raman, espectrofotometria na região do UV-visível, colorimetria e espectroscopia de fotoluminescência.

### 4.4.1 Difração de raios X (DRX)

As fases cristalinas foram identificadas por difração de raios X (DRX). Os DRX dos pigmentos obtidos em diversas temperaturas foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD 6000 com radiação CuK a 40 kV e 30 mA, no intervalo de variação angular  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $90^\circ$ , e velocidade de varredura  $2^\circ/\text{minuto}$ . Os resultados da análise foram comparados e analisados com as fichas cristalográficas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

Por meio da difração de raios X foi estudada a influência do dopante, da temperatura de calcinação e do TTAP na estrutura cristalina dos pigmentos.

### 4.4.2 Método de Rietveld

Para confirmar a presença das fases identificadas e quantificá-las, foi realizado o refinamento da estrutura pelo método de Rietveld. O Método Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas por ajuste do padrão total, fazendo uso de dados de difração de raios X ou nêutrons.

Os cálculos foram realizados no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista – Araraquara.

### 4.4.3 Análise de área de superfície específica (BET)

Medidas de adsorção de gás para determinar a área superficial foram realizadas para os pigmentos sintetizados. Os ensaios pelo método BET foram

realizados no equipamento Micrometris, modelo ASAP2010, do Instituto de Química IQ-UNESP de Araraquara/SP.

#### 4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (MEV-FEG)

A morfologia das partículas foi analisada por meio da microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (MEV-FEG), em um Microscópio Eletrônico TESCAN MIRA3, com uma tensão de aceleração de 5kV.

#### 4.4.5 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro da marca Horiba, modelo XploraPlus, com um laser de comprimento de onda de 785 nm. As medidas foram feitas em temperatura ambiente na faixa entre 50 e 1100  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.4.6 Espectrofotometria na região do UV-visível

Espectroscopia na região do UV-visível dos pigmentos obtidos foi executada com um espectrofotômetro UV-visível Varian Cary 50 a uma faixa entre 360-750nm.

Foi realizado também o cálculo do valor do intervalo entre bandas, *band gap* (*E<sub>gap</sub>*), através dos valores obtidos da espectroscopia de reflectância. Para tanto utilizou-se o método Kubelka-Munk<sup>39</sup>.

#### 4.4.7 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A análise de XPS foi realizada utilizando-se um espectrômetro comercial UNI-SPECS UHV System, do Instituto de Química IQ-UNESP de Araraquara/SP. Para assegurar a reprodutibilidade, as medidas foram feitas em triplicadas em cada amostra.

#### 4.4.8 Colorimetria (método CIEL\*a\*b)

As propriedades de cor foram expressas em coordenadas CIEL\*a\*b. Os parâmetros colorimétricos  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  foram medidos utilizando um iluminante padrão D65, conforme o método colorimétrico CIEL\*a\*b, onde  $L^*$  indica a luminosidade e  $a^*$  e  $b^*$  a cromaticidade, sendo  $+a^*$ (vermelho),  $-a^*$ (verde),  $+b^*$ (amarelo) e  $-b^*$  (azul) e  $L^*$  varia de 0 (luminosidade mínima) a 100 (luminosidade máxima) em uma escala de cinza. A partir destes parâmetros, converteu-se em uma determinada coloração através do programa *Web Color*.<sup>40</sup>

#### 4.4.9 Espectroscopia de fotoluminescência (FL)

A fotoluminescência é um fenômeno óptico produzido quando os elétrons de um material são excitados por fótons, provocando a excitação desses elétrons para níveis de energia superiores. Ao retornar para seu estado fundamental exibem uma emissão de fotoluminescência. O tempo de calcinação, temperatura e o tipo de forno usado devem ser considerados no estudo deste comportamento<sup>41</sup>.

As propriedades ópticas de fotoluminescência dos pigmentos foram determinadas por meio de um monocromador da marca Thermal Jarrel Ash Monospec com o fotomultiplicador Hamamatsu R955 acoplado, utilizando-se um laser de criptônio (Coherent Innova). Os ensaios de fotoluminescência foram realizados no Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IF- USP), na cidade de São Carlos.

#### 4.4.10 Teste em fritas

O pigmento obtido após tratamento térmico a 1200°C foi testado em frita transparente, nas porcentagens de 2% e 5% de pigmento em relação à frita. O pigmento e a frita foram homogeneizados por 3 horas em um moinho com esferas de zircônia e álcool, e após levado em uma estufa por 7 horas.

Depois de homogeneizadas, as amostras foram peneiradas numa malha de 200 MESH e conformadas na forma de pastilhas. Por fim foram levadas a um forno tipo mufla a 1165° C, por 5 minutos.

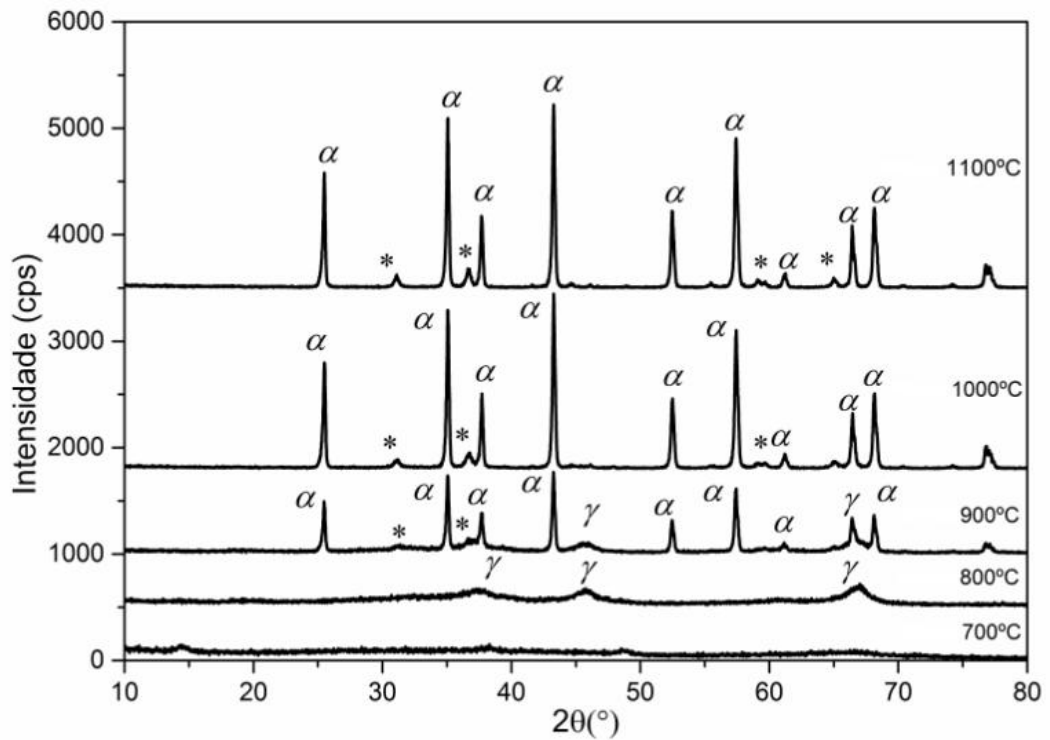


## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

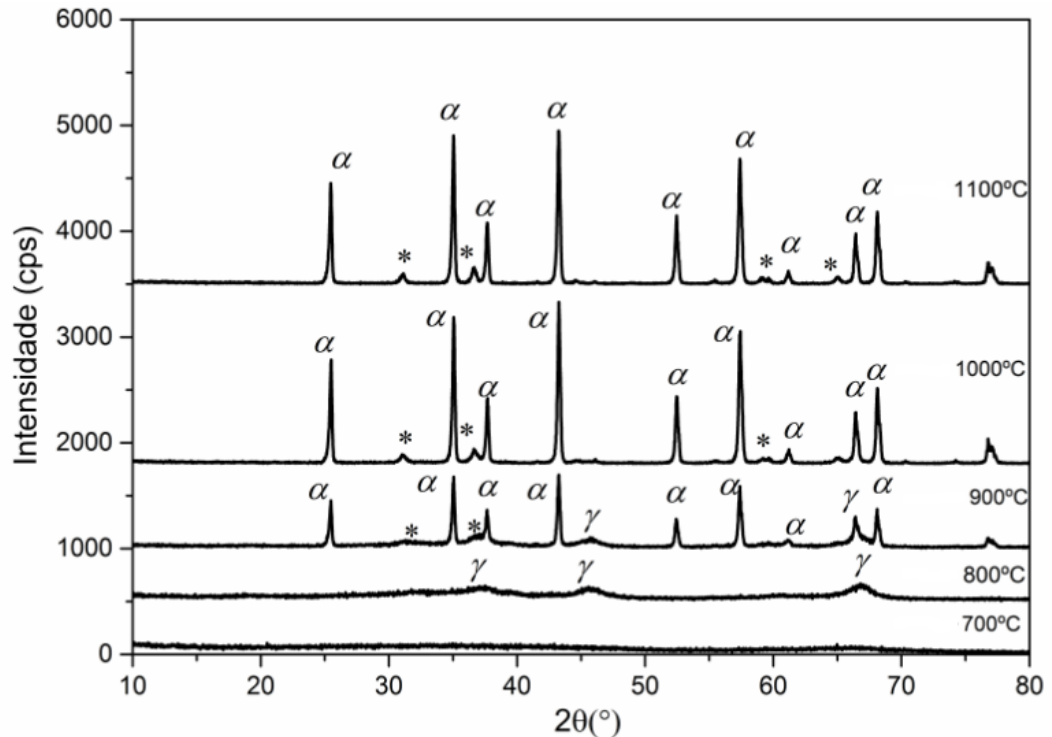
As amostras de pigmentos obtidas com e sem TTAP foram caracterizadas pela técnica de difração de raios X. Os difratogramas estão representados nas Figuras 10 e 11 e estão divididos em ordem crescente dos patamares de temperaturas de calcinação.

Figura 10 - Difratogramas de raios X para as amostras calcinadas em diferentes temperaturas com tratamento térmico assistido por pressão.  $\alpha$ :  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$ :  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e \*:  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .



Fonte: A autora.

Figura 11 - Difratogramas de raios X para as amostras calcinadas em diferentes temperaturas sem tratamento térmico assistido por pressão.  $\alpha$ :  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ :  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e \*: CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



Fonte: A autora.

Em 700° C, como podemos observar nas Figuras 10 e 11, há ausência de picos de difração, apresentando somente halos característicos de materiais com caráter amorfo.

Com o aumento da temperatura de calcinação observa-se um aumento da cristalinidade, levando a formação da fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 75-921) a partir de 800°C. Esta estrutura é normalmente descrita como espinélio defectivo <sup>42</sup>.

Em 900° C foram identificadas três fases para estas amostras,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 81-1667), CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS 82-225) e  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 75-921). A partir dessa temperatura ocorre a transformação de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a formação de CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Observa-se nos difratogramas o aparecimento de picos de baixa intensidade correspondente ao CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que se tornam mais definidos à medida que a temperatura de calcinação aumenta. O CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> apresenta uma estrutura do tipo espinélio, pertencente ao grupo espacial *Fd3m*, onde os cátions Co<sup>+2</sup> estão coordenados tetraedricamente e os cátions Al<sup>+3</sup> ocupam posições octaédricas <sup>27</sup>.

Em 1000°C temos espinélio de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  juntamente com a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e em 1100 °C ocorre a cristalização completa das duas fases existentes ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  +  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ).

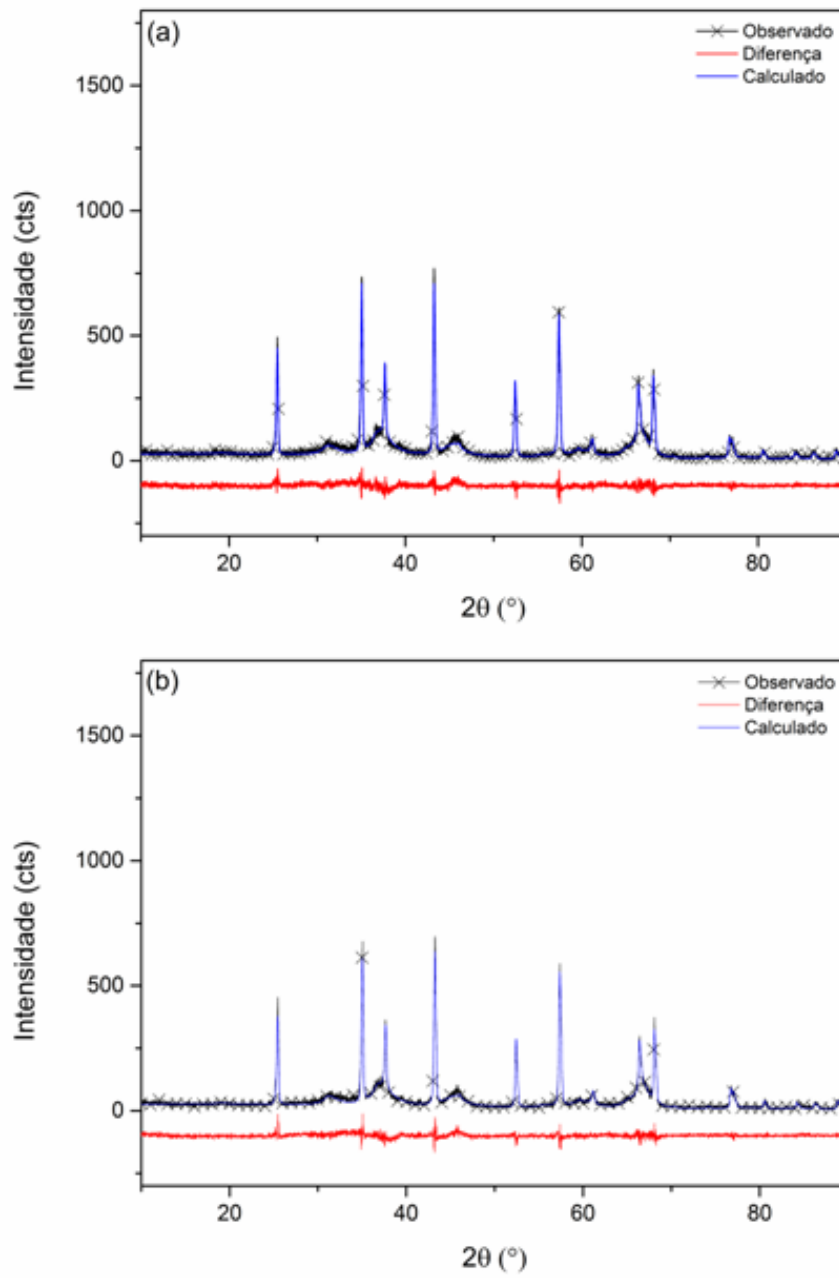
Comparando os resultados encontrados para as amostras, podemos observar que os perfis de raios X não se alteraram com o emprego do TTAP.

## 5.2 REFINAMENTO PELO MÉTODO DE RIETVELD

Os Refinamentos de Rietveld foram realizados para as amostras com e sem a influência do TTAP. Os resultados obtidos pelo método de refinamento Rietveld mostraram uma boa concordância entre os padrões de DRX observados e os resultados teóricos para a estrutura.

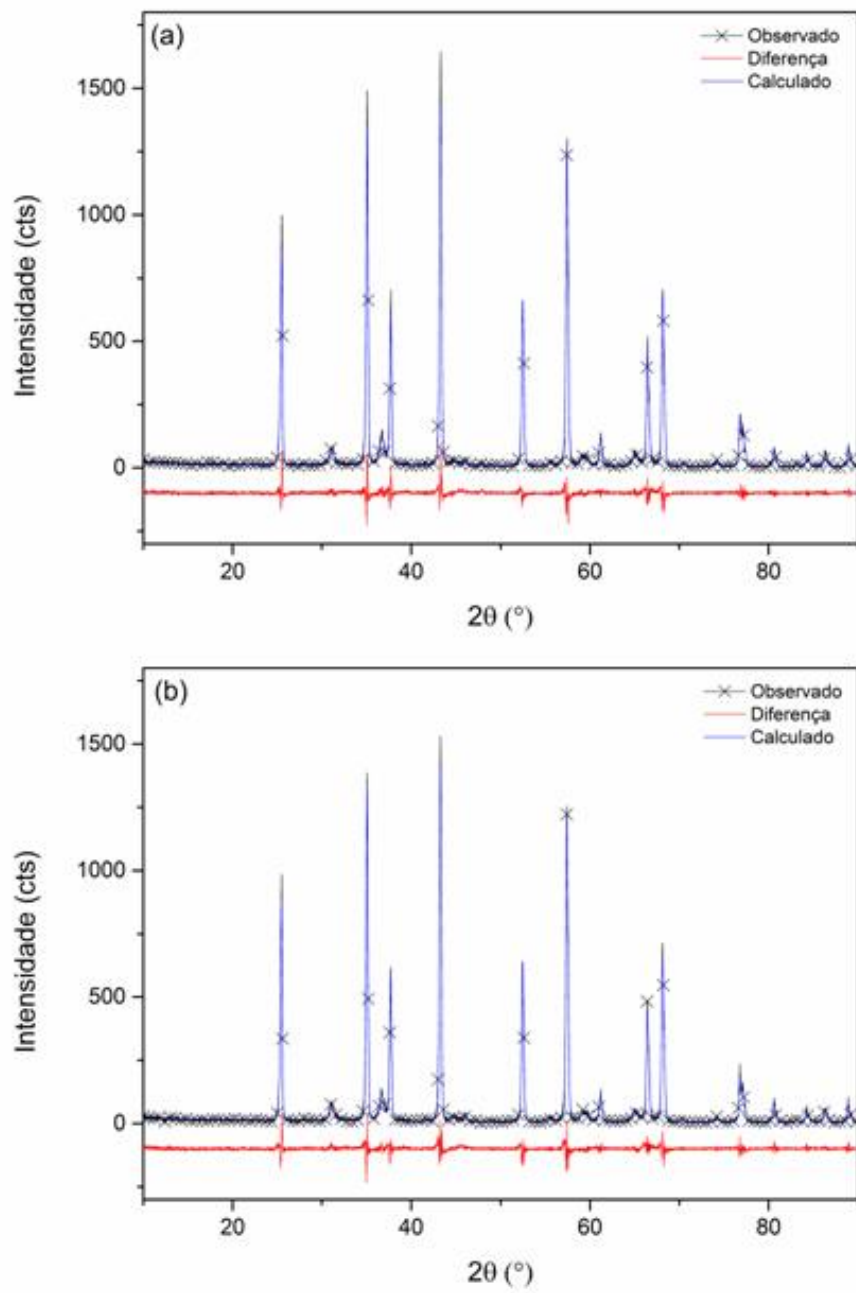
As Figuras 12 a 14 mostram os Gráficos de Rietveld observados, calculados e as diferenças para amostras calcinadas a 900°C, 1000°C e 1100°C com e sem TTAP.

Figura 12 - Gráficos de Rietveld das amostras calcinadas a 900°C (a) com TTAP e (b) sem TTAP



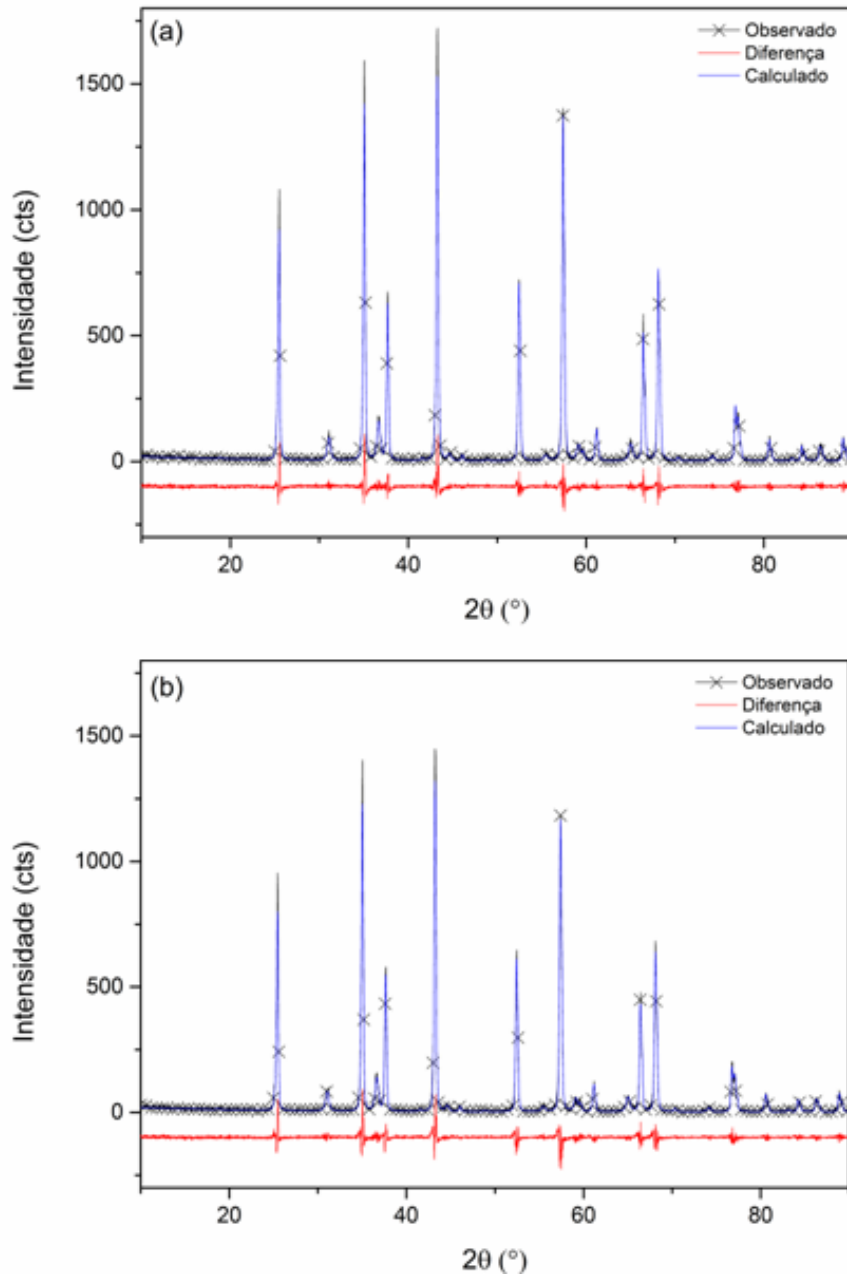
Fonte: A autora.

Figura 13 - Gráficos de Rietveld das amostras calcinadas a 1000°C (a) com TTAP e (b) sem TTAP



Fonte: A autora.

Figura 14 - Gráficos de Rietveld das amostras calcinadas a 1100°C (a) com TTAP e (b) sem TTAP



Fonte: A autora.

Os valores dos parâmetros de rede, bem como os índices de qualidade de refinamento, são listados na Tabela 2.

Tabela 2 - Dados obtidos a partir do refinamento pelo método de Rietveld das amostras calcinadas a 900°C, 1000°C e 1100°C

	<b>Pigmento 900°C sem TTAP</b>	<b>Pigmento 900° C com TTAP</b>
<b>Parâmetros de rede</b>	<b>Fase <math>\alpha</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:</b> a = b = 4.76143 (17) Å c = 12.9993(6) Å $\alpha = \beta = 90^\circ$ ; $\gamma = 120^\circ$ Volume = 255.22(2) Å <sup>3</sup> Proporção: 49.0(4)%	<b>Fase <math>\alpha</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:</b> a = b = 4.7613(2) Å ;c = 12.9999(7) Å $\alpha = \beta = 90^\circ$ ; $\gamma = 120^\circ$ Volume = 255.22(2) Å <sup>3</sup> Proporção: 47.4(4)%
	<b>Fase <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:</b> a = b = c = 7.928(3) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ Volume = 498.3(5)Å <sup>3</sup> Proporção: 44.4(4)%	<b>Fase <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:</b> a = b = c = 7.938(3) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ Volume = 500.2(5)Å <sup>3</sup> Proporção: 47.1(4)%
	<b>Fase CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:</b> a = b = c = 8.092(7) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ Volume = 530(1) Å <sup>3</sup> Proporção: 6.6(2)%	<b>Fase CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:</b> a = b = c = 8.098(4) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ Volume = 531.1(7) Å <sup>3</sup> Proporção: 5.5(2)%
<b>Índices de qualidade de refinamento</b>	R <sub>wp</sub> = 18.86% R <sub>exp</sub> = 16.04% $\chi^2 = 1.18$ $\alpha$ -DW = 1.51 R <sub>Bragg</sub> ( $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )= 3.77% R <sub>Bragg</sub> ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )= 4.37% R <sub>Bragg</sub> (CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )= 4.05%	R <sub>wp</sub> = 18.56% R <sub>exp</sub> = 15.40% $\chi^2 = 1.21$ $\alpha$ -DW = 1.46 R <sub>Bragg</sub> ( $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )= 4.11% R <sub>Bragg</sub> ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )= 4.06% R <sub>Bragg</sub> (CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )= 3.93%
	<b>Pigmento 1000°C sem TTAP</b>	<b>Pigmento 1000° C com TTAP</b>
<b>Parâmetros de rede</b>	<b>Fase <math>\alpha</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:</b> a = b = 4.76056 (9) Å c = 12.9976(3) Å $\alpha = \beta = 90^\circ$ ; $\gamma = 120^\circ$ Volume = 255.01(1) Å <sup>3</sup> Proporção: 92.39(12)%	<b>Fase <math>\alpha</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:</b> a = b = 4.76087(1) Å ;c = 12.9985(7) Å $\alpha = \beta = 90^\circ$ ; $\gamma = 120^\circ$ Volume = 255.151(13) Å <sup>3</sup> Proporção: 92.544(10)%
	<b>Fase CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:</b> a = b = c = 8.0950(8) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ Volume = 530.5(2) Å <sup>3</sup> Proporção: 7.61(12)%	<b>Fase CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:</b> a = b = c = 8.09859(4) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ Volume = 530.64(16) Å <sup>3</sup> Proporção: 7.456(10)%
	<b>Índices de qualidade de refinamento</b>	R <sub>wp</sub> = 19.15% R <sub>exp</sub> = 15.91% $\chi^2 = 1.20$ $\alpha$ -DW = 1.44 R <sub>Bragg</sub> ( $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )= 2.84% R <sub>Bragg</sub> (CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )= 5.76%
	<b>Pigmento 1100°C sem TTAP</b>	<b>Pigmento 1100° C com TTAP</b>
<b>Parâmetros de rede</b>	<b>Fase <math>\alpha</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:</b> a = b = 4.76031 (10) Å c = 12.9980(4) Å $\alpha = \beta = 90^\circ$ ; $\gamma = 120^\circ$ Volume = 255.082(1) Å <sup>3</sup> Proporção: 93.43(9)%	<b>Fase <math>\alpha</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:</b> a = b = 4.76039(9) Å ;c = 12.9979(4) Å $\alpha = \beta = 90^\circ$ ; $\gamma = 120^\circ$ Volume = 255.086(12) Å <sup>3</sup> Proporção: 93.56(8)%
	<b>Fase CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:</b> a = b = c = 8.1023(6) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ Volume = 531.89(12) Å <sup>3</sup> Proporção: 6.57(9)%	<b>Fase CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:</b> a = b = c = 8.1033(4) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ Volume = 532.09(11) Å <sup>3</sup> Proporção: 6.44(8)%

Índices de qualidade de refinamento		
	$R_{wp} = 20.43\%$	$R_{wp} = 19.71\%$
	$R_{exp} = 16.54\%$	$R_{exp} = 15.58\%$
	$\chi^2 = 1.24$	$\chi^2 = 1.26$
	$d-DW = 1.46$	$d-DW = 1.40$
	$R_{Bragg}(\alpha-Al_2O_3) = 3.81\%$	$R_{Bragg}(\alpha-Al_2O_3) = 3.11\%$
	$R_{Bragg}(CoAl_2O_4) = 6.53\%$	$R_{Bragg}(CoAl_2O_4) = 6.05\%$

Fonte: A autora.

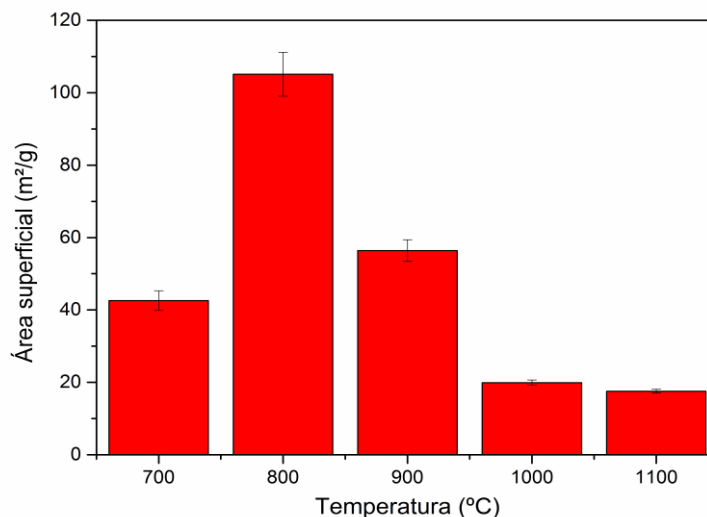
Os parâmetros de rede não tiveram alterações significativas com a utilização do TTAP, e conseqüentemente os valores para o volume de célula unitária não se alteraram de uma amostra para outra. Todos os indicadores de qualidade do refinamento estrutural obtidos para os pigmentos apresentaram valores satisfatórios, mostrando que o modelo estrutural adotado é adequado <sup>43</sup>.

Pode-se observar que os valores dos parâmetros de rede e o volume de cela para a fase  $CoAl_2O_4$  são próximas dos valores teóricos do espinélio de  $CoAl_2O_4$  ( $a=b=c= 8,104 \text{ \AA}$  e  $V_{cel}= 532,23 \text{ \AA}^3$ ) <sup>44</sup> e com o aumento da temperatura de tratamento térmico há um aumento dos parâmetros de rede e do volume de cela, sendo que a amostra calcinada a  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  tem os valores mais próximos do valor teórico reportado na literatura para esse material.

### 5.3 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET)

As Figuras 15 e 16 ilustram os gráficos da área de superfície específica dos pigmentos com e sem TTAP.

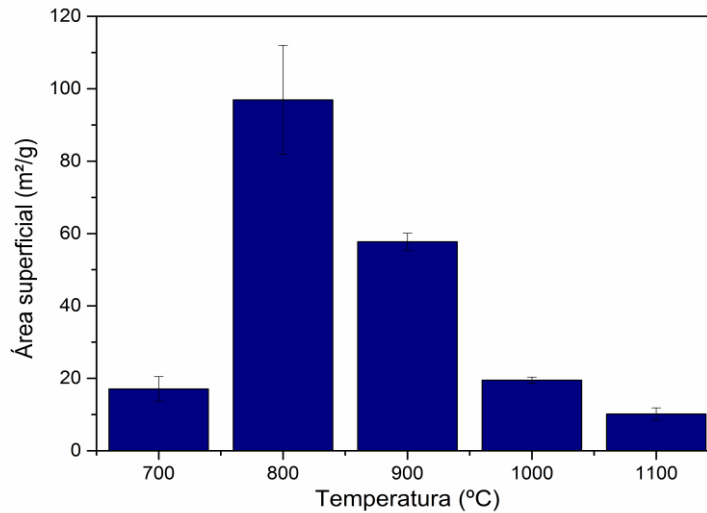
Figura 15 - Influência da temperatura de calcinação na área de superfície específica para pigmentos submetidos a tratamento térmico assistido por pressão.





Fonte: A autora.

Figura 16 - Influência da temperatura de calcinação na área de superfície específica para pigmentos que não foram submetidos a tratamento térmico assistido por pressão.



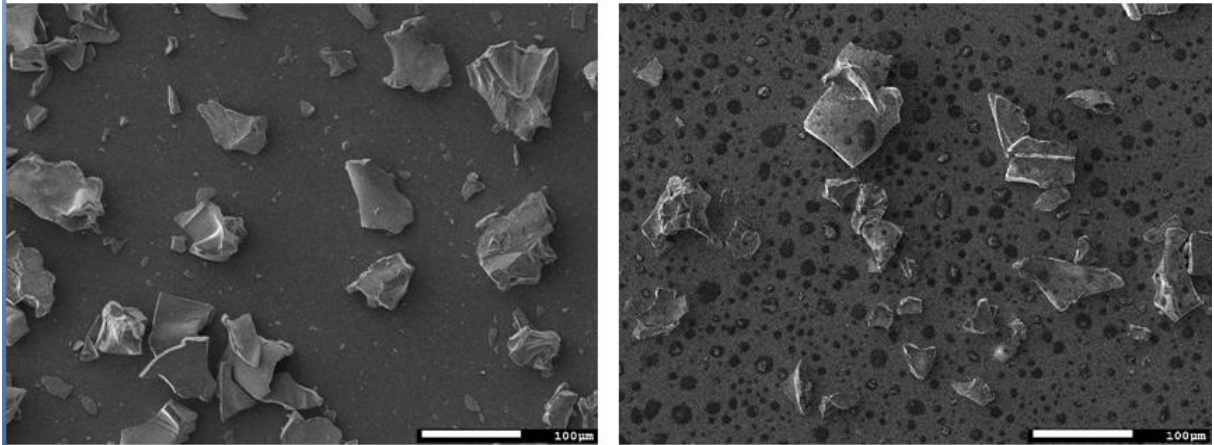
Fonte: A autora.

Os dois sistemas estudados pelo método BET apresentaram um comportamento da área superficial específica muito semelhante, onde a 700°C ocorre um aumento da área superficial específica até o valor máximo de 800°C e depois dessa temperatura ocorre uma queda acentuada na área específica dos pigmentos. Esse valor máximo da área superficial a 800 °C é devido à formação da fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (conforme resultados do DRX - Figura 10 e 11), que são partículas de alta área superficial <sup>45</sup>.

#### 5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM EMISSÃO DE CAMPO (MEV-FEG)

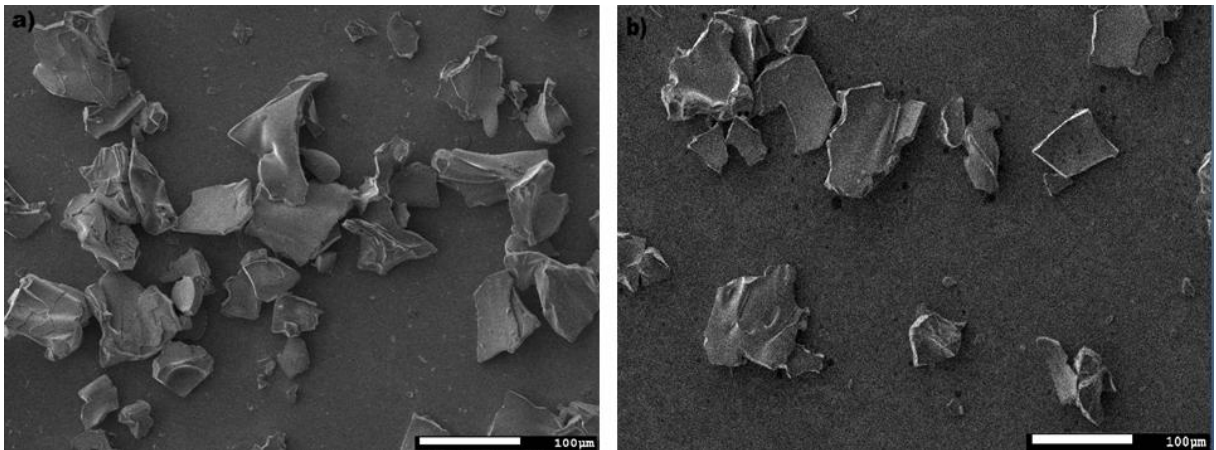
A morfologia dos pós foi determinada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG). As Figuras 17 a 21 ilustram as características morfológicas das amostras dos pigmentos calcinados de 700 °C a 1100°C, com e sem TTAP.

Figura 17 - Imagens de MEV-FEG obtidas para os pigmentos calcinados a 700°C a) com TTAP b) sem TTAP



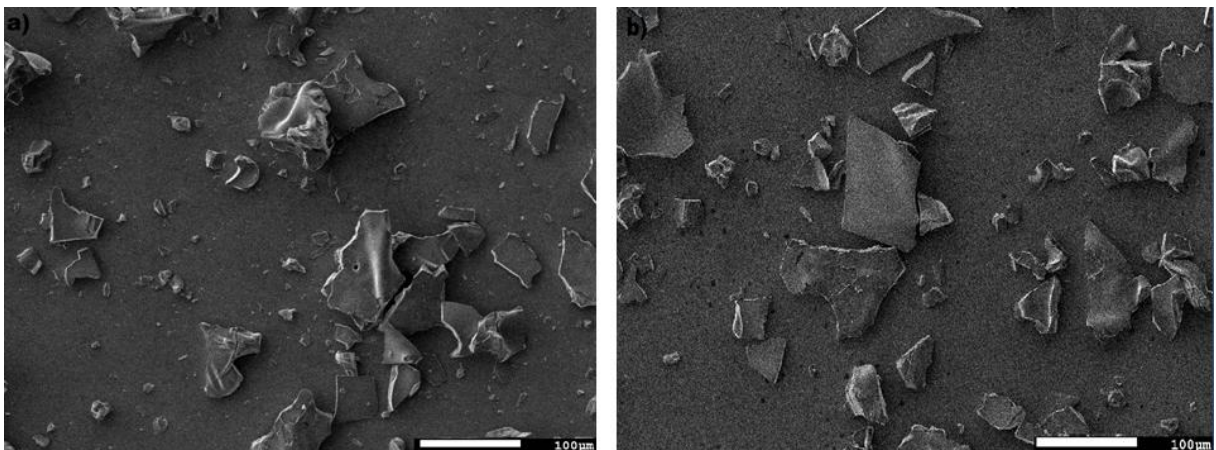
Fonte: A autora

Figura 18 - Imagens de MEV-FEG obtidas para os pigmentos calcinados a 800°C a) com TTAP b) sem TTAP



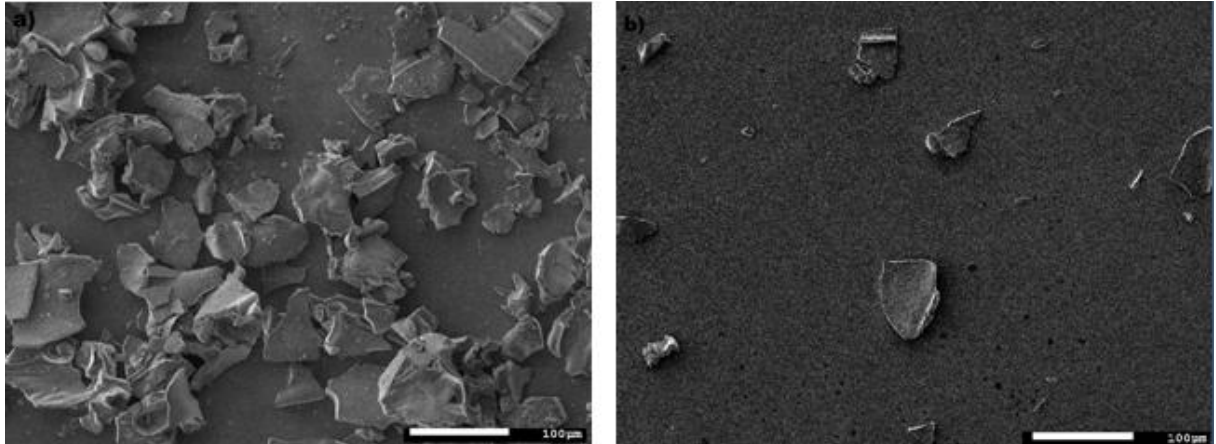
Fonte: A autora.

Figura 19 - Imagens de MEV-FEG obtidas para os pigmentos calcinados a 900°C a) com TTAP b) sem TTAP



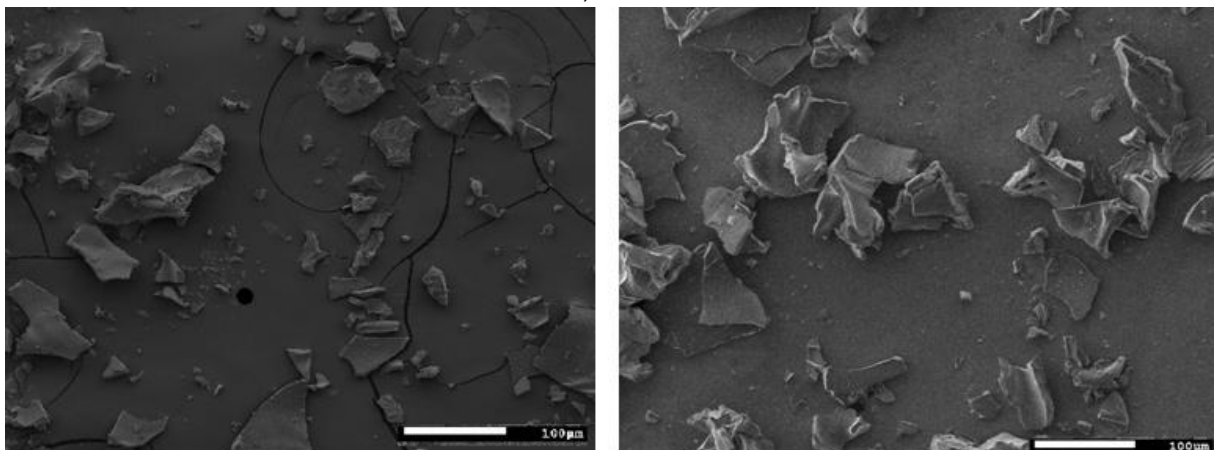
Fonte: A autora.

Figura 20 - Imagens de MEV-FEG obtidas para os pigmentos calcinados a 1000°C a) com TTAP b) sem TTAP



Fonte: A autora.

Figura 21 - Imagens de MEV-FEG obtidas para os pigmentos calcinados a 1100°C a) com TTAP b) sem TTAP



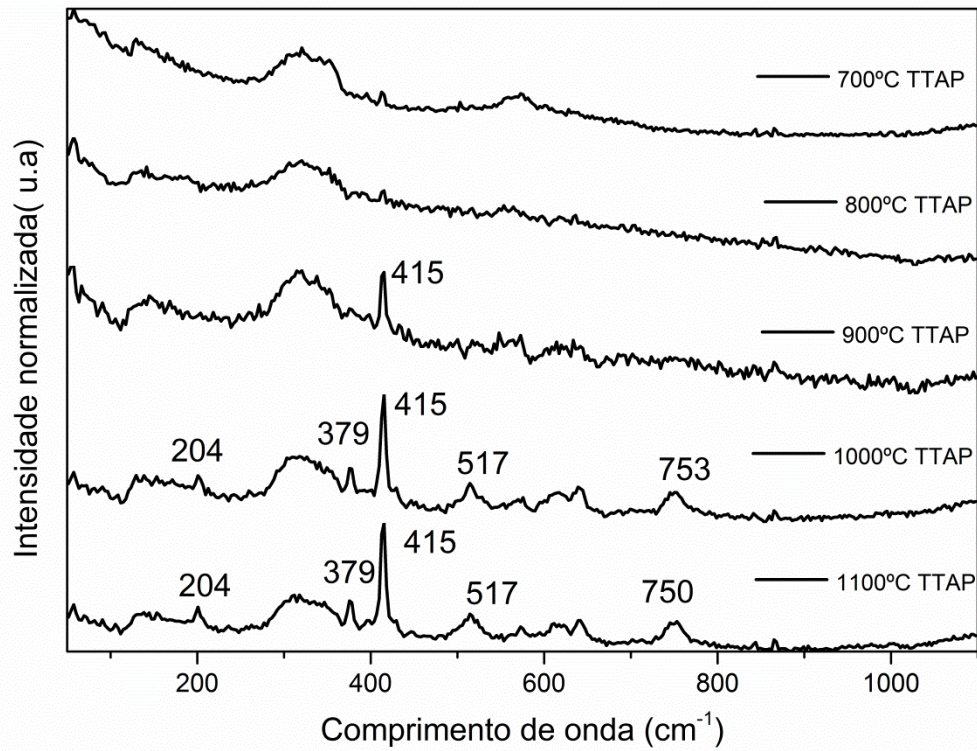
Fonte: A autora.

Uma análise morfológica superficial revela que o TTAP não causou nenhuma alteração morfológica aparente. De um modo geral, as imagens mostram que independentemente da temperatura de calcinação e do TTAP, há a presença de partículas irregulares na forma e no tamanho.

## 5.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

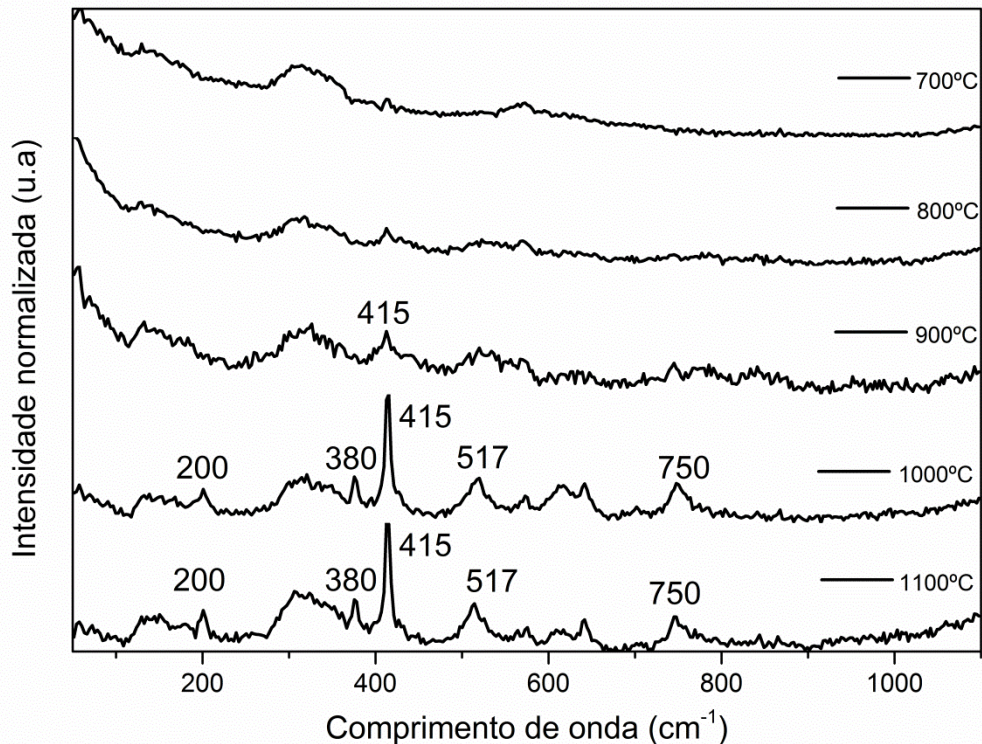
As Figuras 22 e 23 ilustram os espectros Raman dos pigmentos com e sem TTAP.

Figura 22 - Espectros Raman obtidos para os pigmentos calcinados em diferentes temperaturas, com TTAP



Fonte: A autora.

Figura 23 - Espectros Raman obtidos para os pigmentos calcinados em diferentes temperaturas, sem TTAP



Fonte: A autora.

Como mostrado nas Figuras 22 e 23 em temperaturas mais altas há uma maior formação de aluminato de cobalto e como consequência, aparecem mais modos Raman. Em 800°C não há formação de modos Raman, devido a fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ser mais difícil de ser detectada por essa técnica por ter uma simetria cúbica<sup>44</sup>.

As bandas em aproximadamente 410  $\text{cm}^{-1}$  e 750  $\text{cm}^{-1}$  são bandas características de aluminatos. A banda em 415  $\text{cm}^{-1}$  é possivelmente relacionada a ligações Al-O, que possui valores de 423  $\text{cm}^{-1}$  e varia conforme os níveis de dopagem do aluminato de cobalto. A banda na região de 204  $\text{cm}^{-1}$  pode estar associada à ligação Co-O<sup>46</sup>.

Na literatura encontra-se a presença de bandas em 198, 412, 519 e 753  $\text{cm}^{-1}$  para o  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , regiões próximas aos espectros apresentados<sup>47</sup>. O aparecimento de mais bandas no espectro Raman possivelmente ocorre devido a baixa simetria do espinélio e/ou formação de solução sólida.<sup>46</sup>

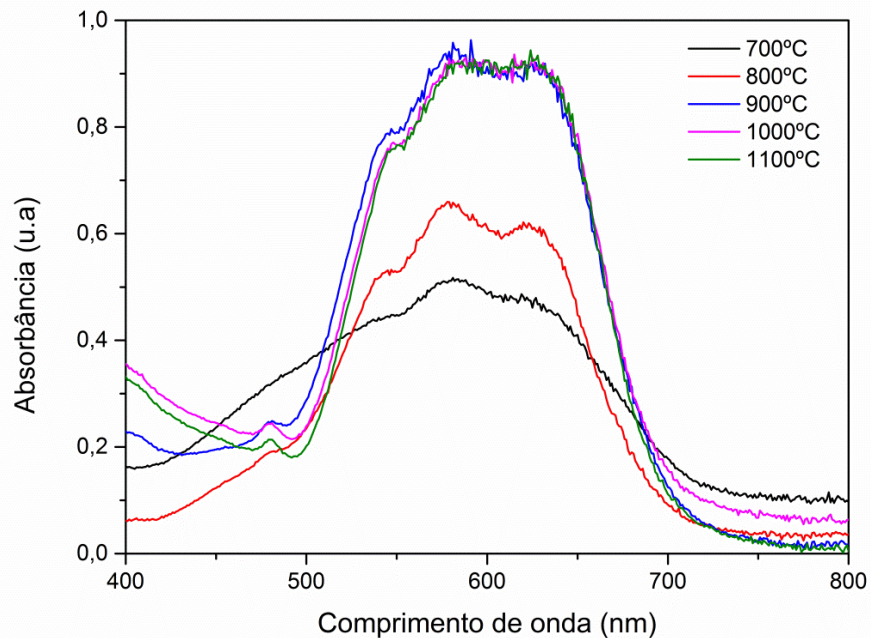
As amostras com TTAP exibem espectro de espalhamento Raman semelhante ao obtido sem o TTAP. Podem-se observar bandas nas regiões de 204,

415, 517 e 750  $\text{cm}^{-1}$ , regiões muito próximas às apresentadas no espectro das amostras sem TTAP.

## 5.6 ESPECTROSCOPIA NO UV-VISÍVEL

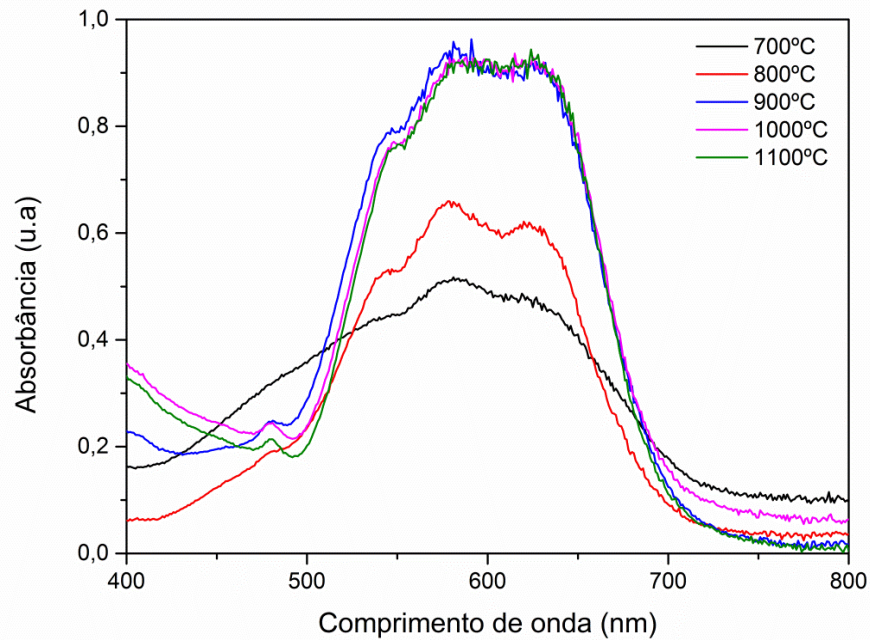
Para estudar as propriedades ópticas dos pigmentos foi realizada a espectroscopia de absorção na região do UV-vis. As Figuras 24 e 25 ilustram os espectros de absorção na região do UV-vis das amostras.

Figura 24 - Espectros de absorção de UV-Vis dos pigmentos calcinados em diferentes temperaturas, com TTAP.



Fonte: A autora.

Figura 25 - Espectros de absorção de UV-Vis dos pigmentos calcinados em diferentes temperaturas, sem TTAP.



Fonte: A autora.

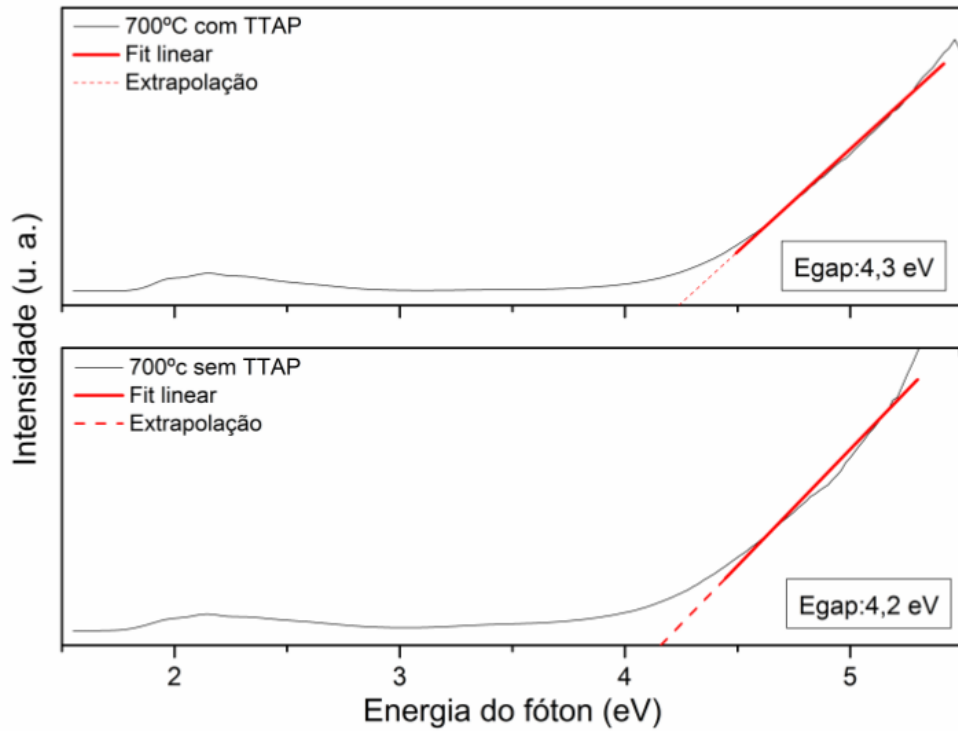
A partir de 700 °C o pigmento começa a se tornar azul e os espectros das amostras apresentam um tripleto de bandas em torno de 545, 580 e 628 nm, responsável pela coloração azul, e indicam coordenação tetraédrica de cobalto II. Esse tripleto pode ser atribuído à transição  ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$  permitida por spin dos elétrons  $3d^7$  dos íons  $Co^{+2}$  em uma configuração tetraédrica<sup>20; 28; 48; 49</sup>.

Analisando os espectros pode-se observar que à medida que a temperatura de calcinação aumenta, as bandas do visível são mais definidas. Isso é devido à formação do aluminato de cobalto e consequente aumento do  $Co^{+2}$  em sítios tetraédricos<sup>20; 49</sup>.

As bandas triplas de absorção nos espectros de UV-vís são semelhantes para as amostras sem e com tratamento térmico assistido por pressão, variando de forma insignificante somente na intensidade.

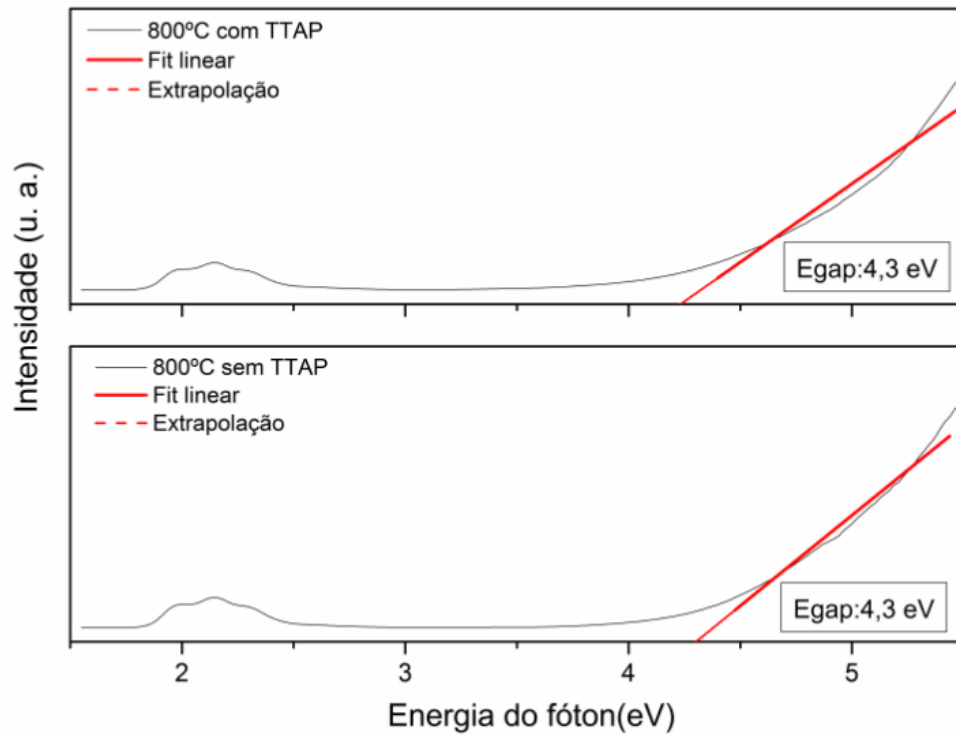
Na Figura 26 a 30 temos representadas as curvas obtidas por espectroscopia no ultravioleta e a extrapolação da curva podendo ter-se uma estimativa do valor do gap óptico ( $E_{gap}$ ) através do método de Kubelka-Munk.<sup>39</sup>

Figura 26 - Espectros na região do UV-Vis e estimativa do band gap para amostras com e sem tratamento térmico assistido por pressão, calcinadas a 700°C.



Fonte: A autora.

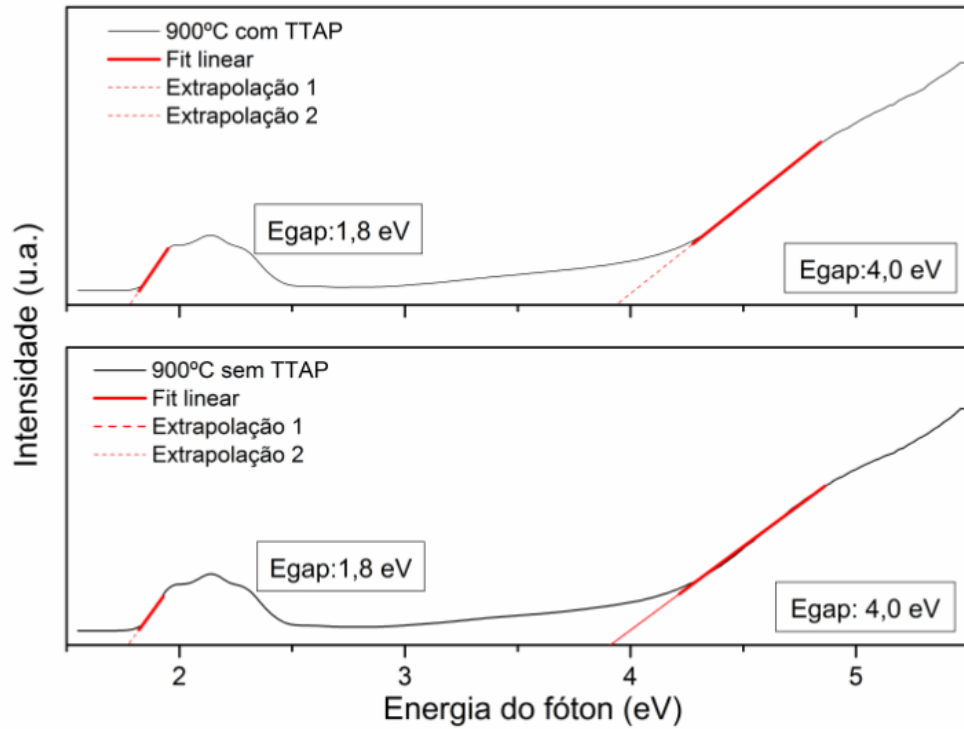
Figura 27 - Espectros na região do UV-Vis e estimativa do band gap para amostras com e sem tratamento térmico assistido por pressão, calcinadas a 800°C.



Fonte: A autora.

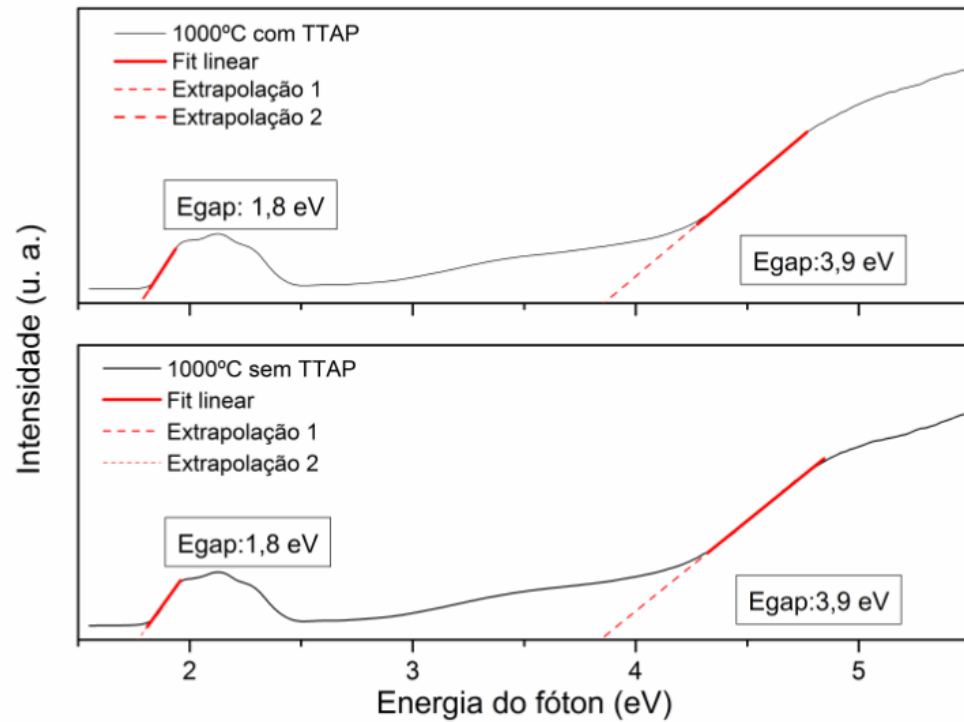


Figura 28 - Espectros na região do UV-Vis e estimativa do band gap para amostras com e sem tratamento térmico assistido por pressão, calcinadas a 900°C.



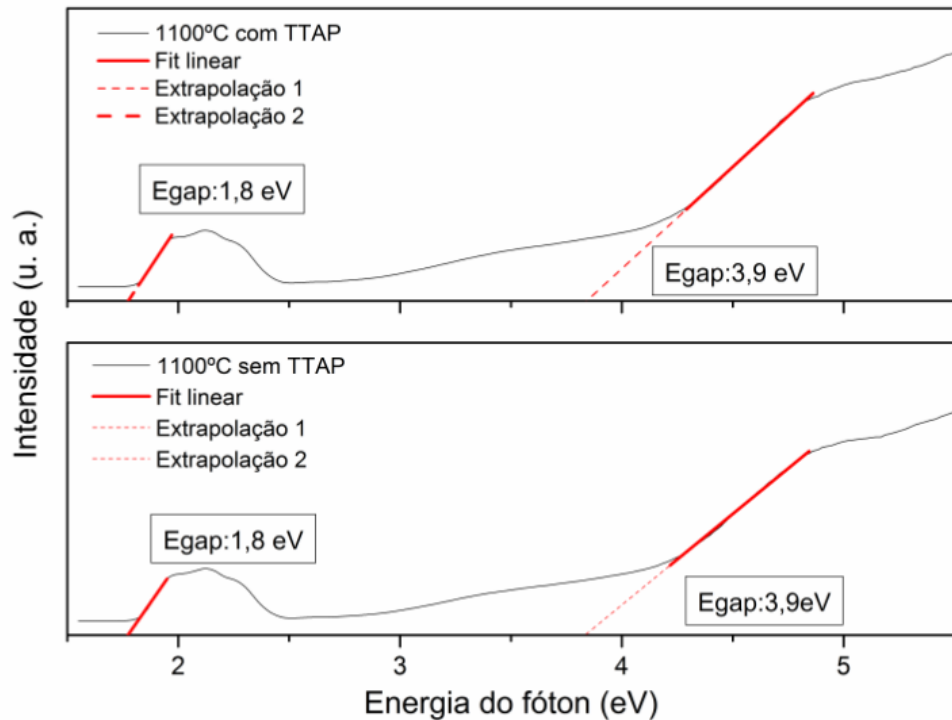
Fonte: A autora.

Figura 29 - Espectros na região do UV-Vis e estimativa do band gap para amostras com e sem tratamento térmico assistido por pressão, calcinadas a 1000°C.



Fonte: A autora.

Figura 30 - Espectros na região do UV-Vis e estimativa do band gap para amostras com e sem tratamento térmico assistido por pressão, calcinadas a 1100°C.



Fonte: A autora.

Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, uma maior quantidade da fase de aluminato de cobalto é formada e como consequência, a partir da temperatura de 900°C, observa-se o aparecimento do gap correspondente ao  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  que teve a energia de gap estimada em 1,8 eV. O valor encontrado é próximo aos resultados encontrados na literatura para o  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (em torno de 2eV)<sup>50</sup>.

Os valores mais altos de *Egap* estimados em aproximadamente 4 eV, podem ser indexados como relativo à Alumina. Este valor está dentro da ampla faixa encontrada na literatura e depende do método de síntese empregado<sup>51; 52; 53</sup>.

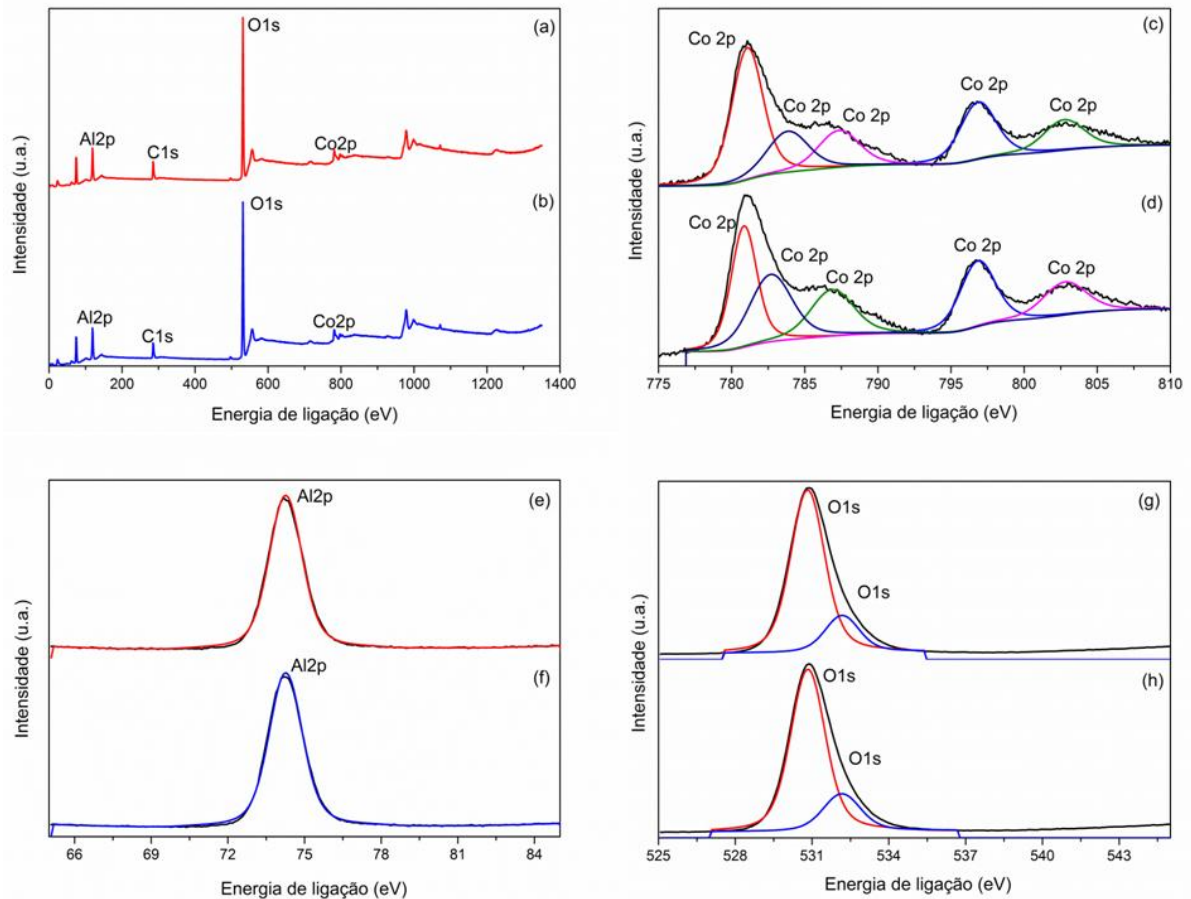
Em relação ao TTAP, não foi possível observar nenhum efeito sobre o *Egap* do material.

## 5.7 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)

Para a investigação dos possíveis elementos e seus estados químicos presentes na superfície, as amostras foram caracterizadas utilizando a técnica de

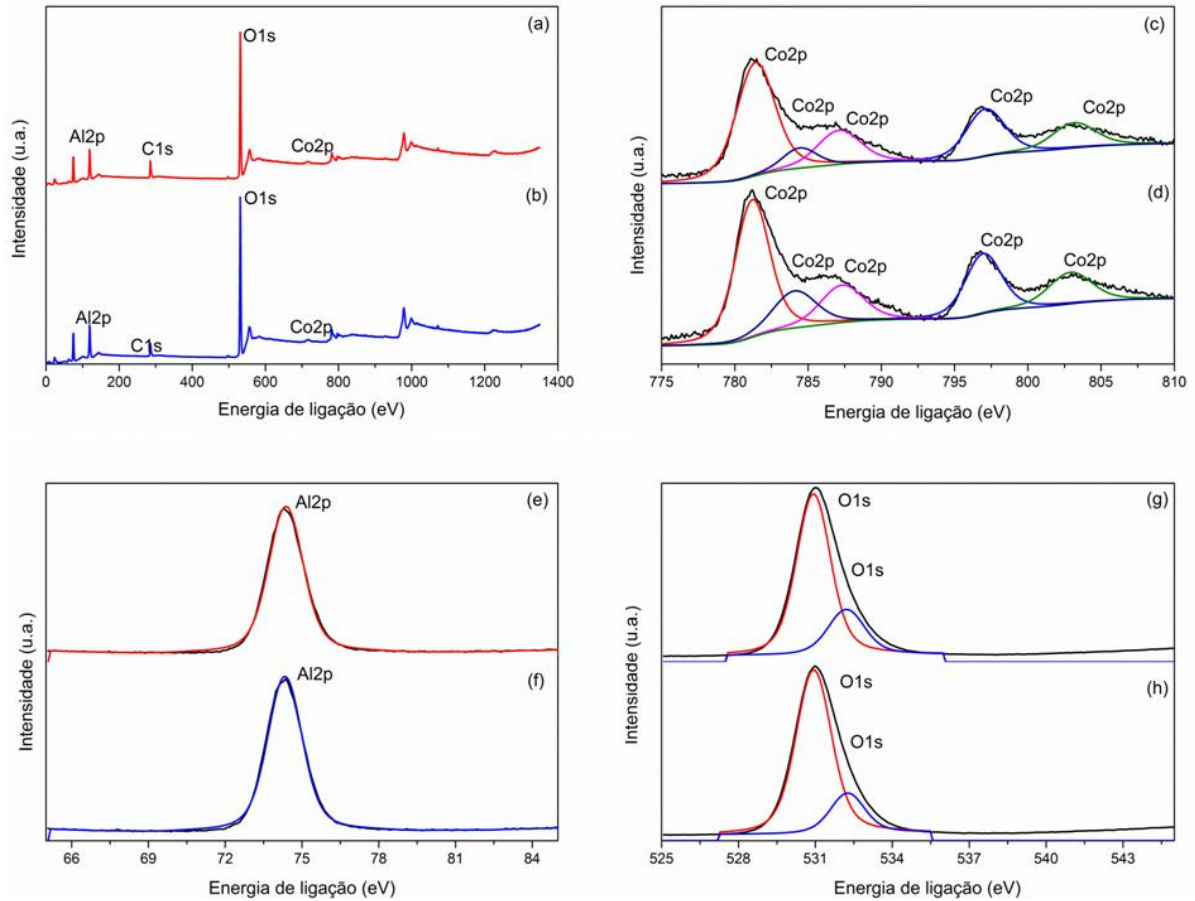
XPS. Os espectros de XPS para as amostras calcinadas em diferentes temperaturas com e sem TTAP estão representados nas Figuras 31 a 35.

Figura 31- Espectros de XPS totais para amostras calcinadas a 1100°C (a) com TTAP (b) sem TTAP. Espectros de XPS dos níveis Co2p (c) com TTAP (d) sem TTAP. Espectros de XPS dos níveis Al2p (e) com TTAP (f) sem TTAP. Espectros XPS dos níveis O1s (g) com TTAP (h) sem TTAP.



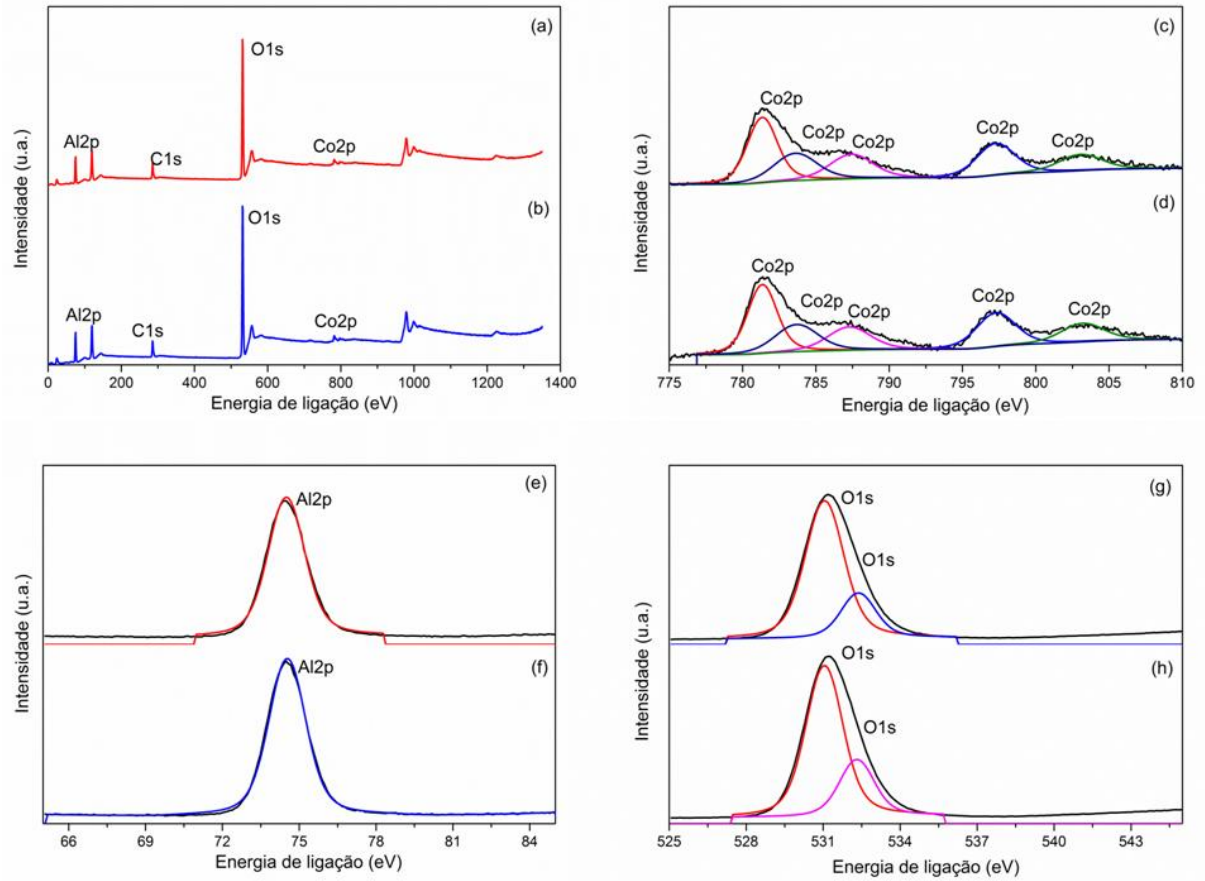
Fonte: A autora.

Figura 32 - Espectros de XPS totais para amostras calcinadas a 1000°C (a) com TTAP (b) sem TTAP. Espectros de XPS dos níveis Co2p (c) com TTAP (d) sem TTAP. Espectros de XPS dos níveis Al2p (e) com TTAP (f) sem TTAP. Espectros XPS dos níveis O1s (g) com TTAP (h) sem TTAP



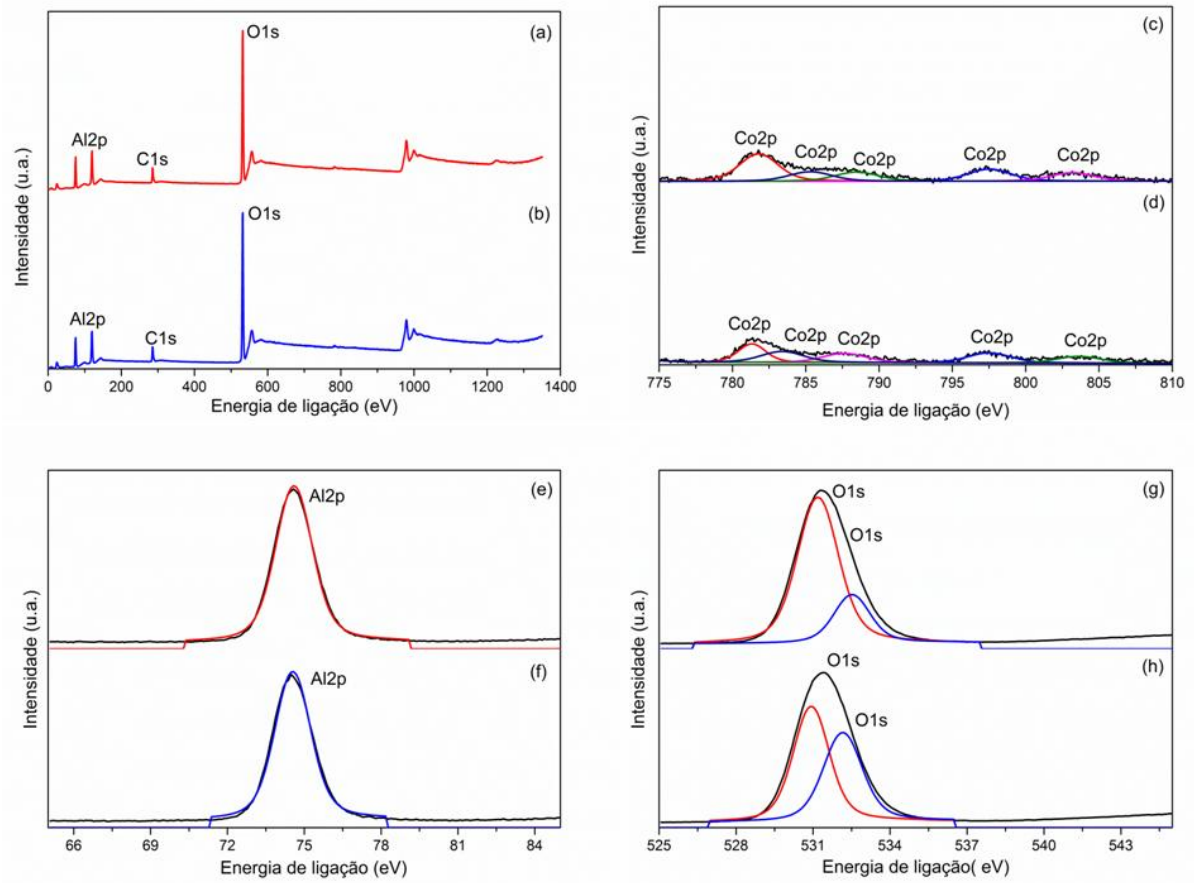
Fonte: A autora.

Figura 33 - Espectros de XPS totais para amostras calcinadas a 900°C (a) com TTAP (b) sem TTAP. Espectros de XPS dos níveis Co2p (c) com TTAP (d) sem TTAP. Espectros de XPS dos níveis Al2p (e) com TTAP (f) sem TTAP. Espectros XPS dos níveis O1s (g) com TTAP (h) sem TTAP



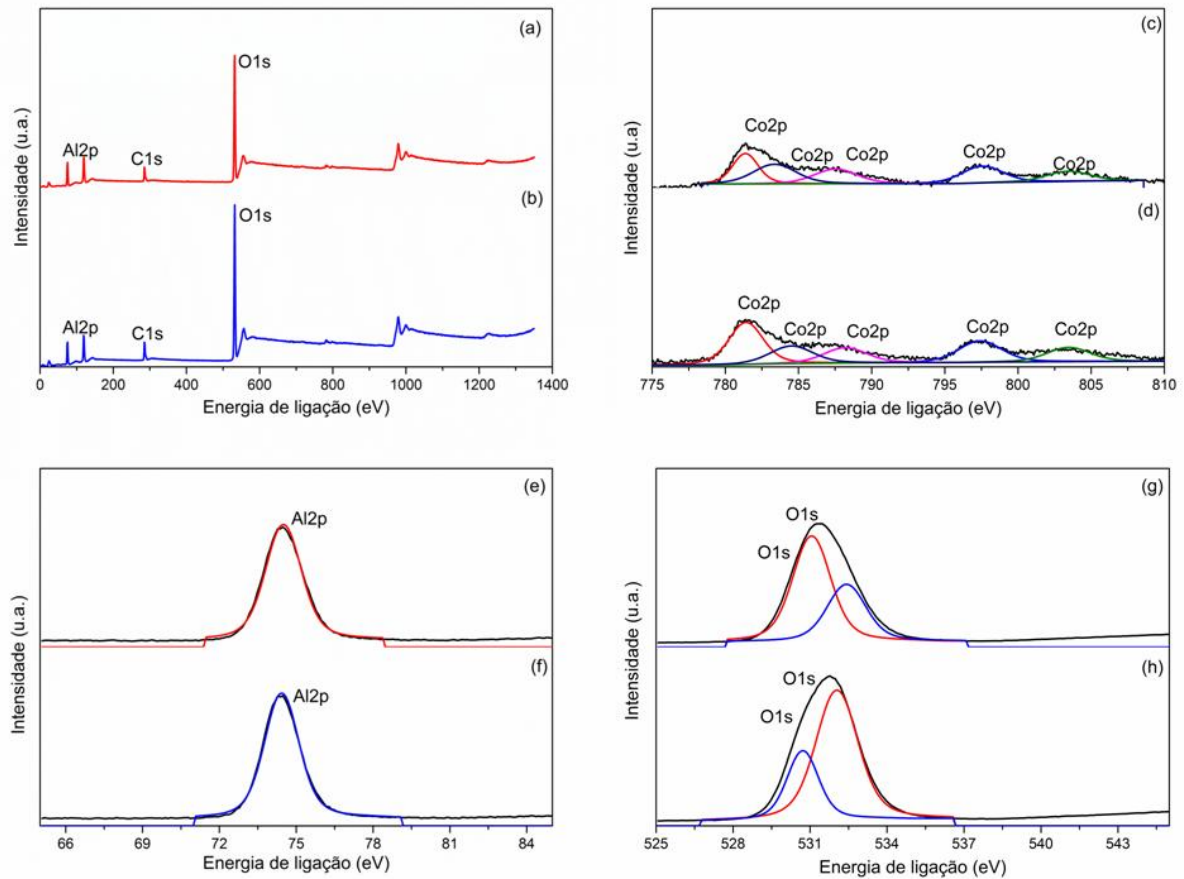
Fonte: A autora.

Figura 34 - Espectros de XPS totais para amostras calcinadas a 800°C (a) com TTAP (b) sem TTAP. Espectros de XPS dos níveis Co2p (c) com TTAP (d) sem TTAP. Espectros de XPS dos níveis Al2p (e) com TTAP (f) sem TTAP. Espectros XPS dos níveis O1s (g) com TTAP (h) sem TTAP



Fonte: A autora.

Figura 35 - Espectros de XPS totais para amostras calcinadas a 700°C (a) com TTAP (b) sem TTAP. Espectros de XPS dos níveis Co2p (c) com TTAP (d) sem TTAP. Espectros de XPS dos níveis Al2p (e) com TTAP (f) sem TTAP. Espectros XPS dos níveis O1s (g) com TTAP (h) sem TTAP



Fonte: A autora.

De acordo com os dados de XPS, os espectros consistem em vários picos pertencentes a níveis centrais de alumínio, cobalto e oxigênio, indicando que eles são os principais elementos constituintes das amostras.

O pico de carbono C1s em 284,8 eV pode ser atribuído a contaminação por exposição a atmosfera.<sup>54</sup>

O pico correspondente ao nível Al2p em 74 eV é característico do Al<sup>+3</sup> em sítios tetraedrais e octaedrais no CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.<sup>55</sup>

Os perfis de XPS correspondentes aos níveis O1s mostram picos em 531 eV, que é característico do oxigênio estrutural no CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.<sup>55</sup>

O nível Co2p nas diferentes temperaturas de calcinação apresentou picos em 781 eV, valores reportados na literatura para o CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (781,8 eV).<sup>56; 57</sup> Não há picos em 780 eV, o que indica a ausência de Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.<sup>55; 57</sup>

Os elementos O, Al, Co e C tiveram suas concentrações atômicas calculadas a partir dos respectivos espectros.

As Tabelas 3 e 4 apresentam as energias de ligação (eV) correspondentes ao pico principal de cada elemento no material analisado e as respectivas porcentagens em área (%).

Tabela 3 – Energia de ligação e porcentagem em área (%) dos elementos medidos por XPS para amostras com TTAP.

	700°C		800°C		900°C		1000°C		1100°C	
	E.L.(eV)	% área	E.L.(eV)	% área	E.L.(eV)	% área	E.L.(eV)	% área	E.L.(eV)	% área
<b>O1s</b>	531,82	53,61	531,81	53,56	531,43	51,74	531,33	50,83	531,26	50,98
<b>Al2p</b>	74,9	30,37	74,98	33,42	74,88	32,53	74,81	31,81	74,43	30,25
<b>C1s</b>	285,37	14,58	285,45	13,02	285,4	14,49	285,4	15,39	285,38	15,59
<b>Co2p</b>	782,29	0,81	782,08	0,48	781,92	1,24	781,86	1,97	781,52	2,32

Fonte: A autora.

Tabela 4 – Energia de ligação e concentrações atômicas dos elementos medidos por XPS para amostras sem TTAP.

	700°C		800°C		900°C		1000°C		1100°C	
	E.L.(eV)	% área	E.L.(eV)	% área	E.L.(eV)	% área	E.L.(eV)	% área	E.L.(eV)	% área
<b>O1s</b>	531,92	55,98	531,77	53,70	531,49	52,33	531,30	52,91	531,27	51,47
<b>Al2p</b>	74,84	26,48	74,93	32,86	74,92	32,55	74,81	32,67	74,44	30,79
<b>C1s</b>	285,41	16,50	285,44	12,96	285,49	14,02	285,45	11,98	285,43	14,49
<b>Co2p</b>	782,08	1,04	782,24	0,47	782,01	1,10	781,85	2,44	781,56	2,25

Fonte: A autora.

Analisando os parâmetros das tabelas e os espectros de XPS, é possível observar que não ocorreu nenhuma mudança significativa nas porcentagens em área e na energia de ligação de cada pico após o tratamento térmico com pressão.

## 5.8 COLORIMETRIA

A coloração dos pigmentos obtidos em diferentes temperaturas de calcinação, com e sem TTAP, foi avaliada através de parâmetros colorimétricos



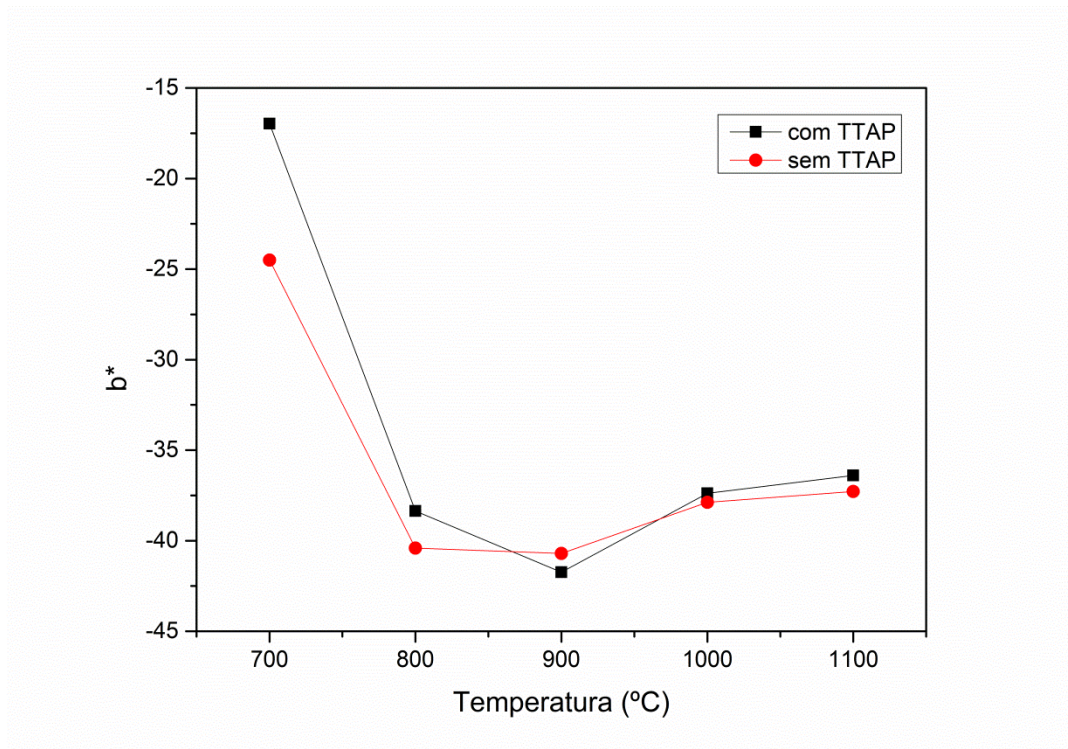
CIEL\*a\*b\*. Os valores dos parâmetros L\*, a\* e b\*, bem como a cor obtida pelo programa *Web color*, estão listados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros colorimétricos dos pigmentos calcinados em diferentes temperaturas

Temperatura de calcinação (°C)	L*	a*	b*	Web color
700°C	52,43	5,82	-16,97	<i>Light Slate Gray</i>
700°C TTAP	56,60	8,81	-24,50	<i>Light Slate Gray</i>
800°C	56,91	9,08	-38,36	<i>Slate Blue</i>
800°C TTAP	54,49	10,44	-40,41	<i>Slate Blue</i>
900°C	45,34	6,78	-41,74	<i>Steel Blue</i>
900°C TTAP	44,01	6,70	-40,70	<i>Steel Blue</i>
1000°C	47,58	-2,01	-37,38	<i>Steel Blue</i>
1000°C TTAP	47,11	-1,71	-37,88	<i>Steel Blue</i>
1100°C	44,80	-2,91	-36,40	<i>Steel Blue</i>
1100°C TTAP	47,10	-3,32	-37,28	<i>Steel Blue</i>

Fonte: A autora

A cor azul é controlada pelo parâmetro b\*, quanto mais negativo o b\* mais azul a cor será <sup>15</sup>. Como mostrado na Figura 36 o parâmetro b\* possui um valor mínimo em 900°C, sendo assim nessa temperatura ocorre a maior intensidade de azul. A partir de 900°C o valor de b\* aumenta, diminuindo a intensidade da cor. Isso ocorre devido a formação de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{CoAl}_2\text{O}_4$ , onde o cobalto está distribuído somente no  $\text{Co}_2\text{Al}_2\text{O}_4$  e conseqüentemente diminuindo a intensidade da cor azul.<sup>20</sup>

Figura 36 - Gráfico de intensidade da cor azul ( $b^*$ ) em função da temperatura

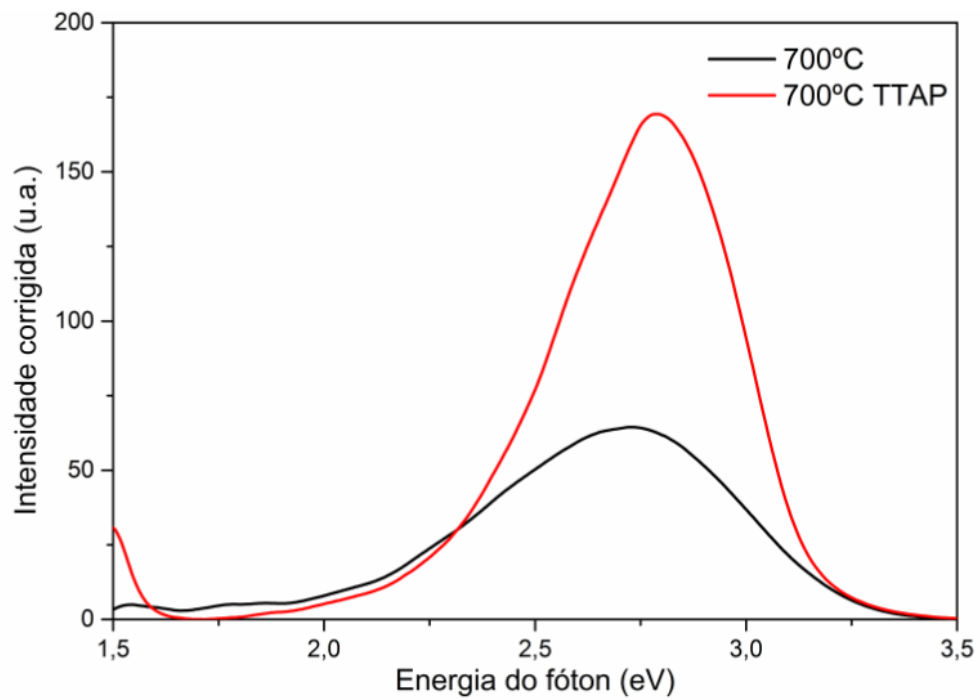
Fonte: A autora.

O TTAP não causou alteração significativa na cor dos pigmentos e conseqüentemente não houve diferença relevante no parâmetro  $b^*$ , como é notado na Figura 36.

## 5.9 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA (FL)

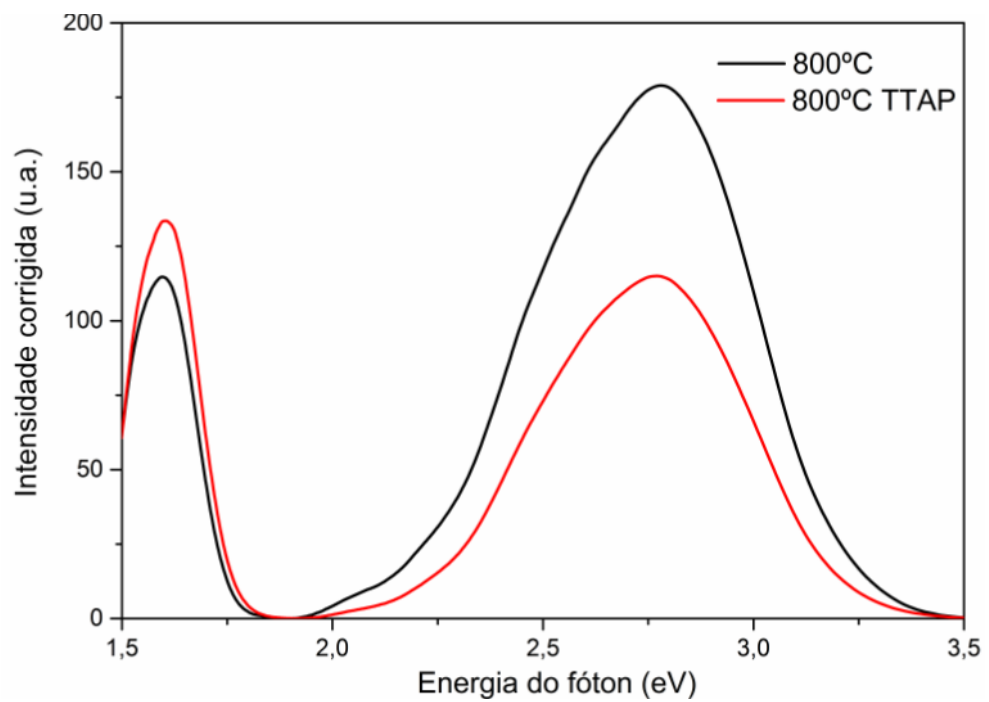
A fotoluminescência dos pigmentos com e sem TTAP é apresentada nos espectros das Figuras 37 a 41.

Figura 37 - Comparação da emissão fotoluminescente, utilizando excitação de 3,51eV, das amostras a 700°C com e sem TTAP



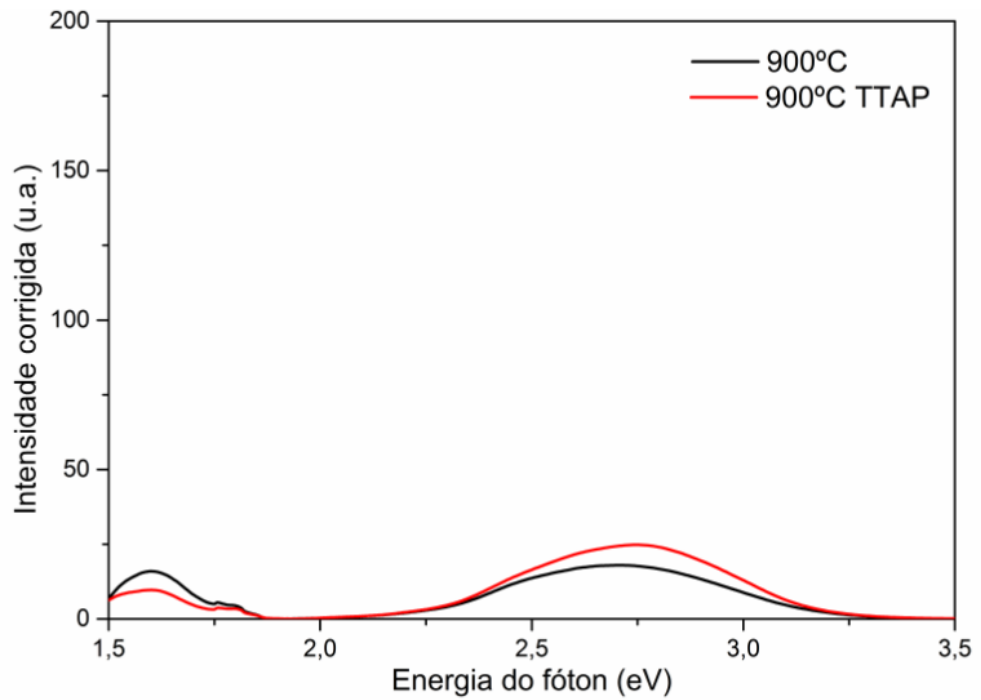
Fonte: A autora.

Figura 38 - Comparação da emissão fotoluminescente, utilizando excitação de 3,51eV, das amostras a 800°C com e sem tratamento térmico assistido por pressão



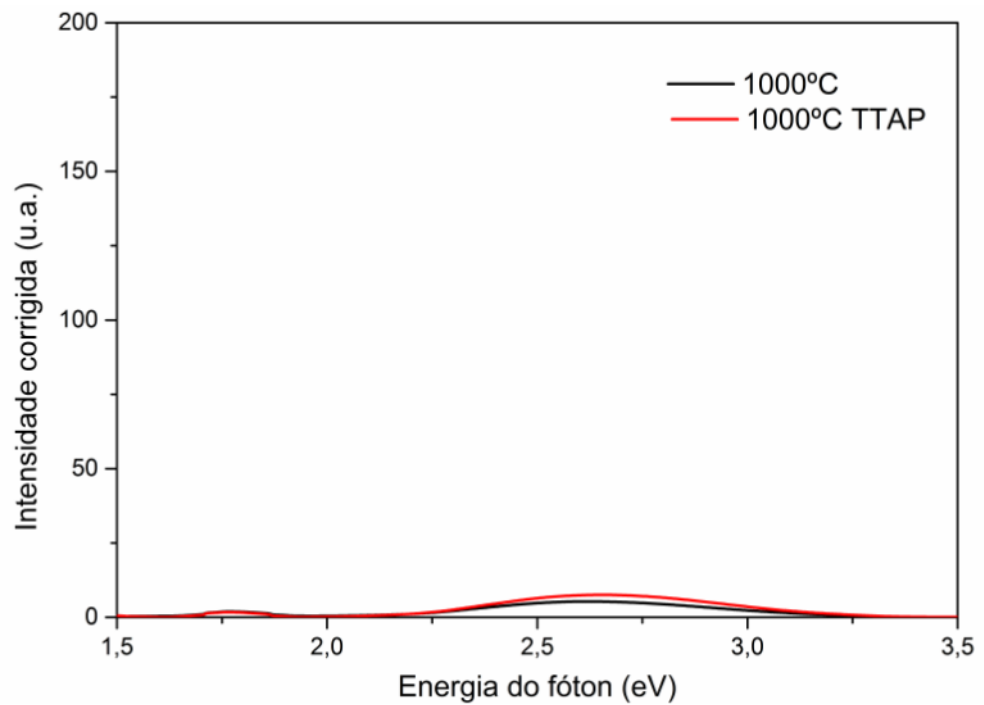
Fonte: A autora.

Figura 39 - Comparação da emissão fotoluminescente, utilizando excitação de 3,51eV, das amostras a 900°C com e sem tratamento térmico assistido por pressão



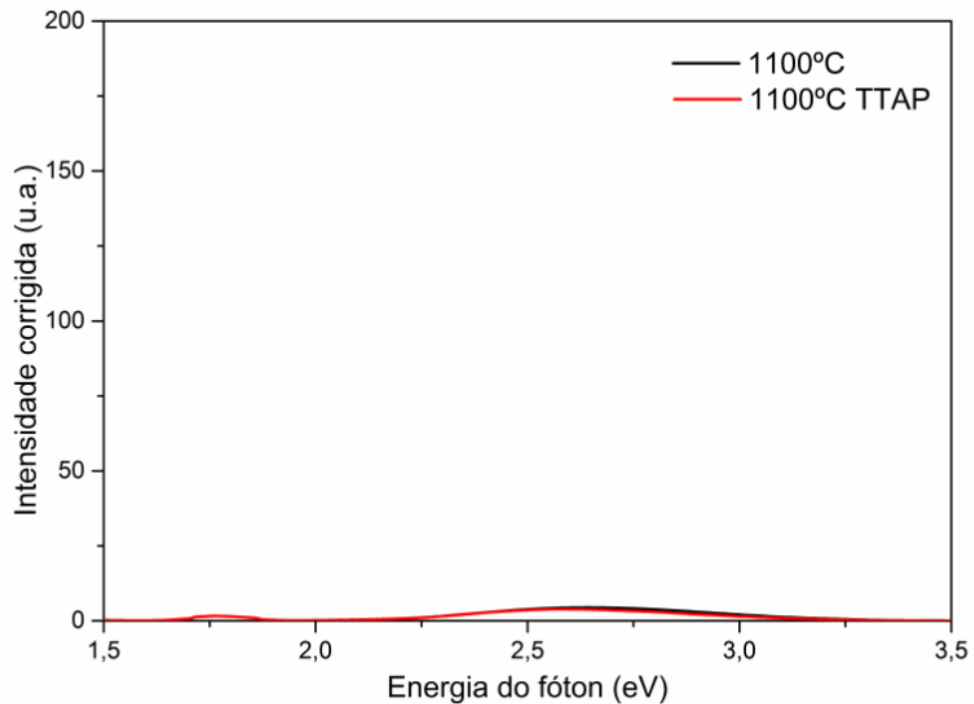
Fonte: A autora.

Figura 40 - Comparação da emissão fotoluminescente, utilizando excitação de 3,51eV, das amostras a 1000°C com e sem tratamento térmico assistido por pressão



Fonte: A autora.

Figura 41 - Comparação da emissão fotoluminescente, utilizando excitação de 3,51eV, das amostras a 1100°C com e sem tratamento térmico assistido por pressão



Fonte: A autora.

Ao comparar a emissão fotoluminescente das amostras, tal como ilustrado nas Figuras 37 a 41, todas as amostras tem uma emissão de mais alta energia em torno de 2,7 eV (na região azul) e também apresentaram emissão FL na região de baixa energia em torno de 1,6 eV.

Em geral, o aluminato de cobalto apresenta emissões na região do azul (~2,6 eV), verde (~2,2 eV) e (~3,1 eV), entretanto depende do método de preparação utilizado <sup>27; 58</sup>.

Um aumento na intensidade da emissão no espectro de FL foi observado após o TTAP, mas sem ocorrer deslocamento da emissão. Esse aumento da intensidade de FL pode ser atribuído à mudança da taxa de recombinação de elétrons e buracos dentro do material <sup>59; 60</sup>

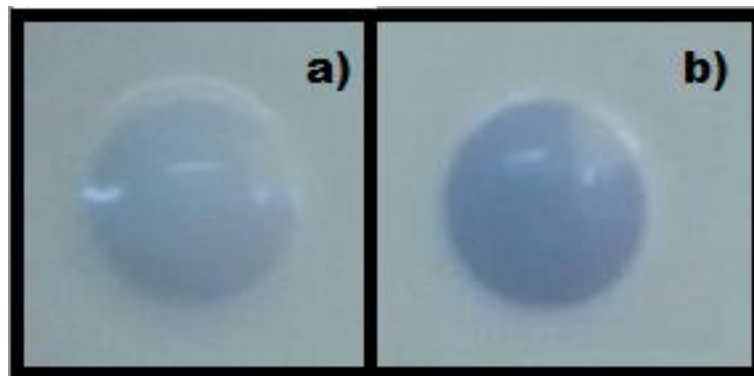
## 5.10 TESTE EM FRITAS

O teste de solubilidade do pigmento (2% e 5%) em frita transparente foi realizado apenas nos pigmentos calcinados a 1200°C, pois nessa temperatura não

ocorre modificações, uma vez que a temperatura de queima da frita é 1165°C, ou seja, inferior a temperatura de síntese do pigmento.

Os pigmentos apresentaram um comportamento estável quanto à coloração e dispersão na frita, como observado na Figura 42. Não houve reação entre pigmento e o substrato, permitindo a aplicação dos materiais como pigmento.

Figura 42 - Comportamento do pigmento calcinado a 1200° C em frita transparente a) 2% de pigmento b) 5 % de pigmento



Fonte: A autora.

O sistema gerou pigmentos de coloração azul. Foram obtidos os parâmetros colorimétricos também para os pigmentos dispersos em fritas e suas respectivas *Web colors*, conforme descritas na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros colorimétricos dos pigmentos após dispersão em frita

<b>% de pigmento em frita</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>	<b>Web color</b>
<b>2%</b>	98,027	0,135	-9,763	<i>Alice Blue</i>
<b>5%</b>	75,493	2,432	-14,293	<i>Light Steel Blue</i>

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível sintetizar pigmentos azuis a base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopados com 4% em mol de íons cobalto, calcinados em diferentes temperaturas.

Os resultados obtidos por intermédio das técnicas utilizadas no presente trabalho estão em boa concordância entre si, contribuíram para uma caracterização completa da estrutura, morfologia e propriedades óticas. Desta forma, auxiliaram na identificação das fases, atuando como indicadores da fase  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  presente no sistema e mostraram que o TTAP não causou mudança nas propriedades do pigmento.

Os resultados de difração de raios X mostraram a presença de picos de baixa intensidade correspondente ao  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , que se tornaram mais definidos com o aumento da temperatura de calcinação. Em  $1100^\circ\text{C}$  ocorreu a completa cristalização das duas fases existentes ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{CoAl}_2\text{O}_4$ ).

A análise morfológica superficial revelou que o TTAP não causou nenhuma alteração morfológica aparente.

Quando analisado por Raman, os espectros foram similares ao encontrado na literatura para a fase obtida e também não ocorreram mudanças com o TTAP. Foram encontradas bandas relacionadas às ligações Co-O e Al-O.

Os espectros de UV-vis apresentaram um tripleto de bandas atribuídos ao  $\text{Co}^{+2}$  em uma configuração tetraédrica. Os band gaps calculados tiveram valores aproximados para as amostras com e sem TTAP. Observou-se o aparecimento de um gap em 1,8 eV, valores próximos aos resultados encontrados na literatura para o  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

Um aumento na emissão dos espectros de fotoluminescência foi observado após o TTAP, mas sem ocorrer deslocamento da emissão. Esse aumento da intensidade de FL pode ser atribuído à mudança da taxa de recombinação de elétrons e buracos dentro do material.

O tratamento térmico assistido por pressão foi utilizado com sucesso em trabalhos anteriores com titanato de cálcio e cobre ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ - CCTO), óxido de zinco, óxido de tungstênio e  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , resultando na modificação da resposta do material quanto as suas propriedades óticas fotoluminescentes. Com base nesses trabalhos foi realizado o TTAP sobre os pigmentos cerâmicos à base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopados com íons cobalto e não se obteve mudanças significativas. Isso

possivelmente ocorreu devido à diminuição do limite da pressão para ocorrer modificação estrutural. Essa diminuição pode ser possível pela formação de fases distintas dentro da Alumina dopada, fazendo com que a cinética química atenda a um estado de equilíbrio nas fases presentes com uma energia cinética baixa, o que impede que a pressão exerça influência sobre a estrutura.

Os pigmentos testados em frita apresentaram um comportamento estável quanto à coloração e dispersão, sendo a cor azul referente ao espinélio de cobalto. Não houve reação entre o pigmento e o substrato, permitindo a aplicação do material como pigmento.



## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como não foi possível obter mudanças significativas com o TTAP nas propriedades dos pigmentos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopado com íons cobalto, pode-se sugerir os seguintes trabalhos a serem desenvolvidos:

- Realizar o tratamento térmico sob pressão, nas mesmas condições, numa amostra de Alumina pura para investigar as possíveis modificações estruturais.
- Estudar a influência de pressões maiores.
- Tentar provocar defeitos na estrutura antes da calcinação.

## REFERÊNCIAS

- 1 BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; PELLACANI, G. C. Inorganic pigments for ceramic tiles: Characteristics and industrial applications. **InterCeram: International Ceramic Review**, v. 48, n. 6, p. 414-422, 1999.
- 2 CANDEIA, R. A. et al. Synthesis and characterization of spinel pigment  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  obtained by the polymeric precursor method. **Materials Letters**, v. 58, n. 5, p. 569-572, 2004.
- 3 BERNARDI, M. I. B. et al. Comparison of blue pigments prepared by two different methods. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 16, p. 2911-2919, 2002.
- 4 BUXBAUM, G.; PFAFF, G. **Industrial Inorganic Pigments: Third Edition**. New York: Wiley- VCH, 2005.
- 5 CUNHA, J. et al. Ceramic pigment obtained by polymeric precursors. **Dyes and Pigments**, v. 65, n. 1, p. 11-14, 2005.
- 6 BURGYAN, A.; EPPLER, R. A. Classification of mixed-metal-oxide inorganic pigments. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 62, n. 9, p. 1001-1003, 1983.
- 7 PAUK, V.; BARTAK, P.; LEMR, K. Characterization of natural organic colorants in historical and art objects by high-performance liquid chromatography. **Journal of Separation Science**, v. 37, n. 23, p. 3393-410, 2014.
- 8 MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. Cores e Tonalidades em Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 4, p. 11-18, 1999.
- 9 ALMEIDA, R. N. et al. Síntese de pigmentos cerâmicos por precipitação química. **Cerâmica**, v. 53, p. 57-61, 2007.
- 10 TILLEY, R. J. D. **Colour and the Optical Properties of Materials: An Exploration of the Relationship Between Light, the Optical Properties of Materials and Colour**. Chichester: John Wiley and Sons, 2011.
- 11 COSTA, A. **Pigmentos a base de cobalto para aplicação em revestimentos cerâmicos**. 2014, 102 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.
- 12 CALLISTER JR. , W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. New York: John Wiley and Sons, 2007.
- 13 FOX, M. **Optical Properties of solids**. New York: Oxford University press, 2003.

- 14 FURUKAWA, S.; MASUI, T.; IMANAKA, N. Synthesis of new environment-friendly yellow pigments. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 418, n. 1-2, p. 255-258, 2006.
- 15 HUNTER, R. S.; HAROLD, R.W. **The Measurement of appearance**. New York: John Wiley and Sons, 1987.
- 16 POPSON, J. M. **Measurement and Control of the Optical Properties of Paper**. New Albany: Copyright, 1996.
- 17 BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; PELLACANI, G. C. Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial. **Cerâmica Industrial**. v.3, p. 13-17, 1998.
- 18 LEE, W. E.; RAINFORTH, W. M. **Ceramic microstructures: property control by processing**. London: Chapman and Hall, 1994.
- 19 TOK, A. I. Y.; BOEY, F. Y. C.; ZHAO, X. L. Novel synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles by flame spray pyrolysis. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 178, n. 1-3, p. 270-273, 2006.
- 20 CAVA, S. et al. Structural and spectroscopic analysis of -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase transition. **Materials Chemistry and Physics**, v. 97, n. 1, p. 102-108, 2006.
- 21 CAVA, S. et al. Structural characterization of phase transition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders obtained by polymeric precursor method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 103, n. 2-3, p. 394-399, 2007.
- 22 BERNARDI, M. I. B. et al. Synthesis and characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based ceramic pigments. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 75, n. 2, p. 475-480, 2004.
- 23 CAVA, S. **Síntese de pigmentos nanométricos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopados com cobalto e cromo**. 2003, 101 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.
- 24 KINGERY, W. D. **Physical Ceramics-Principles for Ceramics Science and Engineering**. New York: Jhon Wiley e Sons, 1976.
- 25 AL'MYASHEVA, O. V. et al. Preparation of nanocrystalline alumina under hydrothermal conditions. **Inorganic Materials**, v. 41, n. 5, p. 460-467, 2005.
- 26 YONEDA, M. et al. Influence of aluminum source on the color tone of cobalt blue pigment. **Powder Technology**, 2016.
- 27 RAGUPATHI, C. et al. Combustion synthesis, structure, magnetic and optical properties of cobalt aluminate spinel nanocrystals. **Ceramics International**, v. 40, n. 8, p. 13067-13074, 2014.

- 28 AHMED, I. S.; DESSOUKI, H. A.; ALI, A. A. Synthesis and characterization of new nano-particles as blue ceramic pigment. **Spectrochimica Acta A Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 71, n. 2, p. 616-20, 2008.
- 29 SALEM, S. Effect of calcination temperature on colorant behavior of cobalt-aluminate nano-particles synthesized by combustion technique. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 3, p. 818-823, 2014.
- 30 LI, W.; LI, J.; GUO, J. Synthesis and characterization of nanocrystalline CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel powder by low temperature combustion. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 13, p. 2289-2295, 2003.
- 31 ZAYAT, M.; LEVY, D. Blue CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles prepared by the sol-gel and citrate-gel methods. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 9, p. 2763-2769, 2000.
- 32 CHO, W. S.; KAKIHANA, M. Crystallization of ceramic pigment CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals from Co-Al metal organic precursor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 287, n. 1-2, p. 87-90, 1999.
- 33 KIM, J.-H. et al. Characterization of blue CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano-pigment synthesized by ultrasonic hydrothermal method. **Ceramics International**, v. 38, n. 7, p. 5707-5712, 2012.
- 34 AHMED, I. S. et al. Low temperature combustion synthesis of Co<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano pigments using oxalyldihydrazide as a fuel. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, n. 3, p. 326-333, 2011.
- 35 GOMES, Y. F. et al. Optimizing the synthesis of cobalt aluminate pigment using fractional factorial design. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, Part A, p. 699-706, 2015.
- 36 BERGER, D. et al. Effect of pressure-assisted thermal annealing on the optical properties of ZnO thin films. **Luminescence**, v. 28, n. 6, p. 942-7, 2013.
- 37 SCHMIDT, S. et al. Effect of Pressure-Assisted Heat Treatment on Photoluminescence Emission of alpha-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Needles. **Inorganic Chemistry**, v. 54, n. 21, p. 10184-91, 2015.
- 38 SEQUINEL, T. et al. Red shift and higher photoluminescence emission of CCTO thin films undergoing pressure treatment. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 583, p. 488-491, 2014.
- 39 MYRICK, M. L. et al. The kubelka-munk diffuse reflectance formula revisited. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 46, n. 2, p. 140-165, 2011.
- 40 PROGRAMA WEB COLOR. Disponível em: <<http://www.workwithcolor.com/color-converter-01.htm>>. Acesso em: 21 nov.

- 41 GUSTAFSSON, A. et al. Local probe techniques for luminescence studies of low-dimensional semiconductor structures. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 4, p. 1715-1775, 1998.
- 42 GUTIÉRREZ, G.; TAGA, A.; JOHANSSON, B. Theoretical structure determination of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Physical Review B**, v. 65, n. 1, 2001.
- 43 RIETVELD, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures **Journal of applied Crystallography**, v. 2, p. 65-71, 1969.
- 44 JCPDS. **JCPDS- International Centre for Diffraction Data**. 2.1 2000.
- 45 ASENCIOS, Y. J. O.; SUN-KOU, M. R. Synthesis of high-surface-area  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from aluminum scrap and its use for the adsorption of metals: Pb(II), Cd(II) and Zn(II). **Applied Surface Science**, v. 258, n. 24, p. 10002-10011, 2012.
- 46 BOUCHARD, M.; GAMBARDELLA, A. Raman microscopy study of synthetic cobalt blue spinels used in the field of art. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 41, n. 11, p. 1477-1485, 2010.
- 47 JONGSOMJIT, B.; PANPRANOT, J.; GOODWIN, J. G. Co-Support Compound Formation in Alumina-Supported Cobalt Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 204, n. 1, p. 98-109, 2001.
- 48 AHMED, I. S. et al. Synthesis and spectral characterization of Co<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as new nano-coloring agent of ceramic pigment. **Spectrochimica Acta A Mol Biomol Spectroscopy**, v. 74, n. 3, p. 665-72, 2009.
- 49 JAFARI, M.; HASSANZADEH-TABRIZI, S. A. Preparation of CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoblue pigment via polyacrylamide gel method. **Powder Technology**, v. 266, p. 236-239, 2014.
- 50 WALSH, A. et al. Electronic, energetic, and chemical effects of intrinsic defects and Fe-doping of CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: A DFT+U study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 31, p. 12044-12050, 2008.
- 51 FILATOVA, E. O.; KONASHUK, A. S. Interpretation of the Changing the Band Gap of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Depending on Its Crystalline Form: Connection with Different Local Symmetries. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 35, p. 20755-20761, 2015.
- 52 AHUJA, R. et al. Electronic and optical properties of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from ab initio theory. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, n. 16, p. 2891-2900, 2004.
- 53 DYAN, A. et al. Electronic and atomic structure computation of disordered low index surfaces of  $\gamma$ -alumina. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 13, p. 3819-3828, 2008.

- 54 XPS INTERPRETATION OF CARBON. Disponível em: < <http://xpssimplified.com/elements/carbon.php> >. Acesso em: 18 jan.
- 55 DUAN, X. et al. Synthesis, structure and optical properties of CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel nanocrystals. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 3, p. 1079-1083, 2011.
- 56 OLIVEIRA, H. A.; FRANCESCHINI, D. F.; PASSOS, F. B. Cobalt catalyst characterization for methane decomposition and carbon nanotube growth. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 12, p. 2339-2349, 2014.
- 57 SRISAWAD, N. et al. Formation of CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles via low-temperature solid-state reaction of fine gibbsite and cobalt precursor. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, 2012.
- 58 RAGUPATHI, C. et al. Highly selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with hydrogen peroxide by cobalt aluminate catalysis: A comparison of conventional and microwave methods. **Ceramics International**, v. 41, n. 2, p. 2069-2080, 2015.
- 59 HUSAIN, S. et al. Investigation of the role of iron doping on the structural, optical and photoluminescence properties of sol-gel derived TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 172, p. 258-263, 2016.
- 60 ZHANG, L. et al. Hierarchical nanostructure of WO<sub>3</sub> nanorods on TiO<sub>2</sub> nanofibers and the enhanced visible light photocatalytic activity for degradation of organic pollutants. **CrystEngComm**, v. 15, n. 30, p. 5986, 2013.