



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
UNIDADE ACADÊMICA DE SERRA TALHADA
CURSO DE LICENCIATURA PLENA EM QUÍMICA

SÍNTESE DO PIGMENTO CoCr_2O_4 PELO MÉTODO DE GELATINA COMERCIAL

TÁSSIA PEREIRA DE SOUSA

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura Plena em Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte das exigências da Disciplina Monografia- Ensino da Química.

Orientadora

Maria Suely Costa da Câmara

SERRA TALHADA-PE

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE
Biblioteca da UAST, Serra Talhada - PE, Brasil.

S725s Sousa, Tassia Pereira de

Síntese do pigmento CoCr_2O_4 pelo método de gelatina comercial/ Tassia Pereira de Sousa. – Serra Talhada, 2018.
51f.: il.

Orientadora: Maria Suely Costa da Câmara

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Licenciatura em Química) – Universidade Federal Rural de Pernambuco. Unidade Acadêmica de Serra Talhada, 2018.

Inclui referência.

1. Gelatina comercial - método. 2. Pigmentos inorgânicos. 3.

TÁSSIA PEREIRA DE SOUSA

SÍNTESE DO PIGMENTO CoCr_2O_4 PELO MÉTODO DE GELATINA COMERCIAL

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura Plena em Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte das exigências da Disciplina Monografia- Ensino da Química.

APROVADA em _____ de _____ de _____

Prof. M.e Luciano da Nóbrega Azevedo

Prof. Dr. Eduardo, de Castro Aguiar

(Examinador – Membro Externo)

(Examinador - Membro Interno)

Profa. Dra. Maria Suely Costa da Câmara

(Orientadora - UAST/UFRPE)

SERRA TALHADA-PE

2018

*Aos meus pais pelo exemplo de força, dedicação e amor, as
minhas irmãs e meu esposo por todo apoio e incentivos.*

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente, por ser essencial em minha vida, por ter me proporcionado essa experiência de concluir mais uma etapa da minha jornada.

A Universidade Federal Rural de Pernambuco, Unidade Acadêmica de Serra Talhada (UFRPE/UAST), por ter me concedido a oportunidade de realizar esse curso.

A Professora Dra. Maria Suely Costa da Câmara por me orientar. Agradeço, sinceramente, pelo apoio, incentivos, contribuições, dedicação, confiança e todos os ensinamentos no meio acadêmico, científico e de vida, e por ter acreditado em mim.

A todos os professores da UFRPE / UAST e a coordenação do curso de Licenciatura Plena em Química que contribuíram com a minha formação acadêmica e profissional.

A Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) pelo apoio e parceria no trabalho realizado.

A Universidade de Coimbra por contribuir no aprendizado acadêmico e em especial ao professor Dr. Canelas Paes.

A minha família, meus pais, Luzia Pereira de Sousa, Francisco Pereira de Sousa as minhas irmãs (Maria Lindeci, Luzenir, Maria das Dores, Maria de Lourdes, Teresinha, Maria Luisa, Eliane, Elisete e Paula Jakeline), pelo carinho, dedicação, amor, por todos os momentos que estiveram comigo me apoiando e ajudando quando precisei.

Ao meu esposo Marcos André de Sá Júnior pelo amor, carinho, incentivos, companheirismo e compreensão em todos os momentos.

Aos meus sobrinhos (Daniel George, Gewgson, Joseane, Joseana, Danilo Geovany, Emily, Fernanda, Carlos Henrique, Enzo, Maria Laisa e Sarah) que são minha fonte de inspiração.

As minhas tias Leocádia e Salete.

À Maria Suely, Talita Leite, Djanira, Edna Lima e Cleide Lemos pela amizade, apoio e incentivos.

Aos meus colegas de turma que estiveram comigo em várias partes da minha jornada na UFRPE / UAST.

Aos funcionários da UFRPE / UAST que contribuíram na minha formação acadêmica, pela dedicação e competência no trabalho.

Enfim, a todos que contribuíram com esse trabalho, *OBRIGADA!*

“A menos que modifiquem à nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo.”

Albert Einstein

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Reagentes e solventes utilizados para a síntese dos pós dos espinélios CoCr_2O_4	17
Tabela 2 Fórmulas moleculares e pesos molecular	17
Tabela 3 Dados de calorimetria do espinélio CoCr_2O_4 ; 500°C/ Taxa de aquecimento:2, 5 e 10°C/min e proporção de gelatina/metá 1:1	31
Tabela 4 Dados de calorimetria do espinélio CoCr_2O_4 ; 700°C/ Taxa de aquecimento:2, 5 e 10°C/min e proporção de gelatina/metá 1:1	31
Tabela 5 Dados de calorimetria do espinélio CoCr_2O_4 ; 500°C/ Taxa de aquecimento:2 e 10°C/min e proporção de gelatina/metá 3:1	31
Tabela 6 Dados de calorimetria do espinélio CoCr_2O_4 ; 700°C/ Taxa de aquecimento:2 e 10°C/min e proporção de gelatina/metá 3:1	32
Tabela 7 Dados de calorimetria do espinélio CoCr_2O_4 ; 900°C/ Taxa de aquecimento:10°C/min e proporção de gelatina/metá 3:1	32

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 A luz visível no espectro eletromagnético	5
Figura 2 Modelo Estrutural Espinélio	6
Figura 3 Preparação das Soluções para o Processo de Síntese	11
Figura 4 Diagrama de Tonalidade (Cromaticidade de espaço e cor)	16
Figura 5 Síntese do Composto CoCr_2O_4	19
Figura 6 Procedimento experimental para a obtenção dos pigmentos	20
Figura 7-Curva termogravimétrica do pó precursor CoCr_2O_4 proporção gelatina/metal 1:1...22	
Figura 8- Curva termogravimétrica do pó precursor CoCr_2O_4 proporção gelatina/metal 3:1 ..23	
Figura 9- Difratomogramas de raios X em função da temperatura de calcinação do CoCr_2O_4 proporção gelatina/metal 1: 1	24
Figura 10 Difrátograma de raios X do pó CoCr_2O_4 calcinado a 500°C em função da taxa de aquecimento. Proporção gelatina/metal 1: 1.....	25
Figura 11 Difrátograma de raios X do pó CoCr_2O_4 calcinado a 700°C em função da taxa de aquecimento. Proporção gelatina/metal 1: 1.....	25
Figura 12 Difratomogramas de raios X do pó CoCr_2O_4 calcinado a 700°C/1h na proporção gelatina/metal 3: 1.	26
Figura 13 Difratomogramas de raios X do pó CoCr_2O_4 calcinado a 900°C/1h na proporção gelatina/metal 1:1 e 3: 1.....	26
Figura 14 Espectros infravermelho de CoCr_2O_4 calcinados a 700°C e 900°C com proporção gelatina/metal 1:1.	27
Figura 15 Espectros infravermelho de CoCr_2O_4 calcinados a 700 °C e 900 °C com proporção gelatina/ metal 3:1	28
Figura 16 MEV do CoCr_2O_4 calcinados a 700°C e 900°C com proporção gelatina/metal 1:1.29	
Figura 17 MEV do CoCr_2O_4 calcinados a 700°C e 900°C com proporção gelatina/metal 1:1.	29
Figura 18 MEV do CoCr_2O_4 calcinados a 700°C com proporção gelatina/metal 3:1	29

RESUMO

SOUSA, Tássia Pereira. Síntese do Pigmento CoCr_2O_4 pelo método de gelatina comercial. Monografia (Graduação em Licenciatura Plena em Química) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Serra Talhada, Pernambuco, Brasil.*

*Orientadora: Profa. Dra. Maria Suely Costa da Câmara. – Universidade Federal Rural de Pernambuco – Unidade Acadêmica de Serra Talhada.

Há um crescente interesse das indústrias cerâmicas em desenvolver pigmentos mais estáveis que sejam de baixo custo e poucos danos ambientais. As indústrias cerâmicas utilizam em sua maioria pigmentos de natureza predominantemente inorgânicos, tais pigmentos são os mais utilizados por apresentarem uma excelente estabilidade química e térmica além de uma menor toxicidade ao homem e poucos danos ambientais. Os pigmentos inorgânicos aplicados em cerâmicos mais utilizados são os óxidos mistos com estrutura espinélio é AB_2O_4 . Os espinélios são uma das estruturas cristalinas mais interessantes no desenvolvimento de pigmentos estáveis e quimicamente inertes. Nesta estrutura, íons de diferentes estados de oxidação estão presentes tanto em sítios tetraédricos quanto em octaédricos. Além disso, existem diversas formas de se arranjar os cátions nesses sítios (espinélio normal e inverso). Essas características levaram ao desenvolvimento de diferentes cores, sendo estas intensas e estáveis, adequadas ao uso como pigmentos. Dentre os compostos usados como pigmentos cerâmicos, vem se destacando o CoCr_2O_4 que é um óxido mineral pertencente ao grupo dos espinélios, tais estruturas abrangem um grupo de materiais magnéticos bem estabelecidos que podem apresentar uma coloração verde. O presente trabalho teve como objetivo sintetizar o pigmento CoCr_2O_4 usando gelatina comercial como precursor e caracterizar utilizando as seguintes técnicas: Análise termogravimétrica (TG), difração de raios X (DRX), área superficial (BET), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região de infravermelho (FTIR), e medidas colorimétricas pelo método CIEL*a*b*. A rota de síntese utilizada foi confirmada viável a partir dos resultados. Obteve-se compostos cristalinos, monofásicos e com alta área superficial. Os pós apresentaram coloração verde com fase obtida a partir de 500°C.

Palavras-chave: Espinélios, CoCr_2O_4 , Gelatina comercial, Pigmentos Inorgânicos.

ABSTRACT

SOUSA, Tássia Pereira. Synthesis and application of ceramic pigments by the commercial gelatin method. Monograph (Undergraduate Degree in Chemistry) Universidade Federal Rural de Pernambuco, Serra Talhada, Pernambuco, Brazil. *

*Advisor: doctor teacher

Maria Suely Costa da Câmara– Universidade Federal Rural de Pernambuco – Unidade Acadêmica de Serra Talhada.

There is a growing interest of the ceramic industries in developing more stable pigments that are low cost and little environmental damage. The ceramic industries mainly use pigments of predominantly inorganic nature, such pigments are the most used because they have an excellent chemical and thermal stability besides a lower toxicity to the man and few environmental damages. The most commonly used inorganic pigments used in ceramics are mixed oxides with spinel structure and AB_2O_4 . Spinel is one of the most interesting crystalline structures in the development of stable and chemically inert pigments. In this structure, ions of different oxidation states are present in both tetrahedral and octahedral sites. In addition, there are several ways of arranging the cations at these sites (normal and inverse spinel). These characteristics led to the development of different colors, being these intense and stable, suitable for use as pigments. Among the compounds used as ceramic pigments, we have highlighted $CoCr_2O_4$ which is a mineral oxide belonging to the group of spinel, such structures cover a group of well-established magnetic materials that may have a green coloration. The objective of the present work was to synthesize the $CoCr_2O_4$ pigment using commercial gelatin as precursor and to characterize the following techniques: Thermogravimetric analysis (TG), X-ray diffraction (XRD), surface area (BET), Scanning electron microscopy (SEM) spectroscopy in the infrared region (FTIR), and colorimetric measurements by the CIEL*a*b* method. The route of synthesis used was confirmed viable from the results. Crystalline, monophasic and high surface area compounds were obtained. The powders presented green coloration with phase obtained from 500°C.

Keywords: Spinel, $CoCr_2O_4$, Commercial Gelatin, Inorganic Pigments.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3 REFERENCIAL TEÓRICO	3
3.1 História dos Pigmentos	3
3.2 Pigmentos Cerâmicos	4
3.3 Cor	5
3.4 Estrutura Espinélio	6
3.5 Cromitas	7
3.6 Métodos de Sínteses	8
3.6.1 Síntese Mistura de Óxidos (Método Convencional)	8
3.6.3 Reação de Combustão	9
3.6.4 Síntese Sol -Gel	9
3.6.5 Síntese de Pechini	10
3.6.6 Síntese Via Gelatina Comercial	10
3.7 Princípios Básicos das Técnicas Instrumentais Utilizadas	11
3.7.1 Termogravimetria (TG)	11
3.7.2 Difração de Raios X (DRX)	12
3.7.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)	12
3.7.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	13
3.7.5. Teoria de Adsorção de Gás (BET)	14
3.7.6 Colorimetria	15
4 MATERIAIS E MÉTODOS	17
4.1 Síntese do composto CoCr_2O_4	17
5 RESULTADOS E DICUSSÃO	22
6 CONCLUSÕES	32
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33

INTRODUÇÃO

Os pigmentos inorgânicos são substâncias constituídas de pequenas partículas que quando aplicadas a um material lhe conferem cor, devido a suas propriedades corantes. Antigamente esses, eram obtidos principalmente via tratamento e purificação de minerais naturais que produzem cores. Porém os pigmentos desenvolvidos por esse método não possuem características apropriadas à aplicação em materiais mais sofisticados.

Os pigmentos inorgânicos são muito usados para revestimento cerâmicos, para obtenção desses pigmentos as indústria cerâmicas utilizam como método de obtenção, a síntese por misturas de óxidos também conhecido como método tradicional, porém com o avanço das tecnologias procuram-se métodos de obtenção de pigmentos que apresentem alta estabilidade térmica, reprodutibilidade dos tons obtidos, partículas nanométricas (para melhor aplicação da cor) dentre outras características (CUNHA et al., 2005). Por isso, vários métodos químicos foram desenvolvidos, para que novos pigmentos sejam obtidos de forma rápida e que estes apresentem boas propriedades. As características dos pigmentos variam de acordo com a rota de síntese escolhida (BONDIOLLI,1998).

Dentre estes vários métodos estão, o método cerâmico tradicional, que trata-se de uma mistura de óxidos, o método Sol-Gel, que obtém-se um gel baseados tipicamente em alcóxidos, produzidos segundo reações de hidrólise e policondensação em baixa temperatura, o método de Precursores Poliméricos(Pechini), que baseia-se na formação de quelatos entre os cátions metálicos e na polimerização para formação do pigmento e o método de gelatina comercial, que consiste na formação de dispersões entre a gelatina e íons metálicos. (BRAGG,1995).

O processo de síntese de pigmento inorgânico pelo método de gelatina comercial é uma variação do método sol-gel no qual os precursores alcóxidos são substituídos por gelatina. Esse método foi desenvolvido pelo grupo de síntese do Laboratório de Catálise e Refino do Departamento de Química da UFRN (OLIVEIRA et al., 2010; PIMENTEL et al., 2010).

A síntese de gelatina comercial apresenta vantagens como, a gelatina ser um material de baixo custo e atóxico e a obtenção dos pigmentos ser realizada em menor tempo e com baixo gasto de energia comparados a outros métodos (MENEZES et al., 2007; NOGUEIRA et al., 2007).

A Cromita de Cobalto (CoCr_2O_4) pertencente ao grupo espinélio AB_2O_4 , é considerada um importante espinélio, muito utilizado na fabricação de pigmentos que apresentam cor verde, com potenciais aplicações em materiais cerâmicos, onde o cromo desempenha o papel de

formador de rede, localizado em sítios octaédricos, e o metal A(Cobalto) desempenha o papel de modificador da rede, localizado em sítios tetraédricos. O grupo espinélio, de fórmula AB_2O_4 , engloba muitos compostos, mas só alguns são usados comercialmente na produção de esmalte cerâmicos, vasos de vidros coloridos, dentre outros.

Portanto, o presente trabalho sintetizou pelo método de gelatina comercial o espinélio $CoCr_2O_4$, para aplicações em revestimentos cerâmicos, vernizes, tintas de parede, tintas automobilísticas dentre outras. Este método possui vantagens como baixo custo, pois a gelatina é um material barato, alta homogeneidade, obtenção de fase única, menos tempo de processo da síntese, baixo custo de energia, além de não gerar resíduos tóxicos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Sintetizar pelo método de gelatina comercial o sistema CoCr_2O_4 .

2.2 Objetivos Específicos

Investigar a influência das taxas de aquecimento e da proporção gelatina/metal no Espinélio CoCr_2O_4 .

Verificar a influência da rota de síntese empregada na obtenção dos pós-cerâmicos, em termos de obtenção da fase, do diâmetro de partícula, morfologia dos pigmentos e da estabilidade da cor.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 História dos Pigmentos

A palavra “pigmento” é de origem latina (*pigmentum*) e significa uma substância constituída de pequenas partículas que são praticamente insolúveis no meio aplicado (HEINE, 1998).

O primeiro pigmento sintético foi criado pelos egípcios por volta de 3000 a.C. Nomeado azul egípcio, esse pigmento foi muito utilizado durante a antiguidade e era obtido a partir da mistura de um composto de cálcio (carbonato, sulfato ou mesmo hidróxido) com óxido de cobre (ou malaquita) e areia (sílica), essa mistura era aquecida, produzindo um tipo de vidro colorido e por fim este vidro era moído até se transformar em pó. (BARNETT et al., 2006).

Outra forma de obter pigmentos usadas pelos egípcios era através da trituração e lavagem de um mineral chamado azurita, esse processo dava origem a um pigmento de cor azul- esverdeado muito usado pelas mulheres para cobrir as pálpebras.

Os pigmentos de cor azul eram muito utilizados em pinturas retratando a virgem Maria no período da Renascença. Para produzir os pigmentos usados nas tintas dessas pinturas usava-se a rocha de *lapis lazuli*. O processo de obtenção dava-se através da mistura da rocha de *lapis lazuli* com cera, em seguida os cristais de lazurita eram separados das impurezas o que se tornava o processo de obtenção complexo e mais caro que ouro (BARNETT et al., 2006).

O primeiro pigmento moderno produzido em laboratório foi o azul da Prússia, descoberto em 1704 pelo colorista Diesbach de Berlim. Sua obtenção se deu de forma acidental quando Diesbach tentava produzir laca vermelha, utilizando carbonato de potássio e uma base como substrato. Ao utilizar um banho contaminado com gordura animal, obteve um pigmento púrpura que se tornou azul (ORTEGAAUILÉS, et al., 2005).

A cor azul também era obtida através de minerais a base de cobalto, mas apenas em 1735, o químico sueco George Brandt isola o cobalto. Quanto ao pigmento azul de cobalto existem controvérsias quanto à data e ao responsável pela obtenção, porém a maioria das fontes considera Louis Jacques Thénard como o inventor do pigmento azul de cobalto, descoberto entre 1803 e 1804 (ZUCCHIATTI et al., 2006).

3.2 Pigmentos Cerâmicos

Pigmentos cerâmicos são pós obtidos a partir da mistura de óxidos inorgânicos, que quando dissolvidos em vidro ou esmaltes cerâmicos a altas temperaturas são estáveis em relação a cor. A cor dos pigmentos é resultante da adição de metais de transição a óxidos ou misturas de óxidos (LOPES, 2004).

A qualidade dos pigmentos é definida pela sua composição química, estabilidade térmica, pureza e algumas características físicas como distribuição granulométrica, forma da partícula, área superficial, diâmetro de partícula, entre outras (QUINELATO et al., 2001).

A classificação dos pigmentos é feita tomando como base sua origem, composição química, método de obtenção, aplicação e cor, porém existe a classificação básica, onde os pigmentos dividem-se em pigmentos naturais e pigmentos sintéticos. Os pigmentos naturais são aqueles encontrados na natureza, como exemplo os óxidos de ferro. Durante muitos tempos esses pigmentos foram os únicos utilizados pelo homem até o surgimento dos pigmentos inorgânicos sintéticos. Os pigmentos inorgânicos sintéticos são obtidos mediante a procedimentos químicos, estes foram desenvolvidos buscando alcançar melhoramento com relação aos pigmentos naturais já existentes (BONDIOLI et al., 1998, ZANINI, 2003).

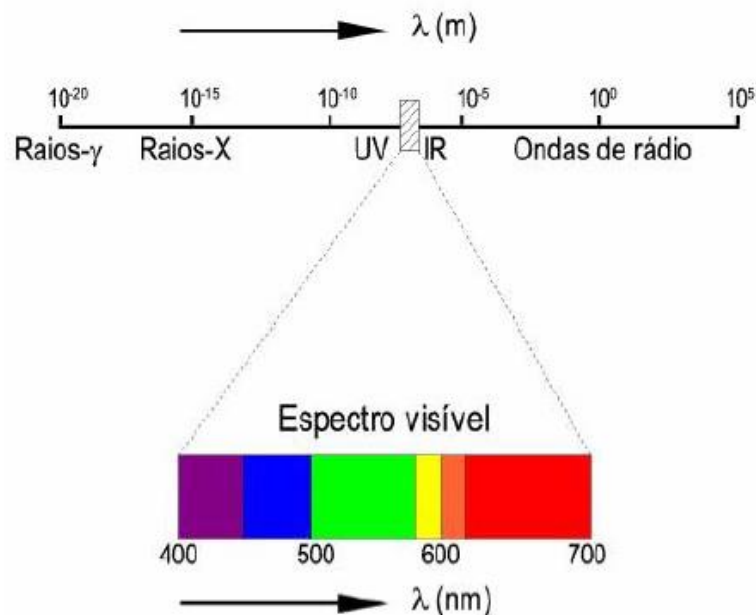
Os pigmentos inorgânicos sintéticos são alvo de interesse de empresas especializadas na produção de cerâmica, essas obtêm o pigmento através da mistura das matérias-primas, calcinação e moagem. Os pigmentos são adicionados aos esmaltes (vidrados) ou aos corpos cerâmicos para conferir-lhes colorações (OLIVEIRA, 2006; AGRA, 2005).

3.3 Cor

A cor é uma sensação produzida pelos raios luminosos nos órgãos visuais que é interpretada no cérebro. Trata-se de um fenômeno em que cada cor depende do comprimento de onda, isso é a cor não é uma característica de um objeto, mas sim uma percepção humana. Os corpos iluminados absorvem parte das ondas eletromagnéticas e refletem as restantes, essas ondas refletidas são captadas e interpretadas como a cor. (MEDIROS,2012; MELCHIADES 1999).

A luz visível conforme a figura 1, abrange uma pequena parte do espectro de radiação eletromagnética, entre 400 e 700 nm. As cores do espectro para cada um dos comprimentos de onda são: de 400 a 430 nm, violetas; de 430 a 485 nm, azuis; de 485 a 570 nm, verdes; de 570 a 585 nm, amarelos; de 585 a 610 nm, alaranjados e por volta de 610 a 700 nm, vermelhos (BILLMEYER, 1981).

Figura 1 A luz visível no espectro eletromagnético



FONTE: LOPES; 2004

O sistema mais comumente utilizado para classificação de cor em pesquisas foi desenvolvido pela CIE - *Comission Internationale de l'Eclairage* (Comissão Internacional de Iluminação) em 1976, o CIEL*a*b* (WEE et al., 2002; DOUGLAS, 2003; KOURTIS, 2004; ERTAN, 2005; SHOKRY et al., 2006; HASSEL et al., 2007).

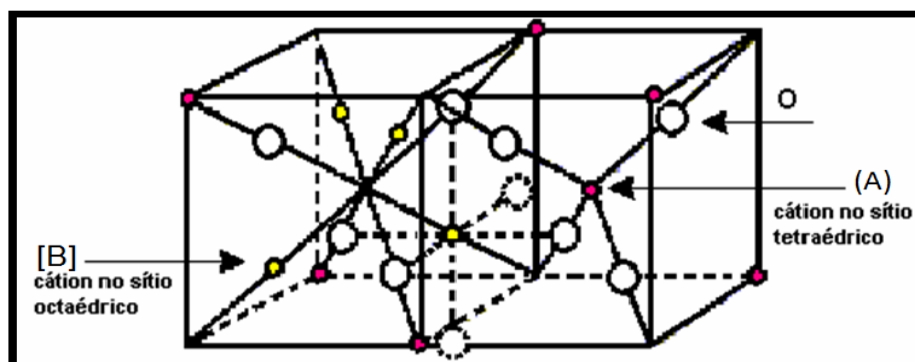
3.4 Estrutura Espinélio

Para o desenvolvimento de pigmentos estáveis, as estruturas espinélio são muito importantes devido a suas propriedades de grande acomodação de cátions em sítios tetraédricos e em sítios octaédricos. Existe outras formas de se arranjar os cátions nessa estrutura, como espinélio normal e espinélio inverso. Esses espinélio possuem fórmula AB_2O_4 , que no espinélio normal todos os íons de B^{3+} estão em uma coordenação octaédrica, e todos os íons de A^{2+} estão em uma coordenação tetraédrica. Essas características são responsáveis pela formação de diferentes cores, sendo estas intensas e estáveis, adequadas ao uso como pigmentos (XAVIER, 2003).

Os cátions A e B englobam uma larga variedade de átomos, onde os sítios de A podem ser ocupados por íons como magnésio, cobalto, ferro, níquel, manganês, zinco ou chumbo, enquanto que os sítios do elemento B podem ser ocupados por elementos como alumínio, ferro, cromo e manganês. Muitos metais de transição (por exemplo, Fe, Cr e Mn) podem se posicionar nos sítios correspondentes a A ou B (QU, et al., 2006).

A estrutura espinélio é uma célula unitária cúbica de face centrada que possui 96 interstícios, sendo 64 interstícios tetraédricos e 32 interstícios octaédricos. Entretanto, somente 24 desses interstícios são ocupados por cátions na estrutura do espinélio, sendo que 8 ocupam interstícios tetraédricos e 16 sítios octaédricos, deixando assim a estrutura com 72 interstícios vazios (SOSMAM et al., 2006). A estrutura do espinélio pode ser observada de acordo com a Figura 2

Figura 2 Modelo Estrutural Espinélio



FONTE: Introdução à Química dos Metais de Transição, 1970 (SOSMAM et al., 2006).

3.5 Cromitas

As Cromitas são espinélios de fórmula química ACr_2O_4 , aplicados em vários campos das ciências de materiais. O cromo é encontrado em vários minerais nas formas de óxido e silicatos, são usados pelas indústrias químicas para fabricar produtos como, catalizadores, refratários, elementos aditivos em concreto, esmaltes, compostos de tingimento, pigmentos, dentre outros (WANG et al., 2006; LEITE et al., 1995).

O cromo é usado em pigmentos cerâmicos desde da antiguidade, há registros de que desde 1820 as indústrias têxteis já utilizavam o dicromato de potássio como pigmento (GOUVEIA et al., 2006). As cromitas podem apresentar cores como, rosa $(Sn/Cr)O_2$, rosa de alumínio $(Al/Cr)_2O_3$, azul-verde/verde-azul $(Al/Co/Cr)$, marrom laranja-rutilo $(Ti/Sb/Cr)O_2$, marrom $(Zn/Fe)Cr_2O_4$, malasieita rosa $CaSnSiO_5$ (WANG et al., 2006).

A versatilidade de cores atribuídas as cromitas está diretamente relacionada a variedade de estado de oxidação dos metais, a localização nas diferentes redes hospedeiras, as condições do processo de síntese e a combinação das cromitas com outros óxidos (CHO et al., 1999).

3.5.1 Cromita de Cobalto

O $CoCr_2O_4$ é um espinélio normal cúbico de face centrada, que recentemente vem chamando a atenção dos pesquisadores por suas propriedades, esse espinélio não é encontrado naturalmente, mas tem sido sintetizado pelas indústria cerâmicas utilizando a síntese de mistura dos óxidos para obtenção e é utilizado em revestimentos cerâmicos (LI, S. et al, 1996).

O cromo é um dos metais mais utilizados em pigmentos de cor verde e em anticorrosivos, principalmente pela sua abundância na crosta terrestre. A adição de outros metais à estrutura de seu óxido como por exemplo o cobalto, pode levar a formação de cromitas. (ELIZIÁRIO, 2007).

O cobalto é um dos metais mais amplamente utilizados na área de pigmentação, oferecendo uma grande quantidade de pigmentos de cor azul (MINANE, T, GHOSH, S, 2000). Recentemente, tem sido misturado a outros metais, na busca de pigmentos de cor escura, com uma maior atenção à cor preta (GONÇALVES, P, R et al 2006)

3.6 Métodos de Sínteses

Apesar dos pigmentos inorgânicos serem usados há milhares de anos, só agora com o avanço da tecnologia as pesquisas nesse campo foram aceleradas, objetivando o desenvolvimento de rotas de produção que consumam menos energia, sejam mais reprodutíveis, aumentem as opções de cores e permitam a obtenção de novos materiais (SILVA;2010).

Uma classe especial de materiais pigmentantes que tem se apresentado como uma boa alternativa em aplicações relacionadas à indústria é a de sistemas formados por partículas pigmentantes à base de óxidos (SILVA;2010). Esses pigmentos podem ser obtidos através dos vários métodos citados a seguir.

3.6.1 Síntese Mistura de Óxidos (Método Convencional)

A síntese misturas de óxidos ou método cerâmico convencional, fundamenta-se na mistura de óxidos e tratamento térmico, geralmente, em temperaturas elevadas. É um processo simples e relativamente barato, sendo o método mais utilizado industrialmente.

Nessa síntese o processo de difusão é lento e ocorre em elevadas temperaturas por isso são adicionadas ao sistema algumas substâncias chamadas de mineralizadores, estes atuam diminuindo a temperatura de calcinação do produto final, que geralmente varia de 700 até 1.400°C (MUNÕZ, 2004; CUNHA, 2005).

Na a produção de pigmentos inorgânicos para o uso em cerâmicas a rota típica de produção segue as etapas de, seleção e caracterização do material bruto, dosagem dos componentes e adição de mineralizadores, homogeneização (processo a seco), calcinação - sinterização (700–1.400°C), moagem úmida ou moagem a seco e caracterização dos pigmentos (ZANINI, 2003).

Uma desvantagem relacionada a esse método é o tamanho das partículas obtidas, essas partículas apresentam área superficial e conseqüentemente o diâmetro da partícula relativamente grande, o que dificulta a aplicação do pigmento em peças mais sofisticadas, que exijam melhor acabamento, além de apresentar baixa homogeneidade. Porém para aplicação em revestimentos ou esmaltes cerâmicos os pigmentos obtidos por esse método possuem uma boa aplicação.

3.6.2 Precipitação

A técnica de precipitação é muito usada para produção de pigmentos cerâmicos pois apresenta uma boa reprodutibilidade, um elevado grau de homogeneidade. Essa técnica permite que substâncias solúveis se agreguem aos precipitados. A formação do precipitado pode ocorrer de duas formas, formação de soluções sólidas ou por adsorção na superfície (LESKELÄ, 1984). Após a formação é necessário a etapa de calcinação para que ocorra a formação dos óxidos.

Um fator limitante desta técnica é o tempo gasto para ser realizada a reação de precipitação, essa é muito lenta. Esse método possui algumas etapas facilmente executável em laboratório, porém requerer uma temperatura de calcinação relativamente alta e render pós com elevados tamanhos de partículas (LESKELÄ, 1984).

3.6.3 Reação de Combustão

O processo de síntese com reação de combustão apresenta vantagens como, formação de pigmentos nanométricos, alta pureza, homogeneidade, baixo custo, além da eliminação da etapa de calcinação. Esse método utiliza reações exotérmicas e autossustentáveis entre um agente oxidante (Cátions metálicos) e um combustível redutor (ácido policarboxílico) o combustível age como complexante na solução aquosa. Antes da reação de combustão ocorre há formação de um gel. O gás liberado durante a combustão ajuda a limitar o contato interpartículas resultando em pós ultrafinos (MAHATA et al., 2005).

3.6.4 Síntese Sol -Gel

O método sol-gel apresenta vantagens como, a capacidade de gerar soluções de alta pureza, boa homogeneização, redução do consumo de energia em relação a outros métodos e obtenção do pigmento em curto tempo. O processo sol-gel para a preparação de pigmentos é baseado em reações de hidrólise e polimerização de precursores alcóxidos onde ocorre a formação de géis, que são convertidos a pós por tratamento térmico em temperatura relativamente baixas (SCHIMIDT, 1988, LIVAGE et al., 1989; ZHANG et al., 2005).

3.6.5 Síntese de Pechini

O método Pechini consiste na formação de um complexo estável entre um ácido hidroxicarboxílico e cátions em uma solução aquosa obtido a partir de sais dos precursores metálicos. Esse método é uma variação do método sol-gel (JANA,2010, PECHINI, 1967).

Para promover a polimerização é adicionado um poliálcool, como o etilenoglicol, pela reação de poliesterificação entre o citrato do íon metálico e o etilenoglicol (PECHINI, 1967). O aquecimento até alcançar temperaturas em torno de 100°C, em atmosfera de ar, causa uma reação de condensação, com a formação de moléculas de água. Nessa temperatura, ocorre a poliesterificação e a maior parte da água em excesso é removida, resultando em uma “resina” polimérica sólida, que pode ser usada para preparar filmes finos ou pós (QUINELATO et al., 2001).

Para a obtenção dos pós, essa matriz polimerizada é decomposta por tratamentos térmicos com o propósito de eliminar o material orgânico e sintetizar a fase desejada. (CUNHA, 2005).

Vários os fatores que podem influenciar um bom resultado na síntese. Entre eles, são destacados: proporção ácido cítrico/metálico, ácido cítrico/etilenoglicol, pH, quantidades em excesso dos reagentes a serem utilizados, entre outros. (JANA;2010).

O método promove a formação de pós com boa homogeneidade, baixo tamanho de partícula, alta pureza, baixo custo e relativamente baixa temperatura de processamento (CUNHA, 2005). As desvantagens é a grande quantidade de perda de massa, a formação de agregados durante a calcinação, a fases intermediárias e secundárias (JANA;”2010).

3.6.6 Síntese Via Gelatina Comercial

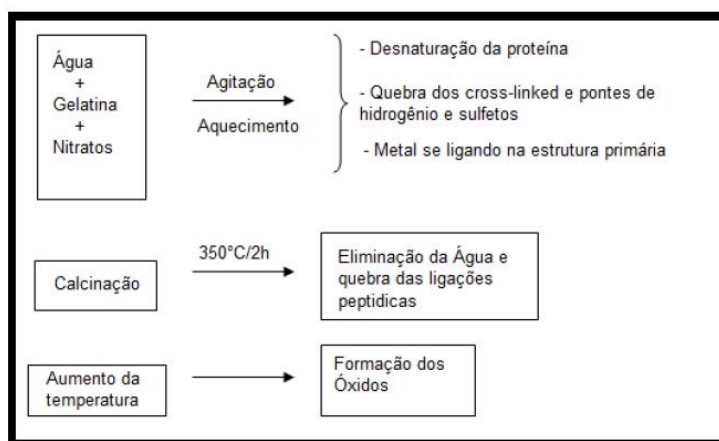
Este método consiste na formação de dispersões entre a gelatina e íons metálicos. Essa dispersão é submetida a aquecimento onde ocorre uma variação de seu volume, e como consequência a formação de um gel, que posteriormente ao ser calcinado em uma temperatura pré-determinada torna-se um óxido inorgânico. (BRAGG, 1995)

Ao aquecer a gelatina a 50°C aproximadamente, para dissolvê-la, promove-se a desnaturação da estrutura proteica, quebrando as ligações mais fracas (ligação de hidrogênio e *cross-linked*) fazendo com que os metais se liguem na estrutura primária da proteína. Na calcinação com a temperatura aproximada de 350°C, as ligações peptídicas são quebradas. Já

no instante que se aumenta a temperatura, a alta quantidade de calor (energia) faz com que ocorra a quebra do grupo OH das carboxilas presentes nos aminoácidos (amina + ácido carboxílico) fazendo com que o oxigênio se ligue ao metal e forme o óxido. O esquema da Figura 3 representa este processo de síntese (MAIA, 2005).

Esse processo de síntese é uma variação do método sol-gel no qual os precursores alcóxidos são substituídos por gelatina. Apresenta a vantagem da gelatina ser um material de baixo custo e atóxico, além de reduzir o tempo de síntese e gasto de energia. Os pigmentos obtidos por esse método apresentam alta homogeneidade, são monofasicos, nanometricos e apresntam cor verde. (MENEZES et al., 2007; NOGUEIRA et al., 2007, OLIVEIRA et al., 2010; PIMENTEL et al., 2010).

Figura 3 Preparação das Soluções para o Processo de Síntese



FONTE: MAIA,2005

3.7 Princípios Básicos das Técnicas Instrumentais Utilizadas

3.7.1 Termogravimetria (TG)

Termogravimetria é uma técnica em que a perda e/ou ganho de massa em uma amostra é registrada continuamente como função da temperatura ou do tempo, sob atmosfera controlada (WENDLANT, 1964, SKOOGY & LEARY, 1998).

“As curvas de variação de massa (em geral perda, mais raramente ganho de massa) em função da temperatura, permite tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, sobre

a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição de resíduo” (GIOLITO, 1994)

As características da amostra determinam os aspectos das curvas de TG, esses aspectos sempre devem ser levados em conta, para que possa ser possível obter informações corretas a partir das curvas TG. Estes efeitos, estão relacionados com o pré-tratamento e preparo da amostra. De um modo geral, quanto maior a massa de amostra, maior será a temperatura inicial de decomposição térmica, bem como a temperatura final; exceto se a reação de decomposição for exotérmica. (GIOLITO, 1994)

Para detectar a presença de compostos intermediários, é preferível utilizar pequenas quantidades de amostra do que grandes quantidades. O tamanho de partículas da amostra e o calor envolvido nas reações que ocorrem na amostra pode provocar modificações nas curvas TG (GIOLITO, 1994)

3.7.2 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica que fornece informações sobre a estrutura e composição de sólidos cristalinos. A estrutura regular e periódica destes materiais difrata os raios X, cujos comprimentos de onda são valores próximos ao do espaçamento no cristal (MAHAN, 1995).

A difração de raios X pode ser aplicada tanto para monocristais como também, para substâncias em forma de pó. (BOER, 1997; MELO, 1989). O método do pó consiste no estudo da estrutura e composição de uma amostra pulverizada, através dos raios X que são difratados com intensidades que dependem da estrutura atômica e cristalina e da organização e granulometria da amostra. (WEST, 1991).

Difração de raios X pelo método do pó é um dos poucos métodos analíticos capazes de fornecer informações qualitativas de fases cristalinas ou compostos presentes em uma amostra. Cada fase tem um modelo característico, o qual pode ser usado como uma impressão digital para identificação do composto (WEST, 1991).

3.7.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma das técnicas espectroscópicas mais utilizadas na caracterização de pós cerâmicos. Essa técnica tem como

principal fundamento a incidência de um feixe, coerente e colimado, sobre a amostra a ser estudada. Através da intensidade e da qualidade de luz que passa se detecta as variações ao longo do comprimento de onda varrido, obtendo-se um espectro de absorção ou transmissão, característico das amostras (COSTA,2010).

O espectrômetro registra o resultado na forma de uma banda de absorção, fornecendo evidências da presença de vários grupos funcionais na estrutura devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular. A radiação no infravermelho faz com que átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos vibrem com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam (SILVERSTEIN, 2000)

O uso mais comum da espectroscopia na região do infravermelho é na elucidação de estruturas e identificação qualitativa de compostos. É possível obter informações quantitativas com precisão e exatidão quando associadas a outras técnicas (CHRISTIAN, 1986).

3.7.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação. (MALISKA, 2017).

A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no material, sob condições de vácuo. A incidência do feixe de elétrons no material promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, *auger* e absorvidos, assim como de raios X característicos e de catodo luminescência (REED, 1996).

A imagem eletrônica de varredura representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários (SE – *secondary electrons*) e retroespalhados (BSE – *backscattering electrons*) emitidos pelo material analisado. Equipamentos e acessórios permitem as análises qualitativas e semiquantitativa da composição elementar em áreas muito localizadas da superfície (CALLISTER,2002).

3.7.5. Teoria de Adsorção de Gás (BET)

A teoria de adsorção de gás ou BET é usada para obter informação textural de uma ampla faixa de materiais porosos, tal como extensão da área superficial específica (área superficial por unidade de volume), tamanhos de poros e sua distribuição, mediante a medição da área ocupada por uma determinada quantidade de moléculas de gás adsorvidas na superfície do material (SING, 1985). É uma das técnicas mais usadas na caracterização de membranas porosas e no aperfeiçoamento desses materiais.

Essa técnica baseia-se na capacidade de adsorção e desorção que algumas substâncias gasosas sofrem sobre a superfície de outras, após uma medição da área coberta. A adsorção é um processo de concentração ou acumulação de uma substância química sobre a superfície de um sólido, ou seja, na interface entre duas fases, como entre gás-sólido e líquido-sólido. A substância cuja superfície ocorre a adsorção é chamada de adsorvente e a substância adsorvida é o adsorbato. (MORORO, 2016).

O processo de adsorção ocorre em quatro etapas e para descobrir como o adsorvente irá de forma efetiva adsorver o soluto existem curvas chamadas Isotermas de Adsorção. Essas curvas representam uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente irá adsorver, além disso, elas também podem prever se o adsorvente é viável economicamente. (MORORO, 2016).

O Método BET (Braunauer, Emmet e Teller) determina o volume adsorvido a partir das isotermas de adsorção como mostra as equações a seguir:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C - 1}{C \cdot V_m} * \frac{P}{P_0}$$

P e V_{ads} → pressão de equilíbrio e volume total adsorvido (CNTP)

P₀ → pressão de vapor do gás (N₂) na temperatura da isoterma

V_m → volume correspondente à monocamada (CNTP)

C → constante (depende do sistema sólido-gás considerado)

3.7.6 Colorimetria

A palavra colorímetro é frequentemente aplicada a uma classe de instrumentos descritos mais precisamente como medidores de diferença de cor e são mais usados no controle de produção de indústrias, tendo como objetivo apenas aceitar ou rejeitar a cor de um produto. (COSTA,2010)

O espaço de cor $L^*a^*b^*$, também conhecido como espaço de cor CIEL $^*a^*b^*$ é atualmente o mais popular dos espaços de cores uniformes usados para avaliar as cores. Esse espaço de cor é amplamente utilizado pois correlaciona consistentemente os valores de cor com a percepção visual. Indústrias como as de plástico, tintas, impressão, alimentos e têxtil, além de universidades, utilizam este espaço para identificar, comunicar e avaliar os atributos da cor além das inconsistências ou desvios de uma cor padrão (MINOLTA, 2013).

A cor é uma questão de percepção e subjetividade da interpretação. A cor precisa ser expressa de forma objetiva através de números, para evitar problema e garantir que o produto final esteja de acordo com suas especificações.

Quando as cores são ordenadas, elas podem ser expressas em termos de tonalidade, luminosidade e saturação. Com a criação de escalas para esses atributos pode-se expressar cores de forma precisa.

O espaço de cor $L^*a^*b^*$ foi criado após a teoria de cores opostas, onde duas cores não podem ser verdes e vermelhas ao mesmo tempo, ou amarelas e azuis ao mesmo tempo. Como mostrado abaixo, o L^* indica a luminosidade e o a^* e b^* , são as coordenadas cromáticas.

- L^* = Luminosidade
- a^* = coordenada vermelho/verde (+a indica vermelho e -a indica verde)
- b^* = coordenada amarelo / azul (+b indica amarelo e -b indica azul)

Um instrumento de medição faz facilmente a quantificação desses atributos de cor. Espectrofotômetros e colorímetros medem a luz refletida dos objetos em cada comprimento de onda ou em faixas específicas. Ele então quantifica os dados espectrais para determinar as coordenadas de cor do objeto no espaço de cor $L^*a^*b^*$ e apresenta a informação em termos numéricos. (MINOLTA, 2013).

Para tanto, o método CIEL $^*a^*b^*$ é um espaço de cor, composto por um sistema cartesiano que possui as coordenadas colorimétricas L^* , a^* , b^* , em que o eixo central designa a

coordenada L^* que avalia a luminosidade em uma escala de 0 a 100, Isto é, denota o intervalo compreendido deste a cor preta(0) ao branco(100); a^* refere-se a intensidade de cor que vai do vermelho(+) ao verde(-); e finalizando temos eixo b^* , que compreende a variação da intensidade de cor do amarelo(+) ao azul(-). Os parâmetros L^* , a^* e b^* do sistema CIEL*a*b* são utilizados em uma expressão matemática para se calcular numericamente a diferença total de cor entre duas cores (ΔE), conforme a equação a seguir:

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{\frac{1}{2}}$$

Sendo:

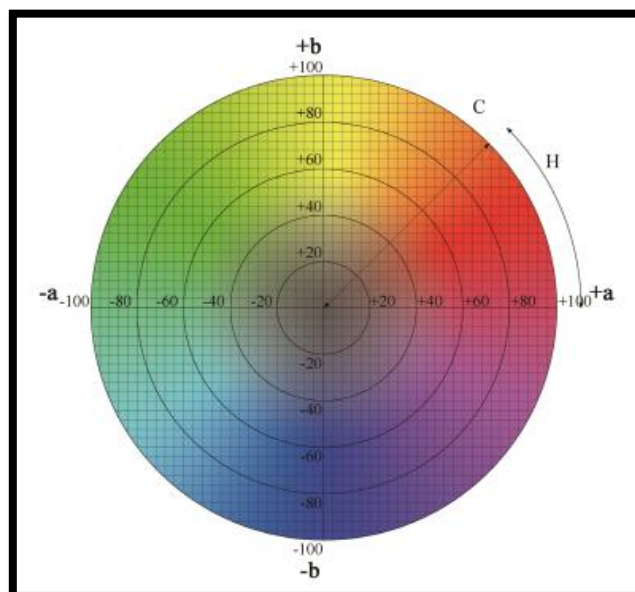
ΔL^* - Designa a variação do parâmetro L em relação a um padrão fixado ou de uma amostra em comparação com outra;

Δa^* - Representa como se sabe, a variação do parâmetro a em relação a um padrão fixado ou de uma amostra em comparação com outra;

Δb^* - Demonstra a variação do parâmetro b em comparação a um padrão fixado ou de uma amostra em relação à outra.

Quando se mede a cor, o instrumento de medição, mostra os valores de $L^*a^*b^*$, apresentados na figura 4

Figura 4 Diagrama de Tonalidade (Cromaticidade de espaço e cor)



Fonte: MINOLTA, 2013

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir serão apresentados os procedimentos experimentais usados para a síntese do pigmento CoCr_2O_4 , bem como um resumo das técnicas utilizadas para caracterização do pigmento cerâmicos.

Os experimentos foram desenvolvidos nos Laboratórios de Química da Unidade Acadêmica de Serra Talhada (UAST), da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE) e analisados pelo grupo de síntese do Laboratório de Catálise e Refino do Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

4.1 Síntese do composto CoCr_2O_4

Para a preparação dos pigmentos em estudo foram usados os reagentes e solventes, conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1 Reagentes e solventes utilizados para a síntese dos pós dos espinélios CoCr_2O_4

Reagentes	Fórmula	Fornecedor	Pureza (%)
Nitrato de Cobalto	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vetec	98
Nitrato de Cromo (III)	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Vetec	99
Gelatina Comercial		Farmácia de manipulação	

Fonte: Própria (2018)

Para a síntese do composto CoCr_2O_4 , foram utilizados o nitrato de cromo e nitrato de cobalto Vetec. Inicialmente foram realizados cálculos estequiométricos para determinar as quantidades do nitrato metálico necessárias para preparação do composto.

Para a proporção gelatina/metálico 1:1 e 1:3 realizou-se os cálculos levando em consideração os dados da tabela 2.

Tabela 2 Fórmulas moleculares e pesos molecular

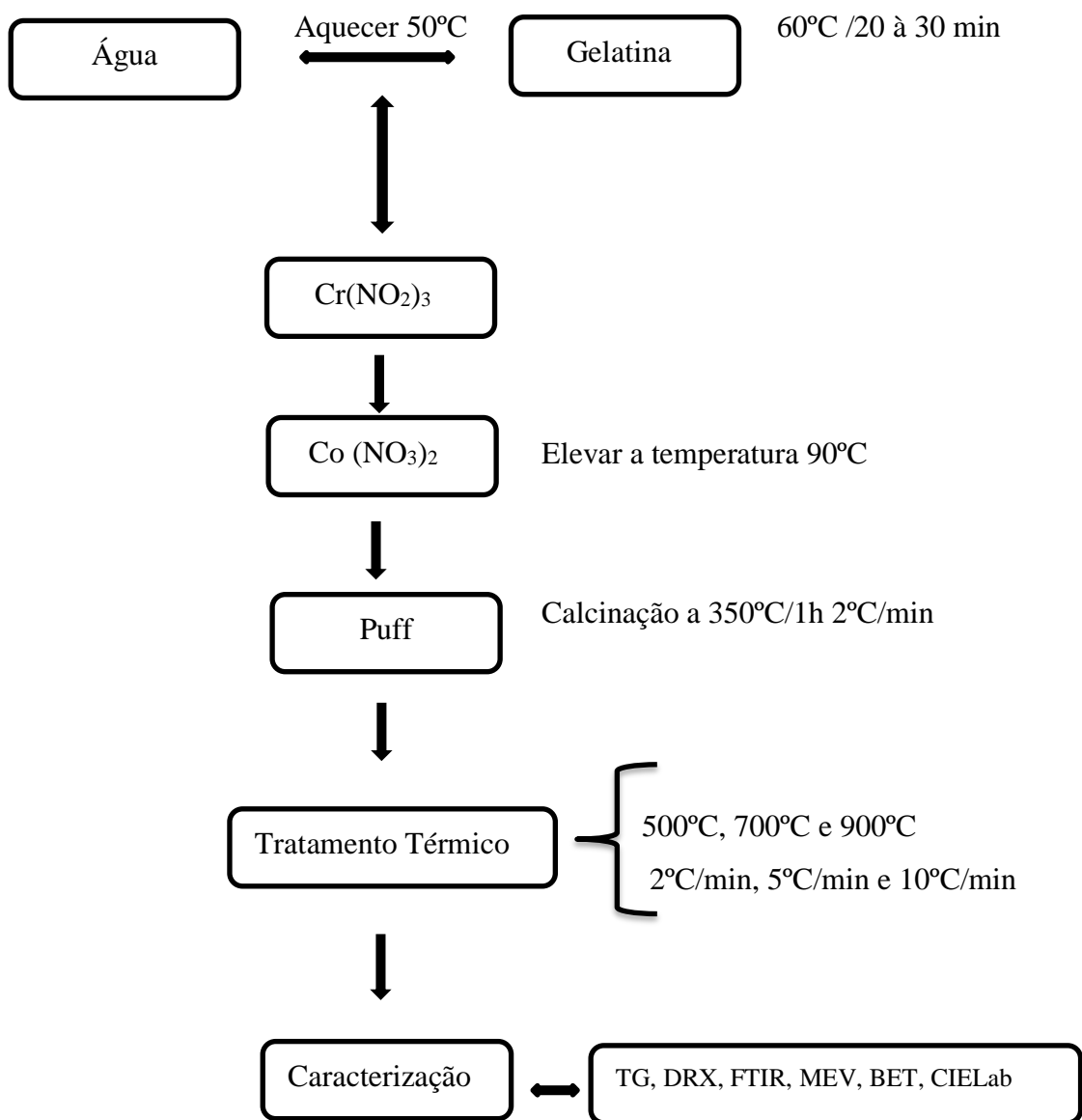
Fórmula	Peso molecular
$\text{Cr}(\text{NO}_2)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	400,15
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291,03

Fonte: Própria (2018)

Para a preparação da dispersão gelatina e água, foi adicionado gelatina em um béquer com 150 mL de água destilada sob constante agitação a uma temperatura de aproximadamente 50°C para dissolução.

A dispersão permaneceu em aquecimento em aproximadamente 70°C. Em seguida, adicionou-se, o $\text{Cr}(\text{NO}_2)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ onde após a total solubilização a temperatura foi aumentada até aproximadamente 90°C para evaporação da água e formação de uma resina polimérica. A resina foi calcinada a 350°C (Puff/Pó precursor) por um período de 1h com uma taxa de aquecimento de 5°C/min para remoção da matéria orgânica. O pó resultando foi retirado da mufla e desaglomerado em um almofariz de ágata e então submetido a calcinações com as temperaturas de: 500°C, 700°C e 900°C por um período de 1h com taxas de aquecimento de 2°C/min, 5°C/min e 10°C/min para formação do óxido desejado, ou seja, da fase espinélio, CoCr_2O_4 . Nas figuras 5 e 6 se encontram o procedimento experimental do composto CoCr_2O_4 e a obtenção do mesmo, respectivamente.

Figura 5 Síntese do Composto CoCr_2O_4



FONTE: Própria (2018)

Figura 6 Procedimento experimental para a obtenção dos pigmentos



FONTE: Própria (2018)

Após a síntese e os devidos tratamentos de calcinação, os pigmentos foram caracterizados usando as seguintes técnicas:

- ✓ **Termogravimetria (TG)** para analisar a termodecomposição do pó precursor poliméricos e avaliar as diferentes reações de oxidação. As Curvas termogravimétricas foram obtidas para verificar a estabilidade e a presença de espécies orgânicas presentes no pigmento. As curvas foram registradas no intervalo da temperatura ambiente a 900°C, razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e em atmosfera de ar. O equipamento utilizado foi uma termobalança da Shimadzu, modelo DTGA 60 do Laboratório de Análise Térmica e Materiais da UFRN. Em todas as análises foram utilizados cadinhos de alumina de 70µL e uma massa de amostra de aproximadamente 10 mg.
- ✓ **Difração de RaiosX (DRX)** para a correta identificação das fases cristalinas, medida do tamanho de cristalitos, cristalinidade, parâmetro de rede e percentual de fases. Os difratogramas de raiosX foram obtidos através de um difratômetro da marca Shimadzu XRD-6000, utilizando radiação CuK α . Os ângulos de difração(2 θ) foram escaneados numa faixa que varia entre 10° e 80°. Os resultados da análise foram comparados e analisados com as fichas cristalográficas JCPDS. Os difratogramas de raios X dos

sistemas de óxidos cerâmicos foram obtidos a partir dos precursores calcinados às temperaturas 500°, 700° e 900°C.

- ✓ **Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)**, para verificar os estiramentos das ligações metálicas e oxigênio. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro da marca Shimadzu, os quais foram analisados na faixa espectral de 1200 a 400 cm^{-1} .
- ✓ **Microscopia eletrônica de varredura (MEV)** para análise de microestrutura. As morfologias das partículas do pigmento depois da calcinação foram observadas por um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL-30 ESEM, com potência de 20Kv. LEO, modelo 1430.
- ✓ **Área superficial (BET)** para avaliação da área superficial, bem como da estrutura de poros do pó obtido. Medidas da área superficial dos sólidos foram efetuadas em um equipamento modelo ASAP 2000, Micromeritics, seguindo o modelo proposto por (Brunauer, Emmett e Teller). O método BET considera o volume de gás N_2 adsorvido na superfície dos sólidos por interações físicas, à baixa temperatura e pressão. Conhecendo-se o valor da área superficial específica das partículas, pode-se determinar o diâmetro esférico equivalente, de acordo com a equação:
$$D_{\text{BET}} = 6/\rho S_{\text{esp}}$$
 - ✓ S_{esp} - Área Superficial Específica
 - ✓ ρ -Densidade Teórica
 - ✓ D_{BET} - Diâmetro Esférico Equivalente
- ✓ **Medidas colorimétricas pelo método CIELab** para medir quantitativamente a cor do pigmento. Para a determinação das medidas colorimétricas de sistema CIEL *a*b*, foi utilizado um colorímetro Gretag Macbeth Color-yey 2180.

5 RESULTADOS E DICUSSÃO

A seguir serão apresentados inicialmente os resultados da análise termogravimétrica (TG), da amostra CoCr_2O_4 calcinado a 350°C . Em seguida, serão ilustradas e discutidas as caracterizações de difração de raios X (DRX), espectroscopia infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), Adsorção de gás (método de BET) e análises de coordenadas colorimétricas.

5.1 Análise Termogravimétrica (TG)

O pó precursor ou resina expandida corresponde a um material semicarbonizado, portanto de cor escura, que se apresenta macroscopicamente frágil e reticulado, assemelhando-se a um conjunto de flocos de carbono.

A curva termogravimétrica da amostra CoCr_2O_4 com proporção gelatina/metálico, proporção 1:1; e 3:1, calcinados a $350^\circ\text{C}/5^\circ\text{C}/\text{min}/1\text{ h}$, estão ilustradas nas figuras 7 e 8, respectivamente. A decomposição do material ocorre em três estágios, que correspondem à perda de água de hidratação, matéria proveniente da degradação da gelatina, a qual consiste em fragmentos de aminoácidos usualmente prolina e glicina (NISHIKAWA, 1915). É observado na curva que a obtenção a fase espinélio é obtida a acima de 800°C .

Figura 7-Curva termogravimétrica do pó precursor CoCr_2O_4 proporção gelatina/metálico 1:1.

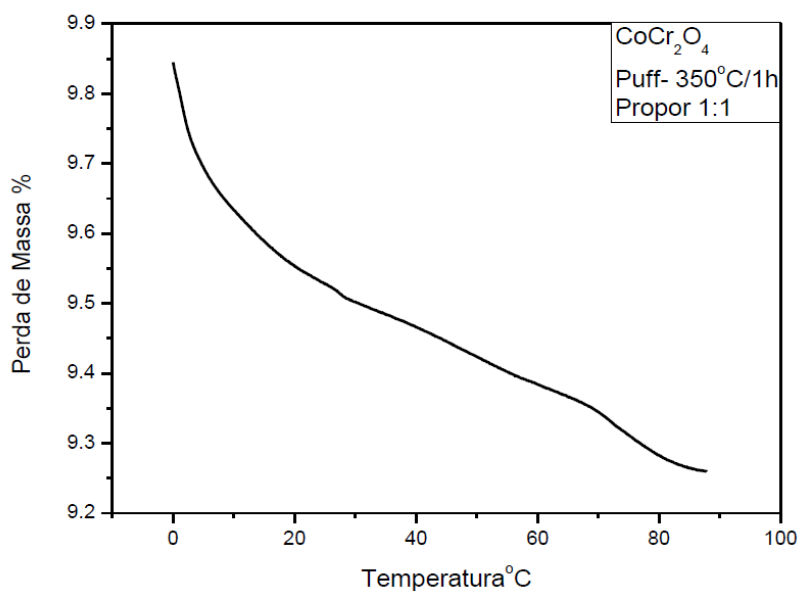
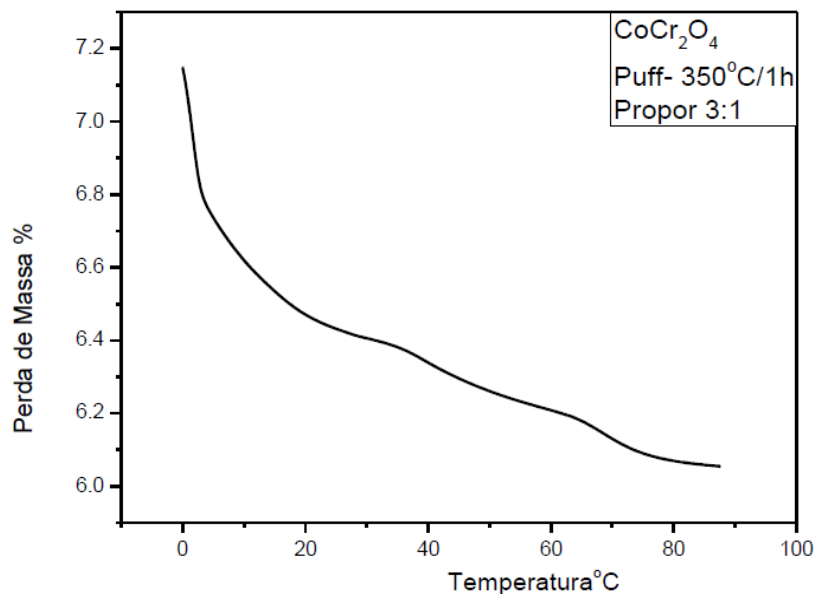


Figura 8- Curva termogravimétrica do pó precursor CoCr_2O_4 proporção gelatina/metal 3:1



5. 2 Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X do pó do sistema CoCr_2O_4 é ilustrado nas figuras 9 a 13. A figura 9 ilustra o difratograma de raios X em função da temperatura de calcinação dos pós CoCr_2O_4 nas temperaturas entre 350°C , 500°C e 700°C por 1 hora com a proporção gelatina/metal 1:1. Observa-se sua cristalização completa a 700°C com formação das espécies com estrutura do tipo espinélio CoCr_2O_4 (JCPDS 76-0711) sem a presença de fases indesejáveis.

Os resultados apresentados na Figura 10 mostram os difratogramas da amostra CoCr_2O_4 calcinados a 500°C com taxas de aquecimento em 2, 5 e $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em 1 hora na proporção gelatina/metal 1:1. É observado a sua cristalização quase completa também a 500°C , apresentando todos os picos com formação da estrutura espinélio. No pó calcinado na taxa de 10°C , observa-se que o pico 100% do espinélio CoCr_2O_4 ocorre uma leve diminuição em sua largura e meia altura. Isso deve provavelmente a organização do CoCr_2O_4 com o aparecimento do pico equivalente ao formador do sistema o Cr^{3+} .

Na figura 11 é ilustrado o difratograma de raios X do pó CoCr_2O_4 calcinado a 700°C em função da taxa de aquecimento. Proporção gelatina/metal 1: 1. É observado uma diminuição da largura meia altura do pico 100%. Isso deve provavelmente a organização mais estável do

CoCr₂O₄ por intermédio do pico equivalente ao formador do sistema o Cr³⁺. Nas taxas de aquecimento de 2°C/min e 5°C/min isso não ocorre.

Nas figuras 12 e 13 estão ilustrados os difratogramas de raios X dos pós dos sistemas CoCr₂O₄ calcinados em 700°C e 900°C nas proporções 1:1 e 3:1 gelatina/ metal. Os pós calcinados a 700 e 900°C apresentam o mesmo comportamento frente a sua organização estrutural na proporção 3:1. Nas temperaturas de 900°C nas duas proporções, 1:1 e 3:1, observa-se que com a proporção de 3:1, a largura do o pico 100% apresentou um aumento. Provavelmente esteja ocorrendo uma melhor organização da estrutura.

Estes resultados evidenciam que o método de síntese é efetivo na obtenção da fase espinélio quando submetidos a tempo e temperatura de processamento relativamente baixo como 500°C, o que seria uma das vantagens desse método de síntese quando comparados com outras rotas de síntese, nas quais a fase espinélio é obtida a temperaturas mais altas.

Figura 9- Difratogramas de raios X em função da temperatura de calcinação do CoCr₂O₄ proporção gelatina/metal 1: 1

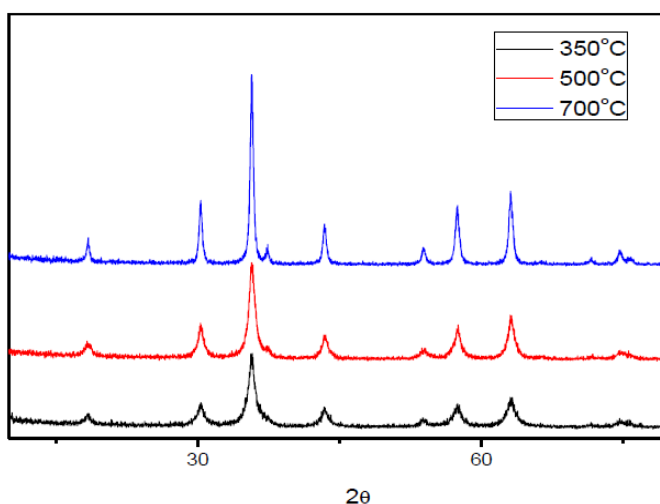


Figura 10 Difratoograma de raios X do pó CoCr_2O_4 calcinado a 500°C em função da taxa de aquecimento. Proporção gelatina/metal 1: 1.

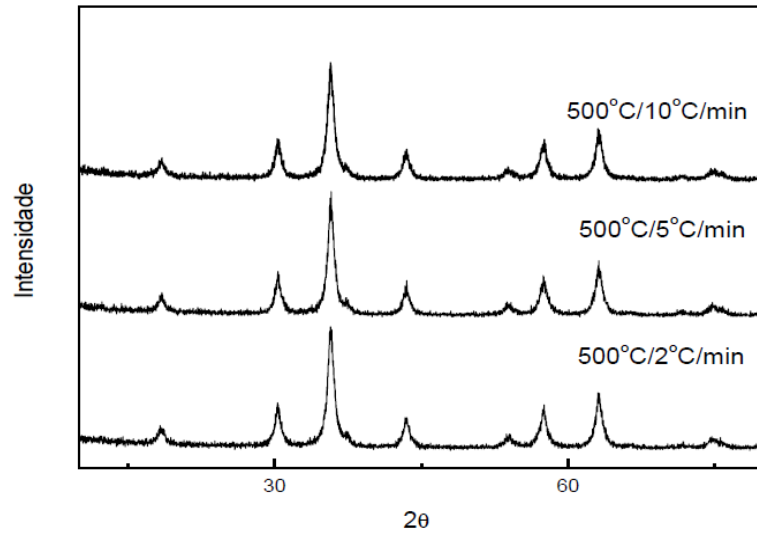


Figura 11 Difratoograma de raios X do pó CoCr_2O_4 calcinado a 700°C em função da taxa de aquecimento. Proporção gelatina/metal 1: 1.

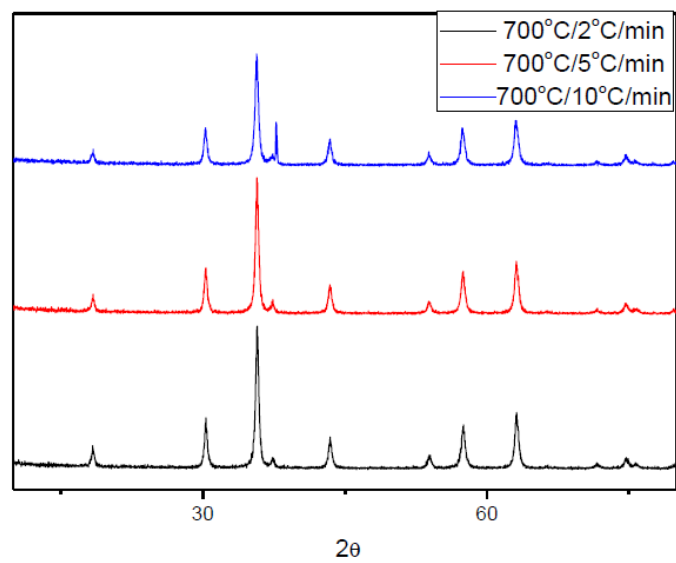


Figura 12 Difratogramas de raios X do pó CoCr_2O_4 calcinado a $700^\circ\text{C}/1\text{h}$ na proporção gelatina/metal 3: 1.

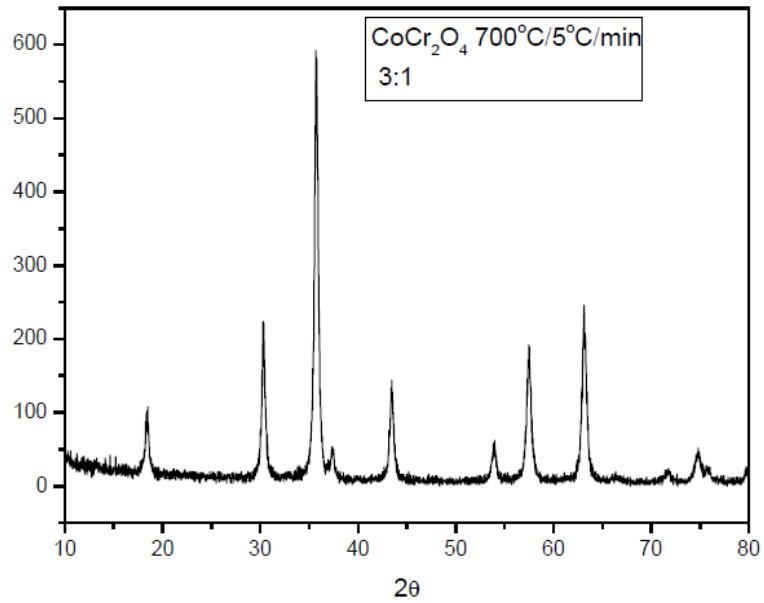
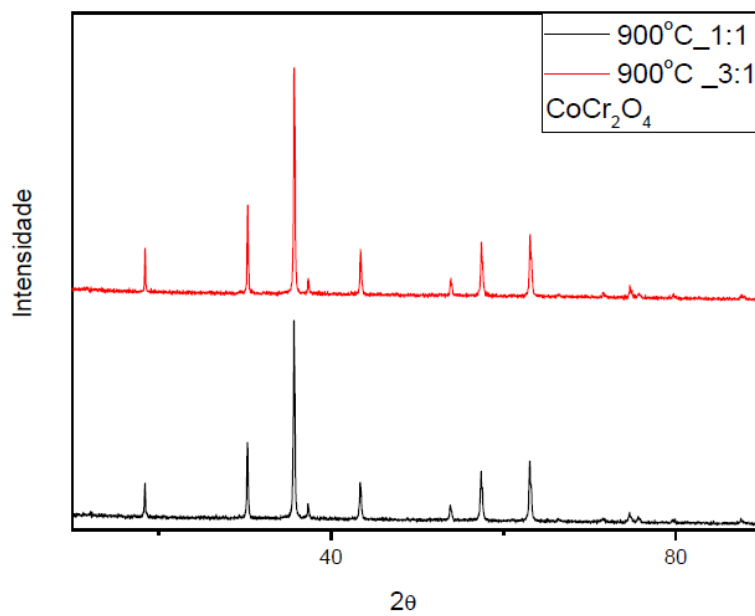


Figura 13 Difratogramas de raios X do pó CoCr_2O_4 calcinado a $900^\circ\text{C}/1\text{h}$ na proporção gelatina/metal 1:1 e 3: 1.



5.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras CoCr_2O_4 são mostrados nas Figuras. 14 e 15. Proporção gelatina/metálico 1:1 e 3:1, respectivamente.

Observam-se bandas características entre 600 e 450 cm^{-1} para ambas as proporções, referentes à coordenação dos cátions de cobre e cobalto com os grupos carboxílicos da gelatina. Óxidos do tipo espinélio contendo metais de transição com estado de oxidação II e III, apresentam quatro bandas características, são elas: $700\text{--}650$ (ν_1); $600\text{--}500$ (ν_2); $400\text{--}300$ (ν_3); $200\text{--}150\text{ cm}^{-1}$ (ν_4) (REDDY e FROST,2005).

As bandas observadas nas amostras do espinélio CoCr_2O_4 se referem as bandas internas dos sítios tetraédricos e octaédricos características do grupo Cr_2O_4 em cromitas. Segundo, (REDDY, 2005), estas frequências são determinadas pela força da ligação entre o cátion trivalente e o oxigênio.

Figura 14 Espectros infravermelho de CoCr_2O_4 calcinados a 700°C e 900°C com proporção gelatina/metálico 1:1.

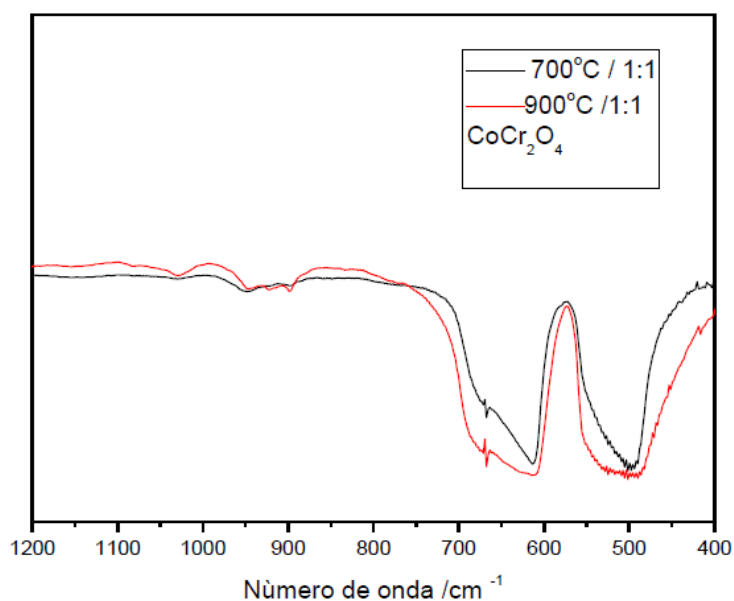
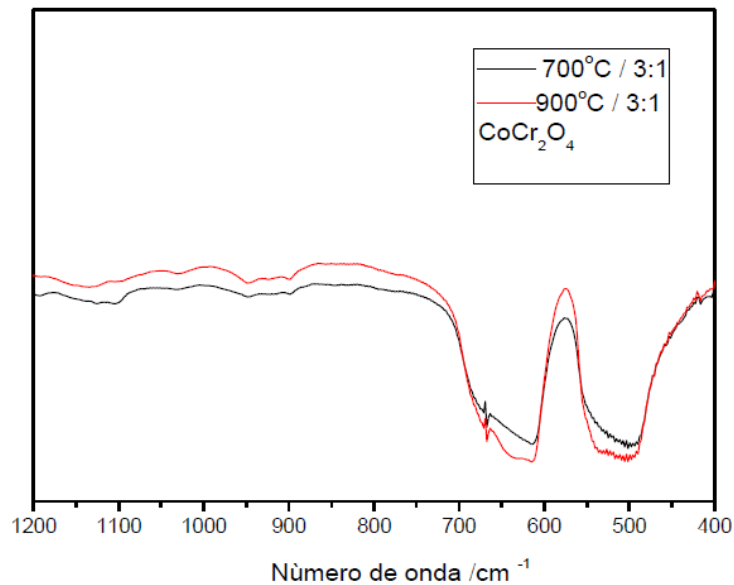


Figura 15 Espectros infravermelho de CoCr_2O_4 calcinados a 700 °C e 900 °C com proporção gelatina/ metal 3:1



Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias nas Figuras 16 a 17 mostram o composto CoCr_2O_4 . Foi observada uma morfologia de partículas homogêneas e formação de poros. Essa porosidade ocorre devido à presença da gelatina, que oferece ao sistema uma grande quantidade de matéria orgânica, a qual é removida durante a calcinação e favorece o aparecimento de poros.

O aspecto morfológico do espinélio foi analisado através das imagens de microscopia eletrônica de varredura mostradas nas imagens. O pó é formado por partículas com formato arredondado. Esse pequeno tamanho de partícula gera uma força motriz para a sua aglomeração. Observa-se também que o pó é bastante poroso essa porosidade sendo gerada durante a evolução dos gases formados com a decomposição da gelatina durante a etapa de calcinação.

Figura 16 MEV do CoCr_2O_4 calcinados a 700°C e 900°C com proporção gelatina/metal 1:1.

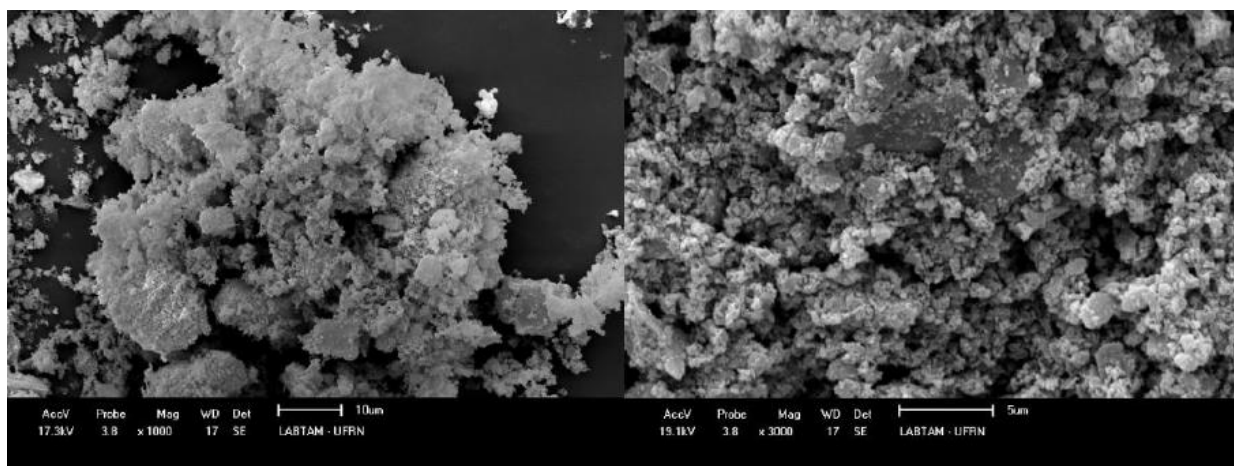


Figura 17 MEV do CoCr_2O_4 calcinados a 700°C e com proporção gelatina/metal 3:1.

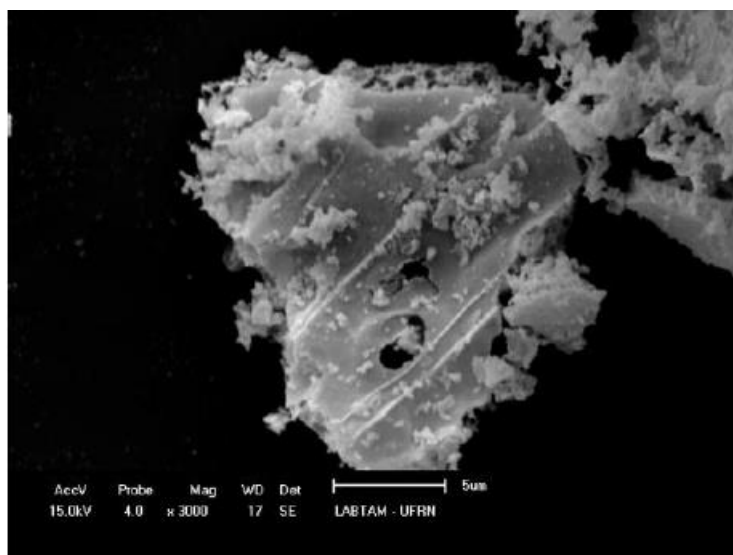
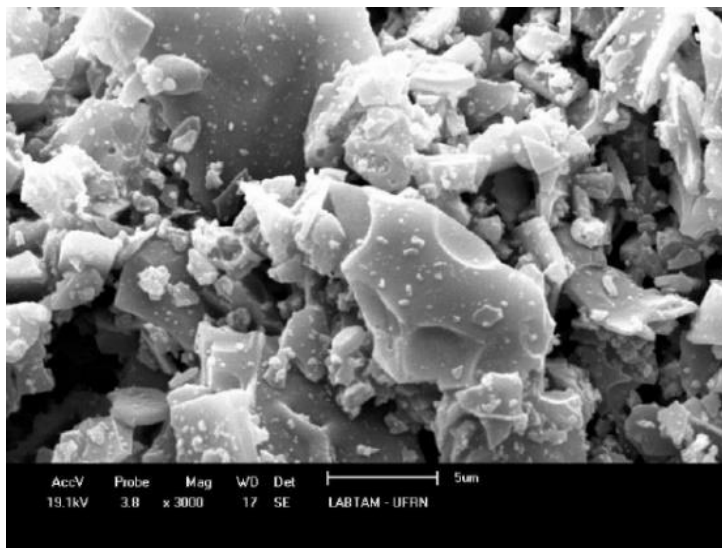


Figura 18 MEV do CoCr_2O_4 calcinados a 900°C com proporção gelatina/metal 3:1.



5.5 Área superficial (BET)

A área superficial pelo método de BET dos pigmentos CoCr_2O_4 a 900°C com proporção metal/gelatina 1: 1 e 1:3 foi respectivamente, $37.1839 \text{ m}^2/\text{g}$ e $38.8998 \text{ m}^2/\text{g}$. Resultado muito relevante, uma vez que foi comprovado o desenvolvimento de pigmentos com partículas manométricas. O diâmetro de partícula para o composto CoCr_2O_4 a 900°C proporção 1:1 e 1:3, foram respectivamente, $33,89 \text{ nm}$ e $32,41 \text{ nm}$.

5. 6 Medidas colorimétricas pelo método CIELab

As tabelas de 2 a 6 estão ilustrados os resultados de colorimétrica pelo método de CIELab, referentes ao composto CoCr_2O_4 . Esse método permite medir a intensidade de absorção na região visível para obtenção dos parâmetros L^* , referente à luminosidade que varia do negro (0) ao branco (100), a^* que é intensidade de cor vermelho (+) / verde (-) e b^* a intensidade de cor amarelo (+) / azul (-).

Para o sistema em estudo foram feitos os seguintes parâmetros: calcinações em temperaturas diferentes, taxas de aquecimento em $2,5$ e $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e proporção metal/gelatina de 1:1 e 1:3, com o objetivo de se observar a estrutura e estabilidade da coloração do pigmento.

Observa-se uma estabilidade da cor nos pigmentos sintetizados pelo método de gelatina. Os valores de L^* (luminosidade) e coordenadas cromáticas “a” e “b” apresentam a tonalidade na cor verde. Em todos os compostos, observa-se que à medida que se aumenta a temperatura, a cor se mantém estável. Isso é observado também, nos valores do parâmetro L^* , os quais se

mantêm em 50 aproximadamente com o aumento da temperatura em todos os compostos, indicando a estabilidade na tonalidade da coloração do espinélio do CoCr_2O_4 . Os valores das coordenadas a e b são negativos comprovando a coloração verde.

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

Tabela 3 Dados de calorimetria do espinélio CoCr_2O_4 ; 500°C/ Taxa de aquecimento:2, 5 e 10°C/min e proporção de gelatina/metálico 1:1

Temperatura (°C) 500°C	L	a	b
500°C (2°C/min)	44.05	-7.82	-1.59
500°C (5°C/min)	50.01	-7.39	-0.06
500°C (10°C/min)	46.51	-10.67	-2.93

Tabela 4 Dados de calorimetria do espinélio CoCr_2O_4 ; 700°C/ Taxa de aquecimento:2, 5 e 10°C/min e proporção de gelatina/metálico 1:1

Temperatura (°C) 700°C	L	a	b
700°C (2°C/min)	49.82	-15.38	-6.77
700°C (5°C/min)	49.81	-14.88	-6.13
700°C (10°C/min)	50.08	-14.57	-6.92

Tabela 5 Dados de calorimetria do espinélio CoCr_2O_4 ; 500°C/ Taxa de aquecimento:2 e 10°C/min e proporção de gelatina/metálico 3:1

Temperatura (°C) 500°C	L	a	b
500°C (2°C/min)	45.62	-6.66	-1.07
500°C (10°C/min)	46.35	-6.78	-0.08

Tabela 6 Dados de calorimetria do espinélio CoCr_2O_4 ; 700°C/ Taxa de aquecimento:2 e 10°C/min e proporção de gelatina/metálico 3:1

Temperatura (°C) 700°C	L	a	b
700°C (2°C/min)	49.73	-12.75	-2.32
700°C (10°C/min)	49.83	-12.62	-2.20

Tabela 7 Dados de calorimetria do espinélio CoCr_2O_4 ; 900°C/ Taxa de aquecimento:10°C/min e proporção de gelatina/metálico 3:1

Temperatura (°C) 900°C	L	a	b
900°C (10°C/min)	50.57	-15.77	-2.45

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados a síntese obtida pelo método utilizando gelatina de uso comercial como agente polimerizante, foi mostrado um processo favorável para obtenção do pó nanocristalino de cromita de cobalto.

Esta nova rota de síntese é rápida, simples e de baixo custo, podendo substituir alguns métodos usuais de síntese. Além destas vantagens, a gelatina é um material não-tóxico e de fácil obtenção.

Os resultados obtidos revelaram a obtenção por DRX da fase espinélio a partir de 500°C por 1 hora monofásico e cristalino o que seria outra vantagem em relação à temperatura de obtenção dessa fase encontrada em outros trabalhos.

De acordo com as imagens microscopia eletrônica de varredura, os pigmentos foram nanométricos e porosos. Os dados de colorimetria mostraram a coloração verde e com alta estabilidade térmica. A cor da cromita CoCr_2O_4 está sendo ocasionada pelas bandas de absorção ν_1 e ν_2 das transições do Co^{2+} em sítio tetraédrico, como também pela banda ν_2 das transições do Cr^{3+} em sítio octaédrico. Deste modo, a cromita apresenta coloração verde.

Os dados de BET indicaram partículas nanoestruturadas. O diâmetro de partícula para o composto CoCr_2O_4 a 900°C proporção 1:1 e 3:1, foram respectivamente, 33,89 nm e 32,41 nm. A proporção de 3:1 de gelatina/metálico proporcionou uma maior área de superfície ao pigmento.

Portanto, é concluído que estas são características importantes para a aplicação tecnológica desses pigmentos em catalisadores, tintas, vernizes, revestimentos cerâmicos, entre outros.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A. F. Costa, P. M. Pimentel, D. M. A. Melo, M. A. F. Melo, F. M. Aquino. **Síntese e caracterização de espinélios à base de ferritas com gelatina como agente direcionador**, 57: p. 352-355, 2011.

AGRA, C. M. **Avaliação quantitativa e qualitativa de duas cerâmicas frente a diferentes tratamentos de superfície**. 2005. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Odontologia da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2005

ARMSTRONG, F. B. **Biochemistry**. 2. ed. Oxford University Press, 1983.

BARNETT, J.R.; MILLER, S.; PEARCE, E. Colour and art: A brief history of pigments, **Optics & Laser Technology** v. 38, pp. 445–453, 2006.

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

BILLMEYER, F. W. Principles of color technology. 2.Ed. New York: **John Wiley Sons**, 1981. 240p.

BOER, F. P. & JORDAN – j. chem. Ed. 42, 76 (1965). Apud LEMOS, F. C. D. **Síntese, caracterização e comparação de percloratos de lantanídeos (III) com HMPA**. 1997. Dissertação (Mestrado) - UFRN,1997.

BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A. P. N. Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial. **Cerâmica Industrial**, 3:13, 1998.

BRAGG, W.H. The structure of the spinel group of crystal. **Philos. Mag.**, v. 30, p. 176-305, 1995.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. São Paulo: LTC, 2002.

CARVALHO, J. C. **Desenvolvimento de Bioprocesso para a Produção de Pigmentos a partir de Monascus por Fermentação em Substrato Sólido**. 2004. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Processos Biotecnológicos, UFPR, Curitiba, 2004.

CASALI, G. P., **Pigmentos de TiO₂ dopado com metais de transição**. 2001. Dissertação (Mestrado em Química)- Programa de Pós-graduação em Química da UFScar, São Carlos-SP, 2001.

CONN, E. E.; STUMPF, P.K. **Introdução à bioquímica**. São Paulo: Edgard Blücher, 1980.

COSTA; Asenete Frutuoso **Síntese e Caracterização de Espinélios a Base de Cu, Fe e Cr para Pigmentos Cerâmicos**. 2010. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. UFRN- Universidade Federal do Rio Grande do Norte

COSTA, Jacqueline Morais, **Espinélios Zn₂SnO₄-Zn₂TiO₄ obtidos pelo método Pechini modificado, aplicados na descoloração de azo corante**, Dissertação (mestrado)- Curso de Química, UFPB, João Pessoa, 2015.

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

CUNHA, J. D.; MELO, D. M. A.; MARTINELLI, A. E.; MELO, M. A. F.; MAIA, L.; CUNHA, S. D. Ceramic Pigment Obtained by Polimeric Precursors. **Dyes and Pigments**, v. 65, n.1, p. 11-14, April. 2005.

CUNHA, J. D.; PIMENTEL, P. M.; CUNHA; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; JÚNIOR, C. N. S.; OLIVEIRA, V. G. Influência da Temperatura em Pigmentos CoCr_2O_4 Dopados com Níquel. In: **Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Paraná, 2004.

CHO, WOO-SEOK, KAKIHANA, M. Crystallization of ceramic pigment CoAl_2O_4 nanocrystals from Co-Al metal organic precursor. **Journal of Alloys and Compounds** 287: 87, 1999.

ELIZIARIO, S.A. **Pigmentos de Estrutura Espinélio à Base de Cromo Trivalente**. 2007. Dissertação (mestrado) Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza Departamento de Química - Universidade Federal da Paraíba UFPB, 2007.

ERTAN, A. A.; SAIIN, E. colour stability of low fusing porcelains: An in vitro study. **Jornal Rehabil**, v. 32, p. 358-361, 2005.

GALINDO, R.; LLUSAR M.; TENA, M. A.; MONRÓS, G.; BADENES, J. A. New Pink ceramic Pigment Based on Chromium (IV) - Doped Lutetium Gallium Garnet. **Journal of the European Ceramic Society**, 27:199, 2007.

GONÇALVES, B.; PEREIRA, A.; ULBRICHT, R., Modelos cromáticos no design: um módulo hipermídia para a percepção dos aspectos físicos da cor. Disponível em:<<http://www.cce.ufsc.br/~pereira/artigosqmodelos/artigo2.htm>>. Acesso em: 20 abr. 2018.

GONLALVES, P.R.G. et al. **Síntese de pigmentos pretos a base de Fe, Co e Cr pela rota dos precursores poliméricos**, *Cerâmica*, 52: 293, 2006.

HASSEL, A. J.; GROSSMANN, A. C.; SCHMITTER, M.; BALKE, Z.; BUZELLO, A. M. Interexaminer reliability in clinical measurement of $I^*c^*h^*$ values of anterior teeth using aspectrophotometer. **Int. J. of Prosth Odont Lombard**, v. 20, n. 1, p. 79-84, 2007.

HEINE, G. *Industrial Inorganic Pigments*. 2.ed. New York: Wiley, 1998. 285p.

IONASHIRO, M. Giolito: **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria exploratória Diferencial**. São Paulo, Giz editorial 2004, p 13,96.

JANA, P., O'SHEA, V. A. P., CORONADO, J. M., SERRANO, D.P. **Cobalt based catalysts prepared by Pechini method for CO₂-free hydrogen production by methane decomposition.** *International Journal of Hydrogen Energy.*, 35, 10285-10294, 2010.

J. H. G. Rangel, “**Síntese e Caracterização de Filmes Finos de PbLaTiO₃ para Aplicação Óptica**”, Tese de Doutorado, Departamento de Química, Universidade Federal de S. Carlos, SP (2002).

LEHNINGER, A. L. **Princípios de bioquímica.** São Paulo: Sarvier, 1986.

LEITE, E. R.; SOUZA, C. M. G.; LONGO, E. e VARELA, J. A. Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO₃: Part I. Characteristics of the polymeric precursors and their thermal de composition, J. A., **Ceram. Int.** 21: 143, 1995.

LESKELÄ, T and LESKELÄ, M. **Preparation of yellow end red Iron Oxide Pigmentes from Iron (II) Sulfate by Alkali Precipitation.** *Termochimica Acta*, Vol.77, n. 1-3, p.177-184, 1984.

LI, S. et al. **Synthesis and Anomalous Magnetic Properties of CoCr₂O₄ Nanocrystallites with Lattice Distortion,** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 305: 448, 2006.

LIVAGE, J., HENRY, M., SANCHEZ, C., **Prog. Solid State Chem.**, 18, 259, 1988

LOPES, K. P. **Desenvolvimento de pigmentos nanométricos encapsulados.** 2004. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química. UFSCar/SP. São Carlos, 2004.

MAHAN, B. M. & MYERS, R. J. **Química um curso universitário.** 4. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1995.

MAHATA, T.; DAS, G.; MISHRA, R. K.; SHARMA, B. P. **Combustion Synthesis of Gadolinia Doped Ceria Powder.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 391, n. 1-2, p. 129-135, 2005.

MALISKA, A M **Microscopia Eletrônica De Varredura**. Disponível em: <http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf> , Acesso em 27 de maio de 2018.

MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Cores e Tonalidades em Revestimentos Cerâmicos, *Cerâmica Industrial*, **4: 1, 1999**.

MELO, D. M. A. **Síntese propriedades, Estrutura e termoquímica** do composto de Adição entre Trifluorometanossulfonatos de lantanídeos(III) e a N, N-dimetilformamida (DMF). 1989. Tese (Doutorado) - Instituto de Química USP, São Paulo, 1989

MENEZES, A. S.; REMÉDIOS, C. M. R.; SASAKI, J. M.; SILVA, L. R. D.; GÓES, J. C.; JARDIM, P. M.; MIRANDA, M. A. R. Sintering of nanoparticles of α -Fe₂O₃ using gelatin. **Journal of Non Crystalline Solids**, 353, 1091–1094, 2007.

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

MINOLTA. K. **Entendendo o Espaço de Cor L*a*b***. Disponível em: <<http://sensing.konicaminolta.com.br/2013/11/entendendo-o-espaco-de-cor-lab/>> Acesso em 27 de maio de 2018.

MORALES, A. R. **A cor em três dimensões**. Disponível em: <<http://www.cromexbrancolor.com.br/português/biblioteca/artigos/princip3.htm>>, Acesso em: 17 dezembro. 2017.

MORORO, R, Robson, **Modelos de Adsorção**. Disponível em:<<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAenfGAL/modelos-adsorcao>>. Acesso em 24 de maio de 2018.

M. P. Pechini, Method of Preparing Lead and AlkalineEarth Titanates and Niobates and Coatings Method Using the Same to form a Capacitor, US Pat. 3.330.697 (1967)

NOGUEIRA, N. A. S.; SILVA, E. B.; JARDIM, P. M.; SASAKI, J. M. Synthesis and characterization of NiAl₂O₄ nanoparticles obtained through gelatin. **Materials Letters**, v. 61 4743-4746, 2007.

NISHIKAWA, S. Sstructure of some crystals of the spinel group. **Proc. Math. Phys. Soc.**, Tokyo, v. 8, p. 199, 1915

OLIVEIRA, M. C.; MAGANHA, M. F. B. **Guia Técnico Ambiental da Indústria de Cerâmicas Branca e de Revestimentos**. São Paulo: Cetesb, 2006.

OLIVEIRA, R. M. P. B. **Síntese e caracterização de cerâmicas nanométricas para produção de gás de síntese**. 2010. 119 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2010

ORGEL, L.E. Raio Iônico e estabilidade dos compostos dos metais de transição. In:_____. **Introdução a química dos materiais de transição**. São Paulo: Edgar Bl.cher, 1970. cap. 5, p. 60-71.

PAWLICKI, E. J.; SAAD, E., Color Matching in Ceramic Glaze Systems. **Ceram. Eng. Sci. Proc.**, v. 15, n. 1, p. 239-248, 1994

PIMENTEL, P. M. OLIVEIRA, R. M. P. B.; OLIVEIRA, F. S.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F. **Microstructural characterization of Ruddlesden-Popper nickelates for use in catalysis**. Activity Report 2009, Brazilian Synchrotron Light Laboratory, in press. 2010.

QUINELATO, A. L.; LONGO E.; LEITE E. R.; BERNARDI, M. I. B.; VARELA, J. A. Synthesis and sintering of zro₂- ceo₂ powder by use of polimeric precursor based on pechini process. **Journal of Materials Science**, v. 26, n. 15, p. 3825-3830, 2001.

QU, W.; JIAN, L.; HILL, J.; IVEY, D. G. Electrical and Microstructural Characterization of Spinel Phases as Potential Coatings for SOFC Metallic Interconnects. **Journal of Power Sources**, 153: 114, 2006.

REED, S. J. B. Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in: **Geology**, New York, Cambridge University Press 1996. 201 p.

SÁNCHEZ, E. Matérias-primas para fabricação de fritas e esmaltes cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 2, n.3/4, p. 32-40, 1997.

SHOKRY, T. E.; SHEN, C.; ELHOSARY, M. M.; ELKHODARY, A. M. Effect of core and venner thicknesses on the color parameters of two all-ceramic systems. **J Prosth Dent**, St. Louis, v. 95, n. 2, p. 124-129, 2006

SILVA, E:M, **síntese de pigmentos cerâmicos pelo método dos precursores poliméricos**, Congresso Brasileiro de Engenharia de Materiais, UFRN, 2010

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 460pp, 2000.

SING, K. S. W. The use of physisorption for the determination of surface area and pore size distribution. In: *Characterisation of Catalysts*. John Wiley & Sons, pp. 12-29, 1985

SOSMAM, L. P.; FONSECA, R. J. M.; JUNIOR, A. D. T.; ABRITTA, T. Fotoluminescência em Amostras Policristalinas de Galato de Magnésio Dopado com Ni²⁺. **Cerâmica**, 52: 200, 2006.

WANG, Z.; SAXENA, S. K.; LAZOR P.; O'NEILL H. S. C. An In Situ Raman Spectroscopic Study of Pressure Induced Dissociation of Spinel NiCr₂O₄, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 64: 425, 2006.

WENDLANT, W. W. **Thermal Analysis**, 3rd, ed. Wiley Interscience Publication, New York, 1964.

WEST, A. R. **Basic solid state chemistry**, Wiley & Sons, Great Britain, (1991).

XAVIER, C. S. **Pigmentos Nanométricos, Constituídos por Ferritas, Obtidas pelo Método dos Precursores Poliméricos**. Dissertação (Mestrado em Química), Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, João Pessoa-PB, 2006.

ZASSO, C. F. **A Influência da granulometria de corante e esmaltes no desenvolvimento das cores**. *Cerâmica Industrial*, v. 2, n. 3/4, p. 41-50, maio/ago. 1997.

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

ZHANG, C.; KIM, B. H.; KIM, J. S.; and PARK, Y. W. Lattice effects on magnetic and transport properties in La site doping $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{CoO}_3$. **Physics Letters A**, 348: 58-65, 2005.

ZUCCHIATTI, A.; BOUQUILLON, A.; KATONA, I.; A. ZUCCHIATTI.; A. D'ALESSANDRO. The 'Della Robbia blue': a case study for the use of cobalt pigments in ceramics during the Italian Renaissance, **Archaeometry** v. 48, n. 1, pp. 131–152, 2006.