

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ASENETE FRUTUOSO DA COSTA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ESPINÉLIOS  
A BASE DE Cu, Fe E Cr PARA PIGMENTOS CERÂMICOS**

**NATAL/RN  
DEZEMBRO/2010**

**ASENETE FRUTUOSO DA COSTA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ESPINÉLIOS  
A BASE DE Cu, Fe E Cr PARA PIGMENTOS CERÂMICOS**

Dissertação apresentada ao Centro de Ciências Exatas e da Terra da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador (a): Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Dulce Maria de Araújo Melo

Natal/RN  
Dezembro/2010

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / SISBI / Biblioteca Setorial Especializada  
Especializada do Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET.

Costa, Asenete Frutuoso da.

Síntese e caracterização de espinélios a base de Cu, Fe e Cr para pigmentos cerâmicos /  
Asenete Frutuoso da Costa. - Natal, 2010.

82 f. : il.

Orientador: Profa. Dra. Dulce Maria de Araújo Melo.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de  
Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais.

1. Espinélios sintéticos - Dissertação. 2. Pigmentos cerâmicos – Dissertação. 3. Pigmentos  
inorgânicos. 4. Gelatina – Dissertação. I. Melo, Dulce Maria de Araújo. II. Título.

RN/UF/BSE-CCET

CDU: 679.824

Dissertação apresentada ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Terra da Universidade Federal do Rio Grande do Norte em cumprimento às exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Aprovada em 13 de dezembro de 2010

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Dulce Maria de Araújo Melo – UFRN (Orientadora)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Patrícia Mendonça Pimentel – UFRN (Membro Externo)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Zelma Rocha da Silva – UFRN (Membro Interno)

---

Prof. Dr. Otom Anselmo de Oliveira – UFRN (Membro Interno)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Érika Pinto Marinho – UFPE (Membro Externo)

Aos meus pais (Dulcídio e Francisca), meus irmãos, e meu esposo (Marcelo).

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus primeiramente, por ter me dado forças pra ter chegado até aqui.

À minha família, meus pais Dulcídio e Francisca e aos meus irmãos, pelo incentivo de sempre, pela compreensão e por entenderem os momentos de ausência em função dos estudos.

Ao meu querido esposo Marcelo, pelo amor, incentivo, companheirismo e pelo apoio durante estes anos.

Em especial à professora Dulce Maria de Araújo Mello, por sua orientação, confiança, pelos ensinamentos e aprendizado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais (PPGCEM): ao coordenador Prof. Dr. Wilson Achar, aos professores por terem, de alguma forma, contribuído na minha formação, e ao secretário Ismael pelo apoio e os recursos no decorrer do curso.

Ao professor Ademir Oliveira da Silva, pela atenção e paciência de ter me auxiliado na disciplina de estágio docência.

À minha coorientadora Patrícia Pimentel, pelos ensinamentos e pela paciência e atenção.

Aos colegas de laboratório, Rosane, Rodrigo Melo, Gabriela e a todos que fazem parte da família Labmat.

Aos técnicos, Rodrigo Melo, Auristela, Rogério e Artejose, pelas análises (DRX, Infravermelho, UV-Visível, Colorimetria e MEV), pelo apoio e compreensão.

Às minhas queridas amigas de pós-graduação Flávia e Karol, e que serão amigas para o resto da vida.

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

À Capes pelo suporte financeiro.

Enfim, a todos aqueles que tenham contribuído de alguma forma para a realização deste trabalho.

MUITO OBRIGADA

COSTA, A. F. – Síntese e Caracterização de Espinélios a base de Cu, Fe e Cr para Pigmentos Cerâmicos. 2010. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, Brasil.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Dulce Maria de Araújo Melo.

---

## RESUMO

Pigmento inorgânico é formado por uma rede hospedeira, na qual se integra o componente cromóforo (normalmente um cátion de metal de transição) e os possíveis componentes modificadores, que estabilizam, conferem ou reafirmam as propriedades pigmentantes. Dentre os pigmentos, as estruturas tipo espinélio se destacam por possuir ampla importância tecnológica na área de materiais, com aplicação em pigmentos, catálise de hidrogenação, filmes finos, revestimentos cerâmicos, dentre outros. No presente trabalho, pigmentos contendo  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , e  $\text{CuFeCrO}_4$  foram sintetizados por uma nova rota química usando gelatina como precursor orgânico visando sua aplicação para pigmentos cerâmicos. Os pigmentos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do Infravermelho, Microscopia eletrônica de varredura (MEV) espectroscopia na região do UV-Visível e Colorimetria. Os resultados confirmaram a viabilidade da rota de síntese utilizada; Com relação aos pós-sintetizados, observa-se a formação da fase espinélio a partir de  $500^\circ\text{C}$ , com um aumento da cristalinidade, bem como a formação de outras fases. Os pigmentos se mostraram cristalinos e as fases desejadas foram obtidas. As cromitas de cobre possuem tonalidades que vão do verde ao preto, de acordo com a temperatura de calcinação, enquanto que as cromitas de cobre dopadas com ferro obtiveram coloração marrom. As ferritas de cobre apresentaram cores bem mais escuras, do marrom ao preto, o que é uma característica interessante devido à grande importância dos pigmentos pretos na indústria cerâmica.

Palavras-chave: Espinélios sintéticos, Pigmentos Cerâmicos, Pigmentos inorgânicos, Gelatina.

COSTA, A. F. – Síntese e Caracterização de Espinélios a base de Cu, Fe e Cr para Pigmentos Cerâmicos. 2010. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, Brasil.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Dulce Maria de Araújo Melo.

---

## ABSTRACT

Inorganic pigment comprises a host lattice, which is part of the chromophore component (usually a transition metal cation) and possible components modifiers, which stabilize, add or restate the properties pigments. Among the materials with spinel, ferrites, and the chromite stand out, because they have broad technological importance in the area of materials, applicability, pigments, catalytic hydrogenation, thin film, ceramic tiles, among others. The present work, pigments containing  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , e  $\text{CuFeCrO}_4$ , were synthesized by a method that makes use of gelatin as organic precursor using their application to ceramic pigments. The pigments were characterized by X-ray diffraction (XRD), Infrared spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) spectroscopy in the UV-visible and Colorimetry. The results confirmed the feasibility of the synthetic route used, with respect to powders synthesized, there is the formation of spinel phase from  $500^\circ\text{C}$ , with an increase in crystallinity and the formation of other phases. The pigments were shown to be crystalline and the desired phases were obtained. The copper chromite have hues ranging from green to black according to the calcination temperature, while the copper chromite doped with iron had brownish. The ferrites showed copper color and darker brown to black, which may indicate an interesting factor because of the importance of black pigment.

Keywords: Synthetic spinels, ceramic pigments, inorganic pigments, Gelatin.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação gráfica do sistema CIELab e CIELCh .....	28
Figura 2: Representação das cores no sistema $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ .....	29
Figura 3: Modelo estrutural da estrutura espinélio .....	30
Figura 4: Esquema da reação de poliesterificação entre ácido cítrico e etilenoglicol .....	37
Figura 5: Estrutura química de uma proteína (caso geral) .....	40
Figura 6: Preparação das soluções para o processo de síntese .....	41
Figura 7: Difração de raios X em um cristal, segundo a lei Bragg .....	42
Figura 8: Representação esquemática da região de ionização gerada na interação do feixe de elétrons com a superfície da gema .....	45
Figura 9: A luz visível no espectro eletromagnético .....	47
Figura 10: Fluxograma da síntese para obtenção dos sistemas $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ e $\text{CuFeCrO}_4$ .....	52
Figura 11: Difratogramas de raios X do sistema $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ calcinado a $350^\circ\text{C}$ , $500^\circ\text{C}$ , $700^\circ\text{C}$ e $900^\circ\text{C}$ .....	55
Figura 12: Difratogramas de raios X do sistema $\text{CuFeCrO}_4$ calcinado a $350^\circ\text{C}$ , $500^\circ\text{C}$ , $700^\circ\text{C}$ e $900^\circ\text{C}$ .....	56
Figura 13: Difratogramas de raios X do sistema $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ calcinada a $350^\circ\text{C}$ , $500^\circ\text{C}$ , $700^\circ\text{C}$ e $900^\circ\text{C}$ .....	57
Figura 14: Espectros de Transmissão na região do infravermelho para o composto $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , em função da temperatura de calcinação .....	60
Figura 15: Espectros de Transmissão na região do infravermelho para o composto $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , em função da temperatura de calcinação .....	60
Figura 16: Espectros de Transmissão na região do infravermelho para o composto $\text{CuFeCrO}_4$ , em função da temperatura de calcinação .....	61
Figura 17: Imagem MEV do espinélio $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ a $900^\circ\text{C}$ , com ampliação de 2.500x .....	62
Figura 18: Ampliação de 5000x da Imagem MEV para o espinélio $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ a	

900°C .....	62
Figura 19: Imagem MEV do espinélio $\text{CuFeCrO}_4$ a 900°C, com ampliação de 2.500x .....	63
Figura 20: Ampliação de 5000x da Imagem MEV para o espinélio $\text{CuFeCrO}_4$ a 900°C .....	63
Figura 21: Imagem MEV do espinélio $\text{CuCrO}_2$ a 900°C, com ampliação de 2.500x .....	64
Figura 22: Ampliação de 5.000x da Imagem MEV para o espinélio $\text{CuCrO}_2$ a 900°C .....	64
Figura 23: Espectro de Reflectância dos pós de $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ puros calcinados a temperaturas de 700°C e 900°C .....	65
Figura 24: Espectro de Refletância dos pós de $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ puros calcinados a temperaturas de 700 e 900°C .....	66
Figura 25: Espectro de Reflectância dos pós de $\text{CuFeCrO}_4$ puros calcinados a temperaturas de 700 e 900°C .....	67
Figura 26: Cores dos pigmentos obtidos pelos compostos $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , $\text{CuCrO}_2$ , $\text{CuFeCrO}_4$ .....	68
Figura 27: Representação gráfica das coordenadas $a^*$ e $b^*$ para todos os pigmentos .....	69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Demonstrativo dos produtos mais comuns à base de óxido.....	20
Tabela 2: Reagentes utilizados na preparação dos pigmentos cerâmicos .....	50
Tabela 3: Relação entre temperatura de tratamento térmico (T), tamanho médio de cristalito (D) e cristalinidade das amostras .....	58
Tabela 4: Dados colorimétricos das amostras no sistema CIELab .....	68

# SUMÁRIO

## CAPÍTULO 1

<b>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....</b>	<b>13</b>
-------------------------------------	-----------

## CAPÍTULO 2

<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>17</b>
2.1 PIGMENTOS CERÂMICOS .....	18
2.2 ORIGEM DAS CORES .....	21
<b>2.2.1 As cores nos elementos de transição .....</b>	<b>24</b>
<b>2.2.2 Sistemas de classificação de cores abusivas .....</b>	<b>25</b>
2.3 ESPINÉLIOS .....	29
2.4 O ÓXIDO DE CROMO .....	31
2.5 ÓXIDOS DE FERRO .....	33
2.6 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS PIGMENTOS .....	34
<b>2.6.1 Método convencional (Reação no estado sólido) .....</b>	<b>35</b>
<b>2.6.2 Precipitação .....</b>	<b>36</b>
<b>2.6.3 Método dos Precursores Poliméricos (Método Pechini) .....</b>	<b>36</b>
<b>2.6.4 Método de Reação de Combustão .....</b>	<b>37</b>
<b>2.6.5 Método Sol-Gel .....</b>	<b>38</b>
<b>2.6.6 Síntese via Gelatina .....</b>	<b>38</b>
2.7 PRINCÍPIOS BÁSICOS DAS TÉCNICAS INSTRUMENTAIS UTILIZADAS	41
<b>2.7.1 Difração de raios X (DRX) .....</b>	<b>41</b>
<b>2.7.2 Espectroscopia na região do infravermelho .....</b>	<b>43</b>
<b>2.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura .....</b>	<b>44</b>
<b>2.7.4 Espectrofotometria e Colorimetria .....</b>	<b>46</b>

## CAPÍTULO 3

<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>50</b>
3.1 REAGENTES UTILIZADOS .....	<b>50</b>
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	50
<b>3.2.1 Preparação das soluções .....</b>	<b>50</b>

<b>3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS .....</b>	<b>52</b>
<b>3.3.1 Difração de raios X .....</b>	<b>52</b>
<b>3.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho .....</b>	<b>53</b>
<b>3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</b>	<b>53</b>
<b>3.3.4 Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível .....</b>	<b>53</b>
<b>3.3.5 Coordenadas Colorimétricas .....</b>	<b>53</b>
<b>CAPÍTULO 4</b>	
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>55</b>
<b>4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....</b>	<b>55</b>
<b>4.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....</b>	<b>58</b>
<b>4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....</b>	<b>61</b>
<b>4.4 ESPECTROS NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL .....</b>	<b>65</b>
<b>4.5 PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS .....</b>	<b>67</b>
<b>CAPÍTULO 5</b>	
<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>71</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>73</b>

---

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

---

## 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A indústria cerâmica desempenha um importante papel na economia do país, com participação estimada em 1% no PIB (Produto Interno Bruto). Neste setor destaca-se o Estado do Rio Grande do Norte com 159 cerâmicas em atividade e um dos mais importantes polos que é o polo Cerâmico do Seridó, que abrange 79 empresas localizadas em 15 municípios do sertão Potiguar (OLIVEIRA, 2006).

Como a maioria das indústrias, a indústria cerâmica, que tinha sofrido pequenas alterações ao longo do tempo, sentiu um grande impacto científico e tecnológico surgido no século XX ganhando um espaço cada vez maior no mercado mundial e, conseqüentemente, aumentando a necessidade do desenvolvimento de novos pigmentos para a produção de pisos e revestimentos, visando atender a grande demanda de cerâmicas para decoração de ambientes, tanto domésticos quanto comerciais. Diante disso, existe um grande interesse das indústrias cerâmicas em desenvolver pigmentos, que estejam de acordo com a preservação ambiental e que sejam, relativamente, de baixo custo (BONDIOLI et al., 1998).

O significado associado à palavra “pigmento” foi originado no século XX, sendo uma substância constituída de pequenas partículas, que é praticamente *insolúvel* no meio aplicado, e é usada devido às suas propriedades corantes, protetoras ou magnéticas. Esta definição aplica-se bem aos pigmentos de origem mineral, como dióxido de titânio. Para materiais corantes solúveis, geralmente compostos orgânicos, é mais adequado usar a expressão “corante”. No entanto, ambos os termos (corante e pigmento) são usados para denominar substâncias usadas para conferir cor, às vezes, indistintamente (MILANEZ, 2005). A tendência de um pigmento de solubilizar-se na matriz durante a aplicação industrial depende da área superficial específica e, portanto, da distribuição granulométrica do pigmento. Quanto mais fino é o pigmento, maior é a sua tendência a solubilizar-se na matriz (BONDIOLI, 1998).

Os materiais cerâmicos, em geral, não apresentam grande número de elétrons livres, que absorvem a luz e que são, em sua estrutura, diretamente responsáveis pelo aparecimento da cor. Devido às altas temperaturas envolvidas na produção de corpos cerâmicos, há apenas uns poucos elementos que são suficientemente estáveis, não voláteis e com viabilidade econômica, e que permitem

seu uso como pigmentos. Devido a essas limitações, a pesquisa em pigmentos cerâmicos tem despertado um grande interesse científico e tecnológico (CARVALHO, 2004).

Entre as diferentes classes de materiais cerâmicos destacam-se os pigmentos naturais, constituídos de óxidos puros ou pigmentos inorgânicos sintéticos, obtidos a partir da mistura de óxidos ou de seus compostos. Os pigmentos são fabricados por empresas especializadas, inclusive por muitas das que produzem fritas (vidrado cerâmico), cuja obtenção envolve a mistura das matérias-primas, calcinação e moagem. Os pigmentos são adicionados aos esmaltes (vidrados) ou aos corpos cerâmicos para conferir-lhes colorações das mais diversas tonalidades e efeitos especiais (OLIVEIRA, 2006; AGRA, 2005). A coloração dos mesmos é atribuída aos diversos íons cromóforos alojados em uma rede hospedeira. Dentre os compostos usados como pigmentos, óxidos mistos com estrutura tipo espinélio ( $AB_2O_4$ ) constituem uma importante classe devido à sua capacidade de acomodar uma grande quantidade de cátions diferentes, conduzindo a uma variedade de cores e tonalidades, sendo um dos grupos de maior variedade, segundo a classificação DCMA - Dry Color Manufacturers Association (LOPES, 2004).

Os espinélios correspondem a 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 (XAVIER, 2003). Entre as cores de pigmentos mais requisitados está o verde, geralmente obtido a partir de compostos de óxido de cobre puro. No entanto, estes óxidos apresentam certas desvantagens, já que apresenta decomposição em temperatura ao redor de  $900^\circ\text{C}$ . Desta forma, estudos vêm sendo realizados para proporcionar a síntese de compostos com outros íons associados ao óxido de cobre, possibilitando também a obtenção de pigmentos com tons diversos para atender à demanda da indústria cerâmica (ALMEIDA, 2007).

Pigmentos pretos são geralmente produzidos a partir dos óxidos puros ou pela mistura de metais, sendo que os óxidos mais importantes nesta classe de pigmentos são: cobalto, ferro, cromo e níquel. As temperaturas de calcinação são normalmente elevadas (até  $1.300^\circ\text{C}$ ). O pigmento preto baseado em Fe-Cr, o qual



tem sido usado na indústria cerâmica há muito tempo, é um dos pigmentos mais consumidos na indústria de porcelana, cuja produção aumentou espetacularmente na última década (ESCARDINO et al., 2003).

Em geral, muitos trabalhos apresentam a síntese de óxidos mistos pelo método convencional. Métodos convencionais de processos para a obtenção de pós cerâmicos apresentam algumas inadequações para aplicação avançada do material, principalmente formação de aglomerados ligados fortemente, acarretando comportamento de sinterização sem homogeneidade (fases indesejáveis, crescimento anormal de grãos e baixa reprodutibilidade) e controle impreciso de estequiometria de cátions (KAKIHANA et al., 1998).

Recentemente, foi desenvolvido um método para obtenção de óxidos mistos, que utiliza a gelatina como precursor orgânico (OLIVEIRA, 2008; PIMENTEL, 2010). Esse método exhibe algumas vantagens como alta homogeneidade e obtenção de partículas nanométricas, além de ser uma técnica simples, de baixo custo e que não gera resíduos sólidos tóxicos.

Diante do que foi exposto, o presente trabalho tem como principal objetivo sintetizar materiais cerâmicos com estrutura tipo espinélio para uso como pigmentos cerâmicos. Os espinélios de composições  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{CuFeCrO}_4$  foram sintetizados por uma rota utilizando gelatina como precursor orgânico. Essa rota foi desenvolvida, recentemente, por pesquisadores da UFC, e sofreu algumas modificações pelo laboratório de síntese do departamento de química da UFRN, conduzindo a resultados mais satisfatórios. Portanto, é também objetivo deste trabalho avaliar a viabilidade da rota de síntese utilizada para obtenção dos espinélios, bem como, fazer um estudo microestrutural desses compostos.

---

# **CAPÍTULO 2**

# **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

---

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 PIGMENTOS CERÂMICOS

A importância dos pigmentos para a civilização é evidente e bem documentada. Embora, estes materiais tenham sido descobertos há muitos anos, as pesquisas continuam até hoje, pois as indústrias exigem frequentemente novos tons e cores cada vez mais reprodutíveis e estáveis, o que torna necessário o desenvolvimento de novos pigmentos e métodos de síntese que superem as desvantagens apresentadas pelo processo industrialmente já consolidado - método convencional (SPINELLI, 2003).

Bondioli e colaboradores (1998) definem pigmento como um particulado sólido, orgânico ou inorgânico, natural ou sintético, branco, preto ou colorido, que seja insolúvel no substrato, no qual venha a ser incorporado e que não reaja quimicamente com este. Os pigmentos utilizados em aplicações cerâmicas são de natureza predominantemente inorgânica. O método mais comum para se obter cor em uma matriz cerâmica é adicionar à matriz, uma fase cristalina, colorida e insolúvel. Essa fase cristalina é denominada pigmento cerâmico e, geralmente, é constituída por óxidos cerâmicos, mistos ou não (QUINELATO et al., 2001).

Pigmentos cerâmicos são pós a base de óxidos inorgânicos, estáveis em relação à cor, quando dissolvidos em vidros ou esmaltes cerâmicos, a altas temperaturas. As cores resultantes de cada pigmento são resultado da adição de íons cromóforos (geralmente metais de transição) a uma matriz (óxido ou sistema de óxidos) inerte (LOPES, 2004).

Entre as propriedades ópticas a serem observadas em um pigmento está a capacidade de o pigmento desenvolver cor (capacidade pigmentante) e a opacidade, ou seja, a capacidade de impedir a transmissão da luz através da matriz. Pigmentos brancos difratam todo espectro da luz visível mais eficientemente que absorvem. Pigmentos pretos comportam-se exatamente ao contrário (QUINELATO et al., 2001).

A qualidade de um pigmento cerâmico depende das suas propriedades ópticas e físicas. Estas propriedades estão diretamente ligadas à estrutura cristalina do pigmento, sua composição química, pureza, estabilidade, e algumas

características físicas como distribuição granulométrica, forma da partícula, área superficial entre outras (QUINELATO et al., 2001).

A classificação dos pigmentos pode ser feita de vários modos: com base na origem, cor, composição química, método de preparação e uso. Todavia, a classificação básica é aquela que divide os pigmentos em dois grupos muito gerais: pigmentos orgânicos e pigmentos inorgânicos, Entre os possíveis métodos de classificação dos pigmentos inorgânicos historicamente utilizados, apesar de não ser completamente satisfatórios, se mostra a subdivisão dos pigmentos inorgânicos em naturais e sintéticos (BONDIOLI et al.,1998).

Os pigmentos naturais são aqueles encontrados na natureza, e por um período muito longo estes foram os únicos pigmentos conhecidos e utilizados. Entre os pigmentos naturais mais utilizados, podem-se mencionar os óxidos simples e em particular, os óxidos de ferro, já que dão origem a diversas colorações, do amarelo ao marrom, e os espinélios contendo metais de transição. Óxidos simples naturais e espinélios encontram ainda hoje grande emprego industrial já que apresentam ótimas propriedades, capacidade de coloração e baixo custo. Um dos inconvenientes maiores para a utilização destes em produção seriada é a reprodutibilidade, especialmente se provenientes de locais diferentes. De fato, estes podem apresentar características intrínsecas diferentes e, portanto, são pouco homogêneos e geralmente contêm diversos tipos e quantidades de impurezas (BONDIOLI et al.,1998).

Dentre as matérias-primas minerais que podem ser empregadas como pigmentos, destacam-se os óxidos de ferro, manganita, cromita, o quartzo, o feldspato, monazita, zirconita, titânia e micas (moscovita e biotita), entre outras (NINA, 1999). A Tabela 1 mostra a composição química e cores apresentadas por alguns dos óxidos naturais mais utilizados como pigmentos (ABIQUIM, 2009).

Tabela 1: Demonstrativo dos produtos mais comuns à base de óxidos naturais.

Cor	componente	fórmula	variação de cor
Vermelho	Óxido de ferro III	$\alpha$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Amarelo - Azul
Amarelo	Hidróxido de ferro	$\alpha$ - FeOOH	Verde - Vermelho
Preto	Óxido de ferro II e III	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Azul - Vermelho
Marrom	Óxido de ferro	Misturas	
Verde	Óxido de cromo	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Azul - Amarelo
Azul	Óxido de cobalto	Co (Al,Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Vermelho - Verde

Fonte: Abiquim, 2009. Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br>> Acessado em: 20/08/2009

Os pigmentos sintéticos se diferenciam dos naturais já que são preparados pelo homem mediante procedimentos químicos. Entre as principais características destes pigmentos destacam-se:

- Alto grau de pureza e uniformidade;
- Obtenção de cores não encontradas em pigmentos naturais;
- Apresentam maior estabilidade térmica e química em relação aos naturais;
- Mais caros do que os naturais, devido aos custos inerentes à preparação por rota química (seleção de matéria-prima, moagem, calcinação, controle de qualidade entre outros).

Muitos dos pigmentos sintéticos foram desenvolvidos buscando melhoramentos e vantagens que se deseja alcançar com relação aos pigmentos naturais já existentes (ZANINI, 2003). As principais aplicações de pigmentos cerâmicos, além da obtenção de esmaltes coloridos para aplicação em revestimentos cerâmicos, é o uso de cores em vidros, como garrafas de bebidas, em tintas e vernizes resistentes à corrosão, entre outros (LOPES, 2004).

Gonçalves Jr e colaboradores (2006) sintetizaram pigmentos pretos, com estrutura espinélio, à base de Fe, Co e Cr, pelo método dos precursores poliméricos. Foi analisado o efeito do tratamento térmico no desenvolvimento da cor e na estabilidade dos pigmentos, A reflectância na região visível mostra que o aumento da temperatura de tratamento dos pós contribuiu positivamente para a formação da cor preta do pigmento.( GONÇALVES, 2006).

Calbo et al. (2003) sintetizaram ferritas e cromitas de Ni e Co pelo método de reação no estado sólido, sendo usadas como pigmentos cerâmicos que apresentam cor negra. Devido à presença de Co e Ni na sua composição, são classificados como substâncias nocivas, sendo parcialmente substituídos por íons de  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$ . Para esses últimos, a síntese foi realizada por coprecipitação e Pechini. As amostras obtidas pelo método Pechini apresentam os melhores resultados em termos de reatividade e coloração negra.

Eliziário et al. (2007) estudaram a mistura de cobalto com outros cromóforos, como o ferro e o cromo, em uma estrutura espinélio, na busca de pigmentos de tonalidade escura, com maior atenção à cor preta. Os pigmentos mostraram-se cristalinos e monofásicos e as fases desejadas foram obtidas.

## 2.2 ORIGEM DAS CORES

A cor de um objeto depende da composição espectral da luz incidente sobre ele, da refletância ou da transmitância do objeto, da resposta do observador e da geometria óptica de visualização, ou seja, a cor pode ser definida como sendo o resultado da interação entre três elementos distintos: o foco de luz, o objeto iluminado e o observador (PORTO, 2007).

O fenômeno da cor foi uma enorme incógnita por centenas de anos. Apenas com a descoberta de Isaac Newton (1643-1727) sobre a luz como fonte de todas as cores é que a análise científica da cor começou. Newton descobriu que a luz poderia se dividir em muitas cores, através de um prisma, fenômeno da dispersão da luz, e usou esse conceito experimental para analisar a luz (HEGENBARTH, 1992).

Em 1672, Newton apresentou uma teoria conhecida como modelo corpuscular da luz. Nesta teoria, a luz era considerada como um feixe de partículas emitidas por uma fonte de luz que atingia o olho estimulando a visão. Posteriormente, na segunda metade do século XIX, James Clerk Maxwell, através da sua teoria de ondas eletromagnéticas, provou que a velocidade com que a onda eletromagnética se propagava no espaço era igual à velocidade da luz, estabelecendo teoricamente que a luz é uma modalidade de energia radiante que se propaga através de ondas eletromagnéticas. Atualmente se aceita o fato de que a luz tem caráter dual: os fenômenos de reflexão, refração, interferência, difração e polarização da luz podem ser explicados pela teoria ondulatória e os de emissão e absorção podem ser

explicados pela teoria corpuscular (CARVALHO, 2005).

A luz se propaga através de ondas eletromagnéticas e o olho humano é sensível à radiação eletromagnética na faixa de 400 a 700 nanômetros, chamada espectro visível, dentro da qual estão localizadas as chamadas sete cores visíveis, distinguidas por seus respectivos comprimentos de onda em nanômetros: violeta (380-450), azul (450-480), ciano (480-490), verde (490-560), amarelo (560-580), laranja (580-600) e vermelho (600-700).

A percepção da luz pelo ser humano ocorre através da incidência de um raio luminoso sobre seu olho. Este raio penetra até a retina, localizada no fundo do olho, que é responsável pela conversão desta energia luminosa em sinais elétricos que são transmitidos através do nervo ótico para o cérebro, que os interpreta. A retina é composta de mais de 100 milhões de células, cada uma responsável pela conversão de uma porção do estímulo luminoso. Estas células são divididas em dois grupos: 1) cones - sensíveis a alto nível de iluminação e responsáveis pela percepção das cores; 2) bastonetes - sensíveis a baixo nível de iluminação e distinguem os tons de cinza. Os cones estão concentrados no centro da retina (fóvea) e os bastonetes em sua parte externa, na periferia da retina. No fundo do olho, correspondendo à parte central, há uma interrupção de cones e bastonetes, em uma localização denominada ponto cego, onde está situado o nervo óptico (WERNER, 1998).

Durante séculos, os problemas relacionados com a visão das cores não encontraram mais que soluções e interpretações puramente empíricas. Foi somente por volta de 1801, que o físico e médico inglês Thomas Young formulou, em termos de hipótese, a primeira explicação científica para a sensibilidade do olho humano às cores. Cerca de cinquenta anos mais tarde, Hermann Von Helmholtz, físico e fisiologista alemão, se encarregaria de desenvolver essa hipótese e convertê-la em teoria, que se tomou universalmente aceita. A teoria de Young-Helmholtz propôs que o olho humano continha três tipos de receptores de cor, que respondiam mais fortemente aos comprimentos de onda vermelho (Longo-L), verde (Médio-M) e azul (Curto-S).

Estas seriam as cores primárias fisiológicas, que, por combinações, originariam todos os outros tons cromáticos. A teoria deduziu, ainda, que cada tipo de receptor devia possuir grande sensibilidade à incidência luminosa, porém, com diferentes pontos máximos. A percepção da cor, portanto, seria determinada pela média das três respostas. No entanto, a teoria tricromática não conseguia explicar a

variedade de fenômenos cromáticos encontrados na natureza. Em particular, ela falhava ao explicar por que certas combinações de cores cancelavam umas às outras e por que com outras combinações isso não ocorria. Assim, o fisiologista alemão Ewald Hering, em 1878, propôs a teoria da oponência das cores, que sugeria a existência de três canais de cores oponentes, mutuamente inibitórios: vermelho-verde, azul-amarelo e branco-preto (WERNER, 1998; BRUNI; CRUZ, 2006).

De acordo com a teoria de cores de Hering, a percepção da cor dependeria de três pares opostos de fotorreceptores: verde-vermelho, amarelo-azul e branco-preto. Cada par de fotorreceptores seria sensível a todos os comprimentos de onda físicos, embora o grau de sensibilidade fosse máximo para o comprimento de onda específico de cada par. A força desta teoria é baseada no pressuposto da ativação de um membro de cada par; assim, a luz amarela não só ativaria os fotorreceptores para o amarelo, mas ao mesmo tempo inibiria a percepção do azul. Esta teoria explica satisfatoriamente bem alguns fenômenos conhecidos, como a mistura e o contraste das cores e as pós-imagens negativas. Essas duas teorias, Young-Helmholtz e Hering, formaram a base do entendimento da visão das cores. Desde então, o estudo da sensibilidade cromática vem crescendo ao longo dos anos, com descobertas e avanços importantes (WERNER, 1998; BRUNI; CRUZ, 2006).

A percepção da cor é uma resposta psicofísica ao estímulo luminoso e altera de observador para observador, isto é, a percepção da cor é resultante das respostas fisiológicas e psicológicas ao estímulo da energia radiante e qualquer alteração destas respostas, como fadiga, envelhecimento, emoções, condições de iluminação, metamerismo, exposição prévia, posição objeto/iluminação ou outros fatores não controlados, comprometem o resultado. Apesar destas limitações, o olho humano é um detector fantástico e insuperável na identificação de diferenças de cor entre dois objetos. A percepção da cor e a aceitação da diferença de cor detectada podem variar consideravelmente de observador para observador e mesmo no mesmo observador, com o passar do tempo. O grande problema é a comunicação da diferença de cor entre objetos; relatar sua magnitude e natureza é um trabalho complexo, limitado e subjetivo (SEGHI et al., 1989b).



### 2.2.1 As cores nos elementos de transição

No espectro eletrônico de um complexo de metal de transição, as bandas d-d se originam dos orbitais eletrônicos localizados essencialmente no íon metálico. Em um íon gasoso livre isolado, os cinco orbitais estão degenerados, sendo que cada um dos elétrons possui momento angular de spin e momento angular orbital próprio. Já em situações reais, onde o íon está rodeado por outras moléculas ou íons, o que se observa é a quebra da degenerescência por causa da simetria do campo ligante, que interage de forma diferente com os orbitais  $e_g$  e  $t_{2g}$ . Como consequência, a repulsão do grupo vizinho altera a energia dos orbitais e estes não são mais degenerados, e na situação mais simples, formarão dois grupos de orbitais com energias diferentes. Portanto, será possível promover elétrons de um nível d para o outro d de maior energia. Isso corresponde a uma diferença de energia relativamente pequena e a absorção ocorre na região do visível. Contudo, as transições dependerão tanto do campo ligante em que se encontra o íon, quanto da repulsão entre os elétrons (CANDEIA et al., 2007; SOUZA, 2005; SILVA, 2006; CALLISTER, 1997).

Observa-se, portanto, que as cores têm origem nas transições d-d, nas quais um elétron é excitado de um orbital d para outro. Nos complexos octaédricos, a excitação é de um orbital  $t_{2g}$  para um orbital  $e_g$ . Em um complexo tetraédrico, a excitação é de um orbital  $e_g$  para um orbital  $t_{2g}$ . Isso ocorre porque o desdobramento depende da simetria, de modo que os sítios octaédricos e tetraédricos produzem diferentes ordenações.

A cor, de um modo geral, é definida através da posição em que o cátion se encontra nos campos octaédricos e tetraédricos. Onde as propriedades dos pigmentos como cor, difusividade e susceptibilidade magnética podem ser influenciadas de acordo com a ocupação dos cátions em sítios tetraédricos (favorecendo a reflectância da cor azul) e octaédricos (favorecendo a reflectância das cores amarela e vermelho).

Além da característica do próprio cromóforo, deve-se considerar, ainda, que a cor não é uma característica absoluta de um objeto, mas sim uma percepção humana. Os estímulos da cor, registrados pela retina, são provocados pela distribuição de energia e as propriedades espectrais da luz visível que passa através, ou é refletida, por um objeto. A sensação de cor somente se concretiza

após uma complexa operação na qual o cérebro processa os estímulos recebidos. Portanto a cada cor corresponde um espectro característico (CALLISTER, 1997; RYAN, 1987; MARTÍ, 1998; KINGERY et al., 1976).

### 2.2.2 Sistemas de classificação de cores abusivas

A comunicação da cor é uma preocupação antiga e na tentativa de minimizar os problemas decorrentes desta comunicação foram criados inúmeros sistemas de cor. Para que tenhamos um método objetivo de avaliação de diferenças de cores em pesquisas é necessário um sistema de classificação ordenado de cor e equipamentos capazes de quantificar estas diferenças (ESQUIVEL et al., 1995).

Em um experimento com cores, pode-se especificar a cor em termos físicos ou de percepção. A cor física é estudada pela ciência chamada espectrofotometria, a cor percebida, pela colorimetria (MOLLON, 1998).

Albert Munsell, um pintor norte-americano, propôs em 1905, um sistema que é considerado o melhor sistema baseado em princípios perceptuais. Este sistema, também conhecido como sistema HSV, é uma coleção de amostras pintadas, criadas para representar intervalos iguais de percepção visual entre amostras adjacentes, que são apresentadas em termos de três coordenadas (*hue, saturation and value*), onde:

- H (*hue*) – Matiz: frequentemente usado para definir a cor, ou seja, azul, amarela, vermelha. É o comprimento de luz observado.
- S (*saturation*) - Cromo: grau de pureza da cor, medida da intensidade do matiz, ou ainda, o seu grau de saturação. Ex.: azul claro, azul médio e azul escuro.
- V (*value*) - Valor: é uma propriedade acromática, ou seja, existe com a ausência de qualquer matiz. É a variação de brilho que um matiz apresenta, é a sua luminosidade. Refere-se diretamente à reflexão da luz, sendo responsável pelo aspecto de vitalidade da estrutura dental e está diretamente relacionada com o grau de opacidade, de translucidez e transparência de uma estrutura, sendo considerada a característica mais importante na escolha da cor (SPROULL, 1973; HEGENBARTH, 1992; MOLLON, 1998; ADOLFI, 2002;

MAGNE, 2003; MENDES, 2009).

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

A CIE é uma organização voltada para a cooperação internacional e troca de informações entre seus países membros sobre todas as disciplinas relacionadas à ciência e arte da luz. É uma comissão técnica, científica e cultural, sem fins lucrativos; desenvolvida há 90 anos e aceita como a melhor representante mundial sobre iluminação e cor. A CIE padronizou, matematicamente, as cores, apresentando-as em gráficos, sendo o CIE-RGB, criado em 1931, onde R= *red*, G= *Green* e B= *blue*, ou seja, vermelho, verde e azul que são consideradas as cores primárias em estudos científicos de cor. Posteriormente foi criado o diagrama CIE X, Y, Z (valores tristímulos), para evitar coordenadas negativas, existentes no CIE RGB, aprimorando-o.

A CIE padronizou também os iluminantes e o observador padrão, sendo o iluminante a distribuição da energia espectral da fonte de luz e o observador padrão a representação da média da população com visão de cor normal. O iluminante padrão mais utilizado é o CIE D<sub>65</sub>, que é a representação de uma fase da luz do dia, com temperatura de cor de aproximadamente 6.504 K. Os dados do observador padrão 1931 foram derivados de experimentos de igualação de cores com um arranjo que significa que o estímulo ativou uma área da retina de 2 graus (fóvea). A distribuição de bastonetes e cones sobre a superfície da retina não é uniforme, implicando que os valores tristímulos obtidos dos dados 1931 são somente válidos para observações feitas sob condições de visualização de 2 graus. Isto é equivalente à visualização de uma pequena área de 1,7mm a uma distância do comprimento de um braço (50 cm) e não corresponde particularmente bem com as condições de visualização frequentemente utilizada na indústria de colorantes. Devido ao observador padrão 1931 de 2 graus não ser apropriado para julgamento visual de cores em áreas maiores, a CIE definiu um segundo jogo de funções de observador em 1964, conhecido com dado suplementar de observador, baseado em experimentos de igualação de cores com um campo de 10 graus equivalente à visualização de uma pequena área de 8,8mm a uma distância do comprimento de um braço (50 cm) (CIE, 1986; SCHANDA, 2005; LOPES et al., 2006).

O sistema de cor CIE 1931 considera a luz transmitida ou refletida de um objeto, com uma determinada curva de transmitância  $T(\lambda)$  ou de refletância  $R(\lambda)$ , produzida pela potência espectral de um determinado iluminante  $S(\lambda)$  e que atinge o olho do observador padrão, (A letra grega  $\lambda$  é, por convenção, indicação de comprimento de onda). A não uniformidade visual do diagrama CIE 1931 fez com que estudiosos matemáticos modificassem o espaço de cor, facilitando os cálculos de interpretação das cores; essas melhorias foram denominadas como espaço de cor CIEL\*a\*b\* de 1976 ou CIELab (GOVEIA, 2004).

O CIELab transformou os valores tristímulos X, Y, e Z do espaço CIE 1931, em valores  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , e permite a especificação de percepções de cores em termos de um espaço tridimensional, introduzindo três atributos para a percepção da cor, sendo eles o  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ . A axial L é conhecida como luminosidade, e é proporcional ao valor no sistema Munsell de cor, variando de 0 (preto) a 100 (branco). As outras duas coordenadas  $a^*$  e  $b^*$  são coordenadas de cromaticidade, onde  $a^*$  corresponde ao eixo vermelho-verde no sistema de Munsell e  $b^*$  corresponde ao eixo amarelo-azul, e podem ter valores de -80 a +80. Embora estes últimos não sirvam como correlatos diretos do matiz e croma, seus números respectivos servem para determinar numericamente correspondentes para estes atributos. O espaço de cores CIE 1976 ( $L^* a^* b^*$ ) proporciona uma representação tridimensional para a percepção do estímulo de cores. Se dois pontos no espaço representando dois estímulos são coincidentes, então a diferença de cores entre os dois estímulos é zero. Conforme aumenta a distância entre os dois pontos no espaço é razoável assumir que a diferença de cor percebida entre os estímulos representa aumentos correspondentes. O eixo  $a^*$  e  $b^*$  possuem ângulo reto. O terceiro eixo  $L^*$  é perpendicular ao eixo  $a^*b^*$ . Com este sistema qualquer cor pode ser especificada com coordenadas  $L^* a^* b^*$ . Um dos principais aspectos deste sistema de cor é a sua organização em um espaço de cor tridimensional aproximadamente uniforme, no qual os elementos são igualmente espaçados com base na percepção de cor visual. Alternativamente são utilizadas coordenadas  $L^*$ ,  $C^*$  e  $h^*$ ; onde  $L^*$  representa a luminosidade,  $C^*$  (*chroma*) representa a intensidade ou saturação da cor e  $h^*$  (*Hue*) é outra forma para expressar a tonalidade. (CIE, 1986; MORALES, 2006).

A mudança total da cor no sistema CIELab é dada pelo  $\Delta E^*$ , sendo o E originário da palavra alemã *Empfindung* que significa sensação. O  $\Delta E$  é usado para diferenciar qualquer diferença de cor, mas não fornece indicação do caráter da

diferença da cor, isto é, não indicam a quantidade relativa e direção das diferenças de luminosidade, croma e matiz. Estas informações só podem ser obtidas se cada componente que forma o  $\Delta E$  for analisado separadamente. O  $\Delta E$  é calculado utilizando a seguinte fórmula:

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

Esta equação pode ser descrita mais detalhadamente desta maneira:

$\Delta E = [(L_1 - L_0)^2 + (a_1^* - a_0^*)^2 + (b_1^* - b_0^*)^2]^{\frac{1}{2}}$ , em que  $L_0$ ,  $a_0^*$  e  $b_0^*$  representam a leitura inicial ou leitura do padrão e  $L_1$ ,  $a_1^*$  e  $b_1^*$  representam a leitura final ou leitura da amostra (WEE et al., 2002; REIS, 2003; GOVEIA, 2004; SCHANDA, 2005; LOPES et al., 2009; MORALES, 2006).

A representação gráfica dos sistemas CIELab e CIELCh e das cores através do sistema de coordenadas L, a, b podem ser observadas de acordo com a Figura 1 e Figura 2.

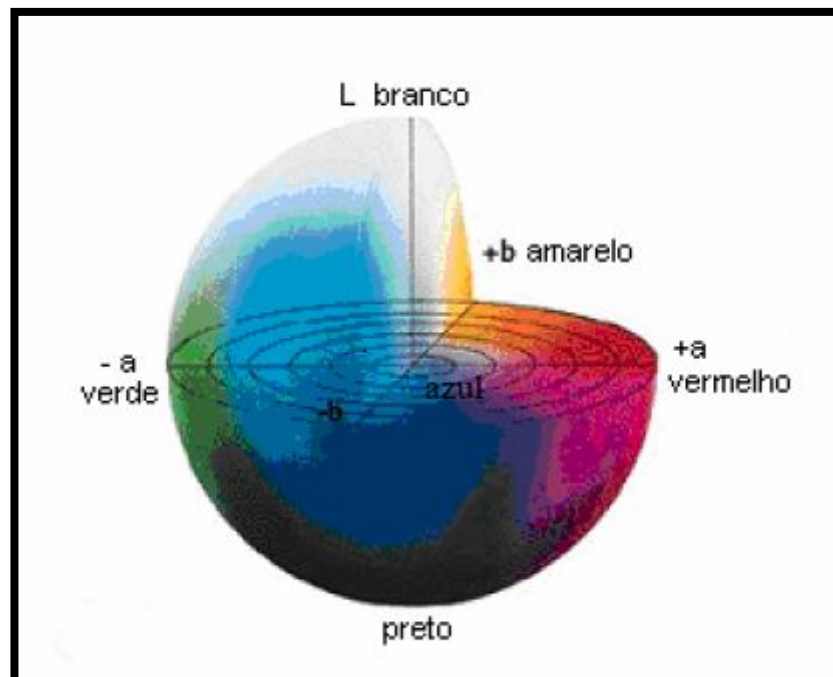


Figura 1: Representação gráfica do sistema CIELab e CIELCh  
 Fonte: Disponível em: >[HTTP://www.linocolor.com.br](http://www.linocolor.com.br)> Acesso em: 25/07/2010

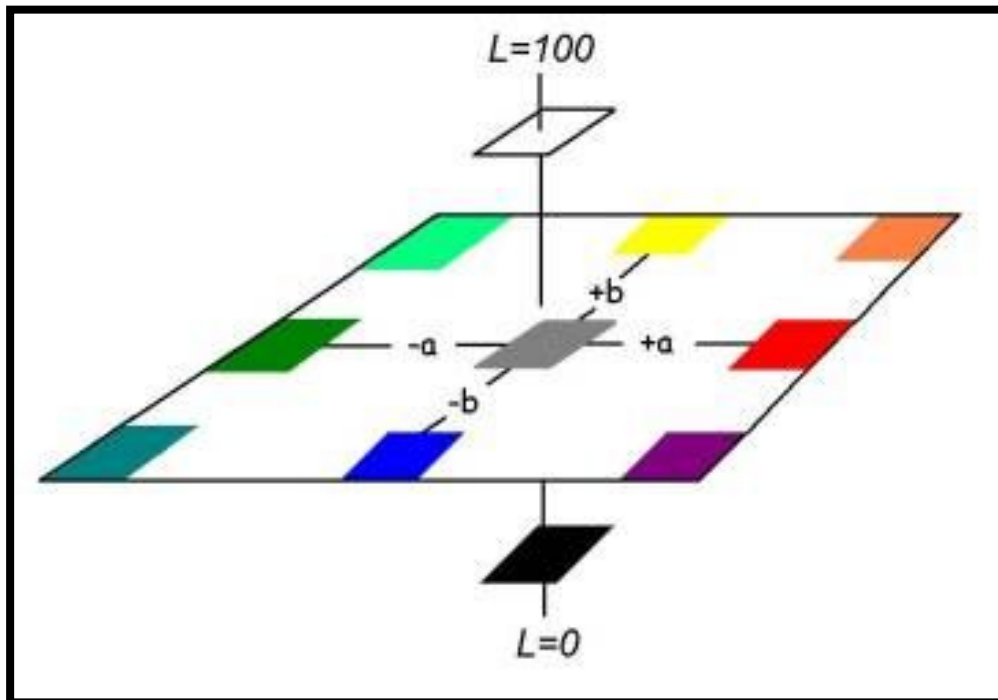


Figura 2: Representação das cores no sistema  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$   
 Fonte: Hunter Associates Laboratory Inc, Faifers, Virginia, USA (LOPES, 2004)

### 2.3 ESPINÉLIOS

Os óxidos com estrutura tipo espinélio estão sendo investigados no âmbito da química do estado sólido há várias décadas, por possuírem uma ampla gama de aplicações, como materiais magnéticos, semicondutores, pigmentos e refratários e também uma variedade de propriedades elétricas, magnéticas, catalíticas e ópticas interessantes. Além disso, sua estrutura é utilizada como modelo para os estudos que exploram a alta estabilidade de íons em coordenações octaédrica e tetraédrica, sem falar que muitos deles são estáveis termicamente, até 1400 °C (QU, 2006; EPPLER, 1983).

O grupo espinélio, de fórmula  $AB_2O_4$ , engloba mais de 20 compostos, mas só alguns são usados comercialmente. Em muitos casos, o elemento A representa um íon divalente de metal e o elemento B representa um íon de metal trivalente. Os cátions A e B englobam uma larga variedade de átomos, onde os sítios de A podem ser ocupados por íons como magnésio, cobalto, ferro, níquel, manganês, zinco ou chumbo, enquanto que os sítios do elemento B podem ser ocupados por elementos como alumínio, ferro, cromo e manganês. Muitos metais de transição (por exemplo,

Fe, Cr e Mn) podem se posicionar nos sítios correspondentes a A ou B (QU, et al., 2006).

Para um composto com estrutura tipo espinélio, há 96 interstícios entre os ânions em uma célula unitária cúbica de face centrada, 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. Dessa forma, permanecem 56 sítios tetraédricos e 16 sítios octaédricos vazios no espaço intersticial da estrutura que, conceitualmente, poderia conter um cátion (SOSMAM et al., 2006). A estrutura do espinélio pode ser observada de acordo com a Figura 3.

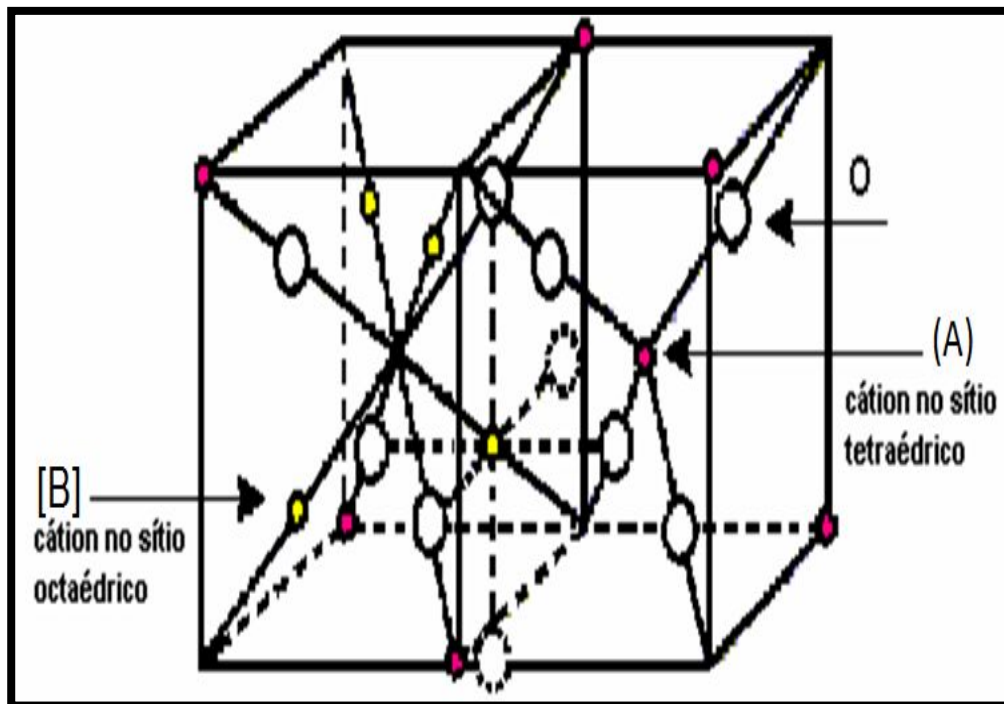


Figura 3: Modelo estrutural da estrutura espinélio

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

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

inverso é obtido como  $B_{tet}[AB]_{oct}O_4$ . O espinélio inverso pode ser descrito pela fórmula  $(B)[AB]O_4$ . O  $A^{2+}$  e o  $B^{3+}$  ocupam os sítios octaédricos em proporções iguais. Entre estes dois extremos, existe a fase intermediária com distribuição randômica de cátions (SOSMAM et al., 2006; MO, 1996).

Nos últimos sessenta anos, centenas de pesquisadores publicaram mais de 2100 estudos (MÜLLER-BUSCHBAUM, 2003) em óxidos com composição limitada a  $AB_2O_4$  ou  $A_2BO_4$ . Dentro destas duas famílias de óxidos existem mais de 50 tipos de estruturas individuais. Os mais antigos estudos na investigação de estruturas do tipo espinélio tiveram início pouco tempo depois da descoberta da difração de raios X, com trabalhos publicados referentes à magnetita,  $Fe_3O_4$ . A partir daí, um grande número de trabalhos sobre espinélios de ferro com composição  $AFe_2O_4$ , onde  $A = Mg, Co, Mn, Ni, Cu$  e  $Zn$ , foram examinados, seguidos de espinélios de alumínio (WEY e CHEN, 2006),  $AAI_2O_4$  [ $A = Mg, Fe, Co, Ni, Zn, Cu$  e  $Mn$ ], de cromo (LI et al., 2006), de vanádio (VASILIEV et al., 2006), e de titânio (CHAVES et al., 2006), onde este último se apresenta como  $A_2TiO_4$  devido ao estado de oxidação  $4^+$  do titânio.

## 2.4 O ÓXIDO DE CROMO

O cromo é usado na indústria química para fabricar uma variedade de produtos, incluindo catalisadores, inibidores de corrosão, cromagem, produtos de acabamento, pigmentos, compostos de tingimento, dentre outros. Para fabricar esses produtos a indústria química consome 8% da produção mundial de cromita e utiliza o cromo primeiramente como pigmento e compostos de tingimento. O emprego do metal na eletrodeposição, onde se utiliza o cromo de uma solução de ácido crômico, iniciou-se no começo do século XX. Já o uso mais recente do cromo está relacionado à fabricação de produtos para conservação de madeira, protegendo-a do intemperismo e da ação dos insetos.

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



(LEITE et al., 1995). O uso do cromo em pigmentos é bastante antigo. Em 1820, o dicromato de potássio já era usado como pigmento na indústria têxtil e, desde 1879, o minério cromita era rotineiramente utilizado na fabricação de refratários de altas temperaturas (GOUVEIA et al., 2006).

Segundo Galindo et al. (2007), o cromo é o cromóforo mais versátil usado em pigmentos cerâmicos, tendo como exemplos: corundum cromo/alumínio rosa (DCMA 3-03-5), hematita cromo verde/preto (DCMA 3-05-3), esfena cromo/estanho rosa (DCMA 12-25-5), espinélio zinco/cromo/cobalto/alumínio azul (DCMA 13-53-2), espinélio cromo/ferro preto (DCMA 13-50-9)... A variedade de estados de oxidação, as diferentes redes hospedeiras em que se encontram e as condições em que é sintetizado explicam esta versatilidade tanto na coloração quanto em suas propriedades. Além disso, quando combinado com outros óxidos, a coloração do pigmento pode variar (CHO et al., 1999).

A cromita é o único mineral de cromo economicamente aproveitável. O cromo é encontrado em vários minerais nas formas de óxidos e silicatos e não há conhecimento da ocorrência de cromo metálico na natureza. Isso se deve ao caráter oxidante da atmosfera e a elevada reatividade do cromo metálico com o oxigênio.

As cromitas são consideradas como um importante espinélio, com potenciais aplicações percorrendo os vários campos da física, ciências de materiais e geofísica. Possuem fórmula química  $ACr_2O_4$ , onde o cromo desempenha o papel de formador de rede, localizado em sítios octaédricos, e o metal A desempenha o papel de modificador da rede, localizado em sítios tetraédricos. Modificações nas propriedades dos diversos tipos de espinélios formados podem acontecer devido à variação do íon A. Dependendo do metal que ocupa esta posição, a cromita pode, por exemplo, apresentar cores diversas (WANG et al., 2006).

Os pigmentos comerciais de cromo mais conhecidos são (SCHEJHAL, 1996):

- Rosa  $(Sn/Cr)O_2$ : é um pigmento bastante tradicional e podem-se obter várias tonalidades dependendo da composição do esmalte (CaO, ZnO, MgO);
- Rosa de alumínio  $(Al/Cr)_2O_3$ : possui importância na área cerâmica;
- Azul-verde/ verde-azul  $(Al/Co/Cr)$ : um dos mais importantes espinélios, sendo muito utilizado na indústria de plásticos e tintas;
- Marrom laranja-rutilo  $(Ti/Sb/Cr)O_2$ : só é obtido acima de 1200 °C, sendo muito utilizado em azulejos e esmaltes cerâmicos;

- Marrom  $(\text{Zn/Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ : é um pigmento utilizado em todos os campos, com bastante variação de tonalidades, estáveis em muitos esmaltes, obtidos a  $1300^\circ\text{C}$ ;- Negro (mistura de óxidos:  $\text{Co/Fe/Mn/Cr/Ni}$ ): é usado em muitos campos, possui baixa estabilidade, pois o manganês oxida facilmente os outros metais modificando a cor. Além disso, como a temperatura de obtenção é alta, o cromo pode evaporar. Outra desvantagem é a quantidade de cobalto alta, que encarece o pigmento e pode agredir o ambiente;
- Malasieita rosa  $\text{CaSnSiO}_5$ :  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ : possui baixa estabilidade, dificultando a obtenção de uma cor mais intensa.

Os pigmento mais importantes, usados na indústria de revestimentos cerâmicos, são os espinélios compostos de ferro e cromo, sintetizados pela mistura de óxido de ferro e cromo ou a partir da cromita  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , podendo conter outros óxidos metálicos. A variação do estado de oxidação do ferro, que pode estar na forma divalente ou trivalente, pode causar manchas, quando este é misturado ao esmalte (LAZAU et al., 2007).

Uma das poucas tentativas de obter pigmentos estáveis contendo ferro e cromo foi a de Gonçalves et al. (2006), que sintetizou pigmentos pretos à base de Co, Fe e Cr pelo método dos precursores poliméricos, em temperaturas de  $1000^\circ\text{C}/2\text{ h}$ . O resultado foi a mistura de duas fases cristalográficas:  $\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{1,3}\text{O}_3$  e  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  (GONÇALVES et al., 2006). A síntese de pigmentos pretos à base de  $\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Cr}_2\text{O}_4$  tem sido estudada por Pimentel et al. (2005), utilizando o método Pechini. A fase é obtida apenas a  $900^\circ\text{C}/4\text{ h}$  e formam aglomerados (PIMENTEL et al., 2005).

## 2.5 ÓXIDOS DE FERRO

Os óxidos de ferro naturais são usados como pigmentos de cores primárias em tintas industriais, plásticos, papel e cerâmica. Os óxidos de ferro marrom metálico são usados em tintas para estruturas metálicas, conferindo cobertura de baixo custo, e como pigmento que protege o veículo orgânico da degradação de luz, intemperismo ácido e álcalis. Em alguns casos o pigmento promove uma barreira que ajuda a evitar a passagem de umidade até o substrato (FAZENDA, 1995).

Os óxidos de ferro vermelhos são usados em plásticos, borrachas, cerâmicas e muitas outras aplicações por causa de sua resistência a ácidos e álcalis, pureza,

estabilidade ao calor entre outros. Eles ajudam na proteção dos veículos em tintas, plásticos, papel e outros produtos contra a degradação da luz por serem fortes absorvedores de ultravioleta (FAZENDA, 1995).

Os óxidos de ferro amarelos apresentam uma estreita faixa de distribuição de partículas, o que aumenta a pureza da cor. O fato das partículas de óxido amarelo apresentar forma acicular representa uma característica importante para a indústria de gravação na formulação de fitas de áudio e vídeo.

As ferritas compreendem um grupo de materiais magnéticos muito bem estabelecidos, contudo, melhoramentos e inovações continuam ocorrendo, novas aplicações, teorias e técnicas de preparação estão em constante desenvolvimento. Citam-se como exemplo destes melhoramentos, as nanopartículas de ferritas magnéticas. Estas nanopartículas sintetizadas quimicamente, têm atraído considerável atenção devido as suas aplicações em (RUBINGER, 2007; MAENSIRI, 2007):

- Ferrofluidos (distribuição de grãos nanométricos em meios líquidos);
- Revestimentos absorvedores de radar;
- Sistemas magnéticos de gravação para armazenamento de informação;
- Catálise;
- Pigmentos;
- Sensores;
- Melhoramento de imagem por ressonância magnética;
- Distribuidores de drogas guiados magneticamente

Dentro dos espinélios, as ferritas se destacam, por possuírem ampla importância tecnológica na área de materiais, com aplicabilidades em sensores de umidade e de oxigênio, pigmentos, materiais magnéticos e elétricos, catálise de hidrogenação, filmes finos, revestimentos cerâmicos, dentre outras formas de uso (MUÑOZ et al., 2004).

## 2.6 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS PIGMENTOS

Muitas décadas atrás, pigmentos inorgânicos eram obtidos basicamente via tratamento e purificação de minerais naturais que produzem cores (CUNHA et al., 2004). No entanto, a aplicação deste método não permitia produzir pigmentos com as características apropriadas à aplicação em materiais avançados.

As modernas tecnologias de queima de cerâmicas, por exemplo, requerem pigmentos que apresentem estabilidade química com relação às fases cristalinas e vítreas originadas durante os processos de queima, elevada estabilidade térmica, desenvolvimento de cores em períodos mais curtos de queima, reprodutibilidade dos tons obtidos, entre outras características (CUNHA et al., 2005). Por isso vários métodos químicos foram desenvolvidos, possibilitando a obtenção de produtos cujas propriedades (cor, tamanho, morfologia das partículas, resistência a ácidos, aos álcalis e abrasivos entre outras) variam de acordo com a rota de síntese escolhida (BONDIOLLI, 1998).

### **2.6.1 Método convencional (Reação no estado sólido)**

O método cerâmico convencional baseia-se na mistura de óxidos e tratamento térmico, geralmente, em temperaturas elevadas. É um processo simples, relativamente barato e é o método mais utilizado industrialmente. No entanto, devido ao lento processo de difusão e às elevadas temperaturas, são adicionadas ao sistema algumas substâncias chamadas de mineralizadores (até 10% em peso). Estes atuam diminuindo a temperatura de calcinação do produto final, que geralmente varia de 700 até 1.400°C (MUNÕZ, 2004; CUNHA, 2005). No campo dos pigmentos, essas substâncias podem ser divididas em duas classes, citadas a seguir:

- Mineralizadores Promotores – têm por função aumentar a reatividade do estado sólido pela formação de uma fase fluida, pelo desenvolvimento de uma fase volátil, pela ativação superficial ou por estabilizar as condições de oxidação (CUNHA, 2005).
- Mineralizadores Estruturais – são aqueles que contêm íons capazes de se integrar estruturalmente aos cristais do pigmento promovendo uma alteração. Essa mudança pode ser causada, tanto por um aumento na solubilidade do cromóforo, quanto por uma modificação da estabilidade do campo cristalino (CUNHA, 2005).

A rota típica de produção de pigmentos inorgânicos para o uso em cerâmicas segue as seguintes etapas (ZANINI, 2003):

- 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;
- Caracterização dos pigmentos.

As reações que ocorrem durante a calcinação da matéria-prima e que levam ao desenvolvimento dos pigmentos são reguladas pela difusão dos componentes químicos presentes no sistema. Esse processo é influenciado pelo controle de cada etapa específica (SÁNCHEZ et al., 1997).

### **2.6.2 Precipitação**

A técnica da precipitação permite que substâncias solúveis se incorporem aos precipitados durante a sua formação e pode ocorrer de duas maneiras: por formação de soluções sólidas ou por adsorção na superfície. Esta técnica proporciona a formação de hidróxidos, que necessitam de etapa de calcinação para chegar aos óxidos desejados. Tal método agrega algumas etapas facilmente executáveis em laboratório, contudo apresenta a inconveniência de requerer uma temperatura de calcinação relativamente alta e render pós com elevados tamanhos de partículas (LESKELÄ, 1984).

### **2.6.3 Método dos Precursores Poliméricos (Método Pechini)**

Este método é utilizado na síntese de diversos óxidos policatiônicos. Baseia-se na formação de quelatos entre os cátions metálicos (na forma de sais em solução aquosa) com um ácido hidrocarboxílico, como o ácido cítrico. Após, é adicionado um poliálcool, como o etilenoglicol, para promover a polimerização pela reação de poliesterificação entre o citrato do íon metálico e o etilenoglicol (PECHINI, 1967). Neste processo ocorre a distribuição dos cátions em nível molecular na estrutura polimérica. 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. 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). Na Figura 4 estão ilustradas as reações ocorridas no processo.

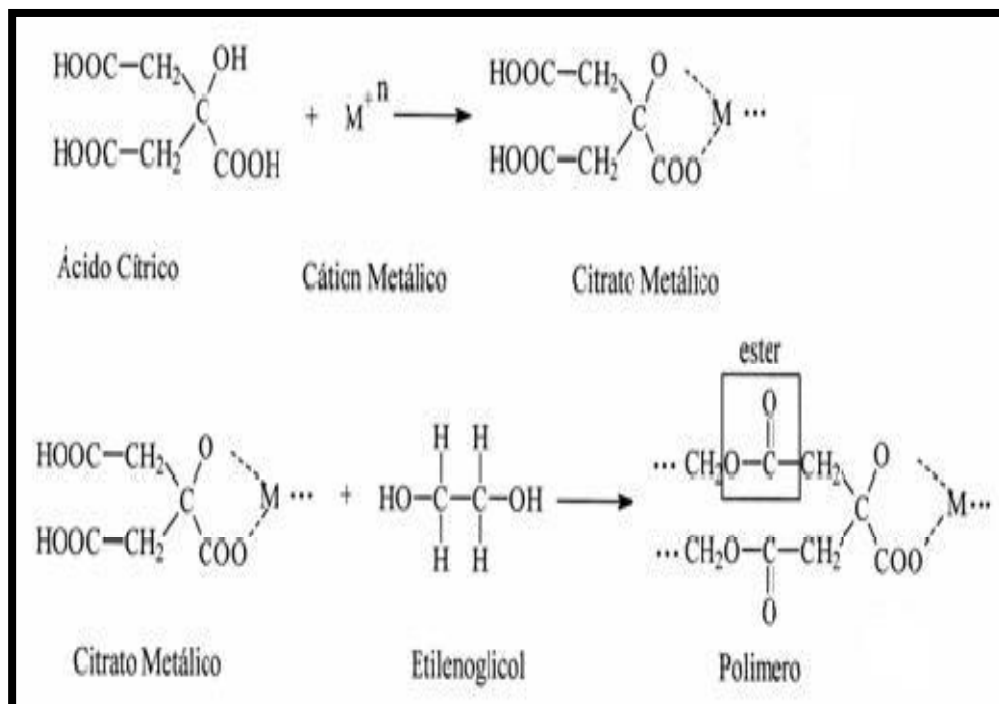


Figura 4: Esquema da reação de poliesterificação entre ácido cítrico e etilenoglicol.

Fonte: Santos, 2002

#### 2.6.4 Método de Reação de Combustão

O processo com reação de combustão utiliza reações exotérmicas e auto-sustentáveis entre um agente oxidante (sais de nitratos dos cátions desejados, por exemplo) e um combustível redutor, usualmente um ácido policarboxílico (ácido cítrico, glicina, alanina entre outros.) (XANTHOPOULOU, 1998) O combustível age também como complexante na solução aquosa dos sais de nitrato. Sob aquecimento um gel é formado como intermediário antes da reação de combustão ser iniciada. O gás liberado durante a combustão ajuda a limitar o contato interpartículas resultando em pós ultrafinos. Os produtos usualmente apresentam elevada pureza, baixo

tamanho de partícula (escala nanométrica), aspecto poroso, homogeneidade química e composição estequiométrica controlada (MAHATA et al., 2005).

### **2.6.5 Método Sol-Gel**

Pelo emprego do método sol-gel são obtidos géis, baseados tipicamente em alcóxidos, produzidos segundo reações de hidrólise e policondensação em baixa temperatura, convertidos a pó por tratamento térmico em temperatura relativamente baixa (SCHIMIDT, 1988). Este processo reduz o consumo de energia decorrente do processo de moagem e permite controle da morfologia dos pós. No entanto é considerado um processo caro devido ao alto custo dos reagentes utilizados (SCHIMIDT, 1988).

O processo sol-gel (SOL GEL CHEMISTRY, 2010; LIVAGE et al., 1989; ZHANG et al., 2005) para a preparação de pós, monólitos e filmes finos é baseado em reações de hidrólise e polimerização de precursores alcóxidos. Uma das vantagens do processo é a sua natureza sintética, capaz de gerar soluções de alta pureza. Além disso, o processo sol-gel envolve o uso de reagentes líquidos de baixa viscosidade e, portanto, uma boa homogeneização da solução pode ser alcançada em curto tempo. Desta forma, a mistura bem sucedida dos reagentes na solução implica em uma considerável homogeneidade a nível molecular quando sóis e géis são formados. Como uma homogeneidade satisfatória das soluções é alcançada no estágio inicial de mistura, então baixas temperaturas para a produção de sóis e géis são requeridas.

Os alcóxidos metálicos são membros da família dos compostos metalorgânicos, os quais possuem ligantes orgânicos ligados a átomos de metais. A facilidade de reação entre os alcóxidos metálicos e a água é a principal propriedade química destes compostos que são de interesse direto no processo sol-gel.

O processo de produção dos géis é dividido em dois estágios: hidrólise e condensação. A hidrólise é principal reação química que conduz à transformação de precursores aos produtos finais, ou seja, os óxidos. Uma variedade de fatores físicos e químicos, como por exemplo, temperatura, pressão, pH, concentração dos reagentes e catalisadores, influenciam os processos de polimerização e conseqüentemente as propriedades dos óxidos.

### 2.6.6 Síntese via Gelatina

A gelatina é um polímero natural sendo uma mistura de polipeptídios de alta massa molecular, obtido pela hidrólise controlada das fibras de colágeno. As matérias-primas utilizadas para sua fabricação são peles (suína e bovina) e ossos. A proteína (colágeno) contida nas peles e nos ossos representa a verdadeira matéria-prima para a fabricação de gelatina.

A gelatina destaca-se pela sua abundância e baixo custo, possuindo um vasto número de aplicações que abrange diversas áreas, como alimentos, embalagens e coberturas comestíveis, indústria farmacêutica, fotográfica, entre outras (ARMSTRONG, 1983; CONN et al., 1980; LEHNINGER, 1986).

O processo de síntese proposto para este trabalho é um método novo e uma variação do método sol-gel no qual os precursores alcóxidos são substituídos por gelatina. Esse método apresenta a vantagem da gelatina ser um material de baixo custo e atóxico como desvantagem, é uma síntese que requer muito tempo e energia (MENEZES et al., 2007; NOGUEIRA et al., 2007). Visando reduzir o tempo de síntese e gasto de energia, esse método foi modificado pelo grupo de síntese do Laboratório de Catálise e Refino do Departamento de Química da UFRN (OLIVEIRA et al., 2010; PIMENTEL et al., 2010).

Da ideia de usar água de coco (MACEDO, 2002) como um precursor para obter um óxido metálico, foi utilizada gelatina comercial tendo em vista que a composição desses dois precursores é formada de proteína. Seguindo esse mesmo procedimento, nanopartículas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (usando sulfatos) (MEDEIROS et al., 2004),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (MENEZES, 2003), NiO (MAIA, 2005; MAIA et al., 2006),  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (SOUZA, 2005) foram obtidas por gelatina com um tamanho de partícula que variaram de 10 a 100nm.

O procedimento consiste na formação de dispersões coloidais entre a gelatina e íons metálicos, os quais estão ligados a gelatina por grupos coordenantes tais como,  $\text{NH}_2$  e  $\text{COOH}$ . A dispersão é submetida ao aquecimento para redução de volume e, conseqüentemente, formação de um gel, o qual é posteriormente calcinado a uma temperatura pré-determinada para decomposição da gelatina e formação dos óxidos inorgânicos. (OLIVEIRA, 2010).

Na Figura 5, temos uma ilustração desse processo, onde se observa a cadeia



carbônica principal, os radicais  $\text{NH}_2$  e  $\text{COOH}$  e os carbonos  $\alpha$ , ligados ao grupamento  $\text{COOH}$ , com exceção nos aminoácidos hidroxiprolina e prolina.

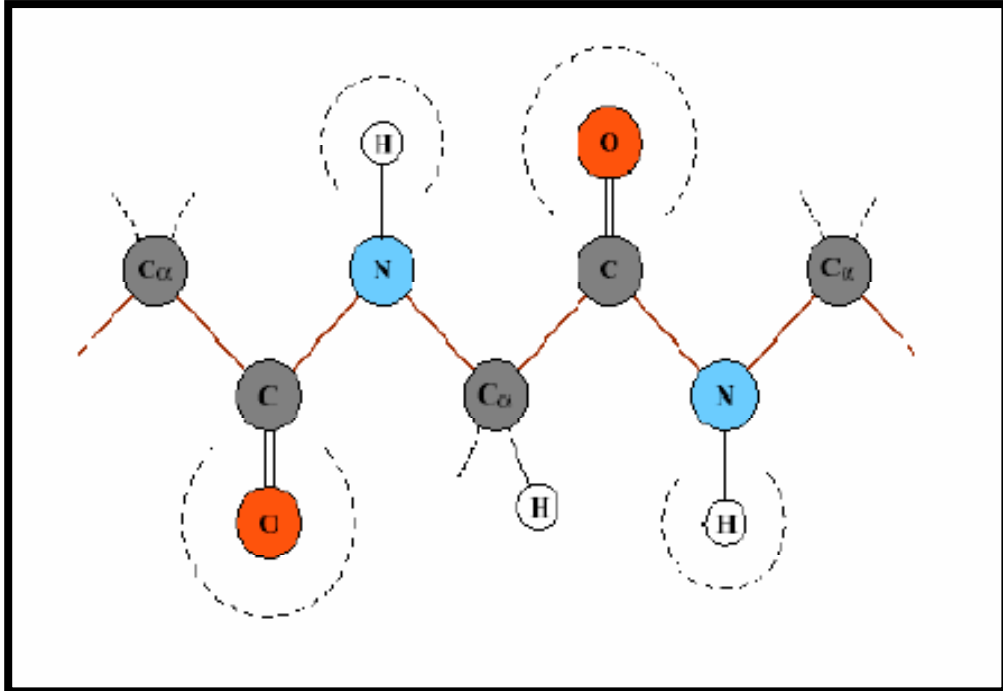


Figura 5: Estrutura química de uma proteína (caso geral)

Ao aquecer a gelatina a  $70^\circ\text{C}$  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 o metais se liguem na estrutura primária da proteína. Na calcinação como a temperatura  $350^\circ\text{C}$ , as ligações peptídicas são quebradas. Já no instante da sinterização, a alta quantidade de calor (energia) faz com que ocorra a quebra do grupo  $\text{OH}$  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 6 representa este processo de síntese (MAIA, 2005).

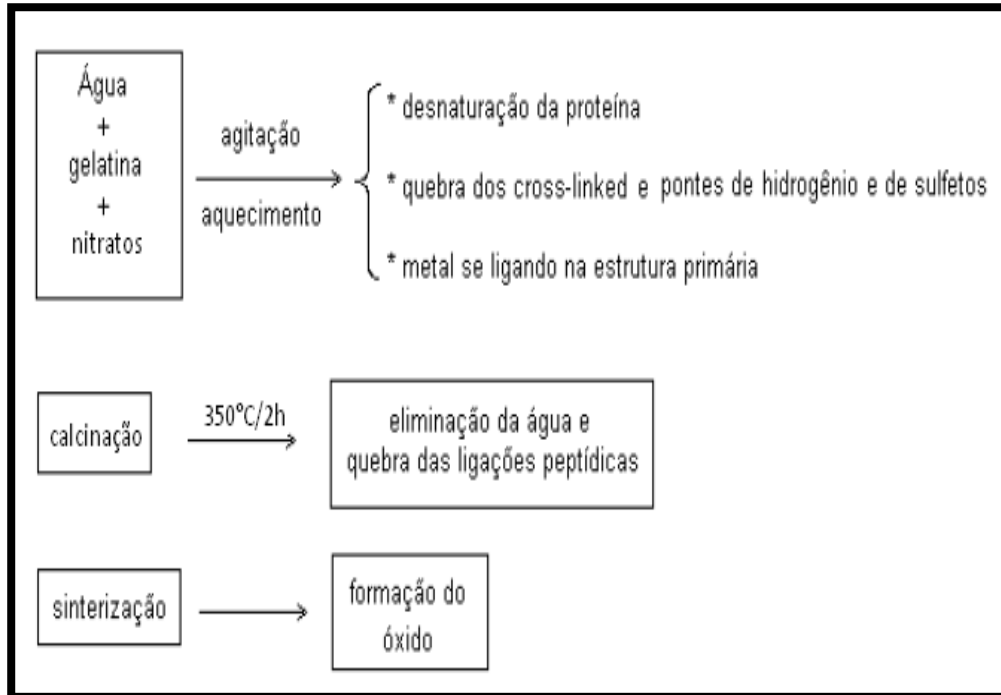


Figura 6: Preparação das soluções para o processo de síntese  
Fonte: Maia, 2005

## 2.7 PRINCÍPIOS BÁSICOS DAS TÉCNICAS INSTRUMENTAIS UTILIZADAS

### 2.7.1 Difração de raios X (DRX)

Raios X são radiações eletromagnéticas de comprimento de onda curto, os quais abrangem a faixa de  $10^{-5}$  a  $100 \text{ \AA}$ , sendo confinada à região de aproximadamente  $0,1$  a  $25 \text{ \AA}$ , no que diz respeito à espectroscopia convencional (SKOOGY, 1998).

Os raios X são produzidos pela desaceleração de elétrons altamente energéticos ou por transição eletrônica envolvendo elétrons em orbitais internos dos átomos, resultando no aparecimento de fenômenos como emissão, absorção, espalhamento, fluorescência e difração da radiação eletromagnética (SKOOGY, 1998).

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 satisfazendo a equação de difração de Bragg (MAHAN, 1995).

A dedução da lei de Bragg é mostrada na Figura 7, onde feixes de radiação incidem sobre planos cristalinos fazendo um ângulo  $\theta$  com a superfície dos mesmos. O raio reemitido pelo plano inferior percorre uma distância maior, sendo equivalente a um múltiplo inteiro de comprimento de onda ( $\lambda$ ), se os feixes estiverem em fase interferindo construtivamente. A distância perpendicular entre os planos adjacentes, o espaçamento  $d$ , e o ângulo de incidência se relacionam da seguinte forma (SKOOGY, 1998; WEST, 1991).

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Equação 1

Onde:

$n$  = número inteiro de máximos de interferência de onda;

$\lambda$  = comprimento de onda dos raios X;

$d$  = distância entre os dois planos;

$\theta$  = ângulo entre os raios X incidentes e o plano de rede.

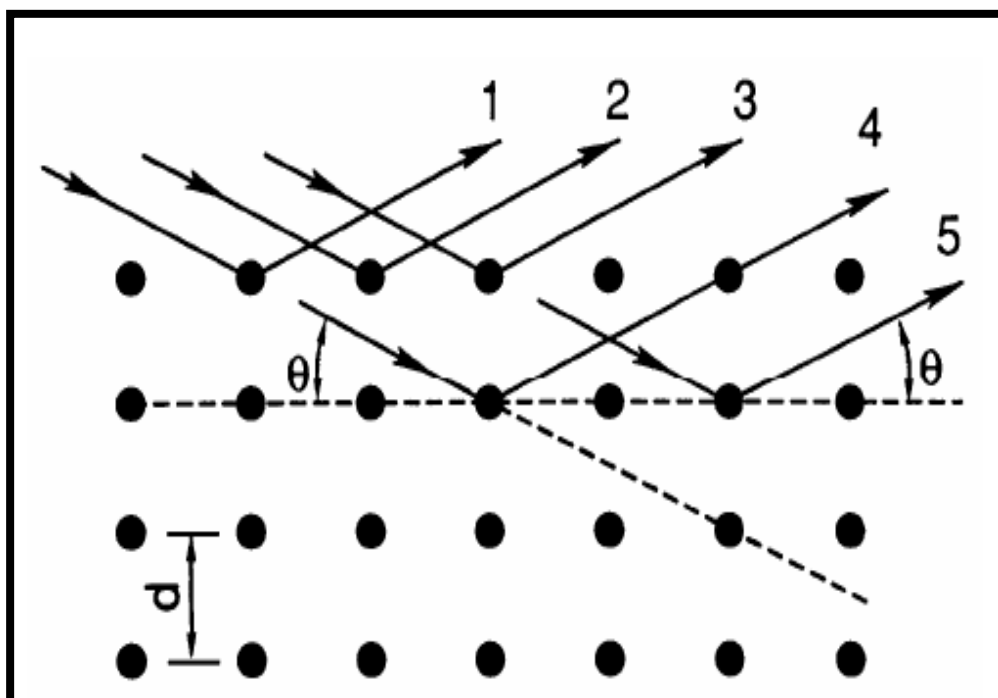


Figura 7: Difração de raios X em um cristal, segundo a lei Bragg  
Fonte: West, 1991

A difração de raios X pode ser aplicada tanto para monocristais como também, para substâncias em forma de pó. Quando em monocristais, permite a identificação do tipo de cela unitária, determinação das dimensões das arestas da

cela e principalmente da estrutura molecular da substância em questão (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). Na química de coordenação, a difração de raios X também é usada na atribuição de isomorfismo, o que ocorre com certa frequência, em complexos derivados de lantanídeos (MELO, 1989).

### **2.7.2 Espectroscopia na região do infravermelho**

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. A radiação infravermelha corresponde à faixa do espectro eletromagnético compreendida entre as regiões do visível e do microondas,  $14290\text{ cm}^{-1}$  e  $200\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Esta faixa é ainda dividida em 3 regiões: infravermelho próximo ( $14290\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ), médio ( $4000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ ), e distante ( $700\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ ), sendo a região do infravermelho médio a faixa de maior interesse para os químicos.

Para que ocorra absorção de radiação na região do infravermelho é necessário que a energia dessa radiação coincida com a diferença de energia entre o estado excitado e fundamental da molécula e que a vibração origine uma modificação no momento dipolar elétrico da espécie envolvida (NAKAMOTO, 1986). Os espectros vibracionais funcionam como uma impressão digital do composto, visto que, com exceção dos isômeros, é pouco provável que dois compostos diferentes apresentem o mesmo espectro (JOLLY, 1991).

Os espectros de absorção de sólidos inorgânicos, na região do infravermelho, de modo geral, mostram-se bastantes complexos. A interpretação destes espectros tem dois caminhos possíveis a serem seguidos: um constitui-se na atribuição das bandas de absorção, por comparação com espectros conhecidos e considerações básicas como coordenação, distâncias de ligação dentre outras. A segunda alternativa baseia-se na teoria de grupos, através da qual se determina o número, em certos casos, a posição de modos vibracionais opticamente ativos na região do infravermelho. 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). Na química de coordenação esta técnica é utilizada com o objetivo de verificar a existência de coordenação através da identificação do sítio de ligação metal-ligante e determinar a presença de água na esfera de coordenação e/ou na rede cristalina (BRITO, 1984).

### 2.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Uma ferramenta de investigação mais recente e extremamente útil é a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada em várias áreas do conhecimento. O uso desta técnica vem se tornando mais freqüente por fornecer informações detalhadas. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no material, sob condições de vácuo (Figura 8). 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 na tela, que pode ser fotografada, representa as características da superfície da amostra. A superfície pode ou não estar polida e ter sido submetida a ataque químico, porém ela deve, necessariamente, ser condutora de eletricidade: para isso um revestimento muito fino deve ser aplicado sobre a superfície de materiais não condutores (CALLISTER, 2002).

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).

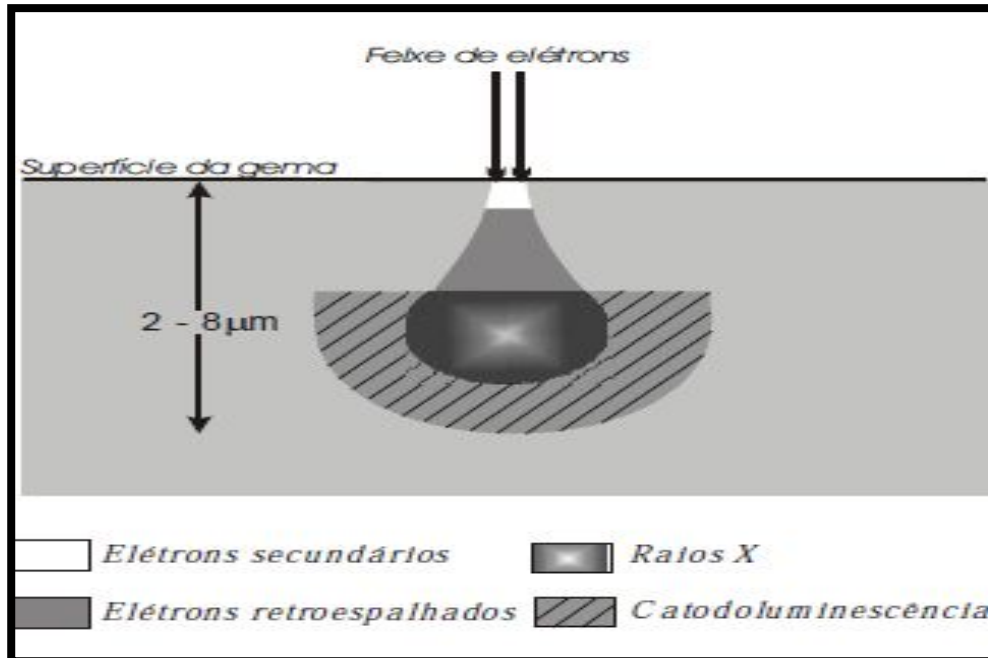


Figura 8: Representação esquemática da região de ionização gerada na interação do feixe de elétrons com a superfície da gema  
Fonte: Reed, 1996

A imagem de SE fornece detalhes da superfície ionizada do material em tons de cinza. A resolução obtida em imagens de SE corresponde ao diâmetro do feixe de elétrons incidente (Figura 8), e que pode variar de acordo com as especificações do equipamento utilizado na análise. Outro condicionante de resolução para a imagem de SE são as condições de calibração do aparelho, tal como a intensidade da corrente e condições de vácuo.

A imagem de BSE (*backscattering electrons*) é gerada pela emissão de elétrons retroespalhados e demonstra diferenças composicionais na região ionizada do material. Esta região possui formato de “pera” e se estende desde a superfície até alguns micrômetros no interior da matéria (REED, 1996), conforme pode ser verificado na Figura 8.

#### 2.7.4 Espectrofotometria e Colorimetria

Existem dois tipos principais de instrumentos para medir a cor: os espectrofotômetros e os colorímetros de refletância. Os espectrofotômetros de refletância medem o montante de luz refletida por uma amostra em muitos intervalos de banda curta no comprimento de onda, resultando em um espectro de refletância. A vantagem de se usar dados de refletância ou transmitância espectral para se obter a cor de um objeto, é que estes dados espectrais podem ser calculados para diferentes iluminantes e observadores padrões e computados para vários sistemas de espaço de cor. Em contraste, colorímetros tristímulos empregam três filtros de banda larga para obter três números que podem ser convertidos diretamente para valores tristímulos, conseqüentemente, os colorímetros não podem providenciar dados de refletância espectral.

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. Os espectrofotômetros fornecem informações mais completas da cor de um corpo de prova e podem ser classificados como colorímetro, mas usualmente não são considerados como tal.

Até recentemente os colorímetros eram preferidos aos espectrofotômetros devido ao seu baixo custo de fabricação e portabilidade. Hoje, com o avanço da tecnologia, os espectrofotômetros se tornaram portáteis e com uma grande redução em seu custo, com os colorímetros perdendo as vantagens competitivas que existiam no passado (LOPES et al., 2006).

A operação de um espectrofotômetro é basicamente de iluminar a amostra com luz branca e calcular o montante de luz que é refletido pela amostra em cada intervalo do comprimento de onda. Tipicamente os dados são medidos para 31 intervalos de comprimento de onda centrados em 400 nm, 410 nm, 420 nm, 700 nm. Isto é feito passando-se a luz refletida através de filtros de interferência ou de grade de difração que dividem a luz em intervalos separados de comprimentos de onda. O espectro visível pode ser observado conforme a Figura 9.

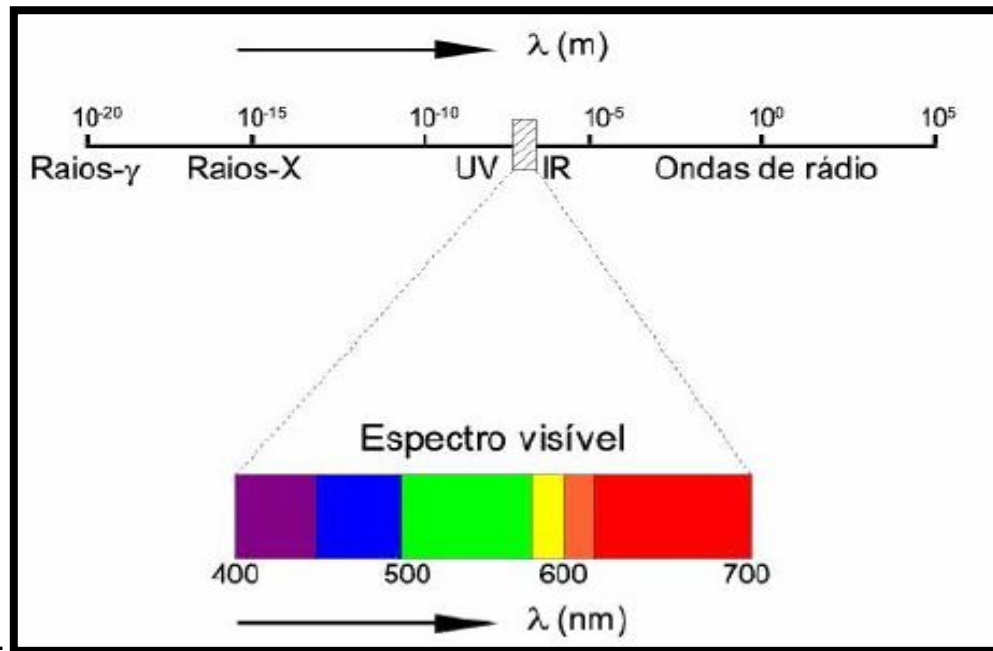


Figura 9. A luz visível no espectro eletromagnético  
 Fonte: Lopes, 2004

O instrumento é calibrado usando-se uma cerâmica branca cuja refletância em cada comprimento de onda seja conhecida e comparada a uma superfície que permita uma perfeita difusão. A refletância de uma amostra é expressa entre 0 e 1 (como uma fração) ou entre 0 e 100 (como uma porcentagem). É importante compreender que os valores de refletância obtidos são valores relativos e a distribuição da potência espectral da luz que ilumina a amostra na medição não é importante, mas deve conter todos os comprimentos de onda do espectro visível e em quantidade suficiente para gerar um sinal precisamente detectável (LOPES et al., 2006).

O princípio do equipamento chamado espectrofotômetro de luz visível, que utiliza o sistema Cielab, está em posicionar a cor no espaço. Um espaço é definido por uma combinação de coordenadas cilíndricas ou cartesianas onde um ponto está associado a uma cor única (MORALES, 2006).

O desempenho de um espectrofotômetro é uma função de numerosos parâmetros instrumentais. A geometria óptica do instrumento é importante, em alguns instrumentos é usada uma esfera integradora que capacita à amostra ser iluminada de forma difusa (igualmente de todos os ângulos) e a luz refletida a ser coletada em um ângulo perpendicular a superfície da amostra. Alternativamente, outros instrumentos iluminam a amostra a certo ângulo e coletam a luz em outro ângulo. Por



exemplo, a amostra pode ser iluminada em 45 graus na superfície e a luz refletida medida em 0 grau – isto é conhecido como geometria de 45/0. O contrário a isto é 0/45. A geometria por iluminação difusa pode ter o componente especular incluído ou excluído. A reflexão especular é a luz que é refletida da superfície do material. É extremamente difícil, se não impossível, correlacionar medidas tomadas entre instrumentos se a geometria óptica não for idêntica. As quatro geometrias padrão CIE são: iluminação difusa e coleta de luz no normal, D/8; iluminação normal e coleta de luz difusa, 8/D; iluminação em 45 graus e coleta de luz no normal, 45/0; iluminação normal e coleta de luz em 45 graus, 0/45. (JLTECHNOLOGIES, 2003; BYK-GARDNER, 2009).

Espectrofotômetros são capazes de medir a opacidade de uma determinada amostra. A opacidade é o resultado do espalhamento da luz refletida pelo objeto e sua magnitude depende da diferença de índice de refração do material e do número e tamanho das partículas que compõem este material. Normalmente a opacidade de uma amostra é medida para se obter a propriedade inversa, a translucidez. Sabe-se que medidas de cor de materiais translúcidos são menos exatas do que as de materiais opacos, pois a cor de fundo influencia a medida da coordenada  $L^*$  (luminosidade). Devido à translucidez, quanto menor a espessura do corpo de prova, maior a influência da cor de fundo no resultado final (O'KUBO et al., 1998; GOVEIA, 2004; HEFFERNAN et al., 2002a; DOZIC, 2003; BARATH et al., 2003).

---

**CAPÍTULO 3**  
**MATERIAIS E MÉTODOS**

---

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos experimentais usados para a síntese dos espinélios, bem como um resumo das técnicas utilizadas para caracterização dos pigmentos cerâmicos.

#### 3.1 REAGENTES UTILIZADOS

Os Reagentes empregados na síntese dos pigmentos estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2: Reagentes utilizados na preparação dos pigmentos cerâmicos

Reagentes	Pureza (%)	Procedência
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	98	Vetec
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	97	Vetec
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99	Vetec
Gelatina	-	-

#### 3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

##### 3.2.1 Preparação das soluções

Na preparação dos sistemas, utilizou-se a razão massa/massa 1:1,5 de gelatina e cátions metálicos. O procedimento descrito para a obtenção dos pós pode ser observado no fluxograma apresentado na Figura 10.

Para a síntese dos compostos foram utilizados os nitratos de cobre II trihidratado, nitrato de ferro III nonahidratado e o nitrato de cromo III nonahidratado, todos da Vetec, em quantidades estequiométricas.

Os materiais foram preparados por uma rota utilizando a gelatina como precursor orgânico usando os sais precursores listados na Tabela 2. Para a

preparação do sistema Cu/Fe, Inicialmente foi adicionada a gelatina em um béquer com 150 ml de água deionizada sob agitação constante a uma temperatura de aquecimento 50°C para dissolvê-la. O sistema permaneceu sob aquecimento a aproximadamente 70°C. Após a dissolução da gelatina irá ocorrer a desnaturação das suas proteínas, ou seja, a quebra das ligações mais fracas, tipo pontes de hidrogênio e *cross-linked*, fazendo com que os íons metálicos se liguem na estrutura primária da proteína, acrescentaram-se lentamente o nitrato de cobre II trihidratado e, posteriormente, o nitrato de Ferro III nonahidratado e o sistema foi homogeneizado por 60 minutos; este procedimento foi utilizado para a obtenção da resina do sistema Cu/Fe. No caso dos óxidos substituídos, adicionou-se nitrato de cromo III nonahidratado.

O mesmo procedimento foi adotado para o sistema Cu/Cr e Cu/Fe/Cr. A temperatura foi aumentada para 90°C ocorrendo assim a evaporação da água e formação de uma resina polimérica, a qual foi calcinada a temperatura de 350°C por 2h com uma taxa de aquecimento de 5°C/min para a remoção da matéria orgânica. O material resultante foi então calcinado por 4 horas a 5°C/min as temperaturas de 500°C, 700°C e 900°C. Durante a calcinação a alta quantidade de calor ao qual o material é submetido, libera a hidroxila da carboxila presente nos aminoácidos (amina + ácido carboxílico) fazendo com que o oxigênio se ligue com o íon metálico do sal e forme o óxido. A formação do óxido também é devida ao oxigênio do ar, pois a alta temperatura usada no instante da calcinação faz com que haja uma quantidade maior de colisões entre as moléculas do ar e as moléculas da amostra. O fluxograma de preparação dos materiais é mostrado na Figura 10.

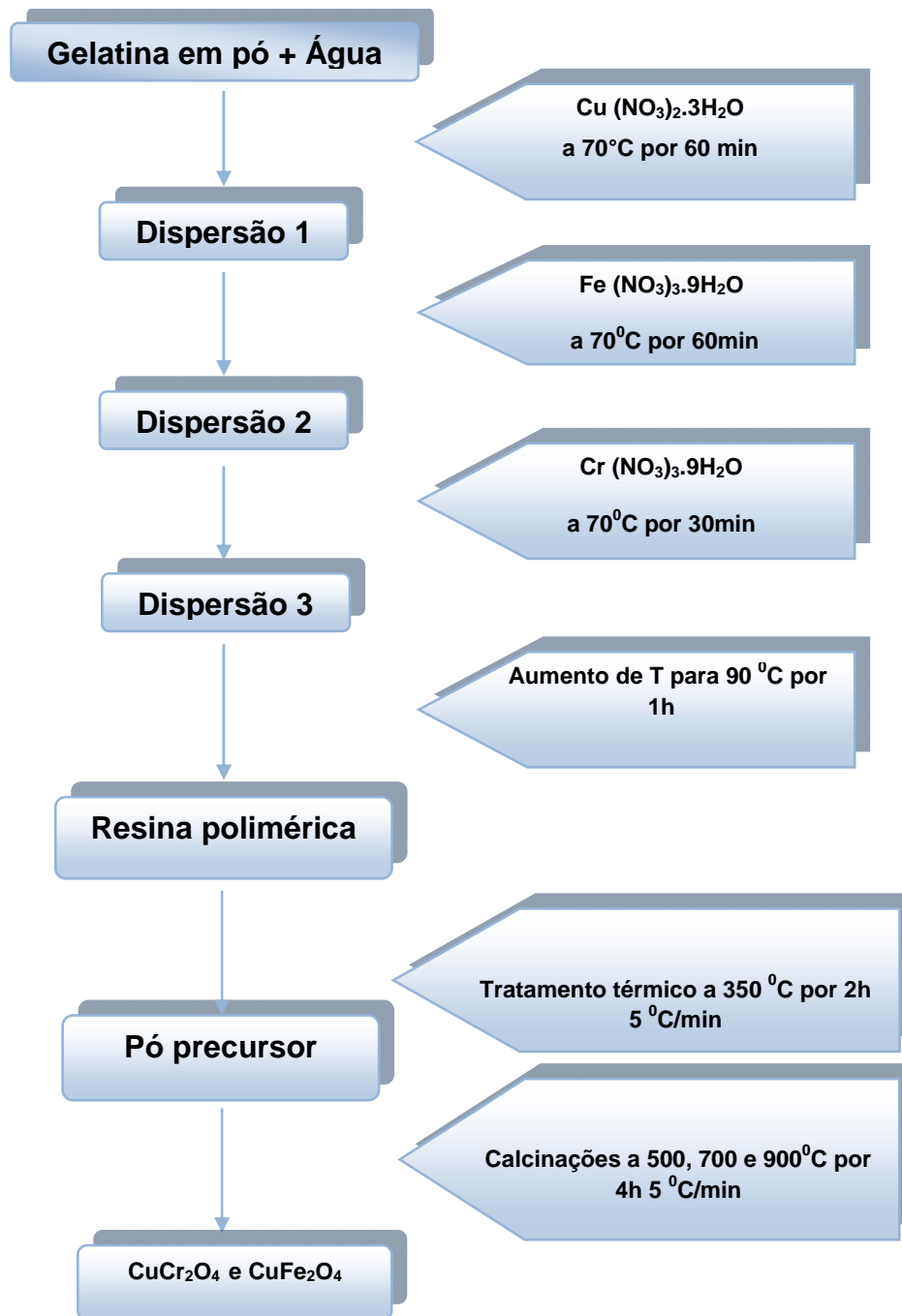


Figura 10: Fluxograma da síntese para obtenção dos sistemas  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{CuFeCrO}_4$

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

#### 3.3.1 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtido através de um Difrátômetro da marca Shimadzu XRD-6000, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$ . Os ângulos de difração ( $2\theta$ ) foram escaneados numa faixa que varia entre  $10^\circ$  e  $80^\circ$ . 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 de 350°, 500°, 700° e 900°C.

### **3.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho**

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro da marca Shimadzu, Para a realização da análise foi feita uma mistura da amostra com o brometo de potássio (KBr), as quais foram analisadas na faixa espectral de 4500 a 400 $\text{cm}^{-1}$ . Essa técnica foi realizada com o intuito de verificar os estiramentos das ligações e da fase Espinélio.

### **3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As morfologias das partículas dos pigmentos depois da calcinação foram observadas por um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL-30 ESEM, com potência de 20 Kv. LEO, modelo 1430.

### **3.3.4 Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível**

As análises de espectroscopia UV-Visível foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Visível de marca SHIMADZU, com acessório para reflectância, modelo UV-2550, com comprimento de onda na região entre 190-800 nm.

### **3.3.5 Coordenadas Colorimétricas**

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

---

# **CAPÍTULO 4**

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

---

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos compostos  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuFeCrO}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  calcinados a diferentes temperaturas são mostradas nas Figuras 11, 12 e 13, respectivamente. Em todos os difratogramas observa-se um início de cristalização a temperatura de  $350^\circ\text{C}$ , contudo, a fase espinélio só é observada a partir de  $500^\circ\text{C}$ .

No composto  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (Figura 11), além da fase espinélio tipo tetragonal (JCPDS 34-0425), foram identificados alguns picos referentes à fase óxido de cobre e óxido de ferro (hematita).

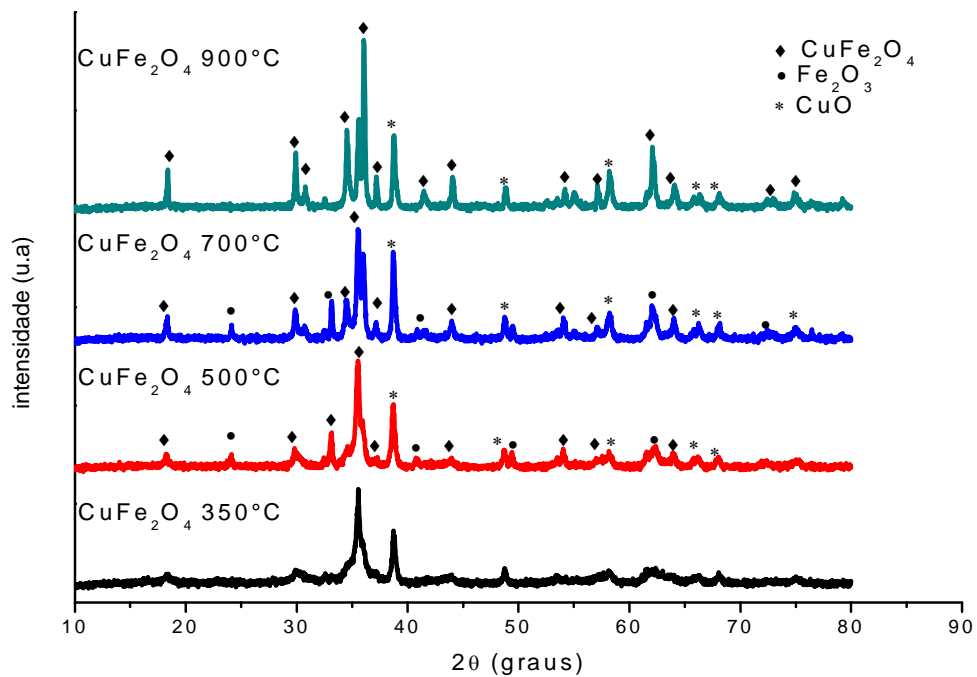


Figura 11: Difratogramas de raios X do sistema  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  calcinado a  $350^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  e  $900^\circ\text{C}$

Nos difratogramas do composto  $\text{CuFeCrO}_4$  (Figura 12), verifica-se, a partir de  $500^\circ\text{C}$ , a formação da estrutura espinélio tetragonal e também formação de óxido de ferro. Os resultados revelam que não ocorreram mudanças estruturais significativas, nos difratogramas do composto calcinado a  $500$  e  $700^\circ\text{C}$ .



Observa-se um aumento na intensidade dos picos de difração com o aumento da temperatura, evidenciando um aumento da cristalinidade do material.

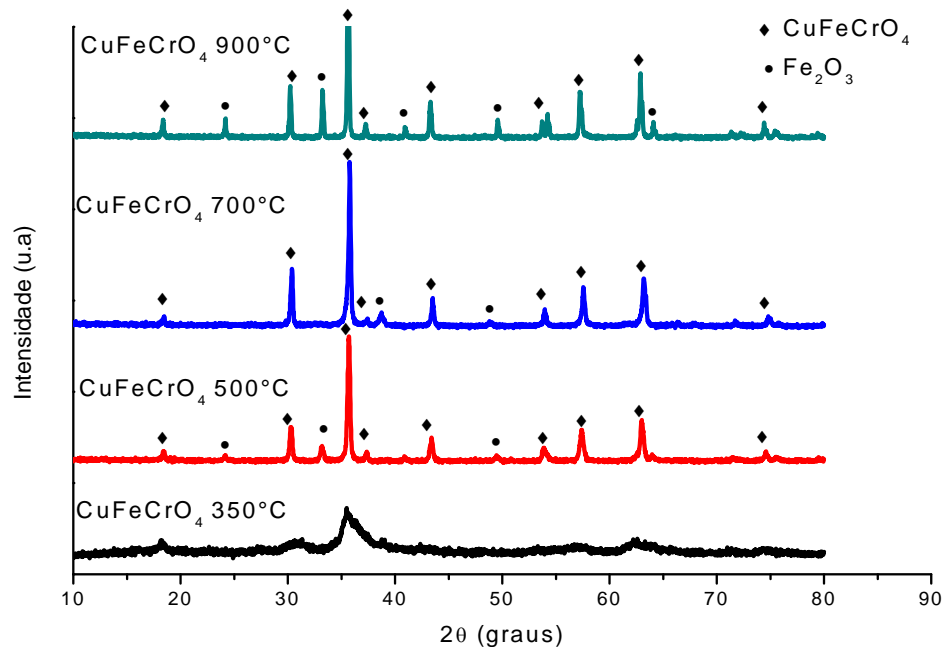


Figura12. Difratogramas de raios X do sistema CuFeCrO<sub>4</sub> calcinado a 350°C, 500°C, 700°C e 900

No composto CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Figura 13), verifica-se a 500°C a formação da fase espinélio tipo tetragonal (JCPDS 34-0424) e picos referentes ao óxido de cobre. Todavia à temperatura de 900°C, a fase espinélio não é mais observada, uma vez que houve uma mudança de fase e o composto apresentou-se monofásico com estrutura tipo delafossita (CuCrO<sub>2</sub>). Segundo alguns autores, a altas temperaturas a cromita de cobre (CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) tem uma tendência a se decompor, formando CuCrO<sub>2</sub> (J.D STROUPE, 1949). Estruturas tipo delafossita consistem de camadas hexagonais formadas pelos íons A (Cu), B (Cr) e O, e são interessantes porque possuem propriedades magnéticas e termoelétricas, podem ser aplicados na redução de íon nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e são materiais promissores para a conversão de energia solar (FRANZIN, 1996).

Comparando os resultados obtidos nos difratogramas de raios X com alguns trabalhos na literatura, comprova-se a viabilidade da rota de síntese utilizada neste trabalho. Alguns pesquisadores sintetizaram sistemas de cromitas com diferentes

proporções de Cr-Co-O e Cr-Co-Fe-O, por misturas de óxidos e obtiveram a fase espinélio a 1050°C, durante longo período de tempo de aquecimento, 6, 56 e 85 h (HANSSON et al., 2005). Jeong (2003) sintetizou a  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , por co-precipitação, e obteve a fase a 600 °C calcinada por 5 h. LI e colaboradores (2007) aqueceram durante 72h a amostra de  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  em vácuo e a obtiveram monofásica a temperatura acima de 500 °C. Gonçalves inseriu ferro na estrutura dessa cromita, pelo método Pechini, mas não obteve pós monofásicos, mesmo com aquecimento a 1000 °C/2 h (GONÇALVES et al., 2006). Berry e colaboradores (2002) sintetizaram a cromita  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  mas só obtiveram monofásica e cristalina somente acima de 1000°C.

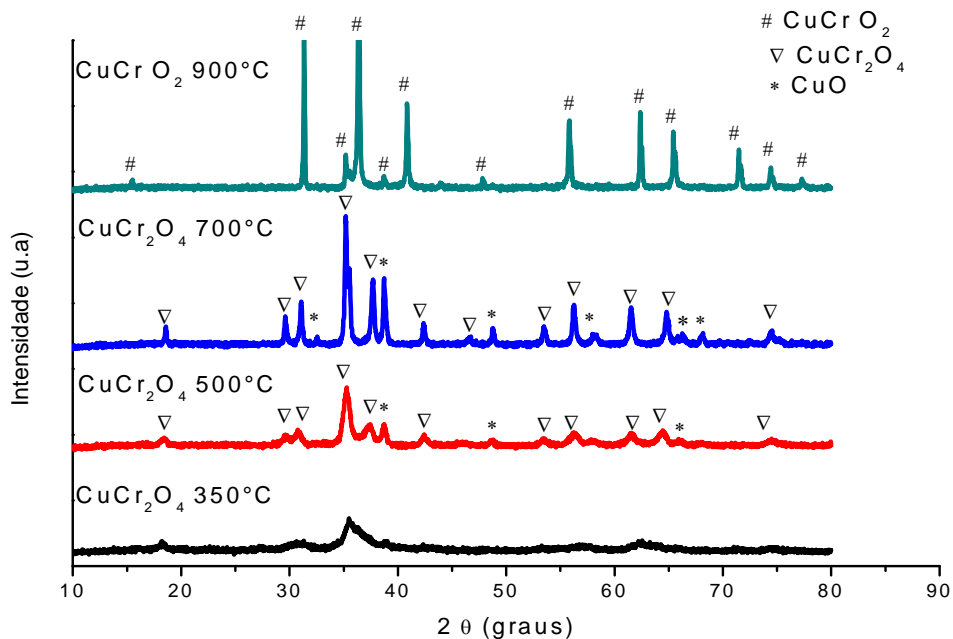


Figura 13. Difrátogramas de raios X do sistema  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  calcinada a 350°C, 500°C, 700°C e 900°C

Considerando que as fases são cristalinas a partir de 500°C, foi calculado o percentual de cristalinidade e o tamanho médio de cristalito, através das equações de Debye-Scherrer. Os resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Relação entre temperatura de tratamento térmico (T), tamanho médio de cristalito (D) e cristalinidade dos sistemas sintetizados.

Amostra	T(C°)	D(nm)	Cristalinidade (%)
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	500	27,87	55,68
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	700	35,22	55,13
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	900	52,02	71,28
CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	500	16,70	49,30
CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	700	43,00	62,67
CuCrO <sub>2</sub>	900	60,11	73,30
CuFeCrO <sub>4</sub>	500	35,28	85,02
CuFeCrO <sub>4</sub>	700	46,95	84,56
CuFeCrO <sub>4</sub>	900	60,11	90,85

Analisando os valores apresentados na referida tabela, observa-se que, à medida que aumenta a temperatura de calcinação, ocorre um aumento da cristalinidade bem como do tamanho médio do cristalito. A cristalinidade aumenta porque o aumento da temperatura favorece uma maior acomodação dos átomos na estrutura cristalina. O surgimento dos cristalitos é termicamente ativado, ocorrendo primeiramente a sua nucleação, e, em seguida, o seu crescimento com a temperatura. Dos materiais sintetizados, o CuFeCrO<sub>4</sub> calcinado a 900°C, apresentou o maior percentual de cristalinidade (90,85%).

#### 4.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros vibracionais obtidos na região do infravermelho (2000 - 400 cm<sup>-1</sup>) dos compostos CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuCrO<sub>2</sub> e CuFeCrO<sub>4</sub> calcinados as temperaturas de 700°C e 900 °C, estão apresentados nas Figuras 14 a 16.

De acordo com alguns autores, os espectros de óxidos do tipo espinélio contendo metais de transição com estado de oxidação II e III, geralmente

apresentam quatro bandas características, são elas: 700–650 ( $\nu_1$ ); 600–500 ( $\nu_2$ ); 400–300 ( $\nu_3$ ); 200–150 $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ) (REDDY e FROST, 2005). Como os espectros neste trabalho foram registrados no intervalo entre 400 e 2.000  $\text{cm}^{-1}$ , só foi possível observar as bandas  $\nu_1$  e  $\nu_2$ .

Nos espectros de espinélio, no caso das cromitas, bandas de mais alta frequência ( $\nu_1$ ) e ( $\nu_2$ ) estão relacionadas às vibrações no grupo octaédrico. Bandas próximas a 630 e 520  $\text{cm}^{-1}$  são características do grupo  $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$  em cromitas. Estas frequências são determinadas pela força da ligação entre o cátion trivalente e o oxigênio. As outras duas bandas nas frequências  $\nu_3$  e  $\nu_4$  ocorrem devido às interações do íon bivalente no ambiente tetraedral (REDDY, 2005).

Em todos os compostos sintetizados neste trabalho, foram observadas que as duas bandas estreitas características do espinélio, aparecem sempre entre 600-550  $\text{cm}^{-1}$  e se deslocam um pouco de acordo com o modificador de rede utilizado. Também foi possível notar que as bandas relacionadas a ligação M-O (M=metal) ficam mais bem definidas com o aumento da temperatura, o que indica que uma organização a curto alcance dos materiais está acontecendo, à medida que energia é fornecida ao sistema (ELIZIÁRIO, 2007).

Na Figura 15, uma banda pode ser observada em torno de 700-750  $\text{cm}^{-1}$  referente à ligação M-O (Cu-O), o deslocamento dessa banda em relação aos outros compostos pode ser explicado pelo fato de ter ocorrido uma mudança de estrutura no composto calcinado a 900°C, conforme mostra os difratogramas de raios X.

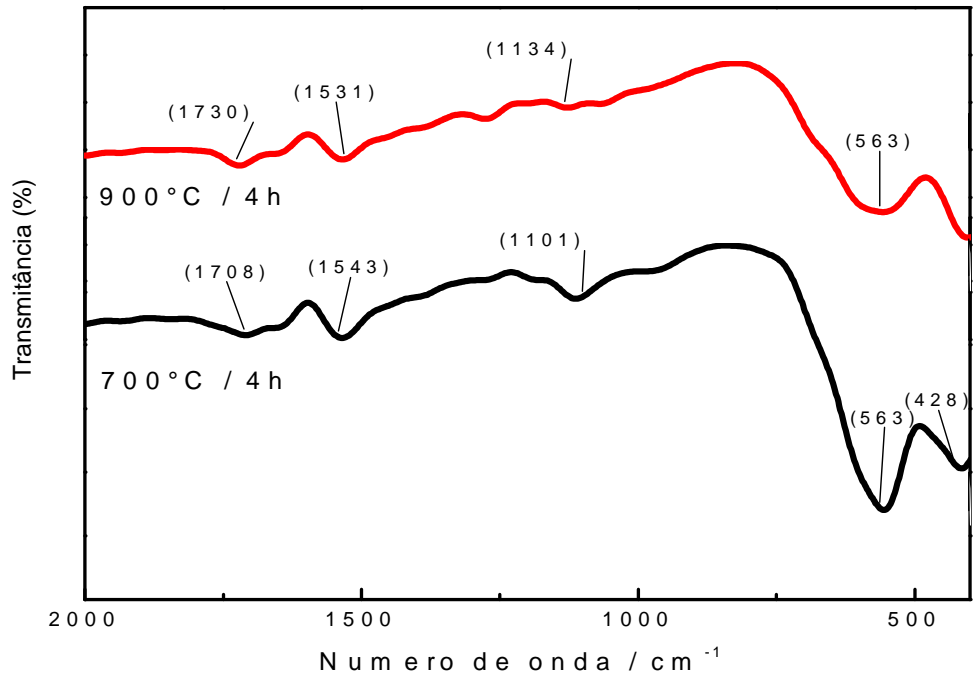


Figura 14: Espectros de Transmissão na região do infravermelho para o composto  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , em função da temperatura de calcinação

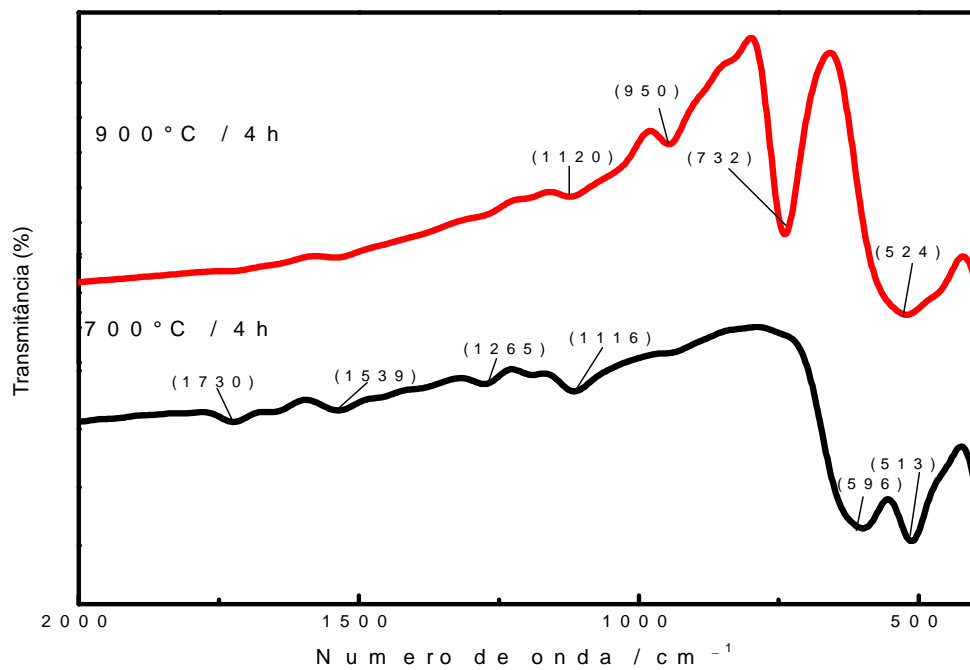


Figura 15: Espectros de Transmissão na região do infravermelho para o composto  $\text{CuCrO}_2$ , em função da temperatura de calcinação

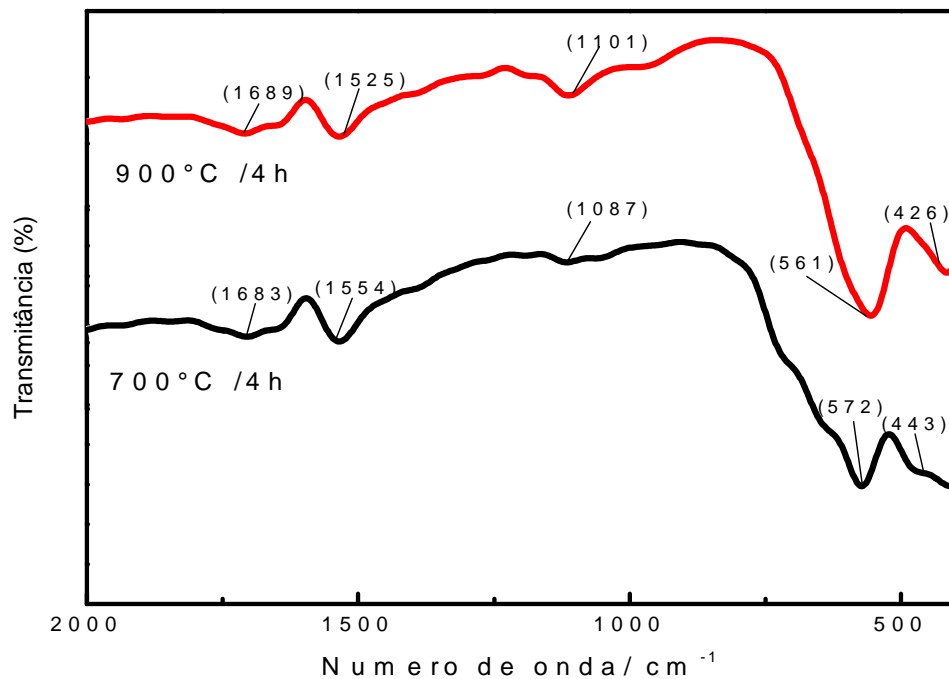


Figura 16: Espectros de Transmissão na região do infravermelho para a composto  $\text{CuFeCrO}_4$ , em função da temperatura de calcinação.

#### 4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em diferentes ampliações são mostradas nas Figuras 17 a 22. De uma forma geral foi evidenciada em todos os compostos uma morfologia com formação de partículas uniformes com contornos arredondados de diferentes tamanhos, e de aglomerados com formatos variados.

As Figuras 17 e 18 correspondem às imagens do composto  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  calcinado a  $900^\circ\text{C}$  obtidos com magnitudes diferentes. As imagens revelam um material poroso, com partículas uniformes, arredondadas e pouco aglomeradas. A estrutura porosa foi formada pela liberação de gases provenientes da decomposição da gelatina.

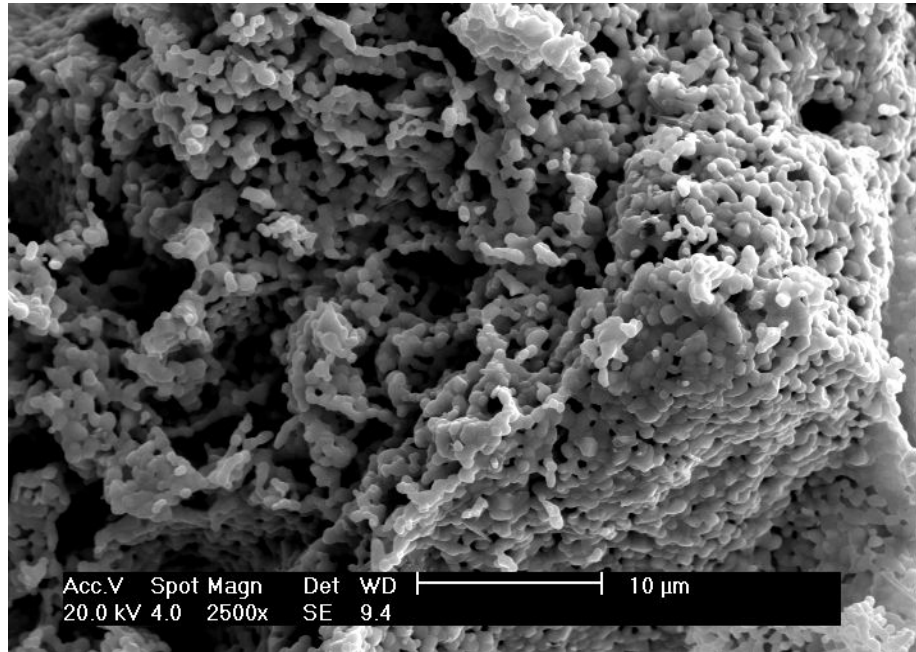


Figura 17: Imagem MEV do espinélio CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a 900°C, com ampliação de 2.500x

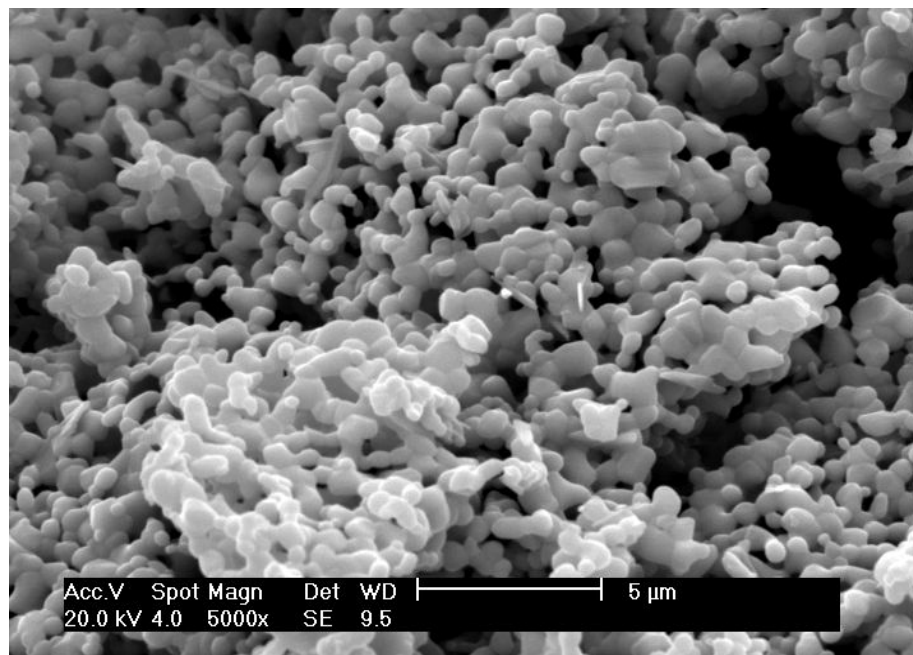


Figura 18: Ampliação de 5.000x da Imagem MEV para o espinélio CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a 900°C

No composto de cromita de cobre dopada com ferro (CuFeCrO<sub>4</sub>) calcinado à temperatura de 900°C (Figuras 19 e 20), observam-se poros maiores e um material mais aglomerado.

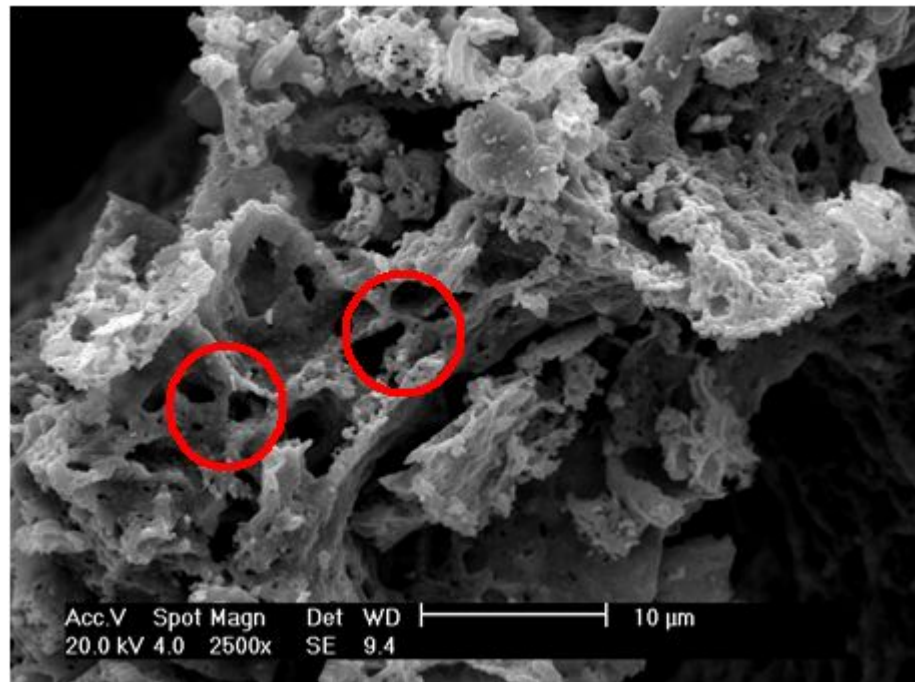


Figura 19: Imagem MEV do espinélio CuFeCrO<sub>4</sub> a 900°C, com ampliação de 2.500x

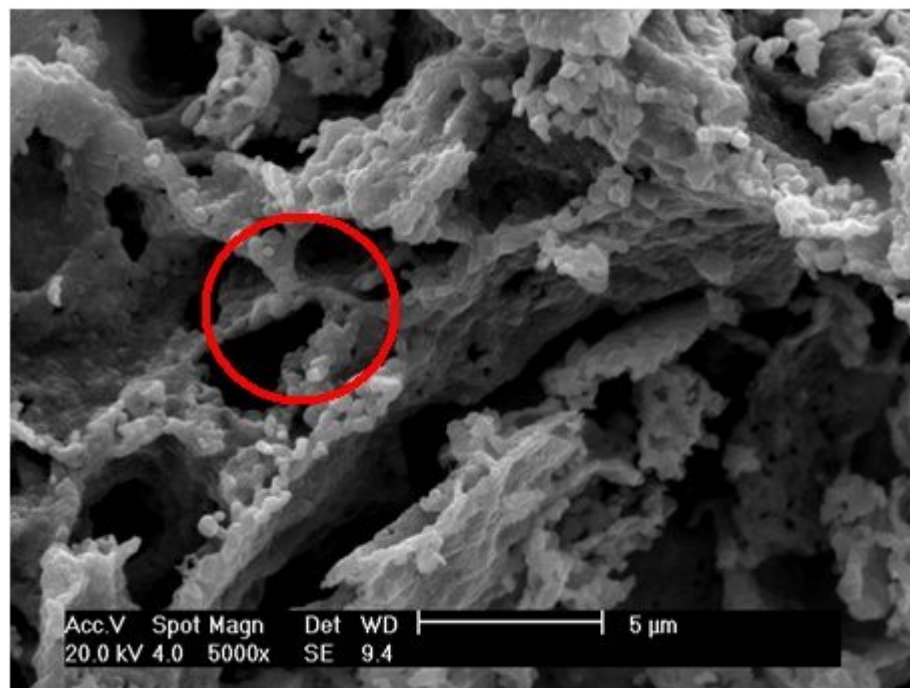


Figura 20: Ampliação de 5.000x da Imagem MEV para o espinélio CuFeCrO<sub>4</sub> a 900°C

As imagens apresentadas pelas Figuras 21 e 22 confirmam a mudança de fase indicada no difratograma de raios X (Figura 13). As partículas desse material são maiores que as partículas dos materiais que apresentam estrutura do tipo



espinélio. Nessas imagens, observa-se material homogêneo e bem cristalino com cristais em formato hexagonais e placosos, característicos de estruturas tipo delafossita. Observa-se, também, apenas um tipo de partícula, confirmando que o material é monofásico.

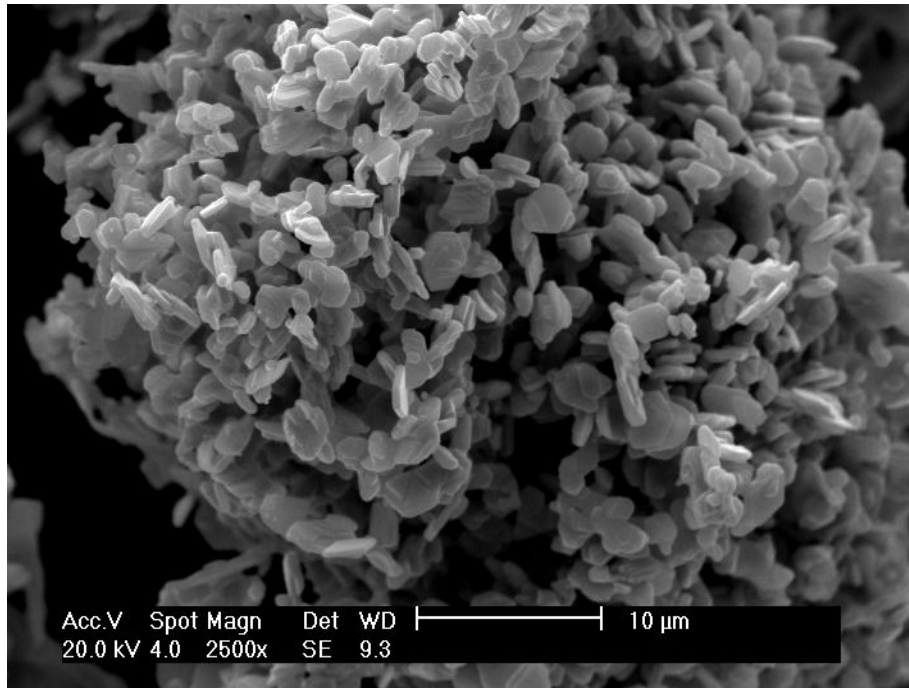


Figura 21: Imagem MEV do espinélio CuCrO<sub>2</sub> a 900°C, com ampliação de 2.500x

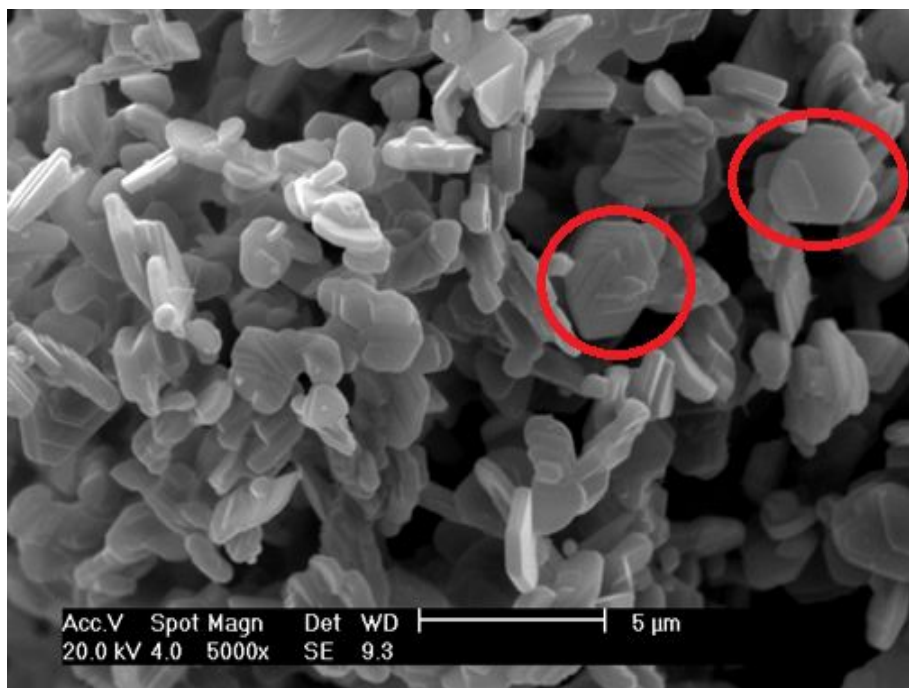


Figura 22: Ampliação de 5.000x da Imagem MEV para o Composto CuCrO<sub>2</sub> a 900°C

#### 4.4 ESPECTROS NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL

As Figuras 23 a 25 ilustram os espectros de reflectância na região do UV-Visível dos compostos  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuCrO}_2$  e  $\text{CuFeCrO}_4$ , em função da temperatura de calcinação.

Nas curvas de refletâncias referentes a todos os compostos calcinados a temperatura de  $700^\circ\text{C}$  e  $900^\circ\text{C}$ , verifica-se baixa reflexão em toda a faixa de comprimento de onda do visível, característicos de baixa luminosidade, evidenciando a formação de pigmentos em tons escuros (J. POPSON, 1996). Em todos os compostos calcinados nas mesmas temperaturas, observa-se uma inclinação mais acentuada na faixa de 650 a 700 nm, esses comprimentos de onda correspondem a pigmentos com tonalidade vermelha.

Observa-se que no composto  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (Figura 23) as curvas de refletâncias apresentam baixos comprimentos de onda que se estendem na faixa de 200 a 600nm, isso também pode ser evidenciado em todos os compostos e nas devidas temperaturas de calcinação.

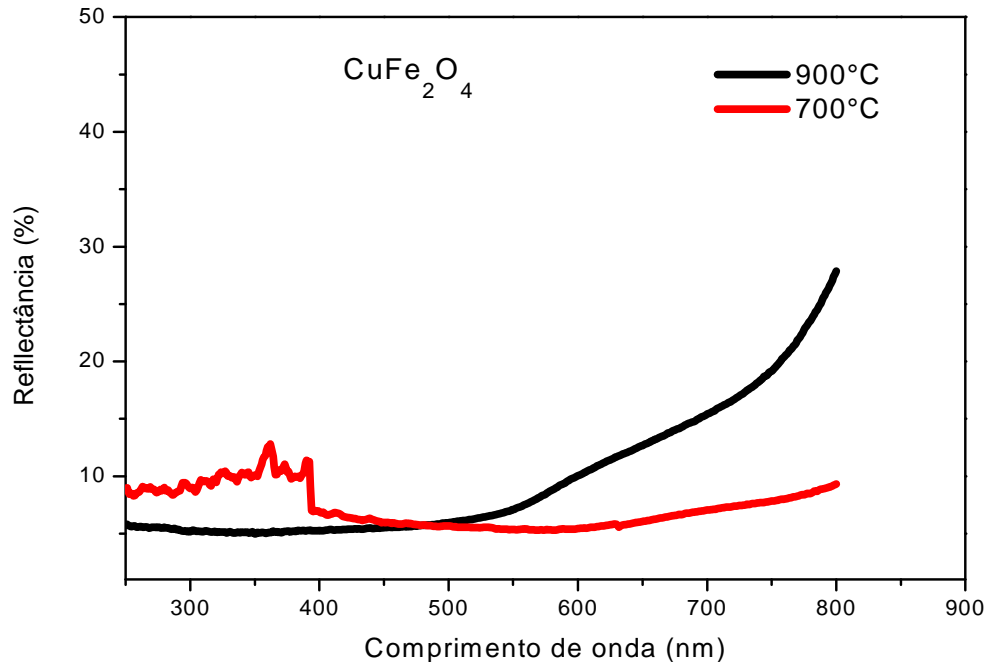


Figura 23: Espectro de reflectância dos pós de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  puros calcinados a temperaturas de  $700^\circ\text{C}$  e  $900^\circ\text{C}$

No espectro de reflectância na região do visível da amostra ( $\text{CuCrO}_2$ ) na temperatura de  $900^\circ\text{C}$  (Figura 24) foi evidenciada uma banda entre 300 e 400 nm, de baixa intensidade, referente à região do violeta e bandas na faixa de 500 – 550 nm indicando que o material está absorvendo na região do verde, essas bandas ficam mais definidas com o aumento da temperatura.

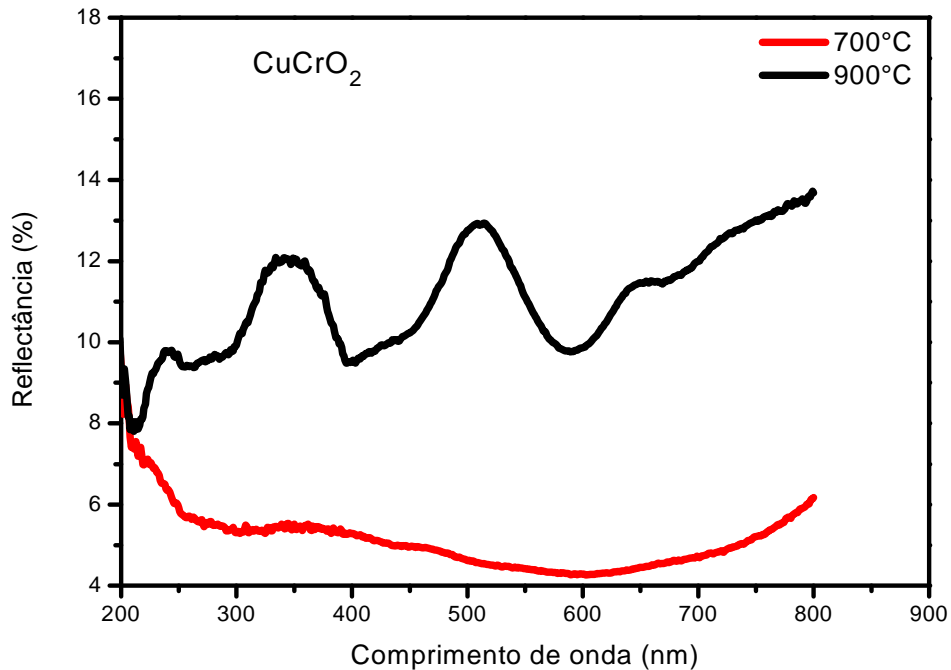


Figura 24. Espectro de Refletância dos pós de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  calcinado a temperatura de  $700^\circ\text{C}$  e  $\text{CuCrO}_2$  a  $900^\circ\text{C}$ .

Nos espectros referentes às cromitas de cobre dopadas com ferro ( $\text{CuFeCrO}_4$ ), como se pode ver na Figura 25, foi possível observar que o aumento da temperatura de calcinação do pigmento contribuiu para a diminuição da reflectância, o que sugere a obtenção de um pigmento marrom escuro. Na literatura encontram-se resultados próximos aos apresentados neste trabalho (GONÇALVES et al., 2006).

Gonçalves e colaboradores (2006), em um estudo de produção de pigmentos marrons para aplicação em isoladores cerâmicos à base de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}_2$ , observaram curvas de reflectância com inclinação a partir de 550 nm a 650 nm. As cores estão diretamente relacionadas à ocupação dos sítios tetraédricos e octaédricos pelos cromóforos.

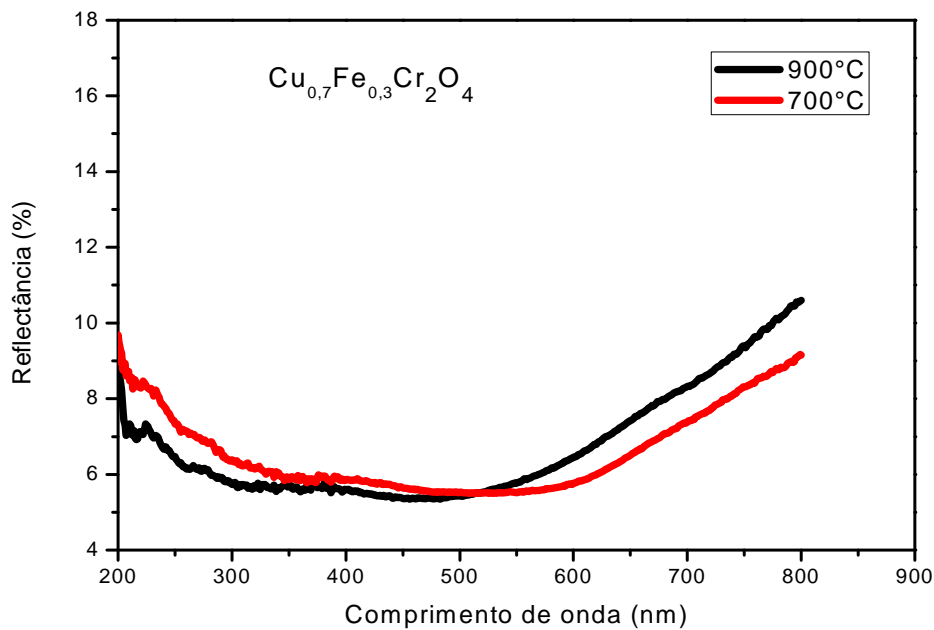


Figura 25: Espectro de reflectância dos pós de  $\text{CuFeCrO}_4$  puros calcinados a temperaturas de 700 e 900°C

#### 4.5 PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS.

Os parâmetros colorimétricos  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  dos pigmentos, em função da composição e da temperatura de calcinação, estão ilustrados na Tabela 4.

As coordenadas cromáticas do pigmento tratado em temperaturas diferentes (700 e 900°C) confirmam o estudo da espectroscopia na região do visível. O parâmetro  $L^*$ , que mede a luminosidade da amostra, indica que o pigmento (em todas as temperaturas) varia de 33 a 44. Essas coordenadas diminuem com o aumento da temperatura de calcinação na maioria dos compostos, indicando assim tonalidades mais escuras para os pigmentos.

Os valores das coordenadas  $a^*$  e  $b^*$  que são as coordenadas de cromaticidade onde  $a^*$  correspondem ao eixo vermelho-verde, e  $b^*$  ao eixo amarelo-azul, também diminuíram com o acréscimo da temperatura nos pigmentos  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{CuFeCrO}_4$ . Este comportamento pode estar relacionado com a redução do íon  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$  (J. POPSON, 1996). Porém, no composto ( $\text{CuCrO}_2$ ), os valores dessas coordenadas aumentaram para os pigmentos calcinados a 900°C. A somatória destas variáveis é que gerou os pigmentos de coloração preta, verde e marrom.

Tabela 4: Dados colorimétricos das amostras no sistema CIELab

AMOSTRA	T(C°)	L*	a*	b*	CORES
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	700	37,55	5.21	5.08	Preto
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	900	37,39	0.84	-0.56	Marrom
CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	700	33,96	0.32	-0.51	Preto
CuCrO <sub>2</sub>	900	44,96	-2.67	1.24	Verde
CuFeCrO <sub>4</sub>	700	35,93	1.69	1.83	Marrom
CuFeCrO <sub>4</sub>	900	34,79	1.51	0.72	Marrom

De acordo com as coordenadas colorimétricas, os pigmentos de ferritas de cobre (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) apresentaram coloração bem mais escura, na temperatura de 900°C o pigmento é de tonalidade marrom, porém para o material calcinado a 700°C e sua coloração apresentou-se preta. Esse resultado é interessante em função da grande importância e da dificuldade de obtenção dos pigmentos pretos. No caso do (CuCrO<sub>2</sub>), o composto calcinado à temperatura de 900°C, delafossita, o pigmento apresentou cor verde, já na temperatura de 700°C sua coloração foi preta. Os pigmentos referentes à cromita de cobre dopado com ferro (CuFeCrO<sub>4</sub>), apresentaram coloração marrom para as mesmas temperaturas de calcinação. A variação das cores para todos os compostos, de acordo com a temperatura de calcinação pode ser observada na Figura 26, e a representação gráfica das coordenadas a\* e b\* para todos os pigmentos estão representadas na Figura 27.



Figura 26: Cores dos pigmentos obtidos pelos compostos CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuCrO<sub>2</sub>, CuFeCrO<sub>4</sub>, respectivamente.

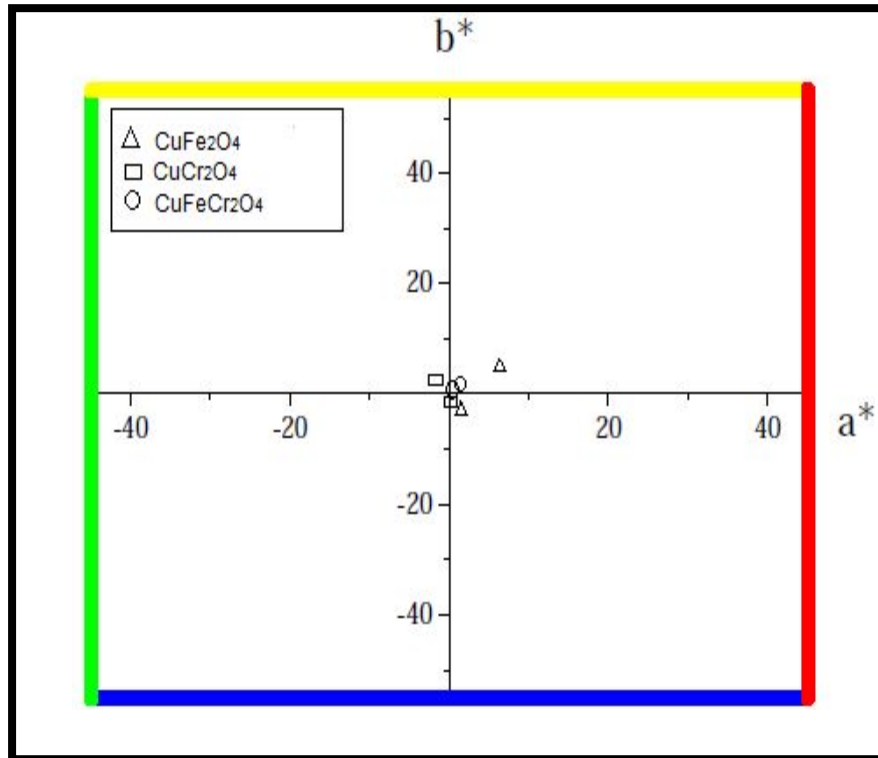


Figura 27. Representação gráfica das coordenadas a\* e b\* para todos os pigmentos

---

# **CAPÍTULO 5**

# **CONCLUSÕES**

---

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos indicaram que a síntese utilizando gelatina como precursor orgânico, mostrou-se um processo favorável para obtenção dos compostos  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{CuFeCrO}_4$  em baixas temperaturas.

O procedimento realizado indicou que esta nova rota de síntese para a produção desses óxidos apresenta a vantagem de ser rápida, simples e de baixo custo, podendo substituir alguns métodos usuais de síntese.

A fase espinélio foi obtida em todos os compostos sintetizados a partir da temperatura de  $500^\circ\text{C}$  ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{CuFeCrO}_4$ ), contudo, para o  $\text{CuCrO}_2$  calcinado a  $900^\circ\text{C}$ , houve uma mudança de fase, na qual o espinélio se decompôs dando origem à fase delafossita, o que ficou evidenciado pelos difratogramas de raios X e pelas imagens MEV.

As coordenadas colorimétricas indicam que os pigmentos obtidos apresentam tonalidades escuras. A ferrita de cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) apresentou a coloração preta e marrom, de acordo com a temperatura de calcinação. Na cromita de cobre dopada com ferro ( $\text{CuFeCrO}_4$ ), foram observados pigmentos de cor marrom. Já para os pigmentos correspondentes à cromita de cobre ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ), verificou-se coloração preta a temperatura de  $700^\circ\text{C}$ , e o composto calcinado a  $900^\circ\text{C}$ , referente ao  $\text{CuCrO}_2$  apresentou coloração verde .



---

## **REFERÊNCIAS**

---

## REFERÊNCIAS

- ABIQUIM: Associação Brasileira da Indústria Química. **Atividades Setoriais: Corante e Pigmentos**. Disponível em: <http://www.abiquim.org.br/corantes/cor.asp>. Acesso em: 20/03/2009.
- ADOLFI, D. **A Estética Natural**. São Paulo: Santos Editora, 2002. 109 p.
- 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.
- ALMEIDA, R. N.; SANTOS, S. F.; SAMPAIO, J. A.; LUZ A. B.; OGASAWARA, T.; ANDRADE, M. C. Síntese de Pigmentos Cerâmicos por Precipitação Química, **Cerâmica**, 53: 57, 2007.
- ARMSTRONG, F. B. **Biochemistry**. 2. ed. Oxford University Press, 1983.
- BARATH, V. S.; FABER, F.J.; WESTLAND, S.; NIEDERMEIER, W. Spectrophotometric analyses of all-ceramic materials and their interaction with luting agents and different backgrounds. **Adv Dent Res**, n.17, 2003. p. 55-60.
- BERRY, F. J.; COSTANTINI, N.; SMART, L. E. Synthesis of Chromium - Containing Pigments From Chromium Recovered from Leather Waste, **Waste Management**, 22: 761, 2002.
- 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. e OLIVEIRA, A. P. N. Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial. **Cerâmica Industrial**, 3:13, 1998.
- BRITO, H. F. **Composto de adição entre trifluoroacetato de lantanídeo e a 2-picolina-N-Óxido**. 1984. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química – USP. São Paulo, 1984.
- BRUNI, L. F.; CRUZ, A. A. V. Sentido cromático: tipos de defeitos e testes de avaliação clínica. **Arq. Bras. Oftalmol**, São Paulo, v. 69, n. 5, set/out. 2006.
- BYK-GARDNER. **Color perception, light source, color systems and color instrumental**. Disponível em: <<http://www.byk-gardner.com/color.php>>. Acesso em: 20/01/2009.
- CALBO, J.; MESTRE, A. Multicomponent Black Coloured Spinels from Alkoxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 26: 191, 2003.
- CALLISTER JR., W. D. **Materials Science and Engineering**. John Wiley & Sons, 4: 692, 1997.

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

CANDEIA, R. A.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G.; LONGO, E.; SOUZA, M. A. F.; BERNADI M. I. B.; MAESTRELLI, S. C. Monoferrite  $BaFe_2O_4$  Applied as Ceramic Pigment. **Ceramics International**, 33, 4: 521, 2007.

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.

CARVALHO, J. C.; OISHI, B. O.; PANDEY, A.; SOCCOL, C. R. Biopigments from *Monascus*: Strain Selection, Citrinin Production and Color Stability. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 48, n.6, 2005. p. 885-894.

CHAVES, A. C.; LIMA, S. J. G.; ARAÚJO, R. C. M. U.; MAUREMA. Photoluminescence in disordered  $Zn_2TiO_4$ . **Journal of Solid States Chemistry**, 179: 285, 2006.

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.

CIE. Comissão Internationale de L'éclairage. **Technical Report**. Viena, Austria: CIE 15.2-1986.

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

CRUZ, A. J. **A matéria de que é feita a cor**. Os pigmentos utilizados em A matéria de que é feita a cor. Os pigmentos utilizados em pintura e a sua identificação e caracterização Comunicação realizada durante o 1º Encontro de Conservação e Restauro – Tecnologias. Instituto Politécnico de Tomar, 2000.

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.

DOUGLAS, R. D.; BREWER, J.D. Variability of color reproduction by commercial laboratories. **J Prosth Dent**, St. Louis, v. 90, n. 4, 2003. p. 339-346.

DOZIC, A.; KLEVERLAAN, C. J.; MEEGDES, M.; VAN DER ZEL, J.; FEILZER, A. J. The influence of porcelain layer thickness on the final shade of ceramic restorations. **J Prosth Dent**, St. Louis, v. 90, n. 6, 2003. p. 563-570.

ELIZIÁRIO, S. A. **Pigmentos de estrutura espinélio à base de cromo trivalente**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, João Pessoa, 2007.

EPPLER, R. A. **Journal of American Ceramic Society**, 66: 794-801, 1983.

ERTAN, A. A.; SAIIN, E. Colour stability of low fusing porcelains: an in vitro study. **J Oral Rehabil**, v. 32, 2005. p. 358-361.

ESCARDINO, A.; MESTRE, S.; BARBA, A. AND BELTRAN, V. Kinetic Study of Black  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  Pigment Synthesis: I, Influence of Synthesis Time and Temperature. **Journal American Ceramic Society**, 86: 945-950, 2003.

ESQUIVEL, J. F.; CHAI, J.; WOSNIAK, W. Color stability of low-fusing porcelains for titanium. **J of Prosthodont Lombard**, v. 8, n. 5, p. 479-485, 1995.

FAZENDA, J. M. R. Cor e Colorimetria. In: **Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia**. 2. ed. São Paulo: Abrafati, 1995. cap. 4, p. 583-586.

FRANZIN, R. N. A. **Interações hiperfinas** no sítio do  $^{111}\text{Cd}$  em óxidos de lafossite  $\text{ABO}_2$  (A=Ag, Cu; B= Ai, Cr, Fe, In, Nd e y). 1996. Tese (Doutorado em Ciências) - Área de Tecnologia Nuclear - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares São Paulo- SP.

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, P. R. G.; RANGEL, J. H. G.; OLIVEIRA, M. M.; AZEVEDO E.; SANTOS, L. P. S.; LONGO, E. Síntese de pigmentos pretos à base de Fe, Co e Cr pela rota dos precursores poliméricos. **Cerâmica**, 52: 293, 2006.

GOUVEIA, D. S.; SOLEDADE, L. E. B.; PASKOCIMAS, C. A.; LONGO E.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Color and structural analysis of  $\text{Co}_x\text{Zn}_{7-x}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  pigments. **Materials Research Bulletin**, 41: 2049, 2006.

GOVEIA, J. C. **Estudo colorimétrico da translucidez de materiais restauradores odontológicos**. 2004. 110 p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2004.

HANSSON, A. N.; LINDEROTH, S.; MOGENSEN, M.; SOMERS, M. A. J. X-Ray Diffraction Investigation of Phase Stability in the Co-Cr-O and the Fe-Co-Cr-O Systems in Air at 1323K. **Journal of Alloys and Compounds**, 402: 194, 2005.

HASSEL, A. J.; GROSSMANN, A. C.; SCHMITTER, M.; BALKE, Z.; BUZELLO, A. M. Interexaminer reliability in clinical measurement of  $L^*C^*h^*$  values of anterior teeth

using a spectrophotometer. **Int J of Prosthodont Lombard**, v. 20, n. 1, p. 79-84, 2007.

HEFFERNAN, M. J.; HEFFERNAN, M. J.; AQUILINO, S. A.; DIAZ-ARNOLD, A. M.; HASLTON, D. R.; STANFORD, C. M.; VARGAS, M. A. Relative translucency of six all-ceramic systems. Part I: Core materials. **J Prosth Dent**, St. Louis, v. 88, n.1, p.4-9, 2002 (a).

HEGENBARTH, E. A. **Sistema Prático de Seleção de Cores em Cerâmica**. São Paulo: Quintessence Editora, 1992. 109 p.

J. D. STROUPE, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 569.

JEONG, K.; KIM, D.; IHM, S. The Nature of Low Temperature Deactivation of  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{CrOx}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Catalysts for the Oxidative Decomposition of Trichloroethylene. **Catalysis Today**, 84: 29, 2003.

JJL TECHNOLOGIES, LLC. **Vita Easyshade**: The principles of use of a spectrophotometer and its application in the measurement of dental shades, p. 21, 2003.

JOLLY, W. L. **Modern Inorganic Chemistry**. Second edition. McGraw-Hill Book Co., New York, 1991. 655 p.

J. POPSON, D. D. MALTHOUSE, Measurement and control of the optical properties of paper, 2nd Ed., New Albany, Ninth Publication Copyright (1996).

KAKIHANA, M. Sol-Gel Preparations of high Temperature Superconducting Oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 6: 7, 1996.

KOURTIS, S.G.; TRIPODAKIS, A.P.; DOUKOUDAKIS, A.A. Spectrophotometric evaluation of the optical influence of different metal alloys and porcelains in the metal-ceramic complex **J Prosthet Dent**, St. Louis, v. 92, n. 5, p. 477-485, 2004.

LAND, E. H. The retinex theory of color vision. **Scientific American**, v. 237, n. 6, p. 39-62, 1977.

LAZAU, R. I.; PACURARIU, C.; BECHERESCU, D.; IANOS, R. Ceramic pigments with chromium content from leather wastes. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 1899-1903, 2007.

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  $\text{SrTiO}_3$ :Part I. Characteristics of the polymeric precursors and their thermal decomposition, J. A., **Ceram. Int.** 21: 143, 1995.

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

LI, F.; WANG, Y.; WANG, T. Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Particle-Chain Microwires in: Applied Magnetic Field. **Journal of Solid State Chemistry**, 180: 1720, 2007.

LINOCOLOR CORPORATE **Colorcan**. Disponível em <[www.linocolor.com](http://www.linocolor.com)>, Acesso em: abril/2010.

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

LOPES, A.; BOM, A. L.; MONTEIRO, C.; BARBOSA, D. **Glossário sobre cor e colorimetria. Departamento de consultoria da ITG**. Disponível em: <[http://www.itgcom.com/cor\\_colorimetria.html](http://www.itgcom.com/cor_colorimetria.html)> Acesso em: 19/10/2009.

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

MACEDO, M. A.; SASAKI, J. M. **Processo de Fabricação de pós Nanoparticulados**. PI 0203876-5/BR, 2002.

MAENSIRI, S.; MASINGBOON, C.; BOONCHOM, B.; SERAPHIN, S. A simple route to synthesize nickel ferrite (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles using egg white. **Scripta Materialia**, v.56, p. 797-800, 2007.

MAGNE, P.; BELSER, U. Estética oral natural. In: \_\_\_\_\_. **Restaurações Adesivas de Porcelana na Dentição Anterior: Uma Abordagem Biomimética**. São Paulo: Quintessence Editora, 2003.

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.

MAIA, A. O. G. **Sinterização de nanopartículas de NiO por gelatina comestível**. 2005. 121 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Ceará, UFC, Fortaleza, 2005.

MAIA, A. O. G.; MENESES, C. T.; MENEZES, A. S.; FLORES, W. H.; MELO, D. M. A.; SASAKI, J. M. Synthesis and X-ray structural characterization of NiO nanoparticles obtained through gelatin. **Journal of Non-Crystalline Solids**. Aceito. 2006.

MARTÍ, V.; NOTARI, P. V.; PORTOLÉS, J.; RODRÍGUEZ, S.; FELIU, C.; SANZ, V.; MALLOL, G.; MONZO, M. Método racional de preparação e ajuste de tintas serigráficas. **Cerâmica Industrial**, 3 (4-6) julho/dezembro, 1998.

MEDEIROS, A. M. L.; MIRANDA, M. A. R.; MENEZES, A. S.; JARDIM, P. M.; SILVA, L. R. D.; GOUVEIA, S. T.; SASAKI, J. M. Synthesis and characterization of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

nanoparticles obtained by gelatin. **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**, v. 20-21, p. 399-406, 2004.

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.

MENDES, V. **Seleção de cor**. Princípios básicos para o sucesso em reabilitação oral. Disponível em: <<http://www.dentalgaucho.com.br/htmls/biblio30.html> > Acesso em: Médicas Editora, 2009. p. 387-409.

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  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using gelatin. **Journal of Non Crystalline Solids**, 353, 1091–1094, 2007.

MENEZES, A. S.; MIRANDA, M. A. R.; REMÉDIOS, C. M. R.; SASAKI, J. M.; DA SILVA, L. R. D.; GÓES, J. C.; JARDIM, P. M. Sinterização de partículas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por gelatina comestível. Submetido ao **Journal of Colloid and Interface Science**, 2003.

MILANEZ, K. W. Caracterização de Pigmentos Inorgânicos à Base de Fe, Zn e Cr Utilizando Resíduo de Galvanoplastia como Matéria-Prima. **Cerâmica**, 51: 107, 2005.

MO, S. D.; CHING, W. Y. Electronic Structure of Normal, Inverse, and Partially Inverse Spinels in the MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> System, **Physical Review B**, 54, 23: 54, 1996.

MOLLON, J. D. Specifying, generating and measuring colours. In: CARPENTER, R. H. S.; ROBSON, J. G. **Vision Research: A Practical Guide to Laboratory Methods**. New York: Oxford University Press. 1998. p. 106-128.

MORALES, A. R. **A Cor em Três Dimensões**. Disponível em: <<http://www.cromexbrancolor.com.br/portugues/biblioteca/artigos/princip3.htm> > Acesso em: 20/10/2006.

MOVALLEM-BAHOUT, M.; BERT RAND, S.; PEÑA, O. Synthesis and characterization of Zn<sub>1-x</sub>N<sub>1x</sub>F<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels prepared by a citrate precursor. **Journal of solid state chemistry**, 178, 2005, p. 1080-1086.

MÜLLER-BUSCHBAUM, H. K. The crystal chemistry of AM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oxometallates, **Journal of Alloys and Compounds**, 349: 49, 2003.

MUÑOZ, R.; MASÓ, N.; JULIÁN, B.; MÁRQUEZ, F.; BELTRÁN, H.; ESCRIBANO, P.; CORDONCILLO, E. Environmental Study of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Green Ceramic Pigment Synthesis, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 7, p. 2087-2094, jun. 2004.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds**. New York: John Wiley & Sons, 1986.

NINA, K. **Raw Materials for Pigments, Fillers & Extenders**. 3<sup>rd</sup> ed. Published by Industrial Minerals Information Limited, United Kingdom, 1999.

NOGUEIRA, N. A. S.; SILVA, E. B.; JARDIM, P. M.; SASAKI, J. M. Synthesis and characterization of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles obtained through gelatin. **Materials Letters**, v. 61 4743-4746, 2007.

O' KUBO, S.R.; KANAWATI, A.; RICHARDS, M. W.; CHILDRESS, S. Evaluation of visual and instrumental shade matching. **J Prosthet Dent**, St., Louis, v. 80, n. 6, p. 642-648, 1998.

OLIVEIRA, F. S.; PIMENTEL, P. M.; NICODEMO, J. P.; MELO, M. A. F.; MELO, D. M. A. Síntese e caracterização de La<sub>0,7</sub>m<sub>0,3</sub>niO<sub>3</sub> (m = ca e sr) obtido por glt para aplicação em reação de reforma à seco. In: **Anais do Congresso Brasileiro de Ciências e Engenharia e dos Materiais**, PE, 2008.

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.

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.** n. 3, 330, 697, July 11, 1967.

PIMENTEL, P. M.; MARTINELLI, A. E.; MELO, D. M. A.; PEDROSA, A. M. G.; CUNHA, J. D.; CARLOS NECO DA SILVA JÚNIOR, C. N. S. Pechini Synthesis and Microstructure of Nickel-Doped Copper Chromites. **Materials Research**, 8, 2: 221, 2005.

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.

PORTO, L.P.R.S. **Estudo in Vitro da Estabilidade de Cor e Opacidade de Cinco Sistemas Cerâmicos sob Influência do Envelhecimento Artificial Acelerado**. Tese (Doutorado em Odontologia), Programa de Pós-Graduação em Odontologia, FORP, Ribeirão Preto-SP, 2007.

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.

QUINELATO, A. L.; LONGO E.; LEITE E. R.; BERNARDI, M. I. B.; VARELA, J. A. Synthesis and Sintering of ZrO<sub>2</sub>- CeO<sub>2</sub> Powder by use of Polimeric Precursor Based on Pechini Process. **Journal of Materials Science**, v. 26, n. 15, p. 3825-3830, 2001.



REDDY, B. J.; FROST, R. L. Spectroscopic Characterization of Chromite from the Moa-Baracoa Ophiolitic Massif, Cuba. **Spectrochimica Acta A**, 61: 1721, 2005.

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

REIS, A. C. **Envelhecimento artificial acelerado de resinas compostas** – análise da superfície e estudo da alteração de cor por meio de colorímetro espectrofotométrico. 2003. Tese (Doutorado) - Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, 2003.

RUBINGER, C.P.L.; GOUVEIA, D. X.; NUNES, J.F.; SALGUEIRO, C. C. M.; PAIVA, J. A. C.; GRAÇA, M. P. F.; ANDRÉ, P.; COSTA, L. C. Microwave dielectric properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles ferrites. **Microwave and Optical Technology Letters**, v. 49, n. 6, 2007.

RYAN, W.; RADFORD, C. Production, testing and quality control. **Whitewares** 1: 271, 1987.

SALESKI, C. G. Color, light and shade matching **J Prosth Dent**, St. Louis, v. 27, n. 3, p. 263-268, 1972.

SÁNCHEZ, E. Matérias-Primas para Fabricação de Fritas e Esmaltes Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 2, n.3/4, p. 32-40, 1997.

SANTOS, L. P. S. **Caracterização óptica e estrutural de  $\text{PbTiO}_3$  nanoestruturado** obtido por moagem mecânica de alta energia. 2002. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, USP, São Paulo, 2002.

SCHANDA, J. **CIE colorimetry and color display**. 2005. Disponível em: <<http://www.knt.vein.hu>> Acesso em: 14/10/2010.

SCHEJHAL, F.; VOGLTANS, D.; CAMARA, B. Colorantes Cerâmicos Su Aplicación y Selección. **Cerámica Información**, 220: 33, 1996.

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.

SEGHI, R. R.; HEWLETT, E. R.; KIM, J. Visual and instrumental colorimetric assessments of small color differences on translucent dental porcelain. **J Dent Res**, Chicago, v. 68, n. 12, p. 1760-1764, 1989 (b).

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

SILVA, M. R. S. **Pigmentos a Base de Ortotitanato de Magnésio Dopado com Cobalto, Ferro ou Manganês**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, João Pessoa, 2006.

SKOOGY, D. A. & LEARY, J. J. **Principles of instrumental Analysis**, 5<sup>th</sup> ed., Sanders College Publishing, USA, 1998.

SOL-GEL CHEMISTRY. Disponível em: <http://www.psrc.usm.edu/mauritz/solgel.html>. Acesso em: 20 de setembro de 2010.

SOSMAM, L. P.; FONSECA, R. J. M.; JUNIOR, A. D. T.; ABRITTA, T. Fotoluminescência em Amostras Policristalinas de Galato de Magnésio Dopado com Ni<sup>2+</sup>. **Cerâmica**, 52: 200, 2006.

SOUZA, N. A. **Sinterização de nanopartículas de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por gelatina comestível**. 2005, 105 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Federal do Ceará, UFC, Fortaleza.

SOUZA, S. C. **Pigmentos de Diferentes Cores a partir do Espinélio Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>**. 2005. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, João Pessoa-PB, 2005.

SPINELLI, A.; OLIVEIRA, P. N.; PASKOCIMAS, A. C. Síntese de Pigmento Cerâmico de Óxido de Ferro Encapsulado em Sílica Amorfa para Aplicações Cerâmicas a Altas Temperaturas (1100-1200 °C). **Cerâmica Industrial**, 8:46, 2003.

SPROULL, R. C. Color matching in dentistry. Part I. The three-dimensional nature of color. **J Prosth Dent**, St. Louis, v. 29, n. 4, p. 416-424, 1973.

VASILIEV, A. N.; MARKINA, M. M.; ISOBE, M.; UEDA, Y. Specific heat and magnetic susceptibility of spinels compounds CdV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e MgTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 300: e375, 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 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 64: 425, 2006.

WEE, A. G.; MONAGHAN, P. and JOHNSTON, W. M., Variation in color between intended matched shade and fabricated shade of dental porcelain. **J Prosthet Dent**. 2002 Jun;87(6):657-66.

WERNER, J. S. Aging through the eyes of Monet. In: BACKHAUS, W. G. K.; KLIEGL, R; WERNER, J. S. **Color Vision: Perspectives From Different Disciplines**. Berlin, 1998. p. 3-41.

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

WEY, X.; CHEN, D. Synthesis and characterization of nanosized aluminate spinel by sol-gel technique, **Materials Letters**, 60: 823, 2006.

XANTHOPOULOU, G. G. **Self-propagating SHS of Inorganic Pigments**, The American Ceramic Society Bulletin, p. 87-96, 1998.

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.

ZANNINI, P. Colore, Pigmenti e Colorazione In: **Ceramica, Published by Società Cerâmica Italiana Modena**. 1<sup>a</sup> 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.