
UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
PPGQ/UNICENTRO-PR
MESTRADO EM QUÍMICA APLICADA

JULIA DE OLIVEIRA PRIMO

**PIGMENTOS VERDES ($\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$): PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E
PROPRIEDADE REFLETIVA DE RADIAÇÃO NIR**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

GUARAPUAVA-PR

2018

JULIA DE OLIVEIRA PRIMO

**PIGMENTOS VERDES (Co_xZn_{1-x}O): PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E
PROPRIEDADE REFLETIVA DE RADIAÇÃO NIR**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste como parte das exigências do Programa de Pós Graduação em Química, área de concentração em Química Aplicada, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi

GUARAPUAVA-PR
2018

Catálogo na Publicação
Biblioteca Central da Unicentro, Campus Cedeteg

P953p Primo, Julia de Oliveira
Pigmentos verdes (CoxZn_{1-x}O): preparação, caracterização e
propriedade refletiva de radiação NIR / Julia de Oliveira Primo. --
Guarapuava, 2018
xiv, 79 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste,
Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em
Química Aplicada, 2018

Orientador: Fauze Jacó Anaissi
Banca examinadora: Pedro Pablo González Borrero, Marcelo Marques
Tusi, Fauze Jacó Anaissi

Bibliografia

1. Química. 2. Química aplicada. 3. Óxido de zinco. 4. Dopagem com
cobalto. 5. Pigmentos verdes. 6. Radiação NIR. Título. II. Programa de Pós-
Graduação em Química.

CDD 542

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por me guiar e colocar sempre pessoas especiais no meu caminho e também por me abençoar com as vitórias conquistadas até aqui.

Não tenho palavras para expressar e agradecer uma das melhores escolhas que eu fiz, que é seguir esse caminho de estudos e com o acolhimento do orientador Prof. Dr. Fauze J. Anaissi, muito obrigada. Agradeço por ter me orientado e por ter contribuído para o meu amadurecimento científico, com incentivo, paciência, dedicação e “cor” ao nosso dia-a-dia.

Ao Prof. Dr. Rafael Marangoni e Prof. Dr. Pedro Pablo González Borrero pela participação na minha banca de qualificação e pelas importantes contribuições que auxiliaram para melhorar este trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcelo Marques Tusi e mais uma vez o Prof. Dr. Pedro Pablo González Borrero por aceitar fazer parte da banca de defesa deste trabalho, a fim de contribuir de forma significativa para o mesmo.

Ao Prof. Dr. Helton J. Alves pelas análises de B.E.T.

Ao Prof. Dr. Marcos Ventura Faria por disponibilizar o equipamento para medidas de refletância NIR.

Ao Ms. Tiago Sawczen pelas análises de MEV dos pigmentos brancos e ao Dr. Douglas Galante pelas análises de MEV dos pigmentos verdes.

A Dra. Mariane Dalpasquale pelas análises de colorimetria dos pigmentos verdes.

A minha família que é meu porto seguro, estando sempre ao meu lado, me dando apoio incentivo, amor, compreensão e acreditando sempre na minha capacidade. E ao mais novo membro da família, meu namorado Cezar, por todo carinho, amor e compreensão nos momentos de tensão e ansiedade, obrigada por estar na minha vida.

A minha grande companheira nesta estrada Jamille, obrigada pela amizade, pelas palavras de apoio e motivação, saiba que ter conhecido você foi uma das melhores coisas que aconteceram quando vim para esta nova cidade, espero que nossa amizade se fortaleça cada dia mais, conte sempre comigo.

As minhas amigas do LABMAT Mariane, Rafaella e Ketlyn, pessoas que para mim, tiveram vital importância, seja na realização de experimentos, análises de amostras, conversas, enfim, me auxiliando sempre na execução deste trabalho. Mas principalmente pela amizade, por estarem presentes em todos os momentos. Agradeço pela amizade e pela parceria em Laboratório à Danielle, com seu modo prestativo me auxiliando, principalmente no início da

execução deste trabalho. Não tenho palavras para te agradecer, afinal ninguém faz Ciência sozinho.

Aos colegas do LABMAT pelo incentivo, proporcionando bons momentos de descontração, com discussões científicas e outras não tanto.

Aos meus eternos amigos, Kamila, Juliano, Mônica, João Pedro, Karin e Prof. Rafa, obrigada por sempre estarem ao meu lado, mesmo à distância continuamos unidos e nos apoiando. E ao Danilo, meu amigo companheiro de morada, vida acadêmica e que sempre esteve presente nos bons e más momentos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES – pela concessão da bolsa de estudos.

E a todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

“Que nada nos defina, que nada nos sujeite. Que a liberdade seja a nossa própria substância,
já que viver é ser livre.”

Simone de Beauvoir

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a síntese de pigmentos brancos de óxido de zinco (ZnO) e verdes de óxido de zinco dopados com cobalto ($\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$), e estes aplicados como pigmentos refletores da radiação NIR. Os pigmentos foram preparados a partir da emulsão aquosa de amido e nitrato de zinco. Para obter pigmentos brancos, alíquotas de 400 mL foram retiradas e calcinadas em diferentes temperaturas (600°C, 800°C e 1000°C). Enquanto que, para a obtenção dos pigmentos verdes foram consideradas três fatores: temperatura, sal precursor e porcentagem de dopante. Para avaliar o efeito da temperatura, a partir da adição de nitrato de cobalto (10% m/m) na emulsão amido-zinco, frações foram calcinadas nas temperaturas de 600°C, 800°C e 1000°C, denominados N.Co₆₀₀; N.Co₈₀₀ e N.Co₁₀₀₀. Quanto ao fator sal precursor, foram utilizados os sais acetato e cloreto de cobalto, na proporção de 10% do metal dopante na matriz de zinco-amido, calcinados na temperatura de 1000°C, e denominados A.Co₁₀₀₀ e C.Co₁₀₀₀. E para verificar a influencia da porcentagem de dopante nas propriedades finais dos pigmentos, foram preparados pigmentos com 20 e 40% de íon cobalto (sal nitrato) na matriz amido-zinco, calcinados a 1000°C, e denominados N.Co20 e N.Co40. Os pigmentos brancos e verdes foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia Raman, método B.E.T e espectroscopia de refletância eletrônica (UV-Vis). Suas propriedades refletivas foram avaliadas por espectroscopia NIR e os parâmetros colorimétricos pelo método CIEL*a*b 1976. Os pigmentos brancos apresentam-se como monofásicos, fase wurtzita hexagonal. Os verdes tem a fase wurtzita como majoritária, com presença de uma segunda fase para o pigmento obtido a 600°C, e para os com maior porcentagem de cobalto. Todos os pigmentos (brancos e verdes) apresentaram alta cristalinidade, superior a 80%. Texturalmente os pigmentos a partir dos sais nitrato e cloreto foram classificados como mesoporosos; e os de sal acetato foram classificados como não porosos. As imagens de MEV apresentaram a presença de aglomerados irregulares para os pigmentos brancos, e para os pigmentos verdes não há uma diferença significativa quando comparadas aos pigmentos brancos. Quanto a propriedade refletiva dos pigmentos verdes, estes apresentaram alta refletividade da radiação NIR, chegando a R% maior que 50% para os pigmentos obtidos em maior temperatura e dispersos em tinta. Desta forma é viável a utilização dos pigmentos sintetizados em revestimentos de reflexão da radiação NIR, com propósito de melhorar o conforto térmico no interior das edificações.

Palavras-chave: Óxido de Zinco. Dopagem com Cobalto. Pigmentos Verdes. Radiação NIR.

ABSTRACT

This work aimed to synthesize white pigments of zinc oxide (ZnO) and green pigments of cobalt-doped zinc oxide ($\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$), which were applied as reflective pigments of NIR radiation. The pigments were prepared from the aqueous emulsion of starch and zinc nitrate. To obtain white pigments, 400 mL aliquots were removed and calcined at different temperatures (600°C, 800°C and 1000°C). While, to obtain the green pigments, three factors were considered: temperature, precursor salt and percentage of dopant. To evaluate the temperature factor, from the addition of cobalt nitrate (10% m/ m) in the starch-zinc emulsion, fractions were calcined at temperatures of 600°C, 800°C and 1000°C, designated N. Co600; N.Co800 and N.Co1000. For the precursor salt factor, the acetate and cobalt chloride salts were used, in the proportion of 10% of the doping metal in the zinc-starch matrix, calcined at 1000 ° C, and named A.Co1000 and C.Co1000. In order to verify the influence of the percentage of dopant on the final properties of the pigments, pigments with 20 and 40% cobalt ion (nitrate salt) were prepared in the starch-zinc matrix, calcined at 1000°C, the pigments were named N.Co20 and N. Co40. The white and green pigments were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray fluorescence (FRX), Raman spectroscopy, B.E.T method and electron reflectance spectroscopy (UV-Vis). Its reflective properties were evaluated by NIR spectroscopy and the colorimetric parameters by the CIEL*a*b (1976) method. The white pigments are presented as monophasic, wurtzite hexagonal phase. The greens have the wurtzite phase as the majority, with the presence of a second phase for the pigment obtained at 600 °C, and for those with a higher percentage of cobalt. All the pigments (white and green) presented high crystallinity, greater than to 80%. Texturally the pigments from the nitrate and chloride salts were classified as mesoporous; and those of acetate salt were classified as non-porous. The SEM images showed the presence of irregular clusters for the white pigments, and for the green pigments there is no significant difference when compared to the white pigments. As for the reflective properties of green pigments, they showed high reflectivity of NIR radiation, reaching R% greater than 50% for the pigments obtained at higher temperature and painting dispersed. In this way it is possible to use the pigments synthesized in NIR radiation reflective coatings, with the purpose of improving the thermal comfort inside the buildings.

Keywords: Oxide Zinc. Doping with Cobalt. Green Pigments. NIR Radiation.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	–	IRRADIÂNCIA SOLAR ESPECTRAL PADRÃO.....	5
FIGURA 2	–	DISTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DA RADIAÇÃO SOLAR INCIDENTE.	6
FIGURA 3	–	ESQUEMA ILUSTRANDO O EFEITO “ILHAS DE CALOR URBANO”.	9
FIGURA 4	–	COMPOSIÇÃO BÁSICA DA TINTA.....	14
FIGURA 5	–	REPRESENTAÇÃO PARCIAL DOS PRINCIPAIS CONSTITUINTES DO AMIDO.....	18
FIGURA 6	–	ESTRUTURA CRISTALINA DO ZnO, FASE CRISTALINA WURTZITA.	19
FIGURA 7	–	ETAPAS DE SÍNTESE DOS PIGMENTOS BRANCOS (ZnO).	25
FIGURA 8	–	ETAPAS DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DOS PIGMENTOS VERDES (Co _x Zn _{1-x} O).	26
FIGURA 9	–	FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA EMPREGADA NA OBTENÇÃO DOS PIGMENTOS BRANCOS E VERDES.	27
FIGURA 10	–	DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS PIGMENTOS BRANCOS.....	32
FIGURA 11	–	MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS PIGMENTOS BRANCOS.	34
FIGURA 12	–	SEGUNDO A IUPAC: A) TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO; B) TIPOS DE LOOP DE HISTERESES.....	36
FIGURA 13	–	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DO PIGMENTO BRANCO OBTIDOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS.....	39
FIGURA 14	–	ESPECTRO RAMAN DO ZnO, λ= 532 nm. REPRESENTANDO OS PICOS PRINCIPAIS E OS MODOS DE VIBRAÇÃO. AS SETAS VERMELHAS INDICAM OS DESLOCAMENTO DOS ÍONS DOMINANTES.....	40
FIGURA 15	–	ESPECTROS RAMAN DOS PIGMENTOS BRANCOS ZnO ₆₀₀ , ZnO ₈₀₀ , ZnO ₁₀₀₀ E DO ZnO _{ref}	41
FIGURA 16	–	ESPECTROS DE XRF SOBREPOSTOS PARA OS DIFERENTES PIGMENTOS VERDES Co _x Zn _{1-x} O.....	45
FIGURA 17	–	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS PIGMENTOS VERDES OBTIDOS A PARTIR DO SAL SAL PRECURSOR NITRATO, CALCINADOS: a)	

	600°C; b) 800°C; c) 1000°C; E d) DESTAQUE DOS 3 PICOS PRINCIPAIS (100; 002, 101).	46
FIGURA 18 –	DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS PIGMENTOS OBTIDOS EM FUNÇÃO DO SAL PRECURSOR CALCINADOS A 1000°C. a) ACETATO; b) CLORETO; c) NITRATO; E d) DESTAQUE DOS 3 PICOS PRINCIPAIS (100; 002, 101).....	47
FIGURA 19 –	DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS PIGMENTOS OBTIDOS A PARTIR DO PRECURSOR NITRATO EM DIFERENTES PORCENTAGENS DE DOPANTE, CALCINADOS À 1000 °C. a) 20%; b) 40%; c) 10%; E d) DESTAQUE DOS 3 PICOS PRINCIPAIS (100; 002, 101).....	48
FIGURA 20 –	MICROGRAFIAS DOS PIGMENTOS DE $Co_xZn_{1-x}O$ ($x= 0,10$) OBTIDAS PELO MÉTODO DE GELATINIZAÇÃO, CALCINADAS EM: a) 600°C; b) 800°C E c) 1000°C.	50
FIGURA 21 –	MICROGRAFIAS DOS PIGMENTOS DE $Co_xZn_{1-x}O$ ($x= 0,10$) OBTIDAS PELO MÉTODO DE GELATINIZAÇÃO CALCINADAS A 1000°C OBTIDAS A PARTIR DO SAL PRECURSOR: a) NITRATO E b) ACETATO.	51
FIGURA 22 –	MICROGRAFIAS DOS PIGMENTOS DE $Co_xZn_{1-x}O$ OBTIDAS PELO MÉTODO DE GELATINIZAÇÃO CALCINADAS A 1000°C EM CONCENTRAÇÕES DE: a) 0,20 e b) 0,40 MOLS DE COBALTO, AMOSTRAS N.Co20 e N.Co40, RESPECTIVAMENTE.	52
FIGURA 23 –	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DOS PIGMENTOS VERDES OBTIDOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS DE CALCINAÇÃO, AMOSTRAS N.Co ₆₀₀ ; N.Co ₈₀₀ E N.Co ₁₀₀₀	53
FIGURA 24 –	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DOS PIGMENTOS VERDES OBTIDOS A PARTIR DO SAL PRECURSOR ACETATO E CLORETO A 1000°C, COMPARANDO-OS COM O DE SAL DE NITRATO.....	54
FIGURA 25 –	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DOS PIGMENTOS VERDES OBTIDOS EM DIFERENTES PORCENTAGENS DE COBALTO A 1000°C, COMPARANDO-OS COM O DE SAL DE NITRATO 10%.	55

FIGURA 26 – ESPECTROS RAMAN DOS PIGMENTOS VERDES E DO ZnO COMERCIAL, UTILIZADO COMO REFERÊNCIA.	57
FIGURA 27 – PIGMENTOS VERDES OBTIDOS, EM FORMA DE PÓ.....	58
FIGURA 28 – ESPECTROS DE REFLETÂNCIA UV-VIS DOS PIGMENTOS VERDES (a) EM PÓ; (b) DISPERSOS EM TINTA.....	59
FIGURA 29 – COORDENADAS COLORIMÉTRICAS DOS PIGMENTOS EM PÓ, CONFORME SEU QUADRANTE DE COR.....	62
FIGURA 30 – COORDENADAS COLORIMÉTRICAS DOS PIGMENTOS DISPERSOS EM TINTA, CONFORME SEU QUADRANTE DE COR.....	63
FIGURA 31 – CURVAS DE REFLETÂNCIA ESPECTRAL AJUSTADAS AO ESPECTRO SOLAR PADRÃO DO PIGMENTO N.Co ₆₀₀ : a) EM PÓ; b) DISPERSOS EM TINTA BRANCA.	65
FIGURA 32 – CURVAS DE REFLETÂNCIA ESPECTRAL AJUSTADAS AO ESPECTRO SOLAR PADRÃO DO PIGMENTO N.Co ₈₀₀ : a) EM PÓ; b) DISPERSOS EM TINTA BRANCA.	66
FIGURA 33 – CURVAS DE REFLETÂNCIA ESPECTRAL AJUSTADAS AO ESPECTRO SOLAR PADRÃO DO PIGMENTO N.Co ₁₀₀₀ : a) EM PÓ; b) DISPERSOS EM TINTA BRANCA.	66
FIGURA 34 – CURVAS DE REFLETÂNCIA ESPECTRAL AJUSTADAS AO ESPECTRO SOLAR PADRÃO DO PIGMENTO A.Co ₁₀₀₀ : a) EM PÓ; b) DISPERSOS EM TINTA BRANCA.	66
FIGURA 35 – CURVAS DE REFLETÂNCIA ESPECTRAL AJUSTADAS AO ESPECTRO SOLAR PADRÃO DO PIGMENTO C.Co ₁₀₀₀ : a) EM PÓ; b) DISPERSOS EM TINTA BRANCA.	67
FIGURA 36 – CURVAS DE REFLETÂNCIA ESPECTRAL AJUSTADAS AO ESPECTRO SOLAR PADRÃO DO PIGMENTO N.Co ₂₀ : a) EM PÓ; b) DISPERSOS EM TINTA BRANCA.	67
FIGURA 37 – CURVAS DE REFLETÂNCIA ESPECTRAL AJUSTADAS AO ESPECTRO SOLAR PADRÃO DO PIGMENTO N.Co ₄₀ : a) EM PÓ; b) DISPERSOS EM TINTA BRANCA.	67

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	–	CARACTERÍSTICAS DAS NORMAS REGULAMENTADAS PELA ASTM.	7
TABELA 2	–	DESCRIÇÃO DOS MÉTODOS DE SÍNTESE DE PIGMENTOS MAIS EMPREGADOS.	16
TABELA 3	–	CARACTERÍSTICAS ADOTADAS NA OBTENÇÃO DOS PIGMENTOS BRANCOS (ZnO).....	25
TABELA 4	–	CARACTERÍSTICAS ADOTADAS NA OBTENÇÃO DOS PIGMENTOS VERDES (Co _x Zn _{1-x} O).	26
TABELA 5	–	DADOS COMPARATIVOS REFERENTE AO TAMANHO DO CRISTALITO DOS PIGMENTOS E DO ZnO USADO COMO REFERÊNCIA; OBTIDOS A PARTIR DA EQUAÇÃO 2.	33
TABELA 6	–	MEDIDAS DE ÁREA SUPERFICIAL, VOLUME E RAIOS DO PORO DOS PIGMENTOS BRANCOS (ZnO).....	39
TABELA 7	–	MODOS RAMAN DO CRISTAL DE ZnO, FASE CRISTALINA WURTZITA.....	40
TABELA 8	–	PORCENTAGEM DOS ELEMENTOS PRESENTES NOS PIGMENTOS VERDES OBTIDAS POR XRF.	44
TABELA 9	–	DADOS REFERENTES AO TAMANHO DO CRISTALITO E PORCENTAGEM DE CRISTAÇINIDADE DOS PIGMENTOS VERDES (Co _x Zn _{1-x} O).....	49
TABELA 10	–	MEDIDAS DE ÁREA SUPERFICIAL, VOLUME E RAIOS DO PORO DOS PIGMENTOS VERDES COMPARADOS COM OS VALORES DE ZnO _{ref} COMERCIAL.	56
TABELA 11	–	VALORES COLORIMÉTRICOS DOS PIGMENTOS EM FORMA DE PÓ E DISPERSOS EM TINTA.	61

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

%	–	Porcentagem.
C.Co ₁₀₀₀	–	Pigmento verde obtido a partir do sal precursor cloreto e calcinado à 1000°C.
CIPS's	–	Pigmentos Coloridos Sintéticos.
DRX	–	Difração de Raios X.
I ₀	–	Intensidade de irradiação solar global no intervalo.
IR	–	Infravermelho.
I _R	–	Intensidade da irradiação solar global refletida pela amostra no intervalo medido.
IUPAC	–	International Union of Pure and Applied Chemistry.
MEV	–	Microscopia Eletrônica de Varredura.
N.Co ₁₀₀₀	–	Pigmento verde obtido a partir do sal precursor nitrato e calcinado à 1000°C.
N.Co ₆₀₀	–	Pigmento verde obtido a partir do sal precursor nitrato e calcinado à 600°C.
N.Co ₈₀₀	–	Pigmento verde obtido a partir do sal precursor nitrato e calcinado à 800°C.
N.Co20	–	Pigmento verde obtido a partir do sal precursor nitrato (20% de cobalto), sendo calcinado à 1000°C.
N.Co40	–	Pigmento verde obtido a partir do sal precursor nitrato (40% de cobalto), sendo calcinado à 1000°C.
NIR	–	Near Infrared Reflectance.
PIS	–	Pigmentos Inorgânicos Sintéticos.
R _s	–	Refletância Solar Ajustada.
UV-Vis	–	Ultravioleta-Visível.
XRF	–	Fluorescência de Raios X.
ZnO ₁₀₀₀	–	Pigmento branco de óxido de zinco calcinado à 1000°C.
ZnO ₆₀₀	–	Pigmento branco de óxido de zinco calcinado à 600°C.
ZnO ₈₀₀	–	Pigmento branco de óxido de zinco calcinado à 800°C.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO	2
2. REFERENCIAL TEÓRICO	4
2.1 Radiação Solar	4
2.2 Refletância Solar	7
2.3 A influência da radiação solar no conforto térmico das edificações	9
2.4 Pigmentos	12
2.4.1 Pigmentos Refletivos	13
2.5 Revestimentos Frios: Tintas contendo pigmentos refletivos	14
2.5.1 Definição: Tintas	14
2.6.1 Métodos de Síntese de PIS	16
2.6.2 Amido	18
2.6.3 Óxidos	19
2.6.4 Óxido de Zinco	20
2.6.5 Zincatos Coloridos: Óxido de Zinco dopado com Cobalto	21
3. OBJETIVOS	23
3.1 Objetivo Geral	23
3.2 Objetivos Específicos	23
CAPÍTULO 2	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1 Reagentes	25
4.2 Preparação da matriz branca precursora	25
4.3 Preparação do Óxido de Zinco (ZnO)	25
4.4 Preparação dos pigmentos verde ($\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$)	26
4.5 Técnicas de Caracterização	28
4.5.1 Difractometria de Raios X (DRX)	28
4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	29
4.5.3 Fluorescência de Raios X (XRF)	29
4.5.5 Determinação de área específica por método B.E.T.	29
4.5.6 Espectroscopia Raman	30
4.5.7 Espectroscopia de reflectância eletrônica (UV-Vis)/ Colorimetria (medidas de CIEL*a*b*)	30

4.5.7	Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR).....	31
	CAPÍTULO 3	32
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	33
5.1	Difratometria de Raios X (DRX)	33
5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura com Energia Dispersiva (MEV).....	35
5.3	Propriedades texturais – B.E.T	37
5.4	Espectroscopia Raman.....	40
5.6	Conclusões Parciais	43
	CAPÍTULO 4	44
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
6.1.	Difratometria de Raios X (DRX)	46
6.2	Microscopia Eletrônica de Varredura com Energia Dispersiva (MEV).....	51
6.4	Determinação da Área Específica por Método B.E.T.	53
6.5	Espectroscopia Raman.....	57
6.6	Espectroscopia de Reflectância (UV-Vis).....	59
6.6.1	Colorimetria (medidas de CIEL*a*b*)	61
	CAPÍTULO 5	66
6.7	Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR).....	67
	CAPÍTULO 6	71
7.	CONCLUSÕES	72
8.	PERSPECTIVAS FUTURAS	73
	REFERÊNCIAS	74

CAPÍTULO 1

Introdução ~ Referencial Teórico ~ Objetivos

1. INTRODUÇÃO

O efeito conhecido como “ilhas de calor urbano” eleva a temperatura nos centros das cidades tornando-as mais quentes em comparação com as áreas rurais. Esse fenômeno é devido a maior massa acumulativa, a alta absorção de radiação pelos materiais presentes nesta região e o desmatamento (ALCHAPAR; CORREA; CANTÓN, 2012).

E assim, com o crescimento da migração das populações rurais para as grandes cidades fez com que ocorresse o aumento no número de construções, maior aglomeração urbana e diminuição das áreas arborizadas, fazendo com que o fenômeno “ilhas de calor urbano” se intensificasse. E com o aumento da temperatura nestas áreas, conseqüentemente aumentou-se o consumo de energia elétrica, devido aos gastos com sistemas de climatização e refrigeração. Segundo dados da Abrava (Associação Brasileira de Refrigeração, Ar condicionado, Ventilação e Aquecimento), o Brasil tem apresentado um crescimento anual de 8% na compra de sistemas refrigeradores, um número superior ao PIB, chegando a um faturamento de mais de US\$ 14 bilhões em 2013 em sistemas de refrigeração¹.

E com o aumento no consumo de energia, e as mudanças climáticas causadas pelo processo de urbanização, fazem-se necessárias mudanças nos revestimentos das construções, fazendo com que desempenhassem um papel importante no equilíbrio térmico de uma cidade. Assim, surge a necessidade do uso de revestimentos frios, que tem o objetivo de diminuir a temperatura no interior das edificações. Entre os revestimentos destaca-se as tintas, por possuírem em sua composição pigmentos com propriedades refletivas, que são aplicadas em superfícies exteriores, tais como telhados, fachadas, pavimentos, envidraçados e automotivos (AKBARU; MATTHEWS, 2012; HEDAYATI et al., 2015a).

A incorporação de revestimentos frios resulta de uma técnica passiva e eficiente na diminuição da temperatura nas regiões urbanas, diminuindo conseqüentemente a demanda de consumo de energia elétrica ocasionado pelo uso de ar condicionados. Os pigmentos presentes no revestimento podem apresentar qualquer cor, pois a refletividade e a absorção são independentes uma da outra (BENDIGANAVALLE; MALSHE, 2008).

Mas, o que são os pigmentos? Pigmentos são particulados sólidos inorgânicos ou orgânicos insolúveis ou parcialmente solúveis no substrato no qual venha a ser incorporado,

¹Fonte: <https://installca.wordpress.com/2015/03/28/o-brasil-3ranking-mundial-de-ar-condicionado-e-refrigeracao-um-dos-maiores-mercados/> acesso dezembro de 2017.

sendo utilizados na forma de dispersões. Eles conferem cor, opacidade, rigidez mecânica e reforço à fase em que estão dispersos, a tinta (BENDIGANAVALLE; MALSHE, 2008), e elas consistem basicamente de pigmentos em aglutinantes na presença de solventes e aditivos, sendo que suas propriedades finais dependem destes constituintes. Os pigmentos geralmente alteram o aspecto do revestimento por absorção ou dispersão de luz (BENDIGANAVALLE; MALSHE, 2008), classificados com base no seu desempenho como pigmento decorativo ou de proteção, conferindo até mesmo propriedades especiais aos revestimentos, como por exemplo, a reflexão da radiação infravermelha (BENDIGANAVALLE; MALSHE, 2008; MALSHE; SIKCHI, 2002), especificamente infravermelho próximo (NIR), responsável pela produção de calor.

Assim, o desenvolvimento de novos pigmentos coloridos com propriedades refletivas torna-se interessante do ponto de vista econômico e ambiental, aumentando o seu estudo significativamente ao longo dos anos. Neste trabalho pigmentos brancos de zinco (ZnO) e zincatos verdes de cobalto ($\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$) foram sintetizados pelo método de gelatinização em meio reacional com amido e calcinados em diferentes temperaturas. Os pigmentos foram caracterizados e dispersos em tinta a fim de estudar suas propriedades refletivas.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Radiação Solar

A radiação solar é a energia radiante emitida pelo Sol, esta radiação que atinge a Terra é eletromagnética, sendo fonte de energia para todos os seres vivos, é a contribuinte responsável pela manutenção da vida na Terra, mantendo o planeta aquecido o ano todo (KELLY; GIBSON, 2011). A troca de energia entre a Terra e o Sol que ocorre por radiação eletromagnética é absorvida pelo planeta e refletida de volta para o espaço (REQUENA, 2009), fornecendo anualmente cerca de $1,5 \times 10^{18}$ kWh de energia (SPIRO; STIGLIANI, 2009). E é esta mesma radiação, um dos fatores fundamentais para a análise do desempenho térmico das edificações, sendo que as propriedades das superfícies atingidas dependem dos diferentes processos de transferência de calor entre a edificação e o meio ambiente (CASTRO, 2005).

A radiação solar abrange uma ampla gama de comprimentos de onda, que varia de 295-2500 nm, dado que grande parte da energia total nem chega a atingir a superfície terrestre, devido a sua absorção pela atmosfera (BENDIGANAVALE; MALSHE, 2008; MALSHE, 2002).

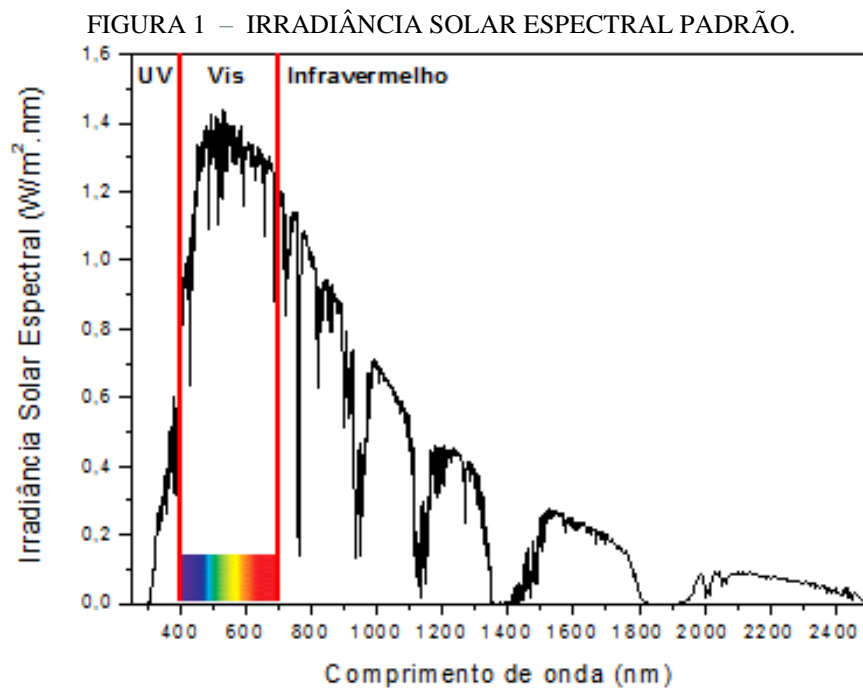
A Figura 1 apresenta o espectro solar, em que podemos observar os intervalos de onda de cada região do espectro. Dado que estes intervalos determinados pelos comprimentos de ondas apresentam energias distintas e assim, afetam o material incidente de diferentes formas, produzindo efeitos interessantes sobre as propriedades dos revestimentos. A energia do Sol que atinge a superfície da Terra é dividida em três intervalos principais:

Região Ultravioleta (UV) - (295-400 nm): a região UV começa em 295 nm, neste ponto ocorre o corte atmosférico. Esta radiação energética é responsável pela quebra de ligações, sendo também a responsável pelas queimaduras solares. A radiação UV representa cerca de **5%** da energia solar que atinge a superfície da Terra. E é a responsável pela degradação dos revestimentos, devido ao seu nível de energia que é suficiente para quebrar as ligações primárias (BENDIGANAVALE; MALSHE, 2008; RYAN, 2005).

Região do Visível (VIS) – (400-780 nm): Cerca de 50% da energia solar ocorre na região do visível. Os pigmentos absorvem seletivamente a luz visível e refletem os demais, se uma superfície reflete toda a faixa de comprimento de onda visível, então ele é branco, se há a absorção de toda a faixa e nenhuma reflexão nesta região, a superfície é preta. Se alguma

região desta luz é absorvida e outras refletidas, então o objeto é colorido. Assim, a região do visível compõe os comprimentos de onda que nos dão a percepção de cor (BENDIGANAVALÉ; MALSHE, 2008; RYAN, 2005).

Região Infravermelha (IV) – (780-2500 nm): Corresponde aproximadamente 45% da energia solar. Como pode ser visto na Figura 1, a região de maior incidência solar encontra-se entre 780-1200 nm, sendo a região de maior produção de calor, além de 2500 nm há pouca incidência. Esta região de incidência quando absorvidas resultam no aquecimento das superfícies (BENDIGANAVALÉ; MALSHE, 2008; RYAN, 2005). O infravermelho diferente do visível não excita a retina para dar a sensação de cor ela é invisível, porém a pele a sente em forma de calor (OUCHI, 2005).



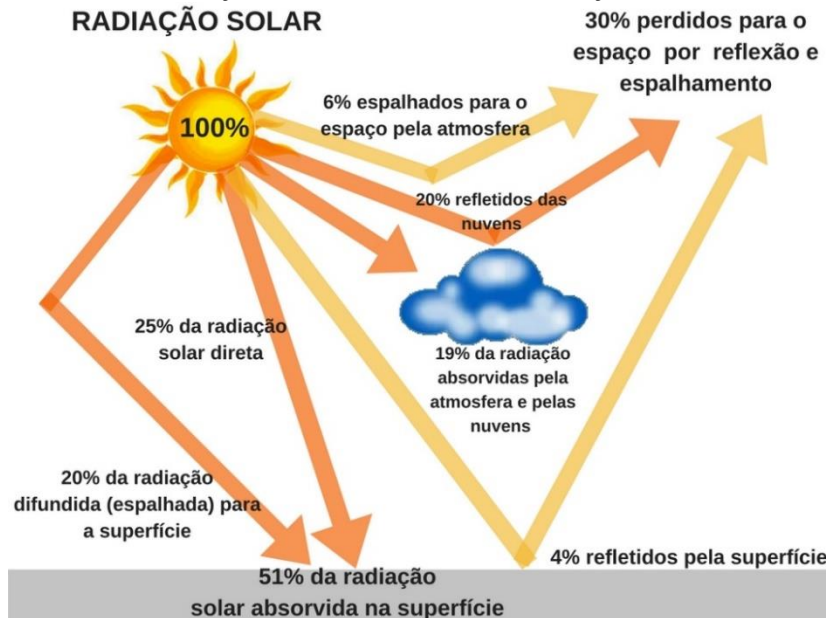
FONTE: Adaptado da ASTM G173-03 (2012).

Da energia total incidente pelo sol ao atravessar a atmosfera terrestre, apenas parte dela chega até a superfície terrestre, conforme mostra a Figura 2. Sendo que, 30% da radiação solar é refletida e ou/ retroespalhada de volta para o espaço².

A parcela de radiação que não é absorvida e nem refletida chega à superfície terrestre dividida em: **Radiação direta**, sendo esta a parcela da radiação solar que passa livremente pela atmosfera e é incidida sobre a superfície em diferentes ângulos, dependendo da posição relativa do Sol a cada momento (SANTOS, 2013); e a **Radiação difusa** que é a parte da radiação dispersa pela atmosfera, sendo refletida pelas moléculas de ar, água e poeira, e parte

dela é absorvida por gases como ozônio, vapor de água e gás carbônico (DUFFIE; BECKMAN, 1991 apud PEREIRA et al., 2015). Visto que a **Radiação Global** é a soma dessas parcelas.

FIGURA 2 – DISTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DA RADIAÇÃO SOLAR INCIDENTE².



Porém, quando a luz incidida nas três regiões (ultravioleta, visível, infravermelho próximo) são absorvidas por uma superfície, provoca um ganho de calor, o que leva ao aumento da temperatura das estruturas urbanas (BAO et al, 2016), provocando assim o aumento da temperatura ambiente. E devido ao aumento da temperatura nos grandes centros urbanos somado com a emissão de gases na atmosfera, há o aumento do fenômeno conhecido como ilha de calor urbano. Esse fenômeno vem promovendo um aumento drástico da demanda por energia, especialmente a energia consumida pelos sistemas resfriadores. Assim, um dos meios mais eficazes para tentar amenizar este efeito é controlar a quantidade de energia absorvida pelas superfícies das edificações com o desenvolvimento de pigmentos reflectores de radiação NIR (BAO et al., 2016; JEEVANANDAM, 2007). A transferência de calor por radiação pode ser diminuída através da redução da absorção da energia solar com o emprego de superfícies refletoras, pintadas com tintas com propriedades refletivas contribuindo assim, para a redução da absorção de calor.

² Esquema adaptado: <http://fisica.ufpr.br/grimm> acesso janeiro de 2018.

2.2 Refletância Solar

A refletância solar mede a capacidade de um material de refletir a radiação solar de sua superfície, levando em consideração a refletância solar hemisférica. Porém, a medição de refletância espectral é constante ao longo de todo o espectro, e a intensidade da radiação solar que atinge a superfície terrestre não é, devido a sua dispersão por interferentes no meio, é necessário corrigir os valores de refletância obtida de uma amostra, ou seja, corrigir os valores de refletância espectral, para cada comprimento de onda, a partir de uma espectro solar padrão adotado, e então integrados no intervalo medido (PEREIRA et al., 2015).

Diferentes métodos e equipamentos já foram desenvolvidos com a finalidade de obter os valores de refletância solar das superfícies. Visto que três dos métodos são regulamentados pela ASTM (Tabela 1), esses métodos levam em consideração diferentes equipamentos de medição e indicados para superfícies com diversas características.

TABELA 1 – CARACTERÍSTICAS DAS NORMAS REGULAMENTADAS PELA ASTM.

Normas	Características
ASTM E903	Indicada para medições de superfícies planas ou homogêneas com pequena área, feitas com o uso de espectrofotômetro com esfera integradora (ASTM, 2012a). Os valores de refletância espectral precisam ser ajustados utilizando um espectro solar padrão (ASTM G173), afim de obter o valor da refletância solar (ASTM, 2012b).
ASTM C1549	Utilizada para medições de superfícies planas com dimensões maiores de 3x3 cm, utilizando um refletômetro. O equipamento permite a realização de medições em laboratório ou em campo (PEREIRA et al., 2015).
ASTM E1918	Utilizada para análises em campo, com a utilização de um piranômetro. Para a análise com a aplicação deste método, a refletância solar é avaliada através de amostras com área mínima de pelo menos 4 metros de diâmetro. Este método é adotado no caso de avaliação de superfícies rugosas ou curvas (PEREIRA et al., 2015).

FONTE: O autor (2018).

A refletância de uma superfície varia em função do comprimento de onda da radiação incidente (PEREIRA et al., 2015). Por isso, o método mais preciso para identificar a refletância solar da amostra é realizar a medição dessa propriedade através da espectroscopia, verificando assim, a refletância da amostra ao longo do espectro solar. Os estudos mais realizados são em superfícies homogêneas, com o uso de um espectrofotômetro com esfera

integradora, por isso a norma ASTM E903 (ASTM, 2012a) é a mais utilizada, sendo melhor discutida devido ao seu emprego neste trabalho.

A ASTM E903 indica que as medições devem ser realizadas na faixa de comprimento de onda de aproximadamente 300 a 2500 nm. E seus valores de refletância espectral devem ser corrigidos, adotando um espectro solar padrão da norma ASTM G173. O espectro padrão da norma ASTM G173-03 (ASTM, 2012b) apresenta os valores espectrais da irradiação solar hemisférica global no intervalo de 280 a 4.000 nm (Figura 1), composta pela radiação direta, somada à radiação difusa que é dispersa pela atmosfera e refletida pelo solo para uma superfície orientada ao Sul e com inclinação de 37°, com condições hemisféricas médias do território dos Estados Unidos (PEREIRA et al., 2015). Como não existem dados para que se faça a correção nas condições do território brasileiro, esta é comumente utilizada como referência.

O cálculo da refletância solar (Equação 1) de uma amostra é realizada segundo a norma ASTM E903-12, equação 10 da norma (ASTM, 2012a), com uma integral da amostra com o espectro da irradiação solar padrão segundo a norma ASTM G173-03, Tabela 2 da norma.

$$R_s = \frac{I_R}{I_0} = \frac{\int_0^{\infty} R_{\lambda} i_{\lambda,i} d\lambda}{\int_0^{\infty} i_{\lambda,i} d\lambda} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: R_s é a refletância solar ajustada (%); I_R a intensidade da irradiação solar global refletida pela amostra no intervalo medido (W/m^2); I_0 é a intensidade de irradiação solar global no intervalo (W/m^2).

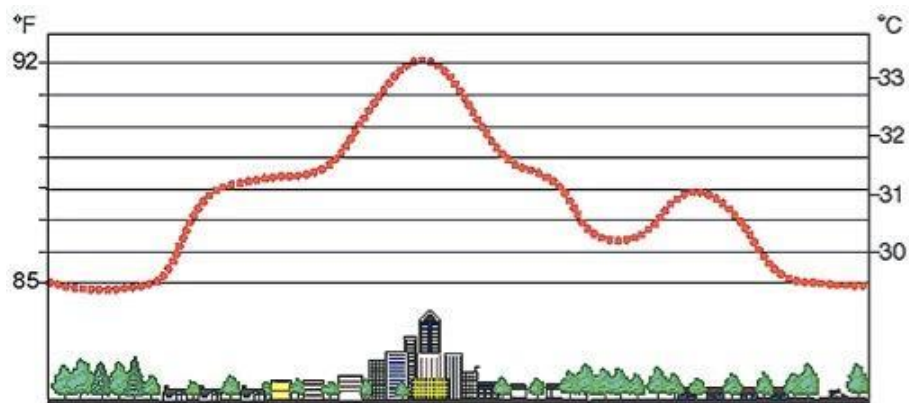
A refletância solar é um fator importante que afeta diretamente a superfície e a temperatura ambiente. Sendo que, superfícies com baixa emissividade podem irradiar efetivamente pouco para o céu, e portanto, ficam mais quentes (SANTOS, 2013). Assim, a determinação da refletância solar podem ajudar pesquisadores e especialistas a adotar os materiais eficientes na refletividade da irradiação solar, tornando a temperatura ambiente das construções amenas.

2.3 A influência da radiação solar no conforto térmico das edificações

Devido ao grande crescimento da área urbana, os grandes centros estão sofrendo as consequências de seu mau planejamento, superaquecendo estas áreas e consequentemente intensificando o fenômeno “ilha de calor urbano” que produz temperaturas mais elevadas do ar quando comparados as áreas rurais (ALCHAPAR; CORREA; CANTÓN, 2012).

Este fenômeno nos grandes centros urbanos é gerado devido as modificações causadas ao ambiente, devido as construções de concreto e dos asfaltos, além dos inúmeros edifícios contruídos, que modificam naturalmente a corrente dos ventos (ALBUQUERQUE, 2012). Assim, essas áreas com incidência solar constante ao longo do dia, quando anoitece este calor acumulado é irradiado, sendo absorvido pelos concretos ou até mesmo pelos vidros das construções aquecendo todo o ambiente ao redor, visto que a temperatura nas áreas urbanas chegam a ser de 4°C a 8°C mais alta comparada aos centros rurais (SANTAMAURIS; SYNNEFA; KARLESSIET, 2011; SYNNEFA, 2011), devido a ausência de áreas refletoras de radiação (Figura 3).

FIGURA 3 – ESQUEMA ILUSTRANDO O EFEITO “ILHAS DE CALOR URBANO”³.



A substituição da vegetação natural por prédios, casas, asfaltos, concretos, telhados, vidros e as demais construções provocam o acúmulo de calor, ocasionando um superaquecimento, e com o aumento do calor nestas áreas o consumo de energia aumenta, devido ao uso constante de sistemas resfriadores, aumentando assim a demanda por geração de energia, além dos problemas de saúde dos habitantes causadas pelo desconforto térmico (SANTAMOURIS et al., 2007 apud ALCHAPAR; CORREA; CANTÓN, 2012).

³ Fonte: https://serc.carleton.edu/eet/cities_warm/teaching_notes.html acesso em janeiro de 2018.

E é devido a estes problemas que muitos estudos estão sendo realizados a fim de identificar o potencial resfriamento nos telhados frios e as possíveis melhorias do conforto térmico no interior das edificações, a fim de amenizar o efeito ilhas de calor urbano. Os materiais utilizados no revestimento das estruturas desempenham um papel importante no equilíbrio térmico, a incorporação de materiais frios vêm se mostrando uma técnica passiva eficiente para diminuir a demanda de energia e esfriar o ambiente na estação veraneia, reduzindo a temperatura nas superfícies e no ar ambiente (SANTAMOURIS, SYNNEFA, KARLESSIET, 2011).

Por isso, uma das alternativas para diminuir o calor nas grandes cidades seria revestir as construções com os materiais frescos, que referem-se principalmente a pigmentos inorgânicos com alta refletância solar NIR (HEDAYATI et al., 2015a). Esses materiais estão sendo empregados em superfícies das edificações, como telhados, paredes e fachadas (LEVINSON, AKBARI, REILLY, 2007; TAKEBAYASHI, MORIYAMA, 2007), automotivos (MARCOS, PINO, BORDONS, GUERRA, 2014) e aplicações em vidros (NAGAMEDIANOVA et al., 2011). Os pigmentos brancos de dióxido de titânio (TiO_2) possuem alta refletividade solar (FANG et al., 2014), porém ele nem sempre é utilizado, devido a sua coloração branca, que além de não satisfazer a demanda do consumidor (HEDAYATI et al., 2015a), diminui a sua eficiência devido ao efeito do acúmulo da sujeira depositada ao longo do tempo. Em contrapartida, materiais escuros tem seu poder refletivo aumentado ao longo de sua exposição à intempéries, devido ao seu desbotamento.

Outros estudos (KONOPACKI; AKBARI, 2001) denotaram uma economia de energia diária de 11% em uma loja de varejo em Austin, através de uma aplicação de uma membrana refletiva na cobertura do edifício. Parker, Sherwin e Sonne (1998) analisaram o uso de coberturas refletivas em uma escola localizada na Flórida, registrando economias de energia diária de 25%. Estas pesquisas demonstraram o alto impacto na economia de energia, resultante da utilização de superfícies refletivas.

Assim, a estratégia é a aplicação de revestimentos refletivos, principalmente formulados com pigmentos frescos não brancos com a formulação de pigmentos coloridos complexos (CIPS's) ou óxidos metálicos mistos (HEDAYATI et al, 2015a). Este grupo de pigmentos em particular é conhecido por sua alta absorção na região do visível e alta refletividade NIR (WHITE, 2009). Com isso, surge a necessidade de produzir tintas com colorações escuras com alta refletividade solar e alta emissividade para aplicação em coberturas de telhados e paredes de edificações.

2.4 Pigmentos

A palavra “pigmento” é de origem latina *pigmentum* e a princípio significava cor em um material colorido. Mais tarde a palavra foi utilizada para denominar um material colorido (HEINE, 1998 apud MILANEZ, 2003).

Atualmente a palavra pigmento se refere a substâncias inorgânicas ou orgânicas que são insolúveis ou substancialmente insolúveis no meio em que são utilizados, sendo empregados na forma de dispersões (BENDIGANAVALE, MALSHE, 2008). Eles são responsáveis por conferir cor, opacidade, rigidez mecânica e reforço à fase contínua em que estão dispersos. São sólidos de fina granulometria responsável pela aparência da película final formada. Segundo Amarilla et al. (2001) o pigmento pode afetar a viscosidade, durabilidade, a resistência e as propriedades reológicas da tinta. Porém as propriedades finais da tinta ou revestimento, não dependem exclusivamente do pigmento, mas também do ligante e dos aditivos.

Os pigmentos e corantes são incluídos na classe geral “materiais corantes”, significando todos os materiais com propriedades colorantes. Porém, a característica que distingue os pigmentos dos corantes é sua solubilidade, sendo que os corantes são solúveis no substrato, perdendo as suas propriedades estruturais e cristalinas, e o pigmento como dito anteriormente confere cor através da dispersão mecânica no meio a ser colorido. Seu maior emprego está concentrado nas indústrias de tintas, vernizes, plásticos, tintas para impressão de papel e tecidos, materiais de construção, indústria cerâmica entre outros. Visto que no setor cerâmico os pigmentos são utilizados na produção de cerâmicas de revestimento e pavimento, seja na preparação de esmaltes ou na coloração de cerâmicas esmaltadas do tipo grés (BONDIOLI; MANFREDINI; OLIVEIRA, 1998).

Os pigmentos alteram o aspecto do revestimento por absorção ou por dispersão da luz, sendo classificados com base em seu desempenho como pigmento decorativo ou de proteção (BENDIGANAVALE, MALSHE, 2008), ou até mesmo conferem propriedades adicionais, tal como a reflexão da radiação infravermelha (MALSHE, 2002). Tais propriedades podem ser alteradas ou conferidas à tinta dependendo da natureza química do pigmento, presença de grupos cromóforos, da morfologia das partículas, dispersão em tinta (SILVA, 2005) e tamanho de partícula.

2.4.1 Pigmentos Refletivos

São denominados pigmentos refletivos aqueles que refletem significativamente a região do infravermelho além de refletir seletivamente na região do visível. Segundo Fang et al. (2013) os pigmentos refletivos no NIR são classificados em orgânicos e inorgânicos. Em que os pigmentos inorgânicos são em sua maioria sintetizados através da calcinação em altas temperaturas de misturas de hidróxidos metálicos, nitratos, acetatos ou mesmo óxidos (BENDIGANAVALLE, MALSHE, 2008). Estes pigmentos possuem excelente resistência ao intemperismo e alta estabilidade ao calor, fator este que contribui para o seu emprego em tintas para os telhados. Além de serem estáveis, quimicamente inertes, podendo até mesmo resistir a meios quimicamente agressivos e ainda manter a cor da superfície.

Segundo o trabalho de Kiomarsipour et al. (2013) o tamanho da partícula do pigmento expressa grande importância para a sua propriedade refletiva no infravermelho, denotando maior refletividade para partículas em escala nanométrica. Assim, pigmentos constituídos por pequenas partículas melhoram sua propriedade refletiva, pois quanto menor o tamanho de partícula maior sua área superficial e conseqüentemente maior a sua refletância (SANJEEV, NARENDRA, MADAN, 2012). Segundo Fang et al. (2013) para maior refletividade, o tamanho da partícula deve ser mais da metade do comprimento de onda da luz a ser refletida, ou seja, para refletir a luz infravermelha próxima (800-1200 nm), o tamanho da partícula do pigmento de ser de aproximadamente 400 a 600 nm. Porém, a refletividade no NIR de uma partícula não depende exclusivamente do seu tamanho, mas também do meio circundante, dispersão na tinta, concentração da resina e comprimento de onda da radiação incidente.

A refletância e a absorvância são independentes uns dos outros, sendo que um pigmento refletivo no infravermelho pode apresentar qualquer cor, basta na tinta conter pigmentos refletivos em sua composição. Pigmentos brancos (ex: TiO_2 ; ZnO ; Al_2O_3) quando comparados com outros pigmentos apresentam alto valor de refletividade, devido a sua coloração clara. O dióxido de titânio (TiO_2) é o mais utilizado como pigmento refletivo, devido ao seu alto índice de refração e fotoestabilidade. Porém, busca-se alternativas mais baratas e de diversificada coloração como os CIPS's, a fim de produzir revestimentos inovadores e eficientes. A Shepherd Color por exemplo, desenvolveu uma linha de produtos denominados pigmentos refletivos a IR Arctic®, com uma ampla paleta de cores que permite a formulação de revestimentos refletivos na região do infravermelho de longa durabilidade (RYAN, 2005).

Outras pesquisas vêm sendo realizadas no contexto de avaliar potenciais pigmentos para tal aplicação, como os pigmentos: coloridos de $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ apresentando ampla gama de cores e com desempenho refletivo NIR acima de 40% (HEDAYATI et al, 2015a); dopados com Fe^{3+} na matriz $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ (BAO et al., 2016) apresentando alta refletividade; de CoCr_2O_4 sintetizados via Pechini (HEDAYATI et al., 2015b) com resultados promissores expressando seu potencial como pigmento refletor .

2.5 Revestimentos Frios: Tintas contendo pigmentos refletivos

As tintas são utilizadas para diversas finalidades, desde a decoração e proteção de superfícies, até para impressão nas indústrias gráficas (DORNELLES, 2008). Porém seu maior segmento é na linha decorativa, imobiliária ou tintas para a construção civil. Sendo utilizadas principalmente para proteção das superfícies às intempéries e efeito decorativo (DORNELLES, 2008). Com a ampla variedade de cores às tintas destinadas a esse segmento, os fabricantes de tintas não buscam apenas o aspecto visual mas também agregar valor, através das propriedades adicionais dadas a mesma.

Como a maioria dos materiais de construção, as tintas são de natureza não metálica e assim absorvem grande parte da energia térmica incidente e irradiam novamente para o ambiente (VITTORINO; SATO; AKUTSU, 2003). Porém quando em sua composição há pigmentos seletivos, estas são classificadas como revestimentos frios. Estes revestimentos devem apresentar baixa capacidade de absorção, com redução de temperatura na superfície do revestimento, e diminuição do calor a ser transferido para o interior da construção (TATUM, 1999 apud IKEMATSU, 2007).

Antes porém, para melhor compreender o comportamento das tintas frente à radiação solar, apresenta-se um aparato sobre as características e propriedades das tintas e de seus principais componentes.

2.5.1 Definição: Tintas

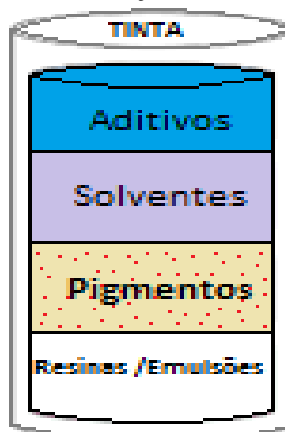
As tintas são misturas homogêneas constituídas principalmente por resinas, pigmentos, solventes e aditivos (Figura 4) que, quando aplicados em camada fina, formam uma película seca (DORNELLES, 2008). Sendo que, a resina é a parte não volátil da tinta, de origem

natural, artificial ou sintética, sendo a responsável pela aglutinação das partículas de pigmentos e formação da película seca.

O pigmento presente nas tintas é o único constituinte que lhe confere opacidade, tornando a película seca opaca. Além de serem responsáveis pelas propriedades anti-corrosivas, mecânicas, resistência aos produtos químicos e brilho (MARQUES; RODRIGUES, 2000). E os aditivos são os que proporcionam características especiais à mesma, como os secantes, espessantes, anti-espumantes, niveladores, estabilizadores, biocidas, etc, sendo que sua composição em tinta é inferior a 5%. Estes constituintes formam a película final que tem como finalidade decorar e proteger.

Segundo dados divulgados pela Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas, Abrafati, as principais tintas utilizadas no Brasil são à base de água, representando 80% do mercado (DORNELLES, 2008). Denominadas genericamente de látex, são baseados em dispersões aquosas poliméricas tais como: acrílicas, vinílicas, polivinílicas etc.

FIGURA 4 – COMPOSIÇÃO BÁSICA DA TINTA.



FONTE: O autor (2018).

Como mencionado anteriormente, de modo geral, os pigmentos podem ser divididos em duas categorias: inorgânicos e orgânicos, ainda em naturais ou sintéticos. Sendo objeto de estudo neste trabalho, a obtenção de pigmentos inorgânicos sintéticos (PIS), devido sua excelente estabilidade química e térmica, e principalmente por apresentar menor toxicidade comparados à outros, para o homem e a natureza (CASQUEIRA; SANTOS, 2008). Os PIS compreendem compostos de diferentes classes e propriedades físicas e químicas.

Esta classe de pigmentos se diferem dos naturais principalmente, por serem preparados por rotas químicas de síntese (CASQUEIRA; SANTOS, 2008; ZANNINI, 2003). Visto que o método mais utilizado industrialmente prevê a sua obtenção através da calcinação dos seus

sais precursores. Os PIS quando comparados com os naturais, se destacam por apresentarem alto grau de pureza e uniformidade, maior estabilidade térmica e química e maior variabilidade de cores, porém podem ser mais caros, devido aos custos relacionados à sua síntese.

2.6.1 Métodos de Síntese de PIS

Se tratando de obtenção de pigmentos há muitas décadas estes eram obtidos via tratamento e purificação de minerais naturais produzindo cor (CASQUEIRA; SANTOS, 2008). Porém, a busca por novas cores e a agregação de valor aos mesmos requerem novos métodos que permitissem a síntese de pigmentos, com as características apropriadas à aplicação destinada, como por exemplo, na pigmentação de cerâmicas, que requerem pigmentos que apresentam alta estabilidade química e térmica, reprodutibilidade da cor, entre outras (CASQUEIRA; SANTOS, 2008), ou até mesmo na sua propriedade refletiva no infravermelho, com o controle do tamanho e morfologia da partícula (KIOMARSIPOUR et al., 2013).

Os métodos encontrados possibilitam a obtenção de pigmentos cujas propriedades como morfologia das partículas, tamanho, resistência a álcalis e ácidos e também a cor desejada podem ser controladas conforme a rota de síntese escolhida (CASQUEIRA, SANTOS, 2008; CUNHA et al., 2005), podendo destacar o método sol-gel, reação no estado sólido, precipitação, reação de combustão e Pechini, sendo estes descritos na Tabela 2. A síntese utilizada para a obtenção dos pigmentos brancos (ZnO) e verdes ($\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$) estudados neste trabalho é o método de gelificação em meio reacional com amido, que foi adaptado para este trabalho devido sua fácil execução e baixo custo.

No geral, a preparação de partículas é um processo com diversos fatores que podem afetar as propriedades finais do pigmento. No caso da preparação de partículas de óxidos metálicos, é importante obter uma distribuição de tamanho no produto final e controle morfológico (ZAK et al., 2013). Para que haja um controle do crescimento das partículas e agregação dos grãos, pesquisadores vem tentando empregar vários ligantes orgânicos na obtenção dos mesmos. O polietilenoglicol (CHENG; SAMULSKI, 2004); brometo de cetiltrimetil amônio (ZHAI et al., 2008); e a gelatina (ZAK et al., 2011), são alguns dos agentes de polimerização que foram utilizados para controlar a morfologia e o tamanho das partículas (ZAK et al., 2013). Pensando neste propósito, neste trabalho utilizou-se do amido

como agente de polimerização, além de ser uma matéria prima renovável, biodegradável e atóxico.

TABELA 2 – DESCRIÇÃO DOS MÉTODOS DE SÍNTESE DE PIGMENTOS MAIS EMPREGADOS.

MÉTODO	PROCESSO	VANTAGEM	DESVANTAGEM
Convencional (Reação no estado sólido)	Baseia-se na mistura de óxidos e tratamento térmico, geralmente, em temperaturas elevadas. Para a obtenção dos pigmentos, o processo é influenciado pelo controle de cada etapa específica (CASQUEIRA; SANTOS, 2008).	Processo simples, relativamente barato, sendo o método mais utilizado industrialmente.	Necessidade de moagem dos produtos; elevadas temperaturas de calcinação (CASQUEIRA; SANTOS, 2008)..
Precipitação	Ocorre a incorporação das substâncias solúveis aos precipitados durante a formação do pigmento, ocorrendo de duas maneiras: por formação de soluções sólidas ou adsorção na superfície (LESKELÄ,; LESKELÄ, 1984; COSTA, 2014).	Método fácil para ser executado em laboratório.	Temperatura de calcinação relativamente alta; pós com elevado tamanho de partículas (CASQUEIRA; SANTOS, 2008)..
Sol-Gel	Obtém-se géis, baseados tipicamente em alcóxidos, produzidos segundo reações de hidrólise e policondensação em baixas temperaturas, convertidos a pó por tratamento térmico em temperatura relativamente baixa (SCHMIDT, 1988).	Redução no consumo de energia, o processo de moagem permite o controle da morfologia dos pós; formação de materiais amorfos e cristalinos (CASQUEIRA; SANTOS, 2008)..	Processo caro, devido ao alto custo dos reagentes utilizados (SCHMIDT, 1988).
Precusores Poliméricos (Método Pechini)	Utilizado na síntese de óxidos policatiônicos, baseando-se na formação de quelatos entre os cátions metálicos (na forma de sais em solução aquosa) com um ácido hidrocarboxílico. Adiciona-se um poliálcool, para promover a polimerização pela reação de poliesterificação entre o citrato do íon metálico e o poliálcool (PECHINI, 1967).	Formação de pós com boa homogeneidade; tamanho de partículas menores; alta pureza; baixo custo e baixa temperatura de processamento.	---
Reação de Combustão	Utiliza-se reações exotérmicas e autossustentáveis entre um agente oxidante (sais de nitratos dos cátions desejados, p.e.) e um combustível redutor tipo ácido policarboxílico (ácido cítrico, glicina, alanina, etc.) (COSTA, 2014; XANTHOPOULOU, 1998).	Obtenção de pós-ultrafinos; partículas nanométricas; com alta pureza; porosas; com homogeneidade e composição química controlada (COSTA, 2014; XANTHOPOULOU, 1998).	---

FONTE: O autor (2018).

2.6.2 Amido

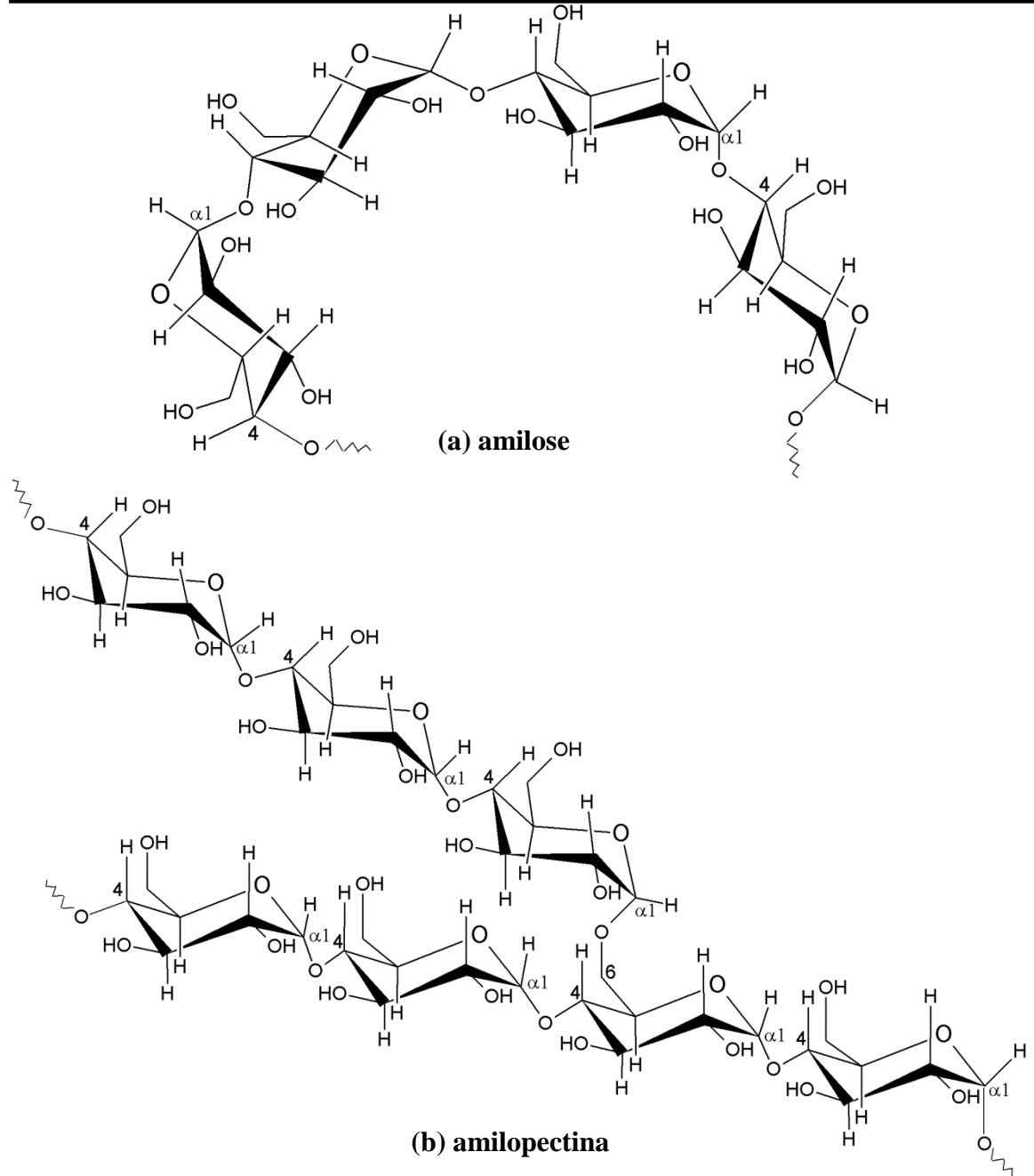
O amido tem boa reatividade química em comparação com outros carboidratos, devido a reatividade dos grupos hidroxilas e das suas unidades de α -glicose, podendo reagir de forma semelhante aos grupos hidroxilad de álcoois primário e secundário (ZAK et al., 2013), por estes motivos podem servir como agente de oxidação para sais metálicos (STAROSZCYK; JANAS, 2010 apud ZAK et al., 2013) e, agir como agente de polimerização adequado. Zhang et al. (2011) utilizaram amido a fim de preparar partículas de ZnO, sendo os resultados satisfatórias com a obtenção de esferas com tamanho médio de 0,2 a 0,4 μm calcinadas a 500 $^{\circ}\text{C}$.

Como dito, uma rota sol-gel foi utilizada para preparar os óxidos branco e coloridos usando um meio reacional de amido, que quando calcinadas tem a função de controlar o crescimento das partículas através da mobilidade dos cátions, estabilizando o precursor metálico. O amido é um polissacarídeo de reserva dos vegetais e se encontra armazenado na forma de grânulos. Diversas são as fontes de obtenção do amido, podendo ser encontrados no milho, na mandioca, no trigo, na batata e no arroz, podendo ser extraído de diferentes partes das plantas como raízes, caule, sementes, entre outras. Sendo que cada fonte de obtenção variam na sua estrutura e composição, mas todos os grânulos consistem em dois principais componentes a amilose e a amilopectina, ambas com unidades de glicose em sua conformação.

A amilose (Figura 5.a) é um polímero linear composto por unidades de D-glicose ligadas por ligações α -(1 \rightarrow 4), com alto grau de polimerização, dependendo da fonte do amido. A amilopectina (Figura 5.b) é um polímero altamente ramificado, com unidades de D-glicose ligadas através de ligações α -(1 \rightarrow 4) e ramificações em α -(1 \rightarrow 6). A variação nas proporções entre estes componentes resulta em grânulos de amido com propriedades diferentes (MALI, GROSSMANN, YAMASHITA, 2010). O amido utilizado neste trabalho foi extraído do sagu comercial, devido ao custo-benefício.

Polissacarídeos são macromoléculas formadas pela condensação de monossacarídeos, interligados por meio de ligações glicosídicas (SILVA, 2014). São polímeros biodegradáveis, biocompatíveis e de origem natural. Dentre os principais polissacarídeos, destacam-se a quitina, celulose e o amido, materiais amplamente estudados para o emprego na indústria de tecidos, implante de dispositivos médicos e órgãos artificiais, indústria farmacêutica e química (AZAVEDO, 2002).

FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO PARCIAL DOS PRINCIPAIS CONSTITUINTES DO AMIDO.



FONTE: O autor (2018).

2.6.3 Óxidos

O emprego de óxidos como pigmentos inorgânicos sintéticos busca melhorar as vantagens em relação aos pigmentos naturais existentes, como a variação de cor baseados em um mesmo óxido, por exemplo, óxidos de ferro, que dependendo das condições de obtenção

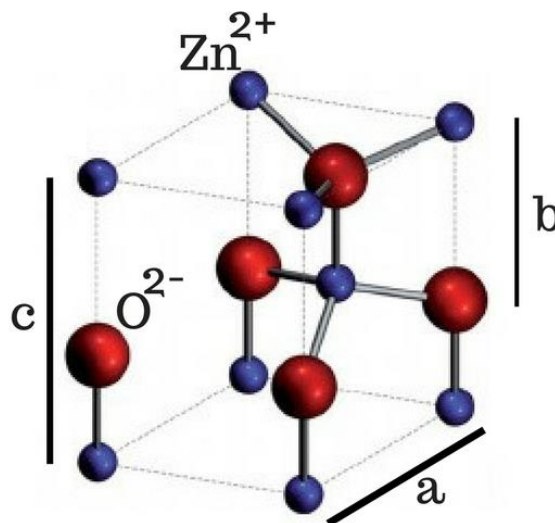
(tempo e temperatura de calcinação, composição da matéria-prima), pode-se obter pigmento de coloração amarelo, vermelho, marrom, preto entre outras cores. Assim, a escolha do óxido a ser empregado e suas condições de obtenção são fatores primordiais para as características do material a ser obtido.

2.6.4 Óxido de Zinco

Encontrado naturalmente no mineral zincita, o óxido de zinco é um composto insolúvel em água e solúvel em ácidos e bases (COSTA et al., 2007), além de possuir propriedades piezoelétricas e sensibilidade a luz (KOUDELKA, HORAK, 1994). É um semicondutor do grupo II-VI, do tipo-n com band gap de 3,37 eV, além de ser relativamente barato e de baixa toxicidade. A maioria dos semicondutores do grupo II-VI cristaliza no sistema cúbico da blendas de zinco ou com estrutura hexagonal semelhante à da Wurtzita (WANG, 2004).

O ZnO apresenta como fase termodinamicamente estável a Wurtzita, de estrutura hexagonal, com parâmetros de rede $a = 3,25 \text{ \AA}$ e $c = 5,21 \text{ \AA}$, onde as camadas de ânions (O^{2-}) e cátions (Zn^{2+}) estão coordenadas tetraedricamente num arranjo hexagonal compacto (Figura 6) (SNEDEKER et al., 2005), pertencente ao grupo espacial $P6_3mc$.

FIGURA 6 – ESTRUTURA CRISTALINA DO ZnO, FASE CRISTALINA WURTZITA.



FONTE: Adaptado de TAGHAVI et al. (2013).

Outras fases são encontradas para o óxido de zinco, como a blenda de zinco e a sal de rocha, sendo que, a primeira só é estável durante a sua formação, há geração da estrutura cúbica e a segunda só se forma em altas pressões (ZHOU et al., 2012; MOEZZI; MCDONAGH; CORTIE, 2012). Fatores experimentais, tais como pH, concentração dos reagentes, temperatura e a natureza dos ânions presentes no sistema reacional definem as características finais do óxido formado, como composição, tamanho e forma de partícula (SIGOLI et al., 2000) e fase cristalina.

O aumento nos estudos relacionados aos óxidos metálicos é notável, devido à sua ampla aplicação em diversas áreas, pois suas vantagens são extensas, despertando assim o interesse em vários pesquisadores devido suas propriedades ópticas, tais como baixa constante dielétrica, alta estabilidade química e boas propriedades fotoelétricas (COSTA et al., 2007; NAKANISHI et al., 1999). Além de ser um material versátil, utilizado em diversas aplicações, tais como catalisador, materiais luminescentes, sensores de gás, tintas e pigmentos, protetor solar, materiais farmacêuticos, entre outras (COSTA et al., 2007; HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995).

Uma das aplicações mais empregadas do ZnO é na indústria de tintas como pigmento branco, sendo o segundo mais significativo em volume (FANG et al., 2013). As propriedades ópticas do ZnO são modificadas conforme o tamanho e morfologia das partículas, visto que uma melhora significativa da eficiência de dispersão do pigmento de ZnO pode ser obtida usando um pigmento nanoestruturado (FANG et al., 2013; JOHNSON et al., 2003). Além do controle do tamanho de partículas, uma forma de modificar as propriedades dos óxidos é alterar sua estrutura física, eletrônica por meio da dopagem. O ZnO possui uma estrutura relativamente aberta, que facilita a incorporação de impurezas, que podem gerar defeitos. A incorporação de novos elementos na estrutura de um composto possibilita mudanças como o posicionamento das bandas de condução, variação de band gap, crescimento de grãos, sinterização, entre outros (CALLISTER, 2002 apud SANTOS, 2010). Dentre os dopantes mais utilizados, estão os metais de transição cobalto, níquel, ferro, manganês etc.

2.6.5 Zincatos Coloridos: Óxido de Zinco dopado com Cobalto

O cobalto é um metal de transição pertencente ao grupo 9 da tabela periódica, possui número atômico 27, apresenta dureza acentuada e é quebradiço (MOURA et al., 2006). Este elemento apresenta estados de oxidação de +1 a +6, tendo como mais importante os estados

+2 e +3. Os íons Co^{2+} são bem estáveis e podem ser encontrados em vários compostos simples, tais como CoCl_2 , CoCO_3 , CoSO_4 , sendo que os sais hidratados apresentam coloração rósea devido ao complexo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (MEDEIROS et al., 2013).

O cobalto é um dos metais mais amplamente utilizados na área de pigmentação, oferecendo uma grande quantidade de pigmentos de cor azul (MIMANI; GHOSH, 2000). Porém, recentemente tem sido misturado a outros metais na busca de pigmentos de diferentes cores. Como a obtenção de pigmentos verdes quando inseridos na matriz de zinco (GAUDON, TOULEMONDE, DEMOURGUES, 2007).

Sulcová e Trojan (1998) estudaram pigmentos de óxido de zinco com adição de cobalto, como um novo pigmento verde para colorir plásticos e tintas e chegaram à conclusão de que este tipo de pigmento, de cor verde intensa, pode potencialmente substituir os pigmentos verdes baseados em cromo com estado de oxidação 6+, como o óxido de cromo e óxido de cromo hidratado (Cancerígenos). Assim, tais pigmentos verdes a base de cobalto tornam-se interessantes do ponto de vista econômico (baixo custo) e ecológico, ou seja menos agressivos ao homem e a natureza. Por isso, o presente trabalho utiliza-se da síntese de gelatinização a fim de obter pigmentos verdes com propriedade refletiva da radiação NIR.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Preparar óxidos de zinco e zincatos verdes obtidos a base de fécula de mandioca/amido, para ser aplicados como pigmentos refletores de NIR em tintas base água.

3.2 Objetivos Específicos

- Otimizar a síntese de óxido de zinco a partir de nitrato de zinco e fécula de mandioca;
 - Otimizar a síntese de zincatos de cobalto em diferentes condições: temperatura de calcinação (600 °C, 800 °C e 1000 °C), sal precursor de cobalto (acetato, cloreto e nitrato) e porcentagem de dopagem ($x = 0,10$; $0,20$ e $0,30$);
 - Caracterizar os pigmentos obtidos para determinação das condições favoráveis a serem utilizadas para aplicação na tinta;
 - Realizar a dispersão dos pigmentos na forma de pó em tintas base água;
 - Realizar a análise colorimétrica dos pós e das dispersões;
 - Realizar os estudos de refletância difusa dos pigmentos em pó e dispersos em tinta.
-

CAPÍTULO 2

Parte Experimental

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Os reagentes são de grau analítico e foram utilizados sem nenhum tratamento prévio. A fécula de mandioca (amido) foi extraída de produto comercial na forma de sagu, adquirido em estabelecimento comercial local. A solução foi preparada com água destilada.

- ✖ Nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 98%, Dinâmica);
- ✖ Nitrato de Cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%, Dinâmica);
- ✖ Cloreto de Cobalto II (oso) ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97%, Sigma Aldrich);
- ✖ Acetato de Cobalto II ($\text{C}_4\text{H}_6\text{Co}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 98%, CRQ).

4.2 Preparação da matriz branca precursora

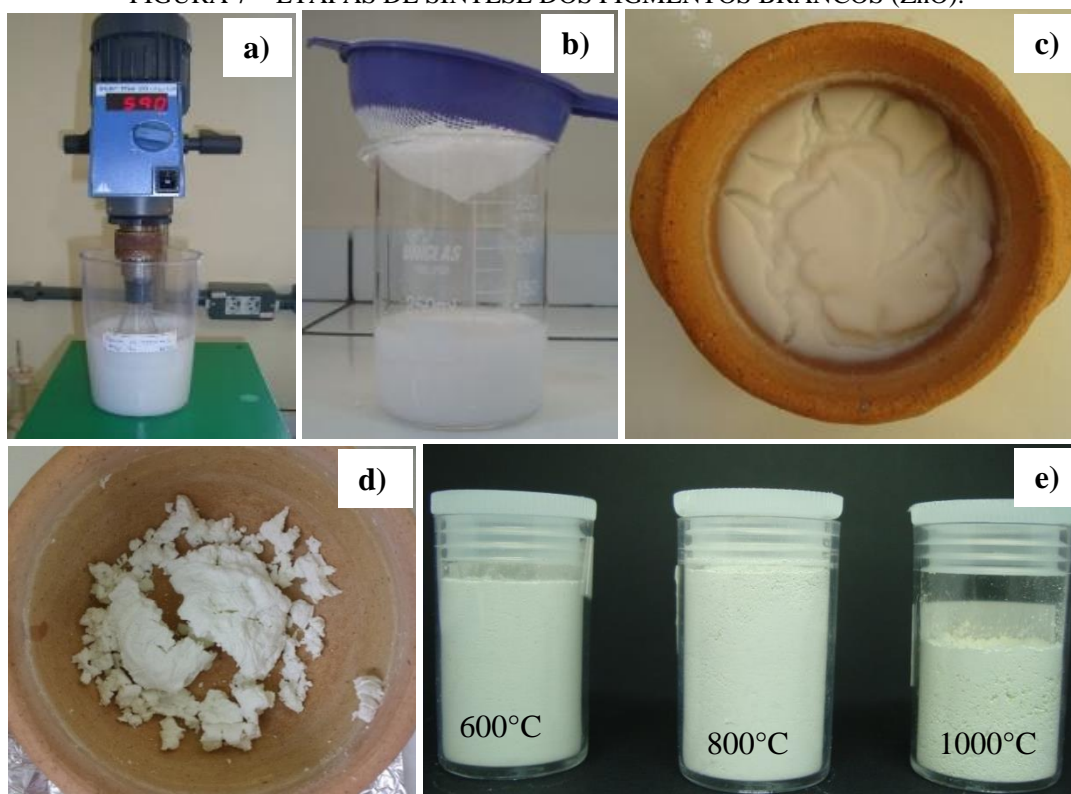
Foram mantidos sob agitação 300 g de fécula de mandioca na forma de sagu com 300 g de água, notando-se a formação de uma suspensão espessa. Assim, adicionou-se água até obter-se uma suspensão homogênea (Figura 7.a), resultando uma proporção de 1:5 (m/m) de água mais sagu. A suspensão foi peneirada (Figura 7.b) e os resíduos que não se dissolveram foram retirados.

Após o preparo da matriz branca, foi adicionado à esta suspensão nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) na proporção (m/m) de 98% de matriz branca e 2% zinco. A suspensão preparada (zinco/fécula) foi mantida sob agitação em temperatura ambiente por 120 minutos para a completa dissolução da emulsão. A matriz branca obtida foi utilizada para a obtenção dos pigmentos brancos e coloridos, descritos no item **4.3** e **4.4**.

4.3 Preparação do Óxido de Zinco (ZnO)

Com o preparo da matriz zinco/fécula, 400 g da emulsão (Figura 7.c) foi calcinada em mufla, com controle de rampa de aquecimento (10 °C/min) em diferentes temperaturas (600 °C, 800 °C e 1000 °C), e mantida na temperatura final por 60 minutos. Esta etapa deu origem aos sólidos brancos (Figura 7.d e Tabela 3), que posteriormente foi pulverizado (Figura 7.e) para a caracterização, e utilizado nos estudos como pigmento.

FIGURA 7 – ETAPAS DE SÍNTESE DOS PIGMENTOS BRANCOS (ZnO).



FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: (a) extração do sagu;
 (b) peneiração dos rejeitos;
 (c) etapa antes da calcinação;
 (d) sólido branco obtido após a calcinação a 600°C;
 (e) armazenamento dos pigmentos após a pulverização.

TABELA 3 – CARACTERÍSTICAS ADOTADAS NA OBTENÇÃO DOS PIGMENTOS BRANCOS (ZnO).

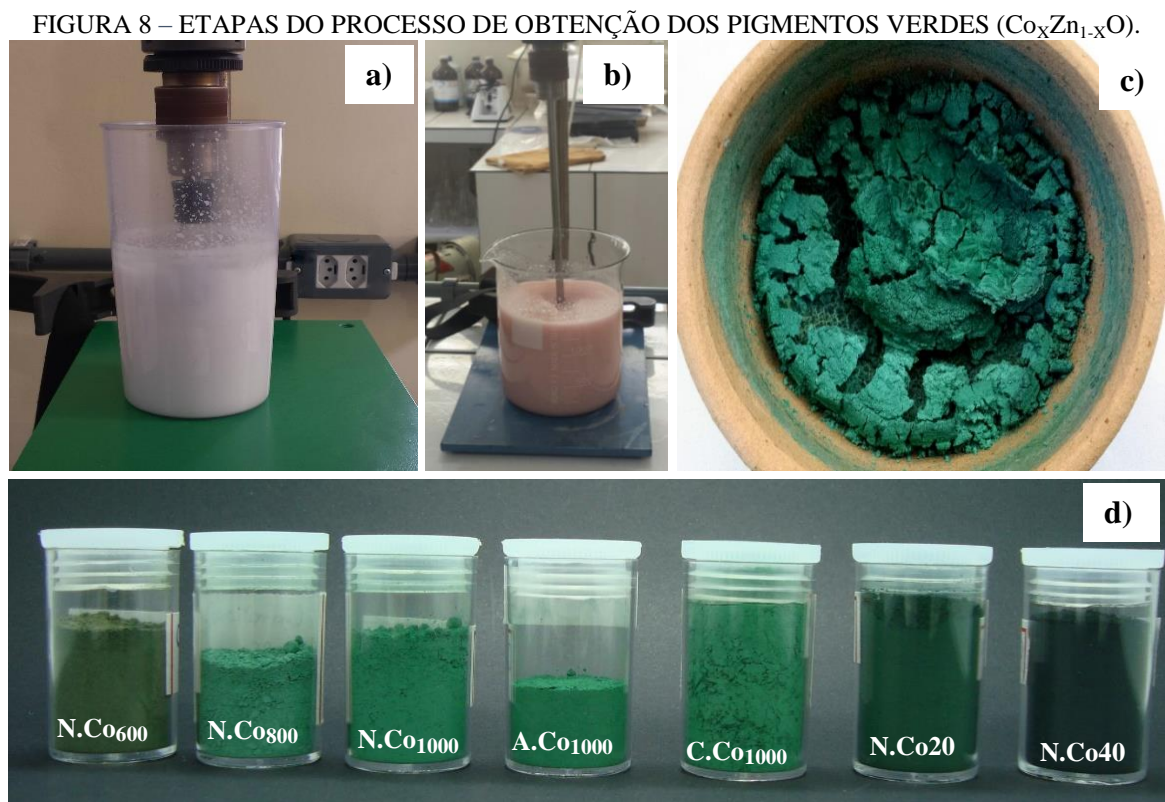
Amostras	Sal Precursor	Zn (%)	Calcinação (°C)
ZnO ₆₀₀	Nitrato	100	600
ZnO ₈₀₀	Nitrato	100	800
ZnO ₁₀₀₀	Nitrato	100	1000

FONTE: O autor (2018).

4.4 Preparação dos pigmentos verde (Co_xZn_{1-x}O)

Os pigmentos verdes foram preparados através da adição de sais de cobalto à matriz zinco/amido (Figura 8.a) durante a formação da emulsão, atuando como agente colorante do óxido (Figura 8.b). Os sais colorantes utilizados foram os sais de cobalto (nitrato, acetato e cloreto), obtendo-se suspensões, que foram calcinados conforme descrito no item 4.3. Após a calcinação (Figura 8.c), os sólidos (Tabela 4) foram macerados e armazenados (Figura

8.d) para a suas devidas caracterizações e realização do estudo como pigmento refletivo. O fluxograma referente a metodologia adotada esta demonstrada na Figura 9.



FONTE: O autor (2018).

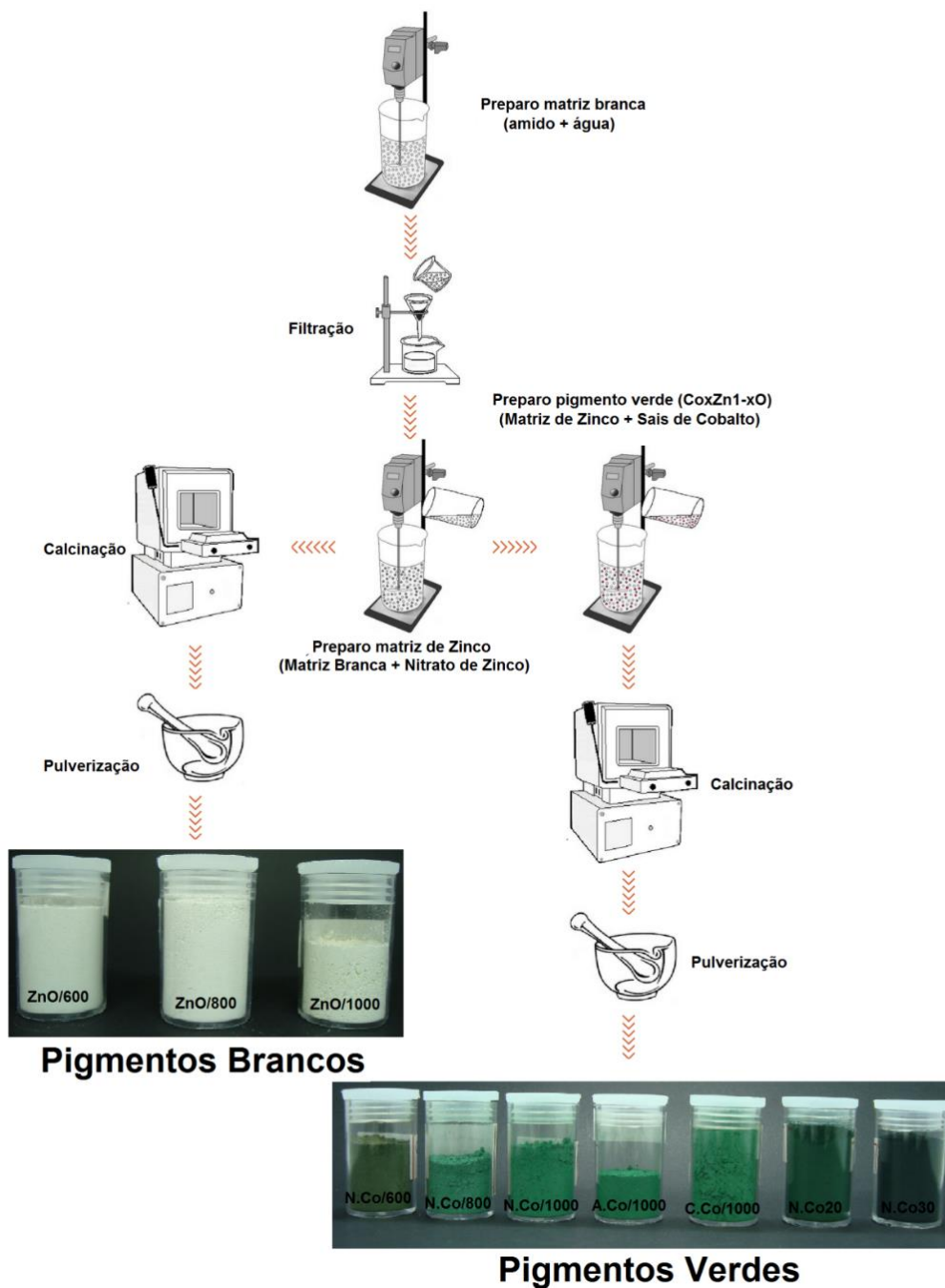
LEGENDA: (a) matriz branca de zinco-amido;
 (b) sal de cobalto adicionado à matriz de zinco-amido;
 (c) sólido branco obtido após a calcinação a 1000°C;
 (d) armazenamento dos pigmentos após a pulverização.

TABELA 4 – CARACTERÍSTICAS ADOTADAS NA OBTENÇÃO DOS PIGMENTOS VERDES ($\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$).

Amostras	Sal Precursor	Zn/Co (%)	Calcinação (°C)
N.Co ₆₀₀	Nitrato	90/10	600
N.Co ₈₀₀	Nitrato	90/10	800
N.Co ₁₀₀₀	Nitrato	90/10	1000
A.Co ₁₀₀₀	Nitrato	90/10	1000
C.Co ₁₀₀₀	Nitrato	90/10	1000
N.Co ₂₀	Acetato	80/20	1000
N.Co ₄₀	Cloreto	70/30	1000

FONTE: O autor (2018).

FIGURA 9 – FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA EMPREGADA NA OBTENÇÃO DOS PIGMENTOS BRANCOS E VERDES.



FONTE: O autor (2018).

4.5 Técnicas de Caracterização

4.5.1 Difractometria de Raios X (DRX)

As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX) obtidos em um difratômetro de raios X da Bruker, modelo D2Phaser, cátodo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$),

potencial de 30 kV, corrente de 10 mA, faixa entre 2° e 90° (2 θ) e incremento de 0.2°/s. Para indexação das cartas foi utilizado o software EVA[®] (versão 1.1 da Bruker) com acesso ao banco de dados ICDD-PDF2[®] 2009. As análises foram realizadas no Centro de Ciências Moleculares e Nanotecnologia (CCMN) - UNICENTRO, câmpus CEDETEG.

4.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens dos pigmentos brancos foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura, modelo VEGA 3 da TESCAN, com tensão de 10 kV. As análises foram realizadas no laboratório AMBIOTEC/GPEL-UNICENTRO, câmpus CEDETEG.

Para a investigação da morfologia das partículas dos pigmentos verdes empregou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram previamente dispersas em álcool isopropílico, com ajuda de um ultrassom de banho e depositadas em um substrato de silício (100). Os resultados foram adquiridos no microscópio Field EmissionGun Quanta 650 da FEI com feixe de 2,5 nm e 30 kV. As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do LNNano – Síncrotron, Campinas-SP.

4.5.3 Fluorescência de Raios X (XRF)

As amostras caracterizadas por fluorescência de raios X (XRF), foram colocadas em porta amostras de plástico com filme suporte de Mylar (poliestireno) e colocadas no carrossel do equipamento (Espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva, modelo EDX - 720 da marca Shimadzu, equipamento com tubo de Rh operando a 50W, com detector de estado de Si(Li) de alta resolução). O equipamento está instalado no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, LQSN-IQ/USP.

4.5.4 Determinação de área específica por método B.E.T.

As isoterms de adsorção/ dessorção de nitrogênio foram obtidas no equipamento Quantachromegassorptionanalyzer, modelo NOVA 2000e utilizando-se o software NovaWin. As amostras foram submetidas a degaseificação à vácuo na temperatura de 200 °C ou 250 °C no período de 2 horas e 30 minutos e as análises foram realizadas na temperatura de

nitrogênio líquido (-196,15°C). As áreas superficiais específicas das amostras foram calculadas utilizando o método multi-point de Brunauer-Emmet-Teller (BET). O volume do poro e o raio do poro médio foram calculados pela análise da curva de dessorção, utilizando o modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Equipamento instalado no Laboratório Multiusuário da UFPR, Campus Palotina, sob responsabilidade do Prof. Dr. Helton J. Alves.

4.5.5 Espectroscopia Raman

As análises foram realizadas no espectrofotômetro Raman acoplado a um microscópio ótico da marca AGILTRON, modelo PeakSeeker-785, com resolução de $\cong 12\text{cm}^{-1}$, laser de 785 nm, objetiva 4x e potência de 240mW para as amostras de óxido de zinco e 200mW para as amostras de óxido de zinco dopados com cobalto. As análises foram realizadas no Centro de Ciências Moleculares e Nanotecnologia (CCMN), UNICENTRO, câmpus CEDETEG.

4.5.6 Espectroscopia de refletância (UV-Vis) e Colorimetria (medidas de CIEL*a*b*)

Espectros eletrônicos foram obtidos para os óxidos em um equipamento OceanOptics, USB-2000 para amostras sólidas, com lâmpada de tungstênio, na região de 200-800 nm, no modo refletância difusa. As análises foram realizadas no laboratório de materiais LABMAT-UNICENTRO, câmpus CEDETEG.

Para verificar as propriedades colorimétricas, os pigmentos verdes foram dispersos em tinta na proporção de 10%. A cor dos pigmentos em forma de pó e dispersos em tinta foram avaliados de acordo com a Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) através das coordenadas $L^* a^* b^*$. Neste sistema, L^* é o grau de clareza ou escuridão da cor, que varia do branco ($L^*=100$) e preto ($L^*=0$). Valores positivos de a^* corresponde a cor vermelha, enquanto que os valores negativos correspondem ao verde. Por fim, valores positivos de b^* correspondem a cor amarela, e os valores negativos correspondem ao azul. As medidas colorimétricas do pó foram analisadas em um colorímetro portátil (CR-400/ CR-419 Chroma Meter, Konica Minolta), com fonte de iluminação D65 de ângulo 2°. As análises foram realizadas na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus de Pato-Branco. No caso dos pigmentos dispersos em tinta, as análises colorimétricas foram feitas em um colorímetro adaptado no equipamento OceanOptics, USB-2000 para amostras sólidas, com lâmpada de

tungstênio. As análises foram realizadas no laboratório de materiais LABMAT-UNICENTRO, câmpus CEDETEG.

4.5.7 Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)

As medidas de refletividade NIR foram obtidas no modo refletância difusa dos pigmentos em pó e disperso em tinta, em um espectrofotômetro da Perkin Elmer, modelo Frontier FT-IR/ NIR, com resolução espectral 16 cm^{-1} e acumulações de 32 varreduras, no intervalo de 700-2500 nm. As análises foram realizadas no Laboratório de Apoio ao Melhoramento de Plantas, AMBIOTEC, UNICENTRO, câmpus CEDETEG.

CAPÍTULO 3

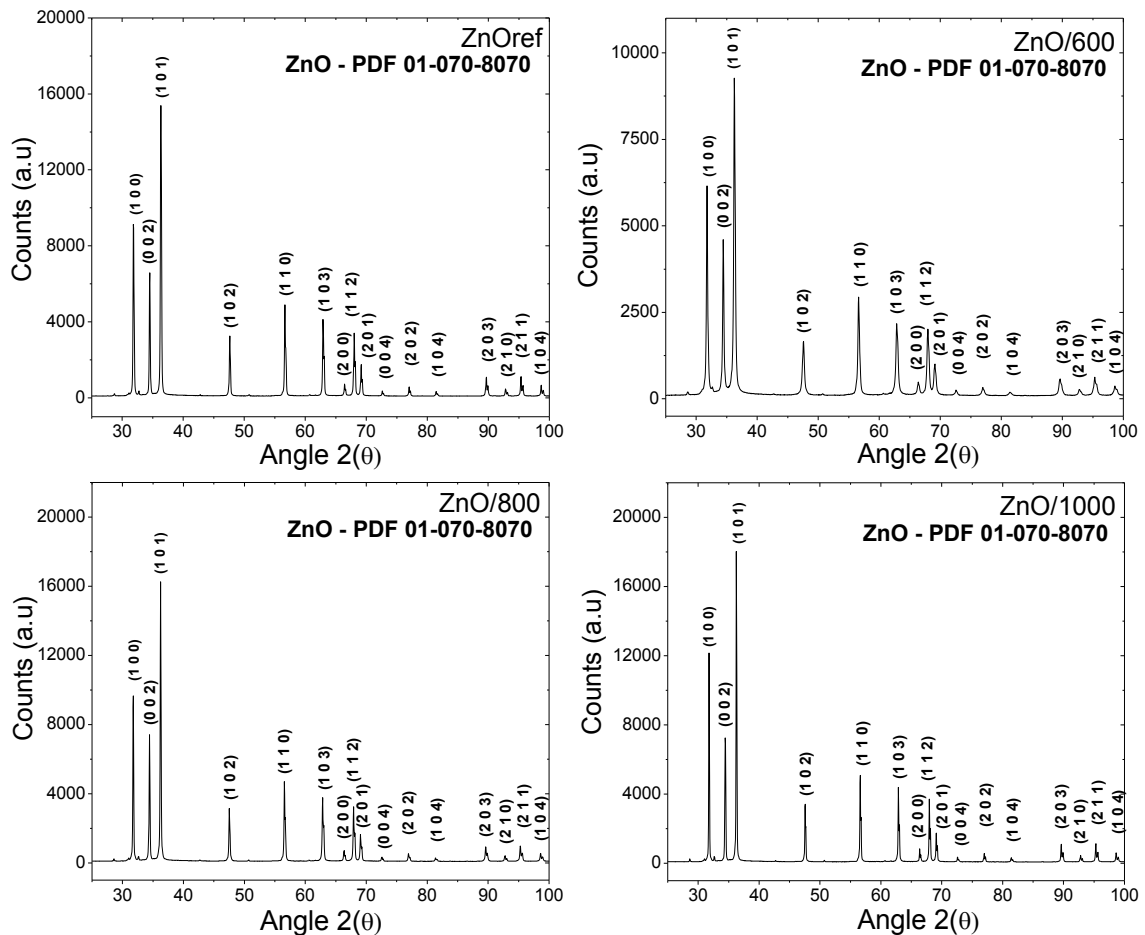
Óxido de Zinco Branco

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Difratometria de Raios X (DRX)

A Figura 10 mostra os difratogramas de raios X do óxido de zinco comercial (ZnO_{ref}) e dos materiais obtidos após a calcinação (ZnO_{600} , ZnO_{800} e ZnO_{1000}). Pelo difratograma nota-se os picos estreitos e intensos, o que evidencia a obtenção de materiais de alto grau de cristalinidade, com planos de reflexão do ZnO predominante da fase Wurtzita, pertencente ao sistema hexagonal compacto (KISI, ELCOMBE, 1989; HELLER, MCGANNON, WEBER, 1950), conforme a carta cristalográfica (PDF#01-079-2205). De acordo com os DRX, e as comparando com o comercial é possível observar que não há picos de quaisquer outras fases ou impurezas, indicando que os óxidos de zinco obtidos possuem fases cristalinas com alto grau de pureza (NAKANISHI et al, 1999).

FIGURA 10 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS PIGMENTOS BRANCOS.



FONTE: O autor (2018).

Nas análises realizadas com o software EVA[®] da Bruker foi possível estimar a porcentagem de cristalinidade das amostras a partir das análises dos DRX's (Tabela 5). A cristalinidade dos materiais obtidos aumentou conforme o aumento da temperatura de calcinação da suspensão zinco/fécula, sendo que, o material calcinado a 1000 °C mostrou-se mais cristalino que o padrão utilizado como referência, o ZnO comercial (Tabela 5). Ou seja, a temperatura de calcinação é um fator importante para o aumento da cristalinidade.

A temperatura de calcinação também influenciou no aumento do tamanho do cristalito, como podemos observar na Figura 10, o alargamento dos picos de difração característicos do ZnO diminuíram, conforme aumentou-se a temperatura de calcinação, associado ao aumento do tamanho de partícula, cujo os valores estimados para os pós é denotado na Tabela 5. Sendo comprovado por meio dos valores de tamanho de cristalito estimados para os pós através da equação de Scherrer (1918) equação 2. Resultados similares foram obtidos por Dhage, Pasricha e Ravi (2005), na obtenção de partículas de ZnO a partir de um gel de hidróxido de zinco a 100 °C.

$$D_{hkl} = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde: D_{hkl} é o tamanho médio do cristalito; k é o fator formal constante para partículas esféricas (valor teórico 0,89); λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética; β largura dos picos a meia altura da amostra; e θ o ângulo de difração de Bragg (LAZARO et al., 2012). Para a realização do cálculo foi utilizado o ângulo 2θ e plano cristalino (101).

TABELA 5 – DADOS COMPARATIVOS REFERENTE AO TAMANHO DO CRISTALITO DOS PIGMENTOS E DO ZnO USADO COMO REFERÊNCIA; OBTIDOS A PARTIR DA EQUAÇÃO 2.

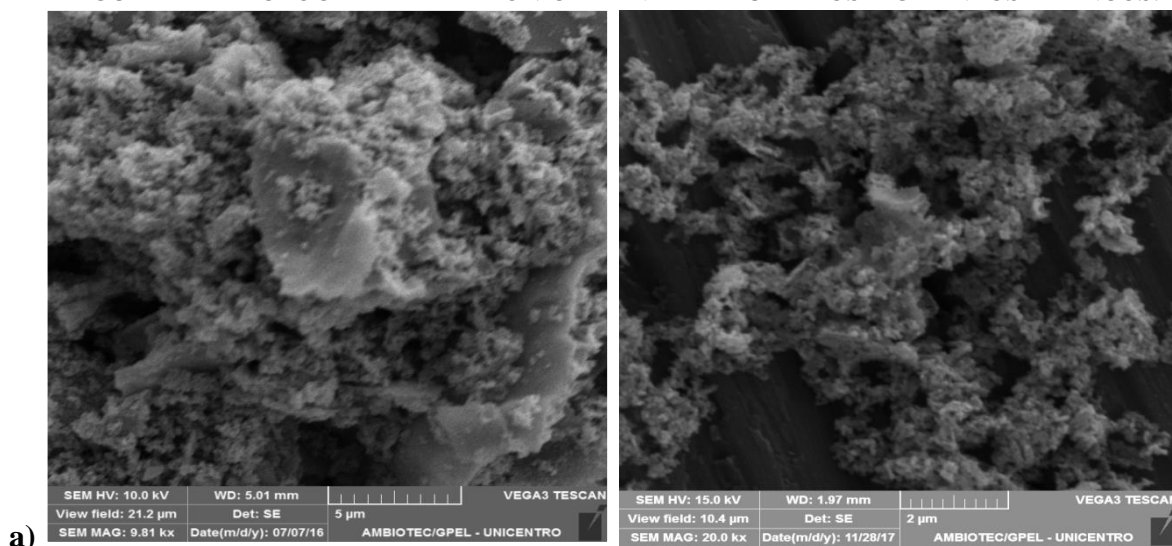
Amostras	Cristalinidade (%)	Tamanho do Cristalito (nm)
ZnO _{ref}	91,2	43,67
ZnO ₆₀₀	88,9	30,84
ZnO ₈₀₀	90,6	50,57
ZnO ₁₀₀₀	91,7	52,01

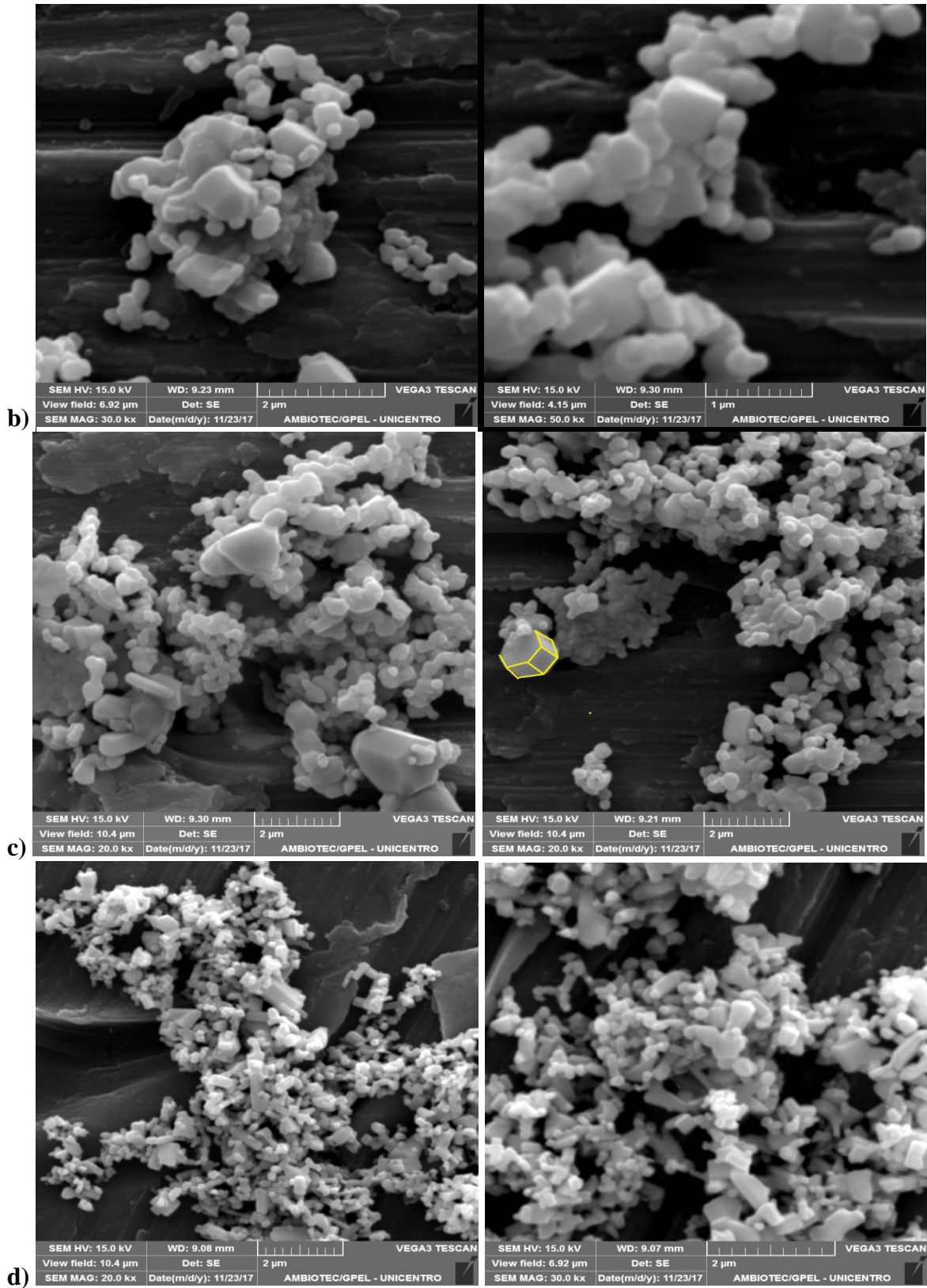
FONTE: O autor (2018).

5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com Energia Dispersiva (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura referentes às amostras de ZnO estão mostradas na Figura 11. Ou seja, para os pigmentos brancos obtidos em diferentes temperaturas e para o ZnO comercial, utilizado como referência. Na Figura 11 observa-se que as morfologias obtidas para as amostras apresentam estruturas com formas irregulares e alongadas tendendo à hexágonos, conforme há o aumento da temperatura. Por conta das partículas de ZnO₆₀₀ serem muito pequenas é difícil diferenciar as partículas individuais e definir sua forma e tamanho médio das partículas pela imagem de MEV. Ao comparar as imagens das amostras sintetizadas com o ZnO_{ref}, observa-se que o aumento da temperatura de calcinação fazem os pigmentos assemelharem-se a referência. A amostra calcinada à 1000 °C é a que melhor se assemelha com o ZnO_{ref}, podemos até destacar um cristal na forma hexagonal, com crescimento aparente preferencial do eixo c, conforme observados nas Figura 11.c e 11.d. Já o pigmento obtido à 600 °C aparenta ser constituído pelas menores partículas, quando comparado com os dados de DRX este dado é confirmado, já que o dado pigmento possui o menor tamanho de cristalito.

FIGURA 11 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS PIGMENTOS BRANCOS.





FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: (a) ZnO₆₀₀;

(b) ZnO₈₀₀;

(c) ZnO₁₀₀₀;

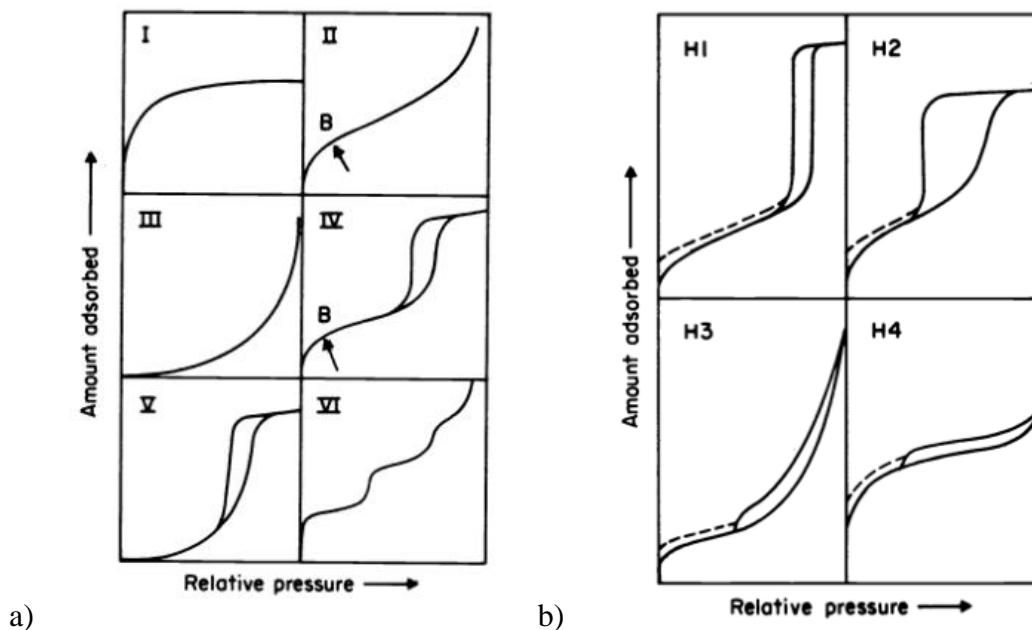
(d) ZnO comercial utilizado como referência.

5.3 Propriedades texturais – B.E.T

Para determinar a área superficial, o volume específico e o raio do poro através das isotermas de adsorção, o método BET foi utilizado. O método consiste na determinação do volume de gás adsorvido em uma monocamada a partir de sua isoterma de adsorção física, obtida à temperatura de ebulição do gás. As isotermas de adsorção dão curvas que indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto, em que o volume de gás adsorvido por um sólido depende da temperatura, da pressão do gás e da área superficial específica do sólido. Ou seja, ela depende da pressão momentânea em relação a pressão de saturação para cada temperatura gerando uma curva isoterma.

As curvas isotermas são classificadas segundo a União Internacional de Química (IUPAC) em 6 tipos, de acordo com seu formato e as áreas de histerese (Figura 12). Para cada uma é usado um modelo numérico para estimativa das propriedades do material: tamanho, distribuição e volume de poro; área superficial e tamanho de partícula (se aplicável) (SING, 1985).

FIGURA 12 – SEGUNDO A IUPAC: A) TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO; B) TIPOS DE LOOP DE HISTERESES.



FONTE: SING (1985).

As isotermas do **tipo I** são características de materiais microporosos, tendo superfície externa relativamente pequena, além de ser uma isoterma reversível, pois o processo de adsorção coincide com o processo de dessorção (SING, 1985).

Isotermas do **tipo II** são reversíveis, porém apresentam características de adsorventes não porosos ou macroporosos (não havendo barreiras físicas a adsorção), com grande interação entre gás e sólido (SING, 1985).

Isotermas do **tipo III** são incomuns, apresentando materiais com as características do tipo II, materiais pouco porosos, porém nesse caso, as moléculas de gás possuem maior afinidade uma pelas outras do que pela superfície do adsorvente, a interação entre gás e sólido é baixa (SING, 1985).

Isotermas do **tipo IV** são irreversíveis, e tratam-se de materiais mesoporosos, essa isoterma, na maioria dos casos exibem uma proeminente região na qual a pressão relativa varia pouco e o volume adsorvido aumenta bruscamente. Essa isoterma serve como identificação da geometria específica da estrutura dos poros, sua posição determina o tamanho do poro característico do material e dá indícios do volume do poro, quanto menor sua inclinação mais homogênea é a distribuição de tamanho de poros (SING, 1985).

Isotermas do **tipo V** são irreversíveis e incomum. Elas estão relacionadas às isotermas do tipo III em que a interação entre sólido e gás é baixa, porém o preenchimento dos poros também ocorre, levando o valor limite de adsorção para altos valores de P/P_0 . E as isotermas do **tipo VI** representam a adsorção gradual da multicamada e estão associadas à adsorção sobre superfície não porosas uniformes. Estas isotermas são uma variante do tipo II. A altura do degrau representa a formação de uma monocamada completa e para casos mais simples, permanece constante para duas ou três camadas adsorvidas (SING, 1985).

O tipo de isoterma é dada pela função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção. De acordo com as curvas conhecidas, foi estabelecida uma classificação dos poros em função de seu diâmetro, uma vez que este é o principal parâmetro dimensional (GREG; SING, 1982).

Conforme podemos observar (Figura 12.a) as isotermas IV e V possuem curvas que não coincidem com a isoterma. Isso ocorre devido a pressões de saturação não serem iguais para a condensação e para a evaporação no interior dos poros, isso resulta no fenômeno de histerese, isto é, as isotermas de adsorção e dessorção não coincidem. O fenômeno da histerese pode ser identificado em quatro tipos, como ilustrado na Figura 12.b.

As curvas de histerese possuem características próprias e descrevem a forma do material analisado. Histerese **tipo H1** é caracterizada por dois ramos da isoterma, quase paralelos. Geralmente é associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme, o **tipo H2** ocorre quando somente o ramo de dessorção é praticamente vertical, está associado com uma estrutura mais complexa, no qual a distribuição do tamanho de poro e a forma não estão bem definidas, poros com gargalo estreito e corpo largo, tanto a H1 e H2 são de estrutura mesoporosas. Histerese **tipo H3** é caracterizada por dois ramos assintóticos relativamente vertical $P/P_0 = 1$. É associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda. A **H4** é representada por dois ramos praticamente horizontais e paralelos.

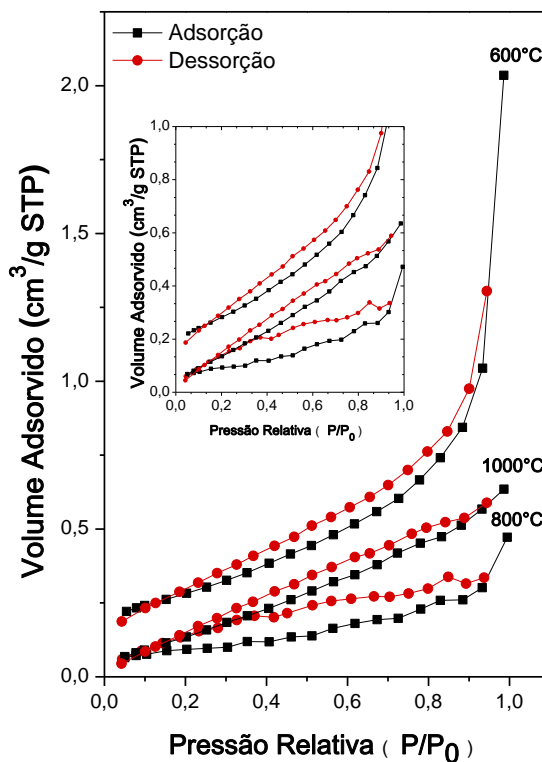
A Figura 13 mostra as curvas de adsorção-dessorção de nitrogênio para os pigmentos brancos obtidos (ZnO_{600} ; ZnO_{800} ; ZnO_{1000}). De acordo com a IUPAC a isoterma é do **tipo IV** com loop de histerese do **tipo H3**, característico de materiais mesoporosos, com diâmetro de partículas entre $2 < \Phi < 50$ nm (SING, 1985) e formação de agregados semelhantes à placas dando origem a poros em forma de fenda (SING, 1985; GREG; SING, 1982).

A inclinação da curva dá indícios quanto a distribuição do tamanho de poros, ou seja, os pigmentos ZnO_{800} e ZnO_{1000} possuem menor inclinação, sendo assim, mais homogênea a sua distribuição de tamanho de poros. Podemos observar também através das curvas que o pigmento obtido com a menor temperatura de calcinação teve o maior volume de gás adsorvido. Isso se deve à sua característica de material mais poroso, menos organizado e com maior área superficial, sendo até mais poroso que ZnO_{ref} (Tabela 6).

Respostas experimentais para a área superficial, volume e raio de poros dos pigmentos calcinados são listados na Tabela 6. Nota-se que o conjunto de temperaturas de calcinação gerou zincatos com diferentes propriedades texturais. A área superficial variou de 10,336 a 3,027 m²/g para os pigmentos na temperatura de calcinação de 600 para 800°C, e de 3,027 a 4,271 m²/g para os pigmentos à 800 para 1000°C.

Nota-se que a área superficial dos pigmentos não é linear, pois o pigmento calcinado a 800 °C diminui quando comparado ao calcinado a 600 °C, devido a sinterização de pequenas partículas provocando a perda de área superficial. Para o pigmento obtido a 1000 °C há um aumento na área superficial quando comparada ao calcinado a 800 °C, podendo ser devido a coalescência das partículas em uma maior temperatura de calcinação.

FIGURA 13 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DO PIGMENTO BRANCO OBTIDOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS.



FONTE: O autor (2018).

TABELA 6 – MEDIDAS DE ÁREA SUPERFICIAL, VOLUME E RAIOS DO PORO DOS PIGMENTOS BRANCOS (ZnO).

Amostras	Área Superficial (m ² /g)	Volume do poro (cm ³ /g)	Raios do poro (Å)
ZnO _{ref}	7,508	0,012	15,891
ZnO ₆₀₀	10,336	0,030	19,799
ZnO ₈₀₀	3,027	0,006	17,415
ZnO ₁₀₀₀	4,271	0,006	15,908

FONTE: O autor (2018).

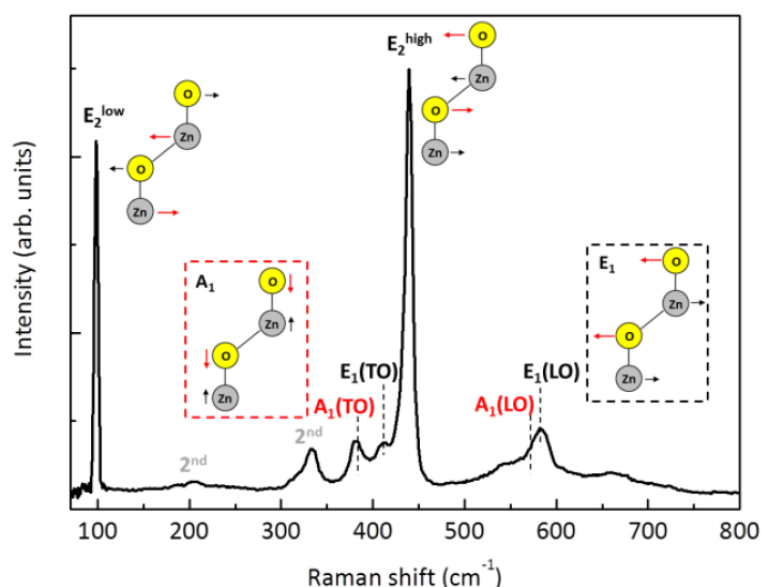
5.4 Espectroscopia Raman

Os perfis dos espectros Raman formados de acordo com a teoria de grupo do ZnO, contém picos característicos dos oito pares de fônons no monocristal $A_1 + A_2 + B + B_2 + 2E_1 + 2E_2$ (Tabela 7). Conforme Figura 14, a banda principal dominante é a $E_2(\text{high})$ localizada em aproximadamente 437 cm^{-1} , característica da fase hexagonal wurtzita do ZnO.

TABELA 7 – MODOS RAMAN DO CRISTAL DE ZnO, FASE CRISTALINA WURTZITA.

Simetria	Frequência (cm ⁻¹)
A ₁ (TO)	378 – 380
E ₁ (TO)	409 – 413
A ₁ (LO)	574 – 579
E ₁ (LO)	583 – 591
E ₂ (low)	99 – 101
E ₂ (high)	437 - 438

FONTE: RUSSO et al. (2014).

FIGURA 14 – ESPECTRO RAMAN DO ZnO, $\lambda = 532$ nm. REPRESENTANDO OS PICOS PRINCIPAIS E OS MODOS DE VIBRAÇÃO. AS SETAS VERMELHAS INDICAM OS DESLOCAMENTOS DOS ÍONS DOMINANTES.

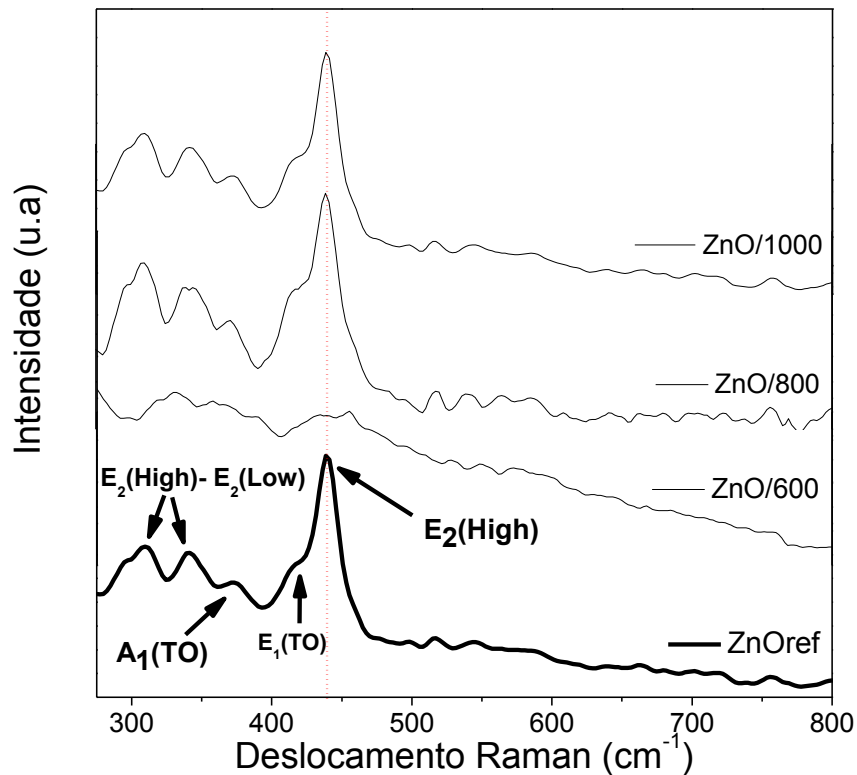
FONTE: RUSSO et al. (2014).

A Figura 15 mostra os espectros Raman obtidos das amostras calcinadas em diferentes temperaturas e do ZnO comercial (ZnO_{ref}). São observados no espectro duas bandas dominantes $E_2(\text{high})$, $E_1(\text{TO})$ e $2E_2(E_2(\text{high})-E_2(\text{low}))$. O ZnO_{ref} apresenta uma banda em aproximadamente $437\text{-}439\text{ cm}^{-1}$ que corresponde ao modo vibracional $E_2(\text{high})$ do ZnO hexagonal wurtzita (RUSSO et al., 2014; WANG et al., 2008), este modo está associado as vibrações da sub-rede de oxigênio (RUSSO et al., 2014). A banda fraca em $\sim 413\text{ cm}^{-1}$ é referente ao modo $E_1(\text{TO})$, e as bandas situadas em $\sim 339\text{ cm}^{-1}$ e 308 cm^{-1} são atribuídas ao modo vibracional $2E_2(E_2(\text{high})-E_2(\text{low}))$ sendo referente aos dois modos vibracionais característicos da fase hexagonal wurtzita.

Para os materiais ZnO_{600} , ZnO_{800} e ZnO_{1000} os espectros apresentam-se semelhantes ao da referência, denotando a fase wurtzita para todos os pigmentos, como podemos analisar na

Figura 15. Podemos notar também que a temperatura de calcinação aumentou significativamente a intensidade do modo vibracional $E_2(\text{high})$ quando comparados com o pigmento calcinado a 600°C , podendo ser relacionado com a sinterização das partículas, tornando-se mais organizadas devido ao aumento deste fator, porém quando comparamos os pigmentos ZnO_{800} e ZnO_{1000} há uma diminuição dessa intensidade.

FIGURA 15 – ESPECTROS RAMAN DOS PIGMENTOS BRANCOS ZnO_{600} , ZnO_{800} , ZnO_{1000} E DO ZnO_{ref} .



FONTE: O autor (2018).

5.6 Conclusões Parciais

Os resultados de caracterização dos pigmentos brancos obtidos a 600, 800 e 1000 °C pelo método de gelatinização em meio reacional com amido mostrou-se um método de síntese química eficiente na preparação de ZnO cristalinos e monofásicos. Os espectros Raman confirmaram a fase Wurtzita, identificada pelas medidas de difratometria de raios X (DRX).

O óxido de zinco apresenta diversas morfologias, dependendo da síntese empregada eles podem apresentar morfologia em forma de nano-tubos, nano-flores, esferas entre outros. Porém na síntese utilizada os pigmentos apresentaram estruturas com formas irregulares e alongadas para todas as amostras, diferenciando-os uns aos outros quanto a maiores aglomerações e menor tamanho de cristalito para o pigmento calcinado a 600 °C.

Ou seja, o método mostra-se eficiente e viável, pois é um método simples, reproduzível e de baixo custo, podendo ser utilizado como um método inovador para obtenção de óxidos metálicos, podendo ser moldado as características finais do mesmo conforme os fatores empregados durante a síntese. Até mesmo na obtenção de materiais coloridos através da dopagem com metais de transição.

CAPÍTULO 4

Zincatos Verdes - $Co_xZn_{1-x}O$

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As propriedades ópticas, elétricas e catalíticas do óxido de zinco podem ser modificadas pela incorporação de dopantes em sua estrutura, conferindo aos novos materiais propriedades para o uso desejado, como por exemplo, fotocondutores, sensores, células solares, equipamento ópticos eletrônicos, entre outros. Mas no presente trabalho, a inserção de íons cobalto na matriz de zinco conferiu-lhes cor aos novos compostos, por isso tornando-os interessantes para serem aplicados como pigmentos coloridos refletores de radiação infravermelha no próximo (NIR). Os pigmentos foram caracterizados e as discussões são apresentadas a seguir.

6.1 Fluorescência de Raios X (XRF)

Os resultados das análises por XRF para os pigmentos verdes encontram-se na Tabela 8. Em conformidade com os dados, podemos notar que os resultados foram satisfatórios, uma vez que para o óxido de zinco dopado com cobalto, indicaram uma relação esperada para a estequiometria utilizada nas sínteses, ou seja, a relação percentual encontrada Zn/Co foram próxima do experimental. Desse modo pode-se afirmar que o método de gelatinização mostrou-se bastante eficiente para a dopagem do óxido de zinco uma vez que os sistemas $Zn_{0,90}Co_{0,10}O$; $Zn_{0,80}Co_{0,20}O$ e $Zn_{0,60}Co_{0,40}O$ foram obtidos.

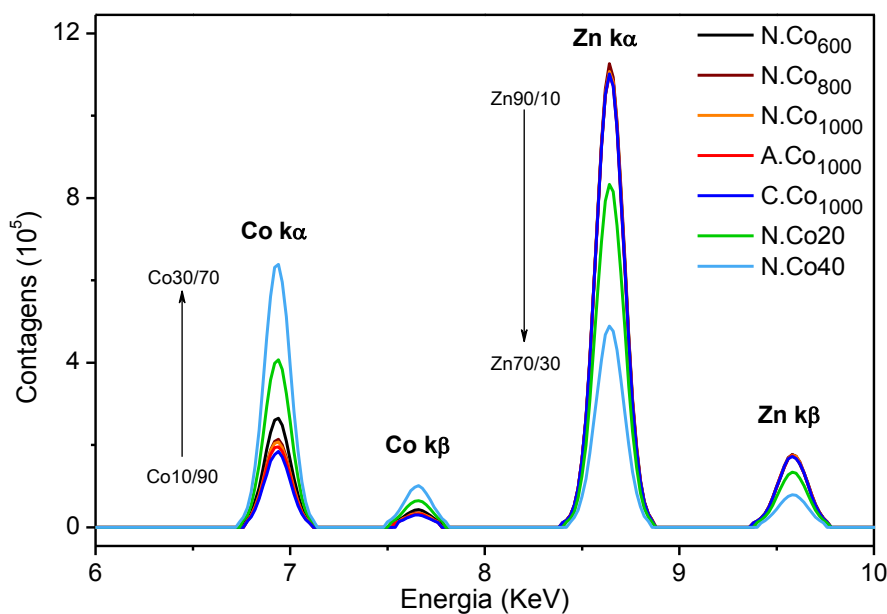
O efeito do teor de cobalto pode ser visto na Figura 16 e, conforme há o aumento na porcentagem de cobalto, o sinal $K\alpha$ e $K\beta$ do cobalto aumentam, enquanto que de zinco diminui proporcionalmente, conforme o esperado.

TABELA 8 – PORCENTAGEM DOS ELEMENTOS PRESENTES NOS PIGMENTOS VERDES OBTIDAS POR XRF.

Pigmento	Relação Zn/Co Teórico	Zn (%)	Co (%)	Composição Estimada
N.Co ₆₀₀	90/10	90,040	9,960	$Zn_{0,90}Co_{0,10}O$
N.Co ₈₀₀	90/10	91,864	8,136	$Zn_{0,92}Co_{0,08}O$
N.Co ₁₀₀₀	90/10	91,958	8,042	$Zn_{0,92}Co_{0,08}O$
A.Co ₁₀₀₀	90/10	92,252	7,748	$Zn_{0,92}Co_{0,08}O$
C.Co ₁₀₀₀	90/10	92,893	7,107	$Zn_{0,93}Co_{0,07}O$
N.Co20	80/20	81,485	18,515	$Zn_{0,81}Co_{0,19}O$
N.Co40	70/30	62,890	37,047	$Zn_{0,63}Co_{0,37}O$

Nota: As análises foram feitas em duplicata.

FIGURA 16 – ESPECTROS DE XRF SOBREPOSTOS PARA OS DIFERENTES PIGMENTOS VERDES $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$.



FONTE: O autor (2018).

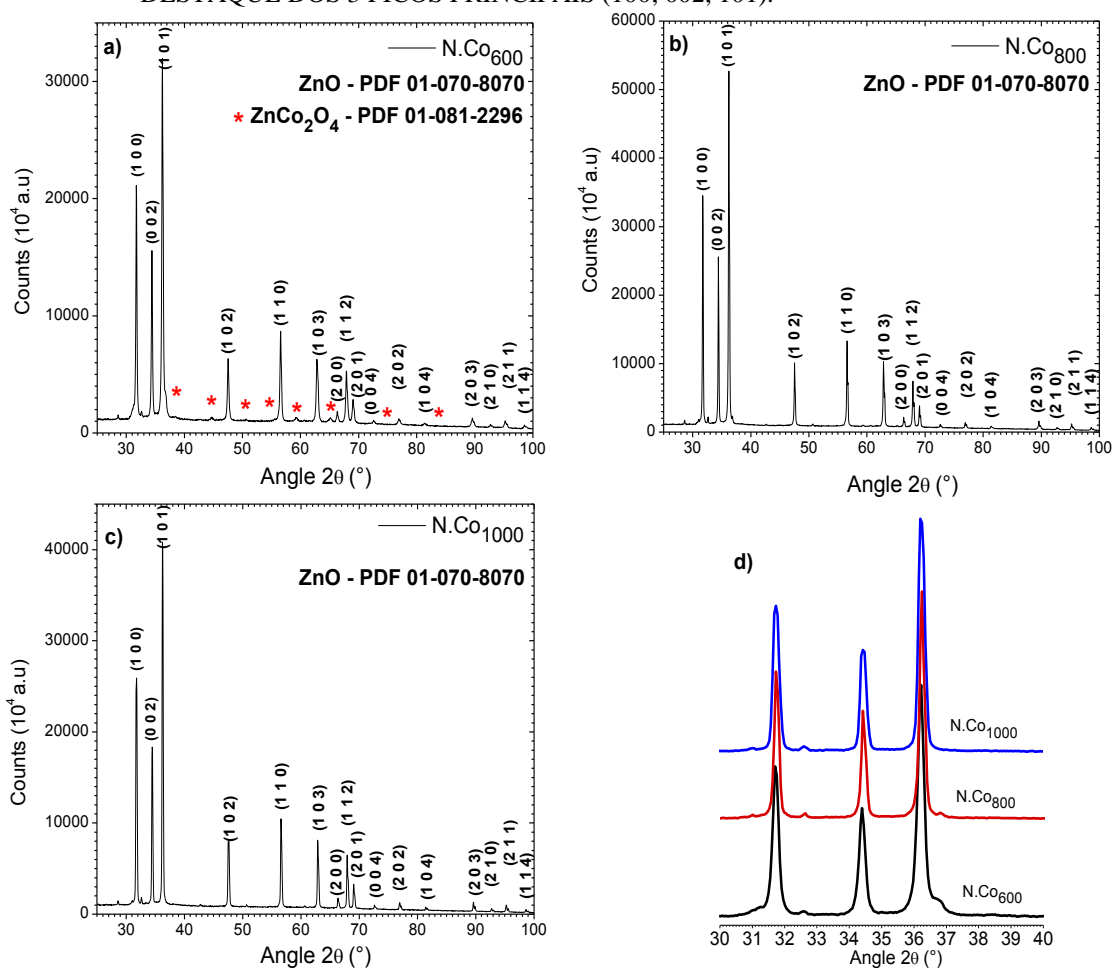
6.2 Difractometria de Raios X (DRX)

Nas Figuras 17, 18 e 19 encontram-se os difratogramas de raios X do ZnO dopado com cobalto, onde considera-se o efeito do tratamento térmico (600 °C, 800 °C e 1000 °C), o sal precursor e porcentagem do dopante nas propriedades dos pigmentos verdes, além de confirmar as fases presentes e verificar a influência do cobalto na transição de fase.

No DRX (Figura 17), destaca-se o efeito da temperatura na obtenção dos materiais em função do sal precursor nitrato, calcinados à 600, 800 e 1000 °C. Verifica-se que para as amostras dopadas com cobalto, há sempre a formação da fase hexagonal wurtzita, conforme a carta cristalográfica (PDF# 01-072-8025), indicando que os íons Co^{2+} substituíram os íons Zn^{2+} nos cristais do ZnO sem alterar sua estrutura, conforme foi verificado por Galdon, Toulemonde e Demourgues (2007), sugerindo que há a incorporação total dos átomos de cobalto na matriz de ZnO. Ahmed et al. (2012) obtiveram amostras de ZnO dopados com cobalto $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x=0,05, 0,075$ e $0,1$ mol de Co), por reação de combustão, observando que as amostras apresentaram a fase wurtzita, atribuindo ao fato do íon Zn^{2+} (0,60 Å) e o Co^{2+} (0,58 Å), terem raios iônicos próximos e, assim o cobalto é introduzido na matriz de zinco, sem alterar sua estrutura.

Porém, há uma segunda fase no pigmento calcinado a 600 °C, fase cristalina de estrutura cúbica, identificada pela carta (PDF# 01-081-2296), correspondendo à fase espinélio do ZnCo_2O_4 (Figura 17.a). Esta fase não foi identificada nos materiais calcinados à temperaturas mais elevadas, estabilizando uma única fase depois do aumento da temperatura, enfatizando a importância da temperatura de calcinação para a obtenção dos pigmentos. Essa estabilização é devido ao aumento da temperatura que promove uma maior organização dos sólidos, como podemos observar nas amostras calcinadas a partir de 800 °C, sem a presença de picos adicionais pertencentes à outras fases.

FIGURA 17 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS PIGMENTOS VERDES OBTIDOS A PARTIR DO SAL SAL PRECURSOR NITRATO, CALCINADOS: a) 600°C; b) 800°C; c) 1000°C; E d) DESTAQUE DOS 3 PICOS PRINCIPAIS (100; 002, 101).



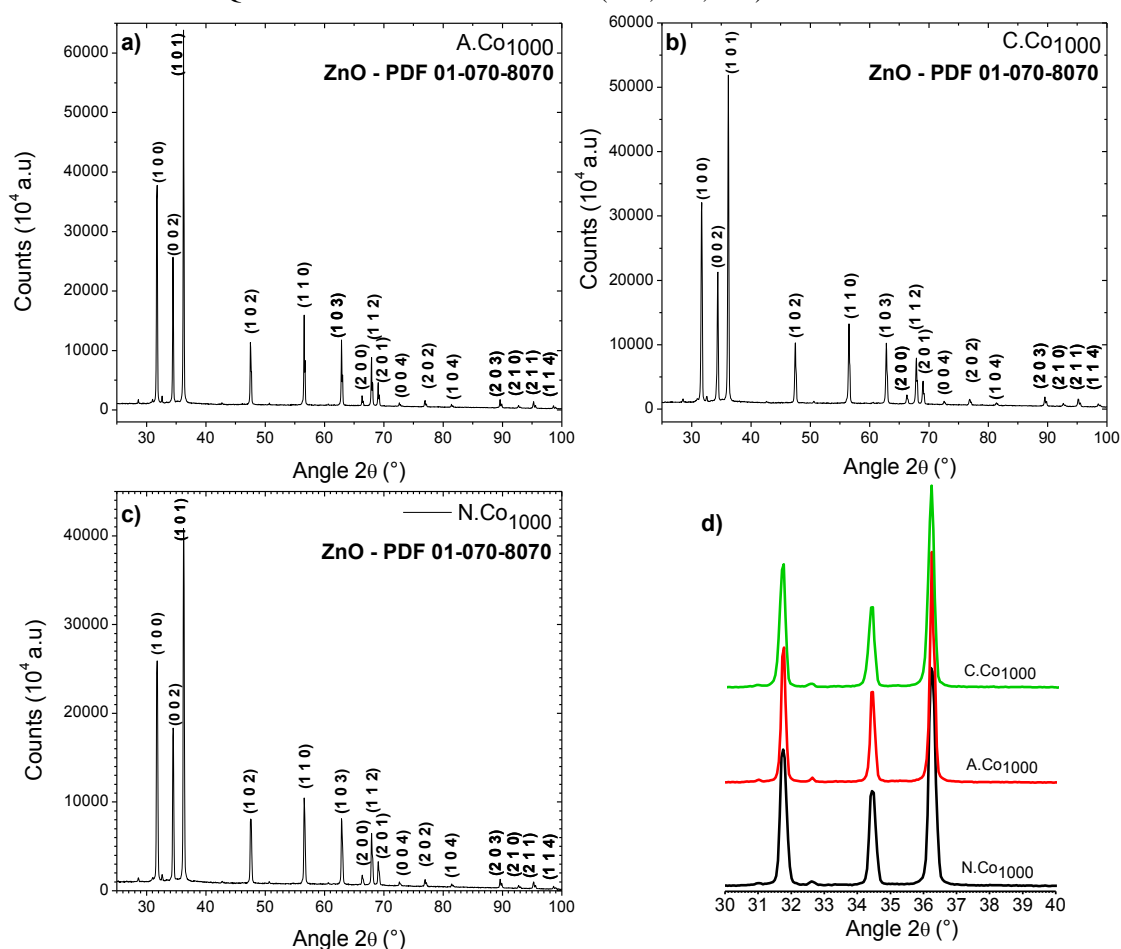
FONTE: O autor (2018).

Considerando o fator sal precursor no pigmento final obtido, foram sintetizadas amostras calcinadas à temperatura de 1000 °C, devido à obtenção de óxidos mais organizados

à esta temperatura, assim, o sal precursor cloreto e acetato de cobalto foram utilizados e seus resultados comparados com os de sais de nitrato (Figura 18).

Os perfis de DRX (Figura 18) evidenciam a formação da fase estável do ZnO, a Wurtzita, referente à carta (PDF#01-072-8025). Este resultado mostra que os precursores não afetam as fases nos materiais finais. O que reduz a possibilidade de influência do sal precursor, porém como os pigmentos foram obtidos apenas na temperatura de calcinação (1000 °C), não podemos afirmar que em outras temperaturas o sal precursor não influencia na formação de fases adicionais.

FIGURA 18 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS PIGMENTOS OBTIDOS EM FUNÇÃO DO SAL PRECURSOR CALCINADOS A 1000°C. a) ACETATO; b) CLORETO; c) NÍTRATO; E d) DESTAQUE DOS 3 PICOS PRINCIPAIS (100; 002, 101).

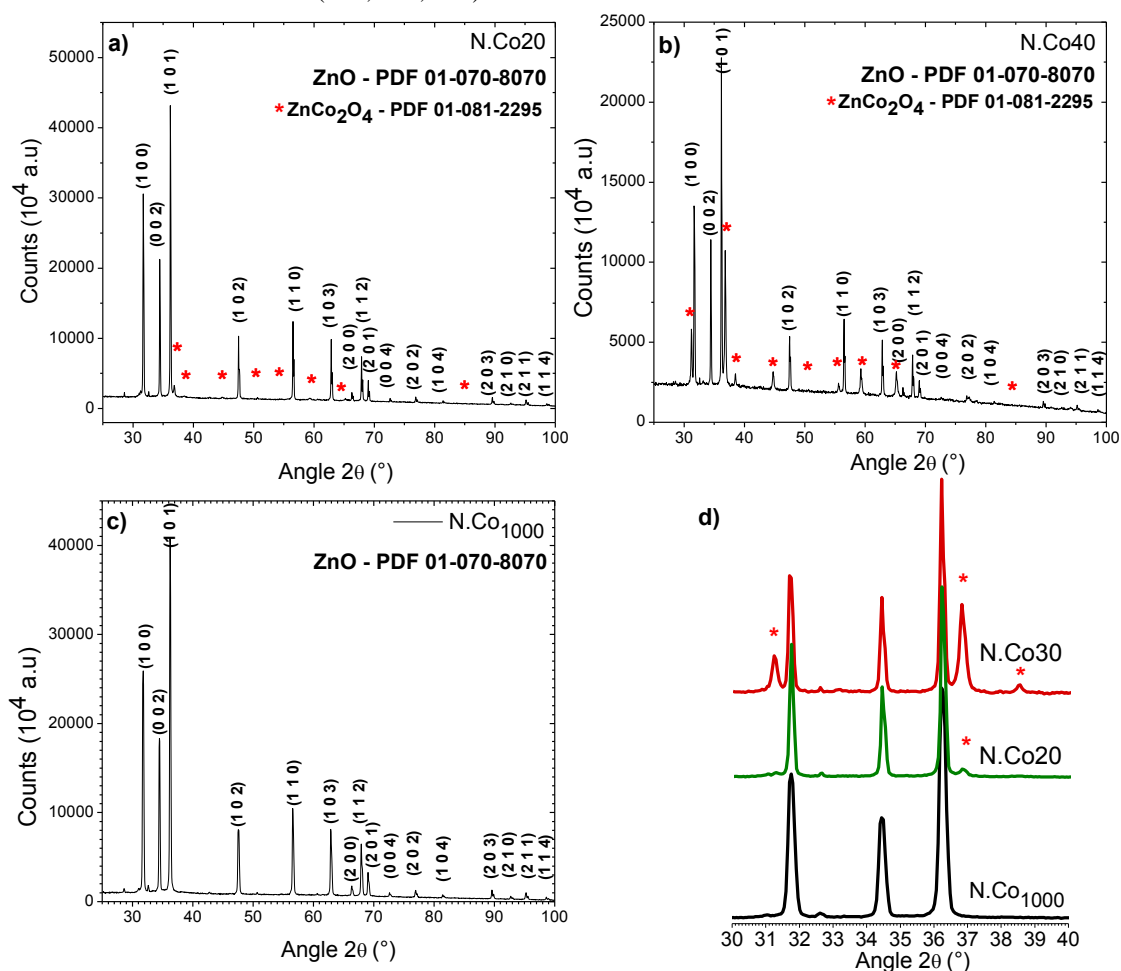


FONTE: O autor (2018).

O fator porcentagem de dopante foi avaliado introduzindo 20 e 30% de dopante cobalto, denominadas N.Co20 e N.Co40, respectivamente. Pelos DRXs (Figura 19) nota-se a formação de fases secundárias nos dois pigmentos obtidos, correspondente a fase de estrutura cúbica do espinélio $ZnCo_2O_4$ indicada pela carta cristalográfica (PDF#01-081-2295)

correspondente aos pigmentos N.Co20 e N.Co40 (Figura 19.a e 19.b), porém a fase wurtzita do ZnO é predominante. Evidenciando assim, que a temperatura utilizada para a obtenção dos pigmentos não foi suficiente para estabilizar uma única fase, formando assim materiais bifásicos.

FIGURA 19 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS PIGMENTOS OBTIDOS A PARTIR DO PRECURSOR NITRATO EM DIFERENTES PORCENTAGENS DE DOPANTE, CALCINADOS À 1000 °C. a) 20%; b) 40%; c) 10%; E d) DESTAQUE DOS 3 PICOS PRINCIPAIS (100; 002, 101).



FONTE: O autor (2018).

Nos estudos de Fu et al. (2013) ao preparar nanopartículas de Zn_{1-x}Co_xO ($x = 0,01; 0,02; 0,03; 0,05; 0,10$ e $0,15$) pelo processo hidrotérmal, notou-se que para os materiais com $x \leq 0,05$ formaram materiais monofásicos de fase cristalina wurtzita, porém com a porcentagem de dopante a partir de 0,05 mol apresentaram traços de impurezas, sendo atribuídas à presença de Co(OH)₂ preparados sob condição hidrotérmica de 160 °C, os mesmos justificam que a solubilidade sólida do Co na matriz de ZnO é inferior em temperaturas mais amenas, e que poderia ser mais alta caso o tempo do processo hidrotérmico fosse maior.

Como podemos avaliar, para os setes pigmentos verdes obtidos com a dopagem da matriz de zinco com íons cobalto a fase majoritária wurtzita foi encontrada para todos os pigmentos, notando que a concentração de doping utilizada não altera a estrutura da fase estável encontrada, porém em temperaturas mais baixas e a alta concentração de dopante há a formação de fases adicionais.

A cristalinidade dos pigmentos foram calculadas pelo software EVA[®] da Bruker (Tabela 9). Os resultados mostram que, conforme houve o aumento da temperatura de calcinação o pigmento tornou-se mais cristalino, como denotado na Tabela 9. Em relação aos sais precursores nota-se uma maior cristalinidade para o pigmento obtido a partir do contra íon acetato (A.Co₁₀₀₀), ou seja, o sal precursor é um fator que colabora na obtenção de materiais mais cristalinos. Com o aumento na porcentagem de dopante há uma diminuição da cristalinidade, isso é devido à oxidação dos íons Co²⁺, e suas fases intermediárias, que dificultam o processo de cristalização (SANTOS, 2008).

O aumento da temperatura de calcinação ocasionou uma diminuição na largura dos picos de difração característicos do ZnO-Cobalto (Figura 17.d e 19.d), sendo um indicativo do aumento do tamanho do cristalito, e conseqüentemente o tamanho de partícula. Uma maior temperatura de calcinação fornece maior força motriz para o crescimento das partículas (COSTA et al., 2007), sendo comprovados pelos valores encontrados do tamanho de cristalito para os pós (Tabela 8).

TABELA 9 – DADOS REFERENTES AO TAMANHO DO CRISTALITO E PORCENTAGEM DE CRISTALINIDADE DOS PIGMENTOS VERDES (Co_xZn_{1-x}O).

Amostras	Cristalinidade (%)	Tamanho do Cristalito (nm)
N.Co ₆₀₀	84,5	35,07
N.Co ₈₀₀	88,3	46,85
N.Co ₁₀₀₀	89,3	36,74
A.Co ₁₀₀₀	90,3	52,47
C.Co ₁₀₀₀	89,0	41,54
N.Co20	87,4	54,29
N.Co40	81,9	57,15

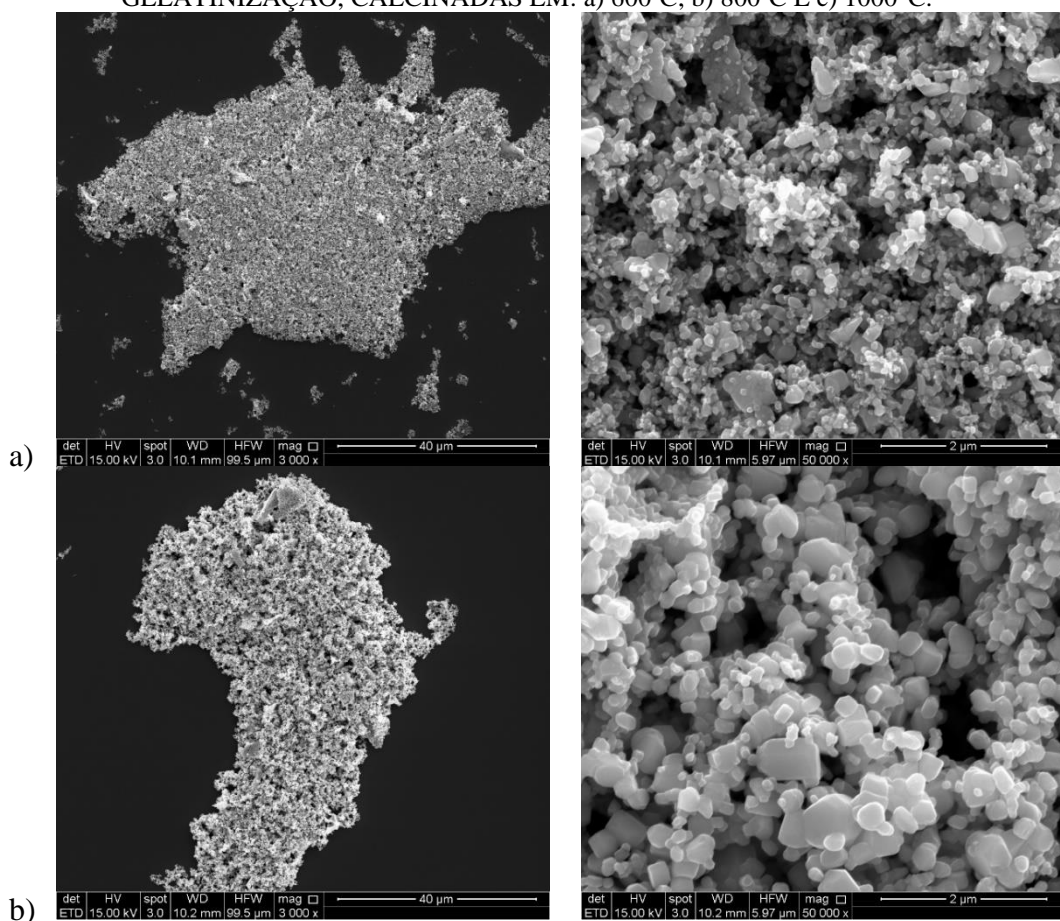
FONTE: O autor (2018).

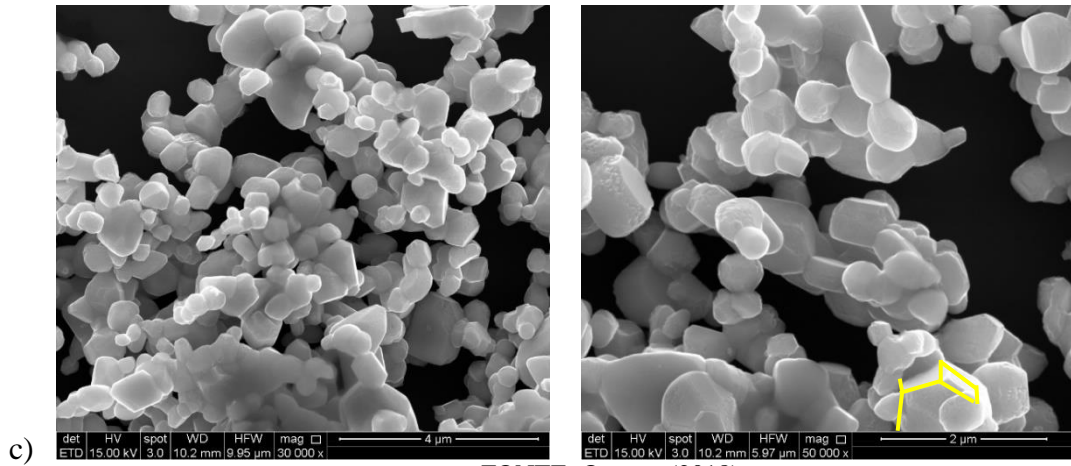
6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Energia Dispersiva (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras de $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, estão mostradas nas Figuras 20 a 22, para os pigmentos obtidos em diferentes temperaturas, diferentes sais precursores e diferentes porcentagens de dopante, respectivamente.

A partir da Figura 20 observa-se que as morfologias obtidas para as amostras apresentaram estruturas com formas de pseudo esferas alongadas tendendo a hexágonos. Ao se comparar as imagens das amostras dopadas com íons cobalto com as imagens das amostras de óxido de zinco puro, observou-se que não houve variação significativa em suas morfologias, mesmo com a mudança de sal precursor (Figura 21) e porcentagem de dopante (Figura 22).

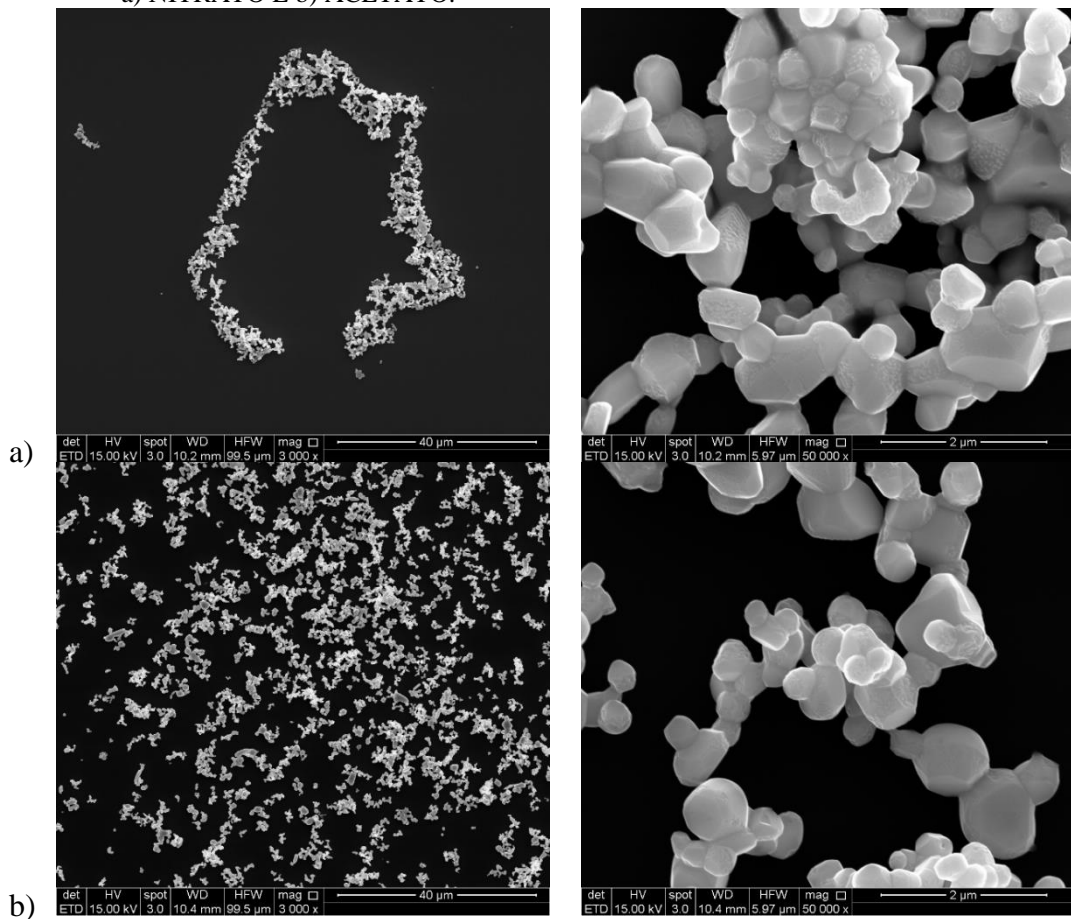
FIGURA 20 – MICROGRAFIAS DOS PIGMENTOS DE $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x= 0,10$) OBTIDAS PELO MÉTODO DE GELATINIZAÇÃO, CALCINADAS EM: a) 600°C; b) 800°C E c) 1000°C.





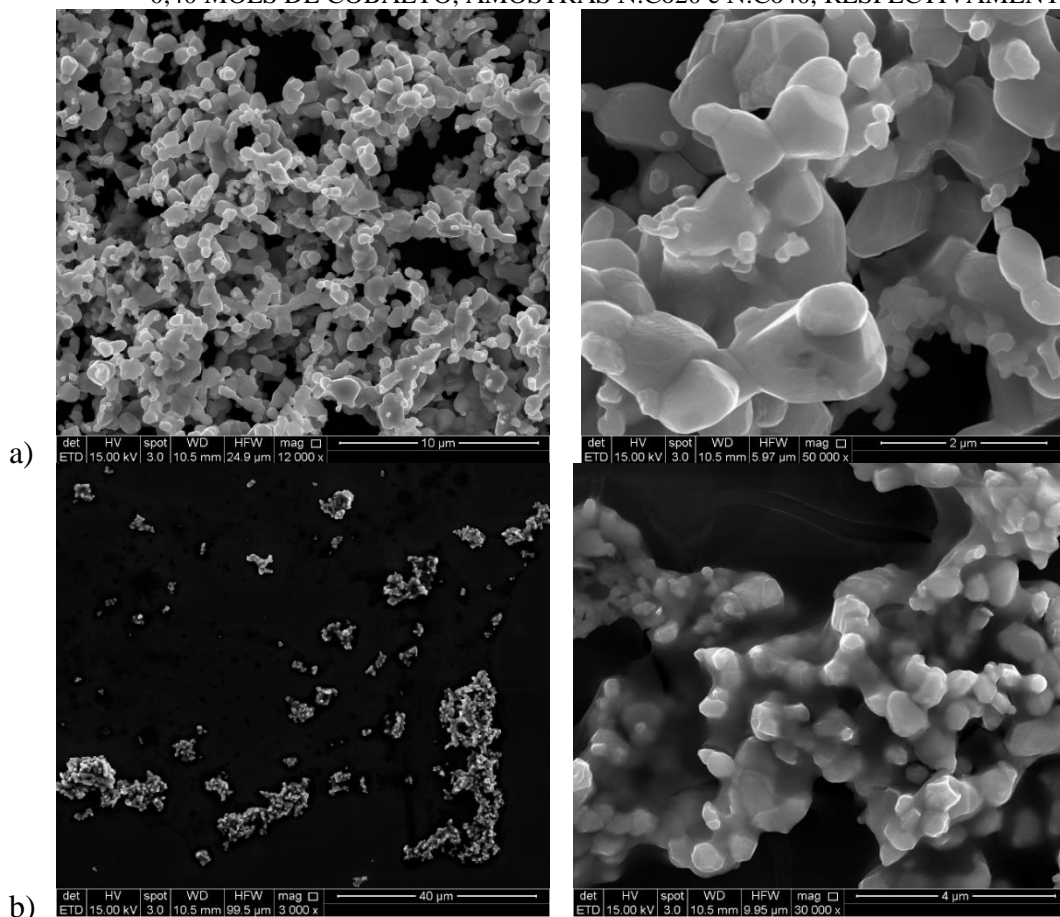
FONTE: O autor (2018).

FIGURA 21 – MICROGRAFIAS DOS PIGMENTOS DE $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0,10$) OBTIDAS PELO MÉTODO DE GELATINIZAÇÃO CALCINADAS A 1000°C OBTIDAS A PARTIR DO SAL PRECURSOR: a) NITRATO E b) ACETATO.



FONTE: O autor (2018).

FIGURA 22 – MICROGRAFIAS DOS PIGMENTOS DE $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ OBTIDAS PELO MÉTODO DE GELATINIZAÇÃO CALCINADAS A 1000°C EM CONCENTRAÇÕES DE: a) 0,20 e b) 0,40 MOLS DE COBALTO, AMOSTRAS N.Co20 e N.Co40, RESPECTIVAMENTE.



FONTE: O autor (2018).

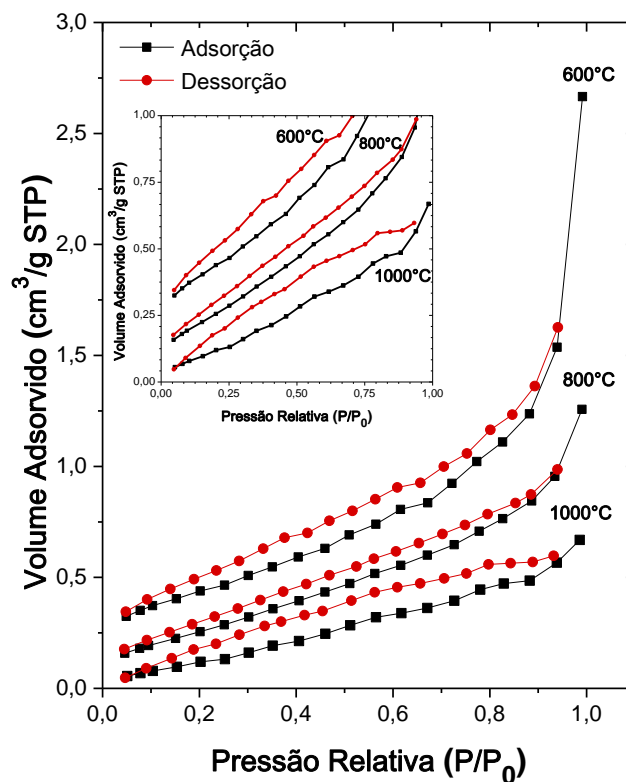
6.4 Determinação da Área Específica por Método B.E.T.

Isotermas de adsorção e dessorção foram obtidas, para avaliar as propriedades texturais dos pigmentos verdes e determinar sua área superficial, volume específico e raio do poro. As Figuras 23, 24 e 25 mostram as curvas de adsorção-dessorção de N_2 para os pigmentos verdes, obtidos em diferentes temperaturas (N.Co_{600} ; N.Co_{800} ; N.Co_{1000}); sal precursor acetato e cloreto (A.Co_{1000} e C.Co_{1000}) e porcentagem de dopante (N.Co_{20} e N.Co_{40}).

Assim como para os pigmentos brancos, a isoterma dos pigmentos verdes obtidos a partir do sal precursor nitrato em diferentes temperaturas de calcinação (600 , 800 e 1000°C) é do tipo IV com loop de histerese do tipo H3, característico de materiais mesoporosos, com diâmetro de partículas entre $2 < \Phi < 50$ nm, com formação de agregados semelhantes à placas dando origem a poros em forma de fenda (SING, 1985; GREG; SING, 1982). Há também a

diminuição na quantidade de gás adsorvido, devido ao menor tamanho de partícula que se aglomeram conforme há o aumento da temperatura de calcinação.

FIGURA 23 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DOS PIGMENTOS VERDES OBTIDOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS DE CALCINAÇÃO, AMOSTRAS N.Co₆₀₀; N.Co₈₀₀ E N.Co₁₀₀₀.



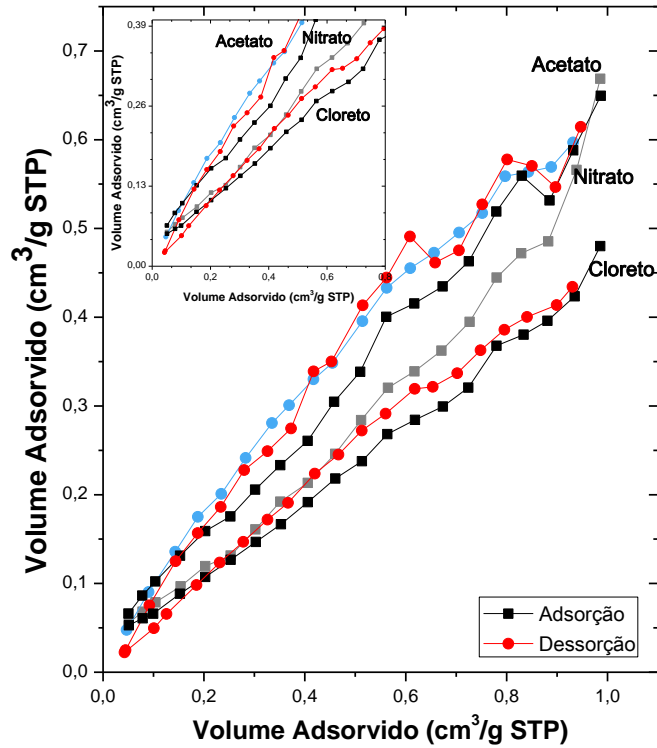
FONTE: O autor (2018).

Comparando as características texturais dos pigmentos obtidos a partir do sal acetato e cloreto com o de nitrato calcinado à 1000°C (Figura 24), nota-se que o volume de gás adsorvido não há uma diferença significativa, ou seja, o sal precursor não diminui nem aumenta a área superficial de forma que influencie na quantidade de gás adsorvido. Porém, a isoterma de adsorção do pigmento obtido a partir do sal acetato segundo a IUPAC é do tipo VI com loop de histerese do tipo H3, característicos de materiais de superfícies não porosas (SING, 1985), com formação de agregados semelhantes à placas dando origem a poros em forma de fenda. O pigmento obtido com o sal precursor cloreto, possui as mesmas características do pigmento precursor nitrato à 1000°C.

O pigmento N.Co20 apresentou uma isoterma do tipo IV com histerese H3, sendo as mesmas características dos pigmentos obtidos através do sal precursor nitrato nas diferentes temperaturas e cloreto a 1000°C. O pigmento N.Co40 é do tipo VI com loop de histerese H3,

como o pigmento A.Co₁₀₀₀. Esses resultados mostram como o fator porcentagem de dopante e sal precursor podem influenciar nas características finais dos pigmentos.

FIGURA 24 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESORÇÃO DOS PIGMENTOS VERDES OBTIDOS A PARTIR DO SAL PRECURSOR ACETATO E CLORETO A 1000°C, COMPARANDO-OS COM O DE SAL DE NITRATO.

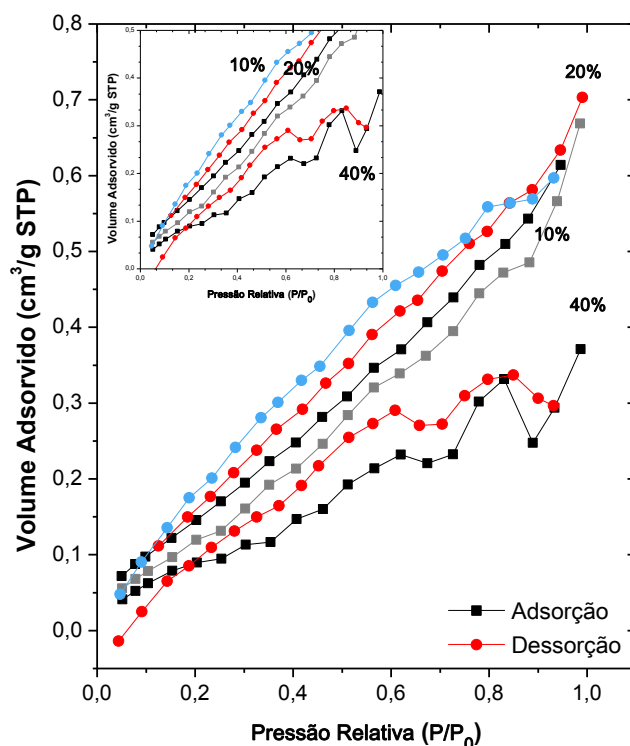


FONTE: O autor (2018).

NOTA: A isoterma de adsorção (cinza) e desorção (azul) corresponde ao pigmento N.Co₁₀₀₀.

Conforme podemos observar na Figura 25, o pigmento N.Co40 possui o menor volume de gás adsorvido, sendo assim, um material menos poroso, mais organizado e com menor área superficial, concordando com os dados obtidos na Tabela 10. Como dito anteriormente a área superficial é diminuída devido ao fenômeno de aglomeração das partículas conforme há o aumento da temperatura de calcinação.

FIGURA 25 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESORÇÃO DOS PIGMENTOS VERDES OBTIDOS EM DIFERENTES PORCENTAGENS DE COBALTO A 1000°C, COMPARANDO-OS COM O DE SAL DE NITRATO 10%.



FONTE: O autor (2018).

NOTA: A isoterma de adsorção (cinza) e desorção (azul) corresponde ao pigmento $N.Co_{1000}$.

A Tabela 10 mostra os valores de área superficial, raio e volume do poro dos pigmentos obtidos e do ZnO referência, determinadas pela adsorção de nitrogênio (N_2). Conforme houve o aumento da temperatura de calcinação, a área superficial dos pigmentos diminuíram, podendo estar relacionado com a sinterização de poros diminuindo, assim, o valor da área superficial, de modo geral, o mecanismo de preenchimento de poros se baseia na eliminação dos poros em função do crescimento de grãos (KANG et al., 1991). O sal precursor e porcentagem de dopante é um fator que também influenciam na área superficial dos materiais, como podemos destacar na Tabela 10.

TABELA 10 – MEDIDAS DE ÁREA SUPERFICIAL, VOLUME E RAIOS DO PORO DOS PIGMENTOS VERDES COMPARADOS COM OS VALORES DE ZnO_{ref} COMERCIAL.

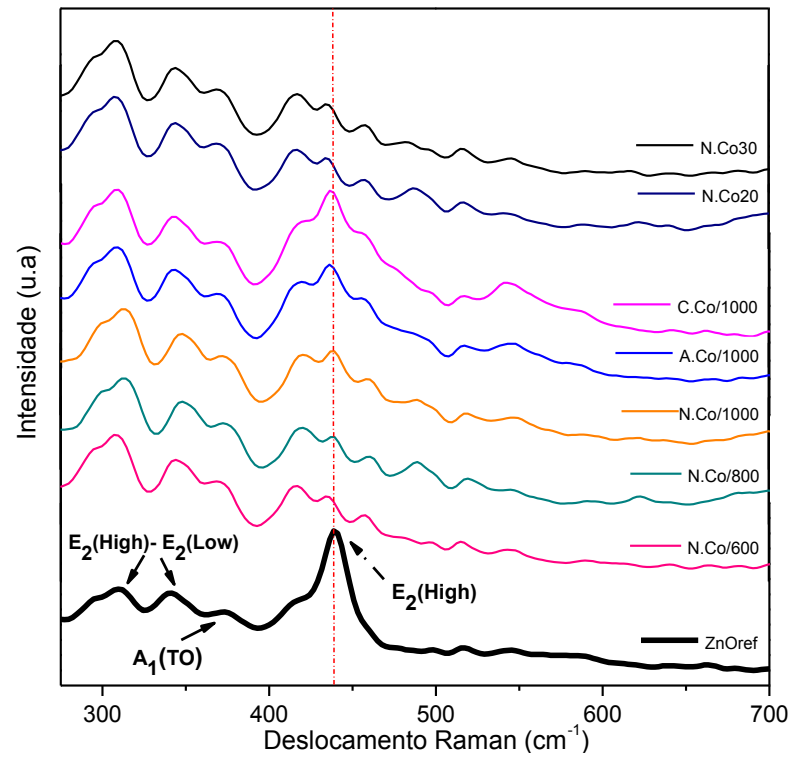
Amostras	Área superficial (m ² /g)	Raio do poro (Å)	Volume do poro (cm ³ /g)
ZnO _{ref}	7,508	15,891	0,012
N.Co ₆₀₀	10,869	17,879	0,025
N.Co ₈₀₀	7,468	17,834	0,012
N.Co ₁₀₀₀	3,622	19,564	0,005
A.Co ₁₀₀₀	7,212	15,955	0,010
C.Co ₁₀₀₀	4,615	15,898	0,006
N.Co20	4,663	17,756	0,006
N.Co40	5,029	17,410	0,008

6.5 Espectroscopia Raman

Os pigmentos verdes obtidos pelo método de gelatinização em diferentes condições, foram analisados por espectroscopia Raman à temperatura ambiente para identificação das bandas e modos vibracionais a fim de entender o efeito dos íons Co²⁺ na matriz do ZnO. A célula unitária hexagonal do ZnO do tipo wurtzita pertence ao grupo espacial P6₃mc (C_{6v}⁴). Como descrito no item 5.4, o ZnO apresenta 8 pares de fônons.

Os espectros Raman das amostras dopadas com cobalto são mostrados na Figura 26, na faixa de 250 a 700 cm⁻¹. As amostras dopadas com cobalto apresentam picos característicos da fase wurtzita, sugerindo a incorporação dos íons Co²⁺ na rede cristalina do ZnO, corroborando com os dados de DRX, porém há uma mudança nos espectros das amostras dopadas, principalmente no pico correspondente ao modo E₂(high) em 437 cm⁻¹, conforme há o aumento da porcentagem de dopante a intensidade do modo diminui, ou seja à medida que mais íons Co²⁺ são incorporados à rede do ZnO, indicando o aumento da desordem estrutural da matriz (CHANG et al., 2012).

FIGURA 26 – ESPECTROS RAMAN DOS PIGMENTOS VERDES E DO ZnO COMERCIAL, UTILIZADO COMO REFERÊNCIA.



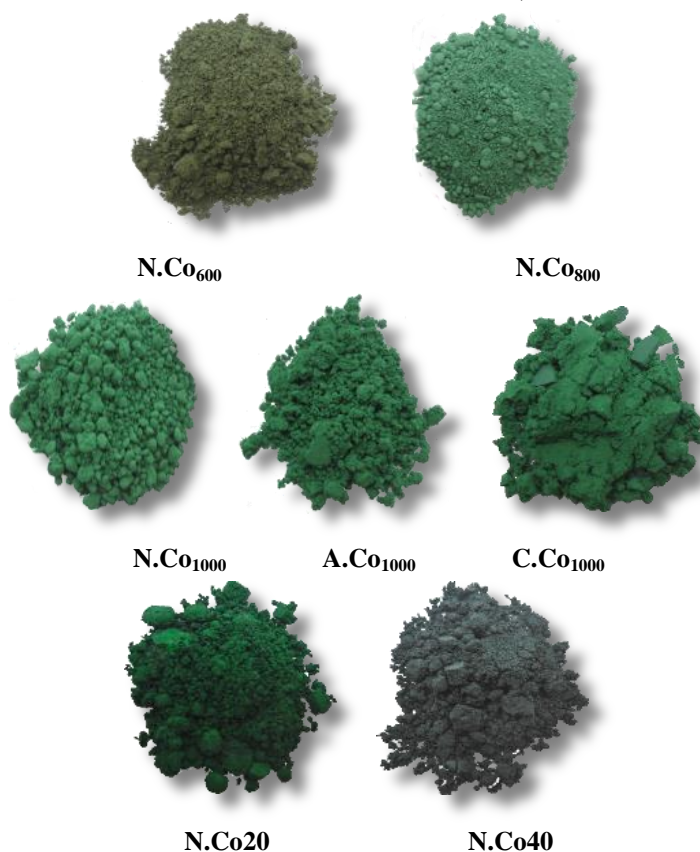
FONTE: O autor (2018).

Picos adicionais aparecem apenas nas amostras dopadas com cobalto, segundo Phan et al. (2008), acredita-se que a incorporação de Co^{2+} causa defeitos induzidos pela matriz hospedeira do ZnO, ativando modos anômalos na faixa entre $470\text{-}670\text{ cm}^{-1}$ pela tensão interna. Os mesmos resultados foram observados nos estudos realizados por Wang et al. (2008), quando os autores encontraram um modo em 530 cm^{-1} ($524\text{-}546\text{ cm}^{-1}$), sugerindo como um defeito do doador ligado aos sítios tetraédricos do cobalto. Bouchard e Gambardella (2010) atribuíram os picos adicionais das amostras dopadas aos modos E_g e F_{2g} da fase ZnCo_2O_4 .

6.6 Espectroscopia de Refletância (UV-Vis)

A coloração dos pigmentos são dependentes da temperatura de calcinação e da porcentagem de cobalto na matriz de ZnO. As amostras exibiram coloração verde, mudando seu tom para mais claro, conforme houve o aumento da temperatura e mais escuros com o aumento do teor de cobalto (Figura 27).

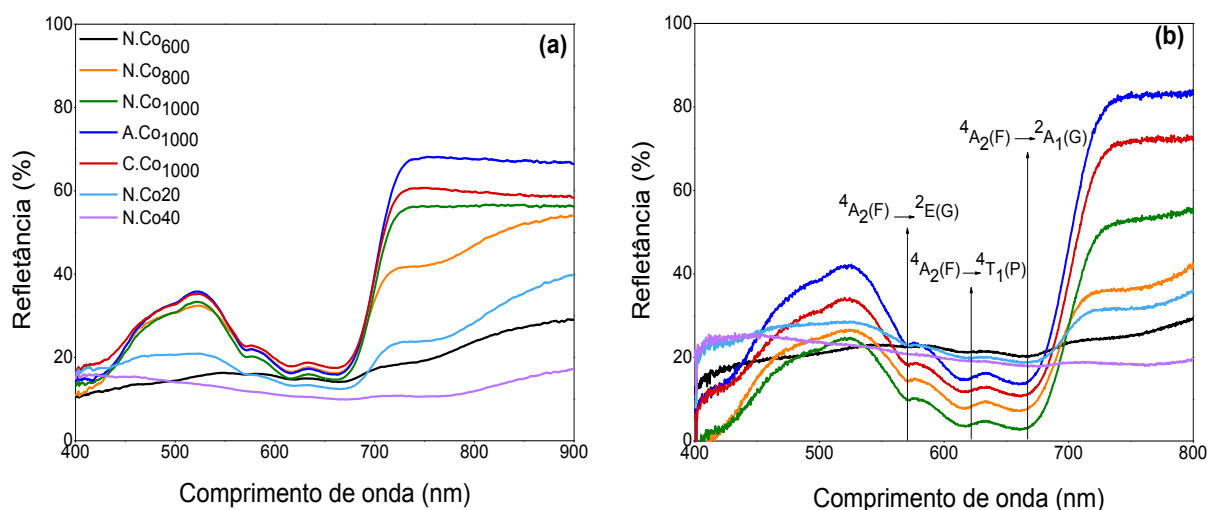
FIGURA 27 – PIGMENTOS VERDES OBTIDOS, EM FORMA DE PÓ.



FONTE: O autor (2018).

Os espectros de refletância dos pigmentos $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ são apresentados na Figura 28. Ao dopar a matriz de ZnO com metais de transição, as bandas de valência e de condução responsáveis pelas transições ópticas envolvem alta densidade de orbitais d, que se desdobram em um arranjo tetraédrico ou octaédrico de átomos de oxigênio (ROMEIRO, 2014). Para as amostras dopadas com íons Co^{2+} foram observadas bandas de absorção características ao íon localizadas em aproximadamente 571, 613 e 662 nm, atribuídas às seguintes transições em ambiente tetraédrico d-d: ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^2\text{E}(\text{G})$, ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ e ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^2\text{A}_1(\text{G})$, respectivamente (RAO et al., 2011).

FIGURA 28 – ESPECTROS DE REFLETÂNCIA UV-VIS DOS PIGMENTOS VERDES (a) EM PÓ; (b) DISPERSOS EM TINTA.



FONTE: O Autor (2018).

De acordo com a literatura (GAUDON; TOULEMONDE; DEMOURGUES, 2007) para os íons Co^{2+} com configuração $3d^7$ para a simetria tetraédrica, possui três transições eletrônicas permitidas que são observadas na faixa do visível, estas transições são atribuídas a ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$, e aparecem como tripleto devido ao acoplamento LS Russel-Sanders para o qual as absorções máximas, por exemplo, em CoAl_2O_4 onde a simetria pontual do sítio tetraédrico é T_d , estão em torno de 540, 590 e 640 nm.

Na Figura 28.a podem-se observar bandas de absorção na região do visível (exceto para a N.Co40) em torno de 571, 613 e 662 nm que estão próximas às bandas referentes à ocupação do sítio tetraédrico pelo íon Co^{2+} , em que pode-se concluir que a ocupação dos sítios se dá tetraedricamente na rede do óxido de zinco (LI et al., 2012; INAMDAR et al., 2010). Bandas de absorção em torno de 700 e 751 nm não foram observadas nos espectros,

sendo que bandas em torno de 700 nm são observadas para o íon Co^{3+} em sítios tetraédricos (VELU et al., 2001) e as em torno de 751 nm são referentes às transições de transferência de carga d-d entre diferentes íons de cobalto em sítios octaédricos, $\text{T}_2(\text{G})(\text{Co}^{2+}) \rightarrow \text{T}_2(\text{G})(\text{Co}^{3+})$ (KIM et al., 2006).





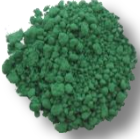

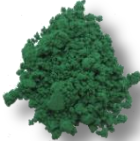

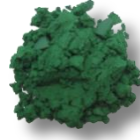



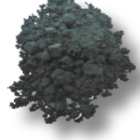

Nos espectros da Figura 28.a observam-se bandas de absorção bem definidas, permitindo a caracterização das transições dos íons Co^{2+} em sítios tetraédricos. Para os pigmentos dopados com 20% e 30% de cobalto, em que houve formação da segunda fase ZnCo_2O_4 as transições eletrônicas dos íons Co^{3+} ocorrem em regiões próximas às transições dos íons Co^{2+} , dificultando a distinção entre as transições eletrônicas dos íons Co^{2+} e Co^{3+} e a determinação dos sítios de ocupação na estrutura.

Os espectros de refletância para os diferentes pigmentos mostram que tanto os pigmentos em pó (Figura 28.a), quanto dispersos em tinta (Figura 28.b), o ambiente do cobalto permanece o mesmo até um certo teor do dopante na matriz de zinco, assumindo que o cobalto adota seu ambiente termodinamicamente estável até uma certa proporção. Gaudon, Taulemond e Demourgues (2007), afirmam em seu estudo que para as amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0,002, 0,005, 0,01, 0,02, 0,06$ e $0,1$) o cobalto está localizado em um local tetraédrico quase isotrópico para todos os casos, à temperatura ambiente.

6.6.1 Colorimetria (medidas de CIEL*a*b*)

As propriedades cromáticas dos pigmentos sintetizados foram avaliadas de acordo com os valores das coordenadas de cor CIE1976 $L^*a^*b^*$, listados na Tabela 11.

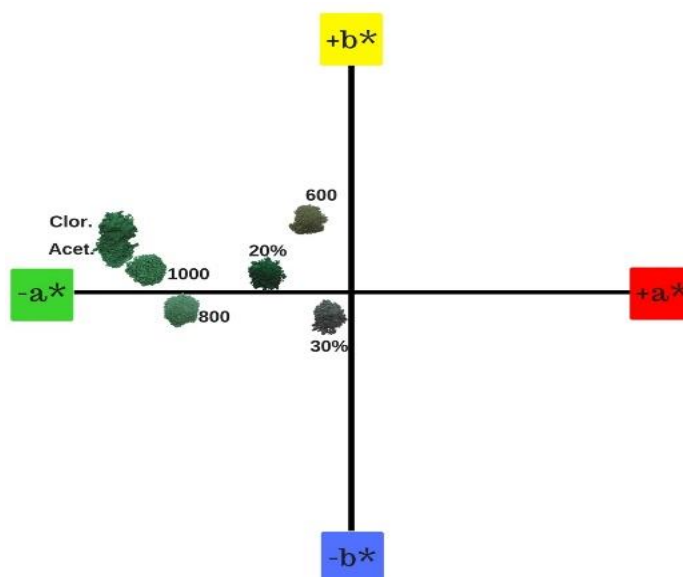
TABELA 11 – VALORES COLORIMÉTRICOS DOS PIGMENTOS EM FORMA DE PÓ E DISPERSOS EM TINTA.

Amostras	Forma em pó	Dispersos em tinta			L*	a*	b*	
		L*	a*	b*				
N.Co ₆₀₀		50,5	-3,6	4,6		51,0	-2,4	3,3
N.Co ₈₀₀		66,9	-24,9	-0,4		60,0	-17,0	-2,8
N.Co ₁₀₀₀		57,8	-29,6	1,3		57,8	-20,0	-3,9
A.Co ₁₀₀₀		62,0	-30,4	2,2		59,8	-20,1	-3,4
C.Co ₁₀₀₀		61,2	-30,4	2,9		61,7	-18,1	-4,3
N.Co ₂₀		38,56	-5,9	0,53		51,5	-10,4	-7,5
N.Co ₄₀		36,21	-1,64	-0,74		45,8	-5,0	-9,2

FONTE: O autor (2018).

De acordo com os dados colorimétricos todos os pigmentos sintetizados apresentaram coloração verde (a^* negativo). Analisando o fator temperatura, observa-se que conforme há o aumento da temperatura, o parâmetro a^* torna-se mais negativo, ou seja, com tom mais verdes, associado com uma variação no parâmetro b^* , ou seja, algumas amostras apresentaram tonalidade amarela ($+b^*$), enquanto outras azul ($-b^*$) (Figura 29).

FIGURA 29 – COORDENADAS COLORIMÉTRICAS DOS PIGMENTOS EM PÓ, CONFORME SEU QUADRANTE DE COR.



FONTE: O autor (2018).

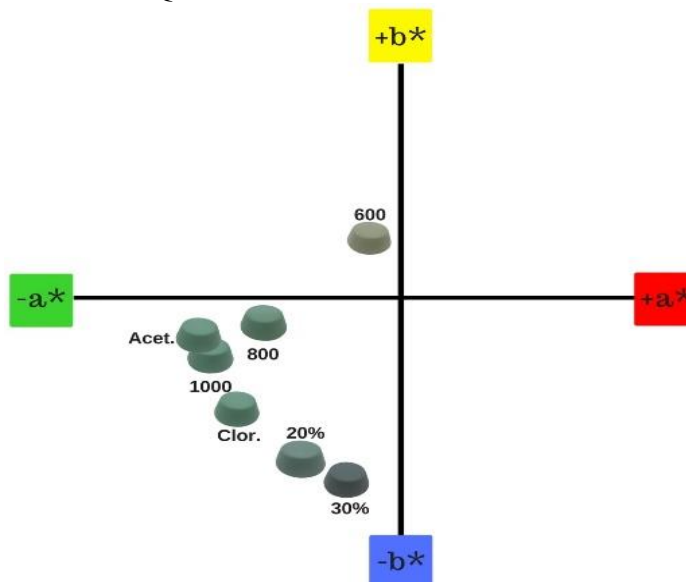
De acordo com os espectros eletrônicos, isso ocorre devido à presença de Co(II) majoritariamente em sítios tetraédricos, que reflete principalmente a cor verde. Nos pigmentos obtidos com o precursor acetato e cloreto os mesmos parâmetros foram obtidos, porém com maior valores no parâmetro a^* , ou seja, com tom verde mais forte. Em relação ao aumento do teor de Co na matriz de zinco os resultados nos parâmetros L^* e a^* diminuiram, ou seja, são pigmento mais escuro e com perda da tonalidade verde para as amostras N.Co20 e N.Co40.

Outro aspecto interessante a ser notado é referente aos pigmentos que apresentaram uma segunda fase, sendo N.Co₆₀₀, N.Co20 e N.Co40 são os pigmentos que possuíram menos valor no parâmetro L^* (Tabela 11), ou seja, são os pigmentos com tons mais escuros, sendo assim, materiais bifásicos influenciam nos parâmetros colorimétrico dos pigmentos.

Porém, ao analisarmos o comportamento dos pigmentos em tinta branca, podemos notar que há a diminuição dos valores dos parâmetros a^* e L^* , ou seja, os pigmento tornam-se menos intensos com perda de tonalidade verde. Porém, o mais intrigante é que os pigmentos em pó que possuem parâmetro b^* positivo (tonalidade amarela), exceto pigmento

N.Co₆₀₀, quando dispersos em tinta branca tem seu b* com valor negativo, ou seja, com tonalidade azul (Figura 30), evidenciando que, a tinta influencia na tonalidade dos materiais, devido sua coloração branca.

FIGURA 30 – COORDENADAS COLORIMÉTRICAS DOS PIGMENTOS DISPERSOS EM TINTA, CONFORME SEU QUADRANTE DE COR.



FONTE: O autor (2018).

Porém a razão da tonalidade verde dos pigmentos permanece uma dúvida, apesar das investigações espectroscópicas no UV-Vis. Gaudon, Taulemonde e Demourgues (2007) descreve que o dopante cobalto dentro da matriz de zinco permite ajustar a abertura para um gap de baixa energia, dando origem ao fenômeno chamado vermelho-deslocamento. Fenômeno este explicado pela dilatação dos comprimentos de ligação oxigênio-zinco (NASSAU, 1983 apud GAUDON; TAULEMONDE; DEMOURGUES, 2007), e assim exibe a cor verde.

Porém neste mesmo trabalho Gaudon, Taulemonde e Demourgues (2007) associa a cor verde a inserção dos cátions de cobalto na matriz do óxido de zinco na mesma posição cristalográfica que os cátions de zinco, mas em um tetraédro isotrópico, evidenciado pelas absorções triplas no espectros UV-Vis. Porém, segundo Zayat, Levy (2000) explica a coloração verde dos compostos a posição dos íons Co(II), que quando apresentam-se em sua maioria em sítios tetraédricos, o pigmento apresenta uma maior tendência à cor verde, mas quando coexistindo nos dois sítios, tetraédricos e octaédricos, passa a refletir tanto na região do azul quanto no verde.

CAPÍTULO 5

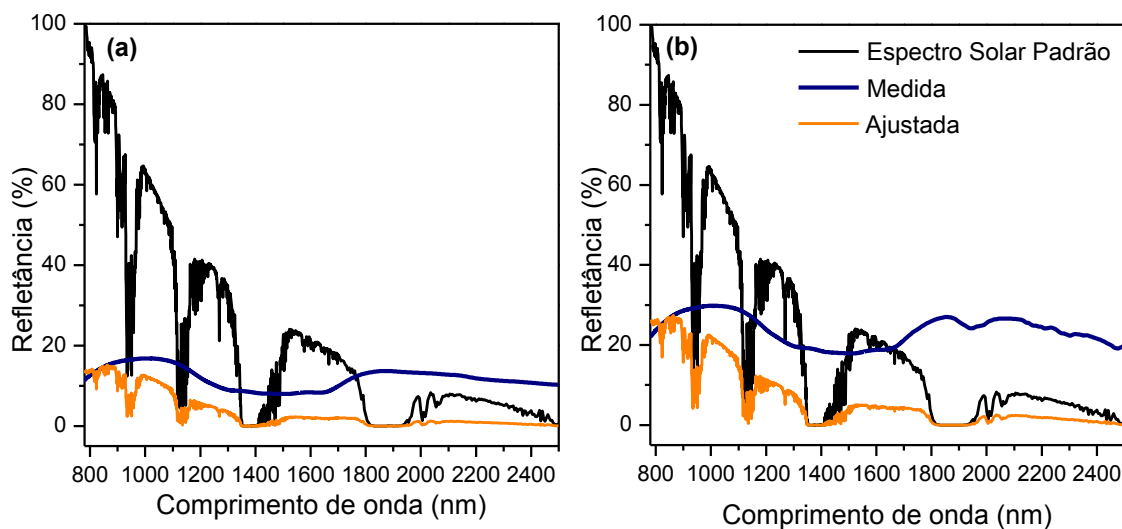
Aplicação dos Zincatos Verdes - $Co_xZn_{1-x}O$

6.7 Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)

Nas Figuras (31-37) estão representadas as curvas de refletância espectral medido dos pigmentos e ajustados ao espectro solar padrão na região do NIR, conforme método apresentando no item 2.2. Observa-se pelos espectros uma redução da refletância medida, denotando que as superfícies se comportam de maneira distinta frente à radiação solar.

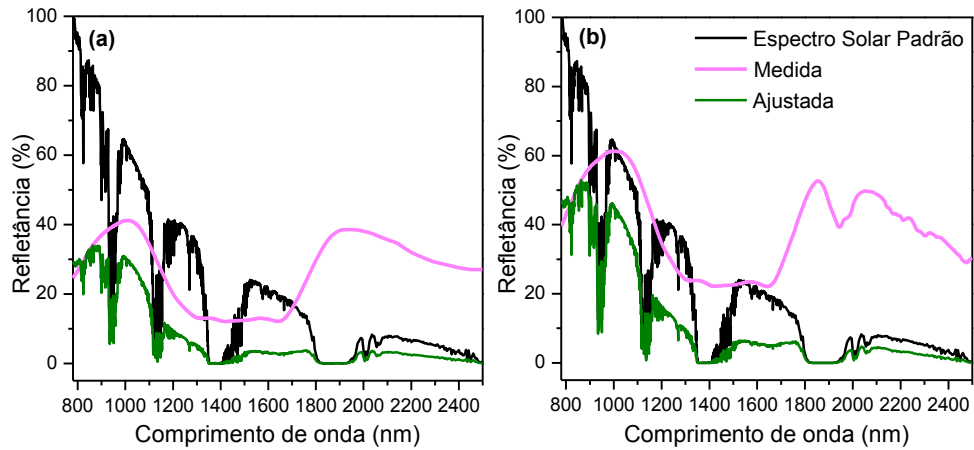
Porém os equipamentos de medição de refletância espectral fornecem valores para cada comprimento de onda com energia constante ao longo de todo o espectro avaliado (PEREIRA et al., 2015). Sendo que a intensidade da radiação solar que atinge a superfície terrestre não é constante ao longo de todo o espectro. Devido parte da radiação incidente ao atravessar a atmosfera parte da mesma é dispersa pelas moléculas de ar, água e poeira, e outra parte é absorvida por gases como ozônio, vapor de água e gás carbônico (DUFFIE; BECKMAN, 1991). Dessa forma, obteve-se a refletância solar das superfícies dos pigmentos em pó e revestidas em placas de gesso, os valores de refletância espectral foram corrigidos de acordo com a intensidade da radiação solar para cada comprimento de onda, a partir do espectro solar padrão adotado (ASTM G173-03), e então integrados no intervalo medido (Figura 31-37).

FIGURA 31 – CURVAS DE REFLETÂNCIA ESPECTRAL AJUSTADAS AO ESPECTRO SOLAR PADRÃO DO PIGMENTO N.Co₆₀₀ : a) EM PÓ; b) DISPERSOS EM TINTA BRANCA.



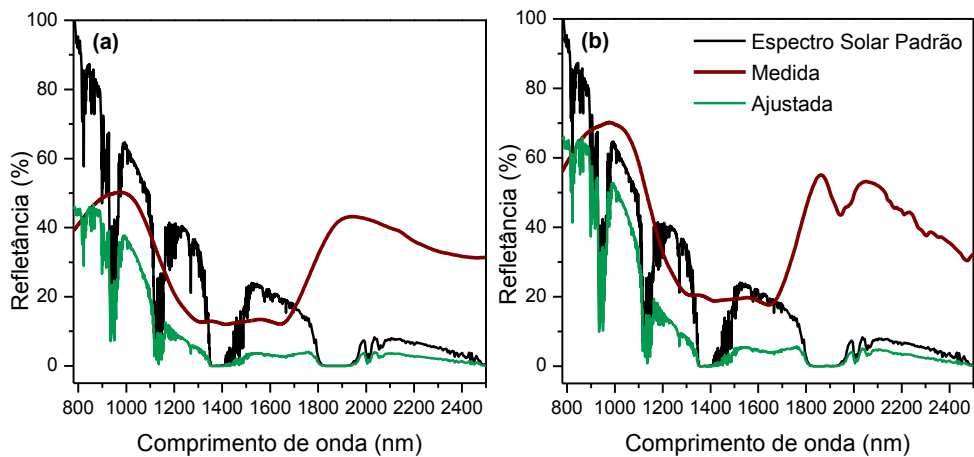
FONTE: O autor (2018).

FIGURA 32 – CURVAS DE REFLETÂNCIA ESPECTRAL AJUSTADAS AO ESPECTRO SOLAR PADRÃO DO PIGMENTO N.Co₈₀₀: a) EM PÓ; b) DISPERSOS EM TINTA BRANCA.



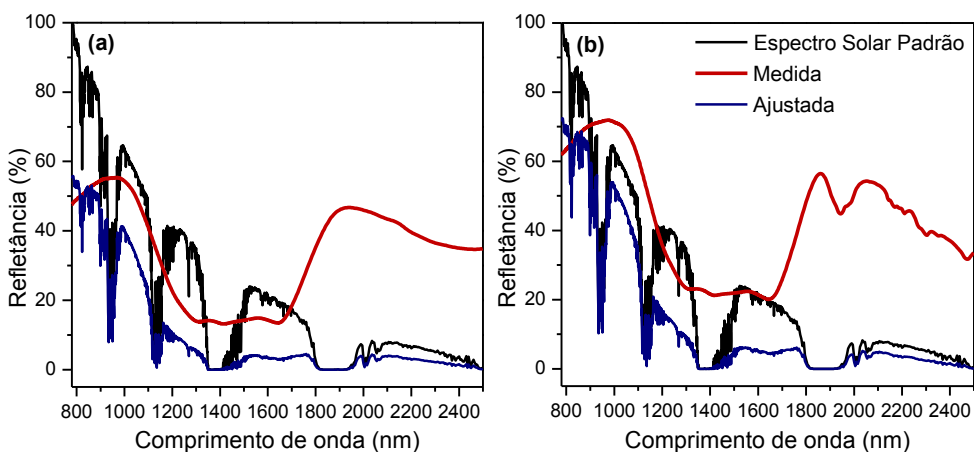
FONTE: O autor (2018).

FIGURA 33 – CURVAS DE REFLETÂNCIA ESPECTRAL AJUSTADAS AO ESPECTRO SOLAR PADRÃO DO PIGMENTO N.Co₁₀₀₀: a) EM PÓ; b) DISPERSOS EM TINTA BRANCA.



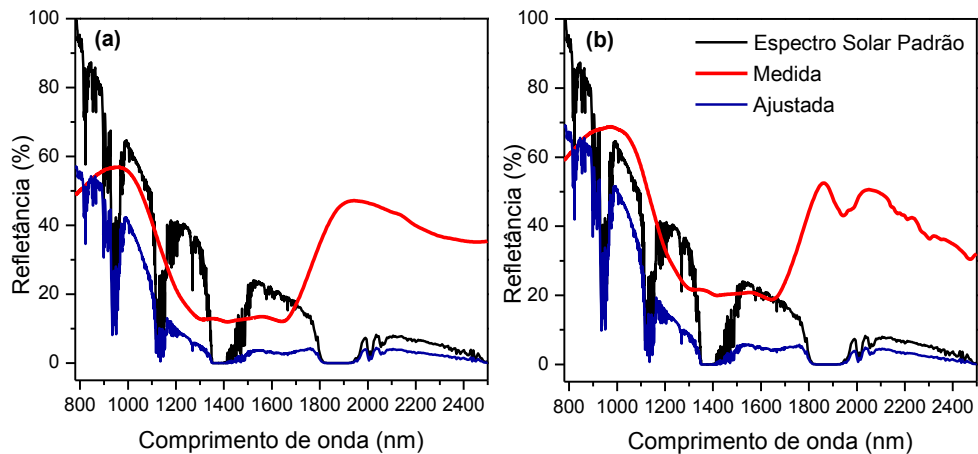
FONTE: O autor (2018).

FIGURA 34 – CURVAS DE REFLETÂNCIA ESPECTRAL AJUSTADAS AO ESPECTRO SOLAR PADRÃO DO PIGMENTO A.Co₁₀₀₀: a) EM PÓ; b) DISPERSOS EM TINTA BRANCA.



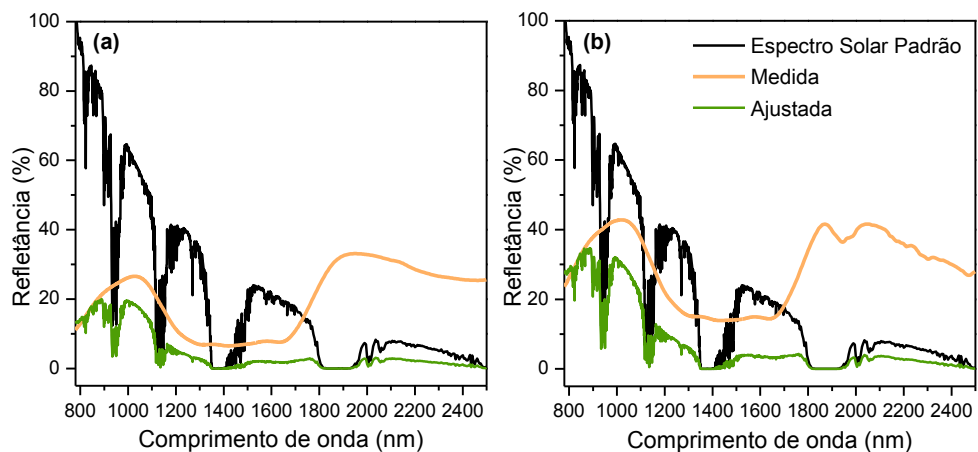
FONTE: O autor (2018).

FIGURA 35 – CURVAS DE REFLETÂNCIA ESPECTRAL AJUSTADAS AO ESPECTRO SOLAR PADRÃO DO PIGMENTO C.Co₁₀₀₀: a) EM PÓ; b) DISPERSOS EM TINTA BRANCA.



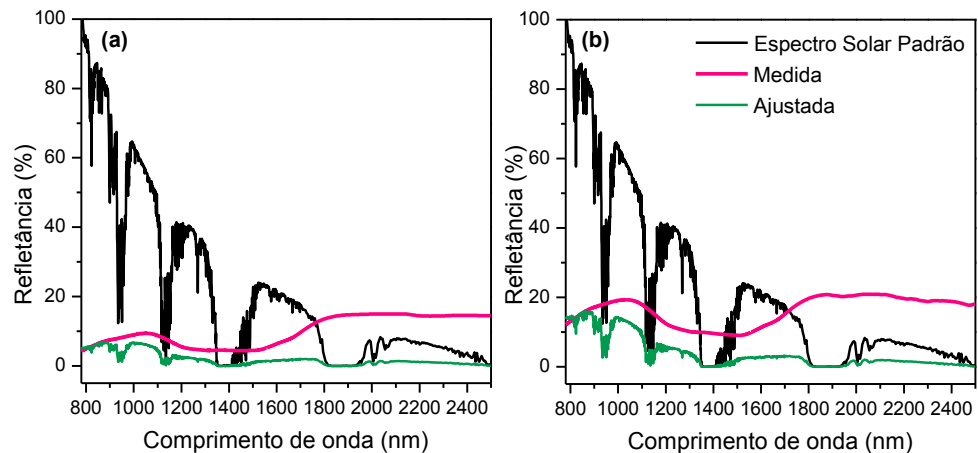
FONTE: O autor (2018).

FIGURA 36 – CURVAS DE REFLETÂNCIA ESPECTRAL AJUSTADAS AO ESPECTRO SOLAR PADRÃO DO PIGMENTO N.Co20: a) EM PÓ; b) DISPERSOS EM TINTA BRANCA.



FONTE: O autor (2018).

FIGURA 37 – CURVAS DE REFLETÂNCIA ESPECTRAL AJUSTADAS AO ESPECTRO SOLAR PADRÃO DO PIGMENTO N.Co40: a) EM PÓ; b) DISPERSOS EM TINTA BRANCA.



FONTE: O autor (2018).

Nas análises dos espectros medidos nota-se maior reflexão entre 800-1200 nm. Segundo Hyde e Brannon (2006), a maior parte da incidência da energia solar ocorre nas ondas curtas (700 a 1400 nm) da região do NIR (Figura 1), sendo esta faixa a principal responsável pelo aquecimento das edificações. Assim, denotam a eficácia dos pigmentos como revestimentos frios, com eficácia de reflexão nesta região.

Notavelmente houve uma diminuição na propriedade refletiva dos pigmentos após as correções, as novas refletâncias estão sumarizadas na Tabela 12. Ao analisarmos os valores obtidos pode-se notar um aumento significativo para os pigmentos dispersos em tinta, chegando a aumentar cerca de 10% para mais no poder refletivo dos pigmentos, devido a maior dispersão das partículas, diminuindo o grau de aglomeração.

Se compararmos a refletância pelos fatores empregados, observa-se que conforme houve o aumento da temperatura de calcinação a refletância aumentou proporcionalmente. Porém quando muda o sal precursor mesmo calcinado (1000 °C), os pigmentos apresentaram maior poder refletivo, ou seja, o mais oportuno seria a síntese a partir do sal precursor acetato ou cloreto, e não nitrato. Isso quando comparados com os parâmetros colorimétricos os pigmentos obtidos a partir destes sais são os mais verdes com tendência ao amarelo, ou seja, com maior valor negativo no parâmetro a^* e maior valor positivo no parâmetro b^* .

Em relação aos pigmentos obtidos com maior porcentagem de dopante, denotam-se pigmentos mais escuros, influenciando na sua baixa refletividade NIR. Porém, o pigmento N.Co20 mesmo com maior porcentagem de dopante e mais escuro, quando comparado com a N.Co₆₀₀ ele apresenta maior refletividade NIR tanto em pó quanto dispersos em tinta, este fato pode ser explicado devido ao maior tom de verde, mesmo sendo um pigmento mais escuro, com parâmetro L^* menor. Outro ponto a ser notado é que, os pigmentos bifásicos além de apresentarem os menores valores de L^* , ou seja, com tons mais escuros, também possuem menores valores de R% portanto, uma segunda fase tende a diminuir o poder refletivo do pigmento obtido, sendo assim, viável o emprego de pigmentos monofásicos.

TABELA 12 – VALORES AJUSTADOS REFERENTES A PORCENTAGEM DE REFLETÂNCIA SOLAR NIR SEGUNDO A NORMA ASTM G173-03.

Forma do Pigmento	N.Co ₆₀₀	N.Co ₈₀₀	N.Co ₁₀₀₀	A.Co ₁₀₀₀	C.Co ₁₀₀₀	N.Co20	N.Co40
Reflexão Solar NIR dos pigmentos em pó.	13,31%	28,62%	35,21%	39,31%	39,58%	17,74%	7,52%
Reflexão Solar NIR dos pigmentos dispersos em tinta branca.	25,28%	44,71%	50,18%	52,88%	50,16%	30,19%	15,38%

CAPÍTULO 6

Conclusões e Perspectivas Futuras

7. CONCLUSÕES

Avaliando o método de síntese utilizado, verifica ser um método eficiente para obtenção de pigmentos cristalinos, e em maior parte monofásicos. Além de ser um método de baixo custo, simples e de boa reprodutibilidade.

Como descrito nas conclusões parciais (item **5.6**) os pigmentos brancos de óxido de zinco apresentaram alto grau de cristalinidade, superior ao ZnO comercial utilizado como padrão de referência. Além de serem monofásicos, a fase wurtzita foi identificada para todas as amostras pelos espectros Raman. As imagens de MEV apresentaram evidências de pigmentos com formas irregulares alongadas tendendo a hexágonos, com menor porosidade, conforme ocorre aumento da temperatura de calcinação, de acordo com os dados de B.E.T.

Quanto aos pigmentos obtidos pela dopagem do ZnO com cobalto, foi verificada sua eficiência conforme os resultados de DRX, denotando a formação de zincatos de cobalto com fase majoritária wurtzita, ou seja, os íons dopantes foram inseridos na matriz do ZnO. Sendo monofásicos a partir da temperatura de calcinação à 800 °C, e com menor teor de dopante. Os pigmentos N.Co₆₀₀, N.Co/20 e N.Co40 apresentaram uma segunda fase, devido à baixa temperatura de calcinação que não foi suficiente para estabilizar uma única fase, e ou ao alto teor de cobalto, que excedeu a porcentagem de íons cobalto suportada pela matriz, em que a temperatura utilizada para calcinação também não foi eficiente para estabilizar a fase.

As imagens de MEV dos pigmentos verdes não mostram diferenças quando comparadas com os pigmentos brancos, apresentando morfologia que tende a formação de hexágonos, com área superficial maior comparados aos pigmentos brancos.

Assim, os fatores estudados foram predominantes nas propriedades refletivas dos pigmentos, apresentando uma maior refletividade para os pigmentos obtidos em maiores temperaturas e com sal precursor acetato e cloreto, tal dado para a análise dos pós, devido ao maior valor do parâmetro a^* , ou seja, um pigmento com maior tonalidade verde, além da cristalinidade, materiais mais organizados e monofásicos apresentaram maior refletividade. Quando dispersos em tinta, os resultados de refletância do N.Co₁₀₀₀ e C.Co₁₀₀₀ são equivalentes.

Sendo assim, concluiu-se a viabilidade de preparação e utilização de pigmentos verdes de zinco-cobalto em revestimentos frios, ou seja, com capacidade de refletir a radiação NIR, melhorando significativamente o conforto térmico no interior das edificações.

8. PERSPECTIVAS FUTURAS

O conhecimento adquirido até então, desde o preparo dos pigmentos até sua caracterização e estudo das propriedades, só aumenta a capacidade e autonomia de explorar outros pigmentos, das mais variadas cores e composições.

Assim, trabalhos futuros podem ser desenvolvidos a partir de temperaturas mais amenas com os sais de acetato e cloreto, para verificar a eficiência de refletância em comparação com os do sal precursor nitrato. Além da possibilidade de utilizar outros polissacarídeos na síntese como, por exemplo, celulose em substituição ao amido.

Dopagem com metais de transição na matriz de zinco podem ser estudados, pois além da obtenção de outras cores há a relação dopante com a propriedade refletiva.

Além de explorar estes materiais como catalisadores, fotocatalisadores ou até mesmo explorar suas propriedades como pigmentos antibactericida.

REFERÊNCIAS

- AHMED, F., KUMAR, S., ARSHI, N., ANWAR, M. S., KOO, B. H., LEE, C. G. Doping effects of Co^{2+} ions on structural and magnetic properties of ZnO nanoparticles. **Microelectronic Engineering**, v. 89, p. 129-132, 2012.
- AKBARU, H.; MATTHEWS, H. D. Global Cooling Updates: Reflective Roofs and Pavements. **Energy and Buildings**, v. 55, p. 2-6, 2012.
- ALBUQUERQUE, M. M. **Relação entre uso e ocupação do solo e variáveis climáticas: estudo em bairros da cidade de Teresina, Piauí**. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) - Universidade Estadual do Piauí, Teresina-PI, 2012.
- ALCHAPAR, N. L.; CORREA, E. N.; CANTÓN, M. A.. Índice de reflectancia solar de revestimientos verticales: potencial para la mitigación de la isla de calor urbana. **Ambiente Construído**, v. 12, n. 3, p. 107-123, 2012.
- AMARILLA; V. L. M.; SILVA FILHO, J. L.; CARBONO, G. R. Substituição de resinas base solvente por resina base água. **7º Congresso Internacional de Tintas**, Anais. São Paulo, 2001.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E903 – 12**: Standard Test Method for Solar Absorptance, Reflectance and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres. ASTM International, 2012a.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **G173 – 03** (Reapproved 2012): Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface. ASTM International, 2012b.
- AZAVEDO, M M. **Nanoesferas e a Liberação Controlada de Fármacos**. Monografia – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, Campinas – SP, 2002.
- BAO, W.; MA, F.; ZHANG, Y.; HAO, X.; DENG, Z.; ZOU, X.; GAO, W. Synthesis and characterization of Fe^{3+} doped $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ inorganic pigments with high near-infrared reflectance. **Powder Technology**, v. 292, p. 7-13, 2016.
- BENDIGANAVALA, A. K.; MALSHE, V.C. Infrared Inorganic Pigments. **Recent Patents on Chemical Engineering**, v. 1, n. 1, p. 67-79, 2008.
- BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, APN de. Pigmentos inorgânicos: projeto, produção e aplicação industrial. **Cerâmica Industrial**, v. 3, n. 4-6, p. 13-17, 1998.
- 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.
- CASQUEIRA, R. G.; SANTOS, S. F. **Pigmentos Inorgânicos: propriedades, métodos de síntese e aplicações**. CETEM/MCT, 2008.

CASTRO, A. P. A. S. **Análise da refletância de cores de tintas através da técnica espectrofotométrica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2005.

CHANG, Y. Q.; WANG, P. W.; NI, S. L.; LONG, Y.; LI, X. D. Influence of Co content on raman and photoluminescence spectra of Co doped ZnO nanowires. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 28, n. 4, p. 313-316, 2012.

CHENG, B.; SAMULSKI, E. T. Hydrothermal synthesis of one-dimensional ZnO nanostructures with different aspect ratios. **Chemical Communications**, n.8, p. 986-987, 2004.

COSER, E. **Desenvolvimento de revestimentos coloridos refletores da radiação infravermelha proveniente da radiação solar**. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2014.

COSTA, A. C. F. M.; RAMALHO, M. A. F.; NEIVA, L. S.; JÚNIOR, S. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 3, p. 14-19, 2007.

COSTA, A. F. **Pigmentos a base de Cobalto para aplicação em revestimentos cerâmicos**. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2014.

CUNHA, S. D. Ceramic pigment obtained by polymeric precursors. **Dyes and Pigments**, v. 65, n. 1, p. 11-14, 2005.

DHAGE, S. R.; PASRICHA, R.; RAVI, V. Synthesis of fine particles of ZnO°C. **Materials Letters**, v.59, n.7, p. 779-781, 2005.

FANG, F.; KENNEDY, J.; CARDER, D.; FUTTER, J.; RUBANOV, S. Investigations of near infrared reflective behaviour of TiO₂ nanopowders synthesized by arc discharge. **Optical Materials**, v. 36, n. 7, p. 1260-1265, 2014.

FANG, V.; KENNEDY, J. V.; FUTTER, J.; MANNING, J. **A review of near infrared reflectance properties of metal oxide nanostructures**. GNS Science, 2013.

FU, Y. Q., LUO, J. K., DU, X. Y., FLEWITT, A. J., LI, Y., MARKX, G. H., WALTON, A. J.; MILNE, W. I. Recent developments on ZnO films for acoustic wave based bio-sensing and microfluidic applications: a review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 143, n. 2, p. 606-619, 2010.

GAUDON, M.; TOULEMONDE, O.; DEMOURGUES, A. Green coloration of Co-doped ZnO explained from structural refinement and bond considerations. **Inorganic chemistry**, v. 46, n. 26, p. 10996-11002, 2007.

GREG, S. J. SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. Academic Press, London, 1982.

HEDAYATI, H. R.; ALVANI, A. A. S.; SAMEIE, H.; SALIMI, R. NIR Reflective Cobalt Pigment: Pechini Synthesis and Optical Characteristics. **The 6th Internacional Color & Coating Congress**, 2015a.

HEDAYATI, H. R.; ALVANI, A. S.; SAMEIE, H.; SALIMI, R.; MOOSAKHANI, S.; TABATABAEE, F.; ZARANDI, A. A. Synthesis and characterization of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ as a near-infrared reflective color tunable nano-pigment. **Dyes and Pigments**, v. 113, p. 588-595, 2015b.

HELLER, R. B.; MCGANNON, J.; WEBER, A. H. Precision determination of the lattice constants of zinc oxide. **Journal of Applied Physics**, 21, n. 12, p. 1283-1284, 1950.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 1, n. 2, p. 171-180, 1995.

HYDE, D. M.; BRANNON, S. M. Investigation of infrared reflective pigmentation technologies for coatings and composite applications. **Composites**, v. 1, 2006.

IKEMATSU, P. **Estudo da Refletância e sua influência no comportamento térmico de tintas refletivas e convencionais de cores correspondentes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Urbana) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2007.

INAMDAR, D. Y.; LAD, A. D.; PATHAK, A. K.; DUBENKO, I.; ALI, N.; MAHAMUNI, S. Ferromagnetism in ZnO nanocrystals: doping and surface chemistry. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 3, p. 1451-1459, 2010.]

JEEVANANDAM, P.; MULUKUTLA, R. S.; PHILLIPS, M.; CHAUDHURI, S.; ERICKSON, L. E.; KLABUNDE, K. J. Near infrared reflectance properties of metal oxide nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 5, p. 1912-1918, 2007.

JOHNSON, J. A.; HEIDENREICH, J. J.; MANTZ, R. A.; BAKER, P. M.; DONLEY, M. S. A multiple-scattering model analysis of zinc oxide pigment for spacecraft thermal control coatings. **Progress in organic coatings**, v. 47, n. 3, p. 432-442, 2003.

KANG, S. J. L.; KIM, K. H.; YOON, D. N. Densification and shrinkage during liquid-phase sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v.74, n.2, p.425-427, 1991.

KELLY, N. A.; GIBSON, T.L. Increasing the solar photovoltaic energy capture on sunny and cloudy days. **Solar Energy**, v. 85, n. 1, p. 111-115, 2011.

KIM, K. J.; KIM, H. K.; PARK, Y. R.; AHN, G. Y.; KIM, C. S.; PARK, J. Y. Mössbauer and optical investigation of $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ thin films grown by sol-gel process. **Hyperfine Interactions**, v. 169, n. 1-3, p. 1363-1369, 2006.

KIOMARSIPOUR, N.; RAZAVI, R. S.; GHANI, K.; KIOUMARSIPOUR, M. Evaluation of shape and size effects on optical properties of ZnO pigment. **Applied Surface Science**, v. 270, p. 33-38, 2013.

KISI, E.H.; ELCOMBE, M. M. Parameters for the Wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction. **Acta Crystallographic Section C: Crystal Structure Communications**, v. 45, n. 12, p. 1867-1870, 1989.

KONOPACKI, S.; AKBARI, H. Measured energy savings and demand reduction from a reflective roof membrane on a large retail store in Austin. **Report LBNL-47149**. Berkeley: Lawrence Berkeley National Laboratory, 2001.

KOUDELKA, L.; HORAK, J. Morphology of polycrystalline ZnO and this its physical properties. **Journal of Materials Science**, v. 29, p. 1497-1500, 1994.

LAZARO, S. D.; PENTEADO, R. F.; TEBCHERANI, S. M.; BERGER, D.; VARELA, J. A.; KUBASKI, E. T. Energia de superfície para nanossuperfícies de TiO₂ na direção (001). **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 920-923, 2012.

LESKELÄ, T.; LESKELÄ, M. Preparation of yellow and red Iron Oxide Pigments from Iron (II) sulfate by Alkali Precipitation. **Thermochimica Acta**, v. 77, n. 1-3, p. 177-184, 1984.

LEVINSON, R.; AKBARI, H.; REILLY, J. C. Cooler tile-roofed buildings with near-infrared-reflective non-white coatings. **Building and Environment**, v. 42, n. 7, p. 2591-2605, 2007.

LI, M., XU, J., CHEN, X., ZHANG, X., WU, Y., LI, P.; NIUA, X.; LUOA, C.; LI, L. Structural and optical properties of cobalt doped ZnO nanocrystals. **Superlattices and Microstructures**, v. 52, n. 4, p. 824-833, 2012.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semana: Ciências Agrárias**, v. 31, n.1, p. 137-156, 2010.

MALSHE, V.C.; SIKCHI, M.A. Basics of Paints Technology (Part. I). **Prakash C. Malshe**, 2002.

MARCOS, D.; PINO, F. J.; BORDONS, C.; GUERRA, J. J. The development and validation of a thermal model for the cabin of a vehicle. **Applied Thermal Engineering**, v. 66, n. 1, p. 646-656, 2014.

MARQUES, M. I. E.; RODRIGUES, M. P. **Tintas, vernizes e revestimentos por pintura para a construção civil**. Lisboa: LNEC, 2000.

MEDEIROS, M. A. Cobalto. **Química Nova na Escola**, v. 35, p. 220-221, 2013.

MILANEZ, K. W. **Incorporação de resíduo de galvanoplastia na produção de pigmentos inorgânicos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2003.

MIMANI, T.; GHOSH, S. Combustion synthesis of cobalt pigments: Blue and pink. **Current Science**, p. 892-896, 2000.

MOEZZI, A.; MCDONAGH, A. M.; CORTIE, M. B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 185-186, p. 1-22, 2012.

MOURA, A. O.; MARTINS, P. C.; CUNHA, L. B. F. R.; BOLZON, L. B.; PERTUSATTI, J.; PRADO, A. G. S. Estudos cinéticos da aquação do trans-[Co(en)₂Cl₂]Cl. **Química Nova**, v. 29, p. 385-387, 2006.

NAGAMEDIANOVA, Z.; RAMÍREZ, R. E. G.; FLORES, S. V. A.; MIKI, M. Y.; ARROYO, M. O. Solar heat reflective glass by nanostructured sol-gel multilayer coatings. **Optical Materials**, v. 33, n. 12, p. 1999-2005, 2011.

NAKANISHI, Y.; MIYAKE, A.; KOMINAMI, H.; AOKI, T.; HATANAKA, Y.; SHIMAOKA, G. Preparation of ZnO thin films for high-resolution field emission display by electron beam evaporation. **Applied Surface Science**, v. 142, n. 1, p. 233-236, 1999.

OGZUR, U.; ALIVOV, Y. A.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOGAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S. J.; MORKOÇ, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 4, p. 11, 2005.

OUCHI, J. T. Fundamentos de colorimetria. In: FAZENDA, J. M. R. **Tintas e Vernizes – Ciência & Tecnologia**, Capítulo 12: Colorimetria, 3ª Edição, 2005.

PARKER, D.; SHERWIN, J.; SONNE, J. Measured performance of a reflective roofing system in a Florida commercial building. **ASHRAE Technical Data Bulletin**, v. 14, n. 2, 1998.

PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. U.S. Patent n. 3,330,697, 11 jul. 1967.

PEREIRA, C.D.; MARINOSKI, D. L.; LAMBERTS, R.; GÜTHS, S., GHISI, E. Guia de medição e cálculo para refletância e absorbância solar em superfícies opacas. **Florianópolis: CB3E**, v. 1, 2015.

PHAN, T.L.; VINCENT, R.; CHERNS, D.; DAN, N. H.; YU, S.C. Enhancement of multiple-phonon resonant Raman scattering in Co-doped ZnO Nanorods. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 8, 2008.

RAO, T.; REDDY, C. V.; KRISHNA, C. R.; THAMPY, U. U.; RAJU, R. R.; RAO, P. S.; RAVIKUMAR, R. V. S. S. N. Correlation between physical and structural properties of Co²⁺ doped mixed alkali zinc borate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 18, p. 3373-3380, 2011.

REQUENA, M. B. Células Solares: fundamentos e aplicações. **Congresso de Extensão Universitária**. Universidade Estadual Paulista (UNESP), p. 273, 2009.

ROMEIRO, F. C.. **Obtenção de nanoestruturas de Zn_{1-x}M_xO (M= Mn²⁺ e Co²⁺) pelo método hidrotérmico: estrutura e propriedades ópticas e magnéticas**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2014.

RUSSO, V.; GHIDELLI, P.; GONDONI, P.; CASARI, C. S.; LI BASSI, A. Multi-wavelength Raman scattering of nanostructured Al-doped zinc oxide. **Journal of Applied Physics**, v. 115, n. 7, 2014.

RYAN, M. Introduction to IR-reflective pigments. **Paint & Coatings Industry**, p. 170-176, 2005.

SANJEEV, K.; NARENDRA, K. V.; MADAN, L. S.; Highly reflective titânia nanoparticle-based coating. **Pigment & Resin Technology**, n. 41, n. 3, p. 156-162, 2012.

SANTAMOURIS, M.; SYNNEFA, A.; KARLESSIET, T. using advanced cool materials in the urban built environment to mitigate heat islands and improve thermal comfort conditions. **Solar Energy**, v. 85, n. 12, p.1-18, 2011.

SANTOS, C. C. L., **Efeito do Teor de Cobalto na Cor de Espinélios $Zn_{2-x}Co_xTiO_4$** . Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, 2008.

SANTOS, E. I. **Comparação de Métodos Para Medição de Absortância Solar em Elementos Opacos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis- SC, 2013.

SANTOS, G. V. F. **Estudo da síntese de partículas de ZnO: uma contribuição para o entendimento de processos fotocatalíticos**. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, 2010.

SCHERRER, P. Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of Rontgen. **Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Gottingen**, v. 2, p. 96-100, 1918.

SCHMIDT, H. Chemistry of material preparation by the sol-gel process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, n. 1-3, p. 51-64, 1988.

SIGOLI, F. A.; PIRES, A. M.; STUCCHI, E. B.; JAFELICCI, J. M.; DAVOLOS, M. R. Morfologia e cristalinidade de hidroxicarbonato de zinco obtido via precipitação homogênea: Influência dos ânions cloreto e nitrato. **Química Nova**, v. 23, n. 5, p. 627-631, 2000.

SILVA, J. M. **Caracterização de tintas látex para construção civil: diagnóstico para o mercado de São Paulo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção Civil) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2005.

SILVA, P. S. **Síntese e caracterização de óxidos de zinco preparados a partir de pectina cítrica e nitrato de zinco**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava – PR, 2014.

SING, K. S. W.; EVERET, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and applied chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SNEDEKER, L. P.; RISBUD, A.S.; MASALA, O.; ZHANG, J. P.; SESHADRI, R. Organic phase conversion of bulk (wurtzite) ZnO to nanophase (wurtzite and zinc blende) ZnO. **Solid State Sciences**, v. 7, n. 12, p. 1500-1505, 2005.

SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W.M. **Química ambiental**. Pearson Prentice-Hall, 2009.

ŠULCOVA, P.; TROJAN, M. New green pigments; ZnO–CoO. **Dyes and pigments**, v. 40, n. 1, p. 83-86, 1999.

SYNNEFA, A.; KARLESSI, T.; GAITANI, N.; SANTAMOURIS, M.; ASSIMAKOPOULOS, D. N.; PAPAKATSIKAS, C. Experimental testing of cool colored thin layer asphalt and estimation of its potential to improve the urban microclimate. **Building and Environment**, v. 46, n. 1, p. 28-44, 2011.

TAGHAVI, M.; MATTOLI, V.; MAZZOLAI, B.; FILIPPESCHI, C.; BECCAI, L. Synthesizing tubular and trapezoidal shaped ZnO nanowires by an aqueous solution method. **Nanoscale**, v. 5, n. 8, p. 3505-3513, 2013.

TAKEBAYASHI, H.; MORIYAMA, M. Surface heat budget on green roof and high reflection roof for mitigation of urban heat island. **Building and Environment**, v. 42, n. 8, p. 2971-2979, 2007.

VELU, S.; SUZUKI, K.; HASHIMOTO, S.; SATOH, N.; OHASHI, F.; TOMURA, S. The effect of cobalt on the structural properties and reducibility of CuCoZnAl layered double hydroxides and their thermally derived mixed oxides. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 8, p. 2049-2060, 2001.

VITTORINO, F.; SATO, N. M. N.; AKUTSU, M. Desempenho térmico de isolantes refletivos e barreiras radiantes aplicados em coberturas. **ENCAC-COTED**, Curitiba-PR, Brazil, 2003.

WANG, X. F.; ZHENG, R. K.; LIU, Z. W.; HO, H. P.; XU, J. B.; RINGER, S. P. Structural, optical and magnetic properties of Co-doped ZnO nanorods with hidden secondary phases. **Nanotechnology**, v.19, n.45, 2008.

WANG, Z. L. Nanostructures of zinc oxide. **Materials today**, v. 7, n. 6, p. 26-33, 2004.

WHITE, J. Complex inorganic color pigments: an overview. **High Performance Pigments**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., p. 41-51, 2009.

XANTHOPOULOU, Galina G. Self-propagation SHS of inorganic pigments. **American Ceramic Society bulletin**, v. 77, n. 7, p. 87-96, 1998.

ZAK, A.; MAJID, W. A.; DARROUDI, M.; YOUSEFI, R. Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles prepared in gelatin media. **Materials Letters**, v.65, n.1, p.70-73, 2011.

ZAK, A. K.; MAJID, W. A.; MAHMOUDIAN, M. R.; DARROUDI, M.; YOUSEFI, R. Starch-stabilized synthesis of ZnO nanopowders at low temperature and optical properties study. **Advanced Powder Technology**, v.24, n.3, p. 618-624, 2013.

ZANNINI, P. Colore, pigmenti e colorazione in: Ceramica. **Published by Società Cerâmica Italiana Modena**. 1^a ed., Itália, 2003.

ZAYAT, M.; LEVY, D. Blue CoAl_2O_4 particles prepared by the sol-gel and citrate- gel methods. **Chemistry of Materials**, v.12, n.9, p. 2763-2769, 2000.

ZHAI, H. J.; WU, W. H.; LU, F.; WANG, H. S.; WANG, C. Effects of ammonia and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) on morphologies of ZnO nano- and micromaterials under solvothermal process. **Materials Chemistry and Physics**, v.112, n.3, p. 1024-1028, 2008.

ZHANG, G.; SHEN, X.; YANG, Y. Facile synthesis of monodisperse porous ZnO spheres by a soluble starch-assisted method and their photocatalytic activity, **Journal of Materials Chemistry and Physics C**, v.115, n.15, p.7145–7152, 2011.

ZHOU, Y.; LI, D.; ZHANG, X.; CHEN, J.; ZHANG, S. Facile synthesis of ZnO micro- nanostructures with controllable morphology and their applications in dye-sensitized solar cells. **Applied Surface Science**, v. 261, p. 759-763, 2012.
