

## **PREPARAÇÃO DE SISTEMAS SÓLIDOS VISANDO APLICAÇÃO COMO PIGMENTO CERÂMICO**

GERBESON CARLOS BATISTA DANTAS<sup>1\*</sup>; PATRÍCIA MENDONÇA PIMENTEL<sup>2</sup>;

<sup>1</sup>Graduação em Engenharia Civil, UFERSA, Angicos-RN, gerbeson\_dantas@hotmail.com;

<sup>2</sup>Dra. em Ciência e Engenharia de Materiais, DCETI, Angicos-RN, pimentelpm@ufersa.edu.br.

Apresentado no  
Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC'2018  
21 a 24 de agosto de 2018–Maceió-AL, Brasil

**RESUMO:** Este trabalho tem como objetivo sintetizar sistemas sólidos  $\text{LaCrO}_3\text{-CaCrO}_4$  pelo método gelatina, visando aplicação como pigmento cerâmico. Os pós derivados do processo de síntese foram calcinados a 800 °C e 1000 °C para obtenção das fases cristalinas. Em seguida, foram caracterizados por difração de raios-x, seguido por refinamento Rietveld para identificação das fases presentes; microscopia eletrônica de varredura para investigação da morfologia dos pós; espectroscopia difusa na região do Uv-Visível e colorimetria CIE-L\*a\*b\* para determinação das propriedades ópticas. Em seguida, os pigmentos foram incorporados ao esmalte transparente brilhante na proporção de 2% em peso e determinado os parâmetros colorimétricos. Os difratogramas de raios-x mostram que os sistemas sólidos  $\text{LaCrO}_3\text{-CaCrO}_4$  foram formados nas duas temperaturas, entretanto a 1000 °C, foi identificada a fase segregada  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CrO}_3$ . Os pós apresentaram porosidade regular e estrutura de partícula arredondada. Em relação à cor, os pigmentos calcinados a 800 °C resultaram em uma cor em tons pastel, enquanto os pigmentos calcinados a 1000 °C resultaram em tons acinzentados. A incorporação do pigmento na matriz vítrea foi bem-sucedida, uma vez que foi observada compatibilidade química e térmica dos esmaltes obtidos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Sistemas cristalinos, pigmentos cerâmicos, método gelatina.

### **PREPARATION OF SOLID SYSTEMS FOR APPLICATION AS CERAMIC PIGMENT**

**ABSTRACT:** This work aims to synthesize solid systems  $\text{LaCrO}_3\text{-CaCrO}_4$  by the gelatin method, aiming application as ceramic pigment. The powders derived from the synthesis process were calcined at 800 °C and 1000 °C to obtain the crystalline phases. Then, they were characterized by X-ray diffraction, by Rietveld refinement to identify the present phases; scanning electron microscopy for investigation of the morphology of the powders; diffuse spectroscopy in the Uv-Visible region and CIE-L\*a\*b\* colorimetry for determination of optical properties. Then the pigments were incorporated into the transparent glaze in the proportion of 2% by weight and the colorimetric parameters were determined. The x-ray patterns show that the solid  $\text{LaCrO}_3\text{-CaCrO}_4$  systems were formed at both temperatures, however at 1000 °C, the secreted phase  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CrO}_3$ . The powders had regular porosity and rounded particle structure. Regarding color, pigments calcined at 800 °C resulted in a pastel color, while pigments calcined at 1000 °C resulted in greyish tones. The incorporation of the pigment in the vitreous matrix was successful, since it was observed chemical and thermal compatibility of glaze.

**KEYWORDS:** Crystalline systems, ceramic pigments, gelatin method.

### **INTRODUÇÃO**

A estrutura perovskita, com a fórmula  $\text{ABO}_3$ , tem ganhado notoriedade entre a comunidade científica em razão da sua versatilidade, de modo ser capaz de gerar uma grande família de sólidos, inclusive, permitindo a incorporação de dopantes em sua estrutura, modificando as propriedades destes, em função da sua aplicação (Villas Bôas & Souza, 2011).

Nessa estrutura, os cátions do sítio A são predominantemente dos grupos alcalinos, metais alcalino-terrosos ou lantanídeos com número de coordenação 12. Já os cátions do sítio B, são

compostos por metais de transição, com número de coordenação 6, enquanto os oxigênios ocupam os sítios aniônicos (Tanaka & Misono, 2001).

Estes compostos foram inicialmente estudados pelas suas propriedades tais como ferroeletricidade, piezoeletricidade, piroelectricidade, efeitos magnéticos e, mais recentemente, como pigmento cerâmico (Ribeiro et al., 2011; Lucena et al., 2013). Os pigmentos cerâmicos são compostos inorgânicos tendo como constituintes um elemento cromóforo responsável pela cor.

Dentre às principais propriedades de um bom pigmento são a estabilidade química e térmica, não geração gases e flocos na superfície do esmalte (Furukawa et al., 2006). Frequentemente, essas propriedades são atribuídas à estrutura e elementos químicos que compõem os pigmentos. Entretanto, sabe-se que a rota de síntese exerce influência substancial nas propriedades finais (Pimentel et al., 2017).

Nesse sentido, este trabalho tem como objetivo sintetizar sistemas sólidos  $\text{LaCrO}_3\text{-CaCrO}_4$  pelo método gelatina, visando aplicação como pigmento cerâmico em esmaltes transparentes brilhantes.

## MATERIAL E MÉTODOS

Os reagentes utilizados para síntese dos pós foram: o nitrato de cálcio nonahidratado  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (ISO FAR, 99,7%), nitrato de lantânio hexahidratado  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 99,9%) e o nitrato de cromo nonahidratado  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Vetec, 99,9%). A gelatina foi cedida pela empresa GELITA. Os esmaltes e os substratos cerâmicos foram cedidos pelas empresas Vittra e BQMIL, respectivamente.

A rota de síntese empregada neste trabalho foi o método gelatina, conforme reportado em trabalhos anteriores (Pimentel et al., 2016; Pimentel et al., 2017). A gelatina foi colocada em um bécker com 150 ml de água deionizada, sob agitação em temperatura de aquecimento de 50 °C. Após a dissolução da gelatina na água, foram adicionados os nitratos metálicos e a dispersão foi mantida a temperatura de 80 °C, até a formação de um gel. O proporcionamento gelatina/nitratos metálicos foi obtido pela relação estequiométrica de 1:1. Então, a mistura foi levada a mufla a 400 °C, durante 2h, para remoção do excesso de matéria orgânica incorporada no processo de síntese. Em seguida, os pós precursores derivados do processo de queima, foram calcinados a 800°C e 1000°C durante 4h para obtenção do pigmento. Os pigmentos obtidos foram incorporados ao esmalte transparente brilhante numa proporção 2% em massa de pigmento. Uma vez homogeneizado, os substratos foram revestidos pelo esmalte e calcinados a 1100°C, por 15 minutos para vitrificação do esmalte.

Então, os pós foram caracterizados por: difração de raios-x (equipamento modelo XRD-6000 Shimadzu, operando com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , com ângulo de  $2\theta$  variando de 10° a 80°); Os padrões de difração foram ajustados e refinados pelo método Rietveld (Rietveld, 1969); microscopia eletrônica de varredura (microscópio JEOL SEM LV); análise óptica CIE-L\*a\*b\* (colorímetro Gretag Macbeth color-eye 2180); espectroscopia de reflectância difusa (espectrofotômetro UV-Visible Shimadzu, com reflectância acessória UV-2550 com um comprimento de onda na região de 200-800 nanômetros). O esmalte foi caracterizado por fluorescência de raios-x (modelo EDX720 da Shimadzu). As cerâmicas obtidas foram caracterizadas por colorimetria CIE-L\*a\*b\*.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios-x nas duas temperaturas estão apresentados na Figura 1. Com base nos difratogramas, os pós sintetizados apresentaram fase majoritária ( $\text{LaCrO}_3$ ) com estrutura tipo perovskita, uma vez que a reflexão principal ocorreu entre  $30^\circ < 2\theta < 35^\circ$ , característico dessa estrutura. Em relação às fases cristalinas, os pós calcinados a 800° C apresentaram duas fases cristalinas:  $\text{CaCrO}_4$  (JCPDS 087-1647) e  $\text{LaCrO}_3$  (JCPDS 071-1231), com simetria distorcida para ortorrômbica, justificado pelos valores dos parâmetros de rede. Já os pós calcinados a 1000 °C apresentaram, além das fases mencionadas acima, fase minoritária  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CrO}_3$  (JCPDS 086-1136).

Os pós apresentaram tamanho de cristalito máximo de 821,9891 nm, o que é um bom resultado, uma vez que pigmentos nanométricos resultam em menor floculação na superfície do esmalte, melhor dispersão de partículas e maior área superficial, beneficiando o pleno desenvolvimento da cor. Somando-se a isso, foi observado que os pós aumentaram de tamanho conforme aumentou a temperatura de calcinação. Segundo Costa et al. (2014), esse comportamento é esperado, pois a temperatura é força motriz de coalescência das partículas. O valor de otimização do

refinamento (SIG) foi aceitável, denotando precisão do refinamento Rietveld, dado que é considerado um bom refinamento quando o valor do SIG é inferior a 2 (Pimentel et al., 2016).

Figura 1. Difratogramas de raios-x das amostras calcinadas a) 800 °C e b) 1000 °C

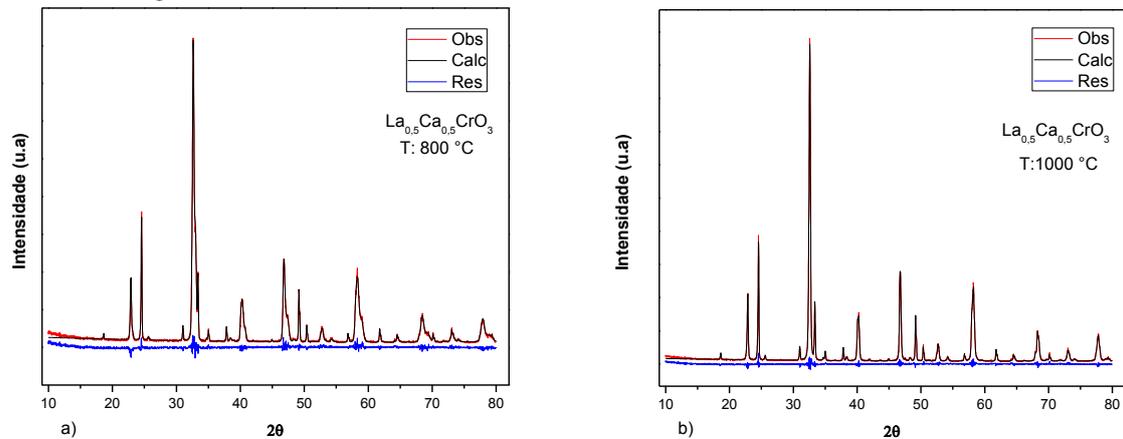
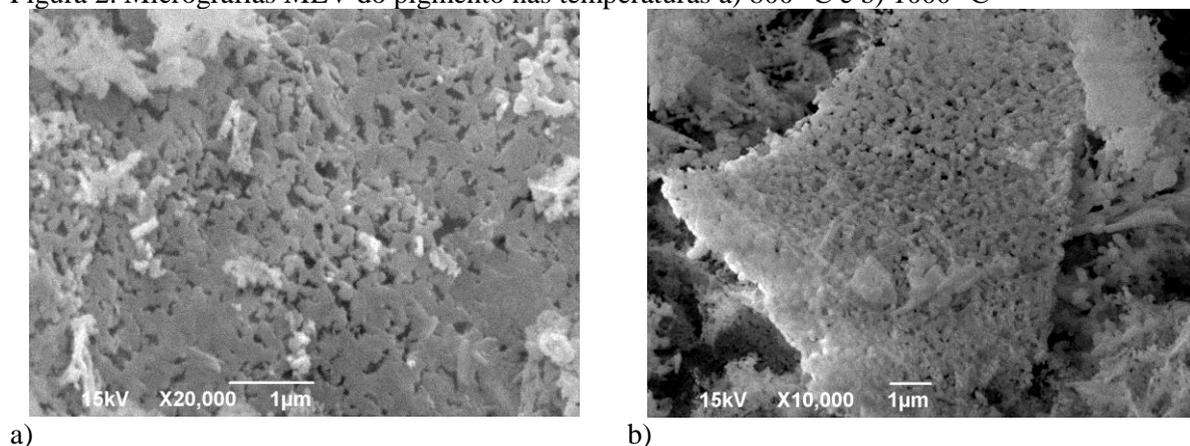


Tabela 1. Parâmetros microestruturais dos sistemas sólidos

JCPDS (carta)	T (°C)	Parâmetros de Rede			Tamanho Cristalito (nm)	Fração Volumétrica (%)	SIG			
		a(Å)	b(Å)	c(Å)						
CaCrO <sub>4</sub> 087-1647	800	7,240	7,2403	6,2961	90°	90°	90°	540,007	39,1455	1,46
LaCrO <sub>3</sub> 071-1231	800	5,513	5,4768	7,7562	90°	90°	90°	169,640	60,8545	1,46
CaCrO <sub>4</sub> 087-1647	1000	7,2384	7,2384	6,2954	90°	90°	90°	821,9891	19,9717	1,59
LaCrO <sub>3</sub> 071-1231	1000	5,5102	5,4680	7,7456	90°	90°	90°	298,97935	52,9705	1,59
La <sub>0,5</sub> Ca <sub>0,5</sub> CrO <sub>3</sub> 086-1136	1000	5,4229	7,6539	5,4617	90°	90°	90°	555,6663	27,0578	1,59

A Figura 2 apresenta as micrografias da amostra nas duas temperaturas de calcinação. Observa-se que os pós apresentam-se porosos, distribuídos regularmente e apresentam estrutura arredondada. A estrutura porosa é derivada da evolução dos gases da calcinação da matéria orgânica inserida no processo de síntese gelatina. Os aglomerados exibidos na Figura 2 corroboram com os resultados dos parâmetros microestruturais, mostrando que os pós são nanométricos e a formação dos aglomerados se dá pelas interações interfaciais (Dutra et al., 2018).

Figura 2. Micrografias MEV do pigmento nas temperaturas a) 800 °C e b) 1000 °C



a)

b)

A Figura 3 exibe os espectros de reflectância difusa da amostra nas duas temperaturas (800 e 1000 °C). O estudo da formação da cor revela que esta é um fenômeno proporcionado pelo não preenchimento dos orbitais d. Como o  $\text{La}^{3+}$  e o  $\text{Ca}^{2+}$  possuem  $d^{10}$  e  $d^0$  respectivamente, não contribuem para a cor. Nesse sentido, o íon  $\text{Cr}^{3+}$  é o único responsável pela cor, uma vez que apresenta  $d^3$ . Segundo Dondi et al. (2006), o  $\text{Cr}^{3+}$  realiza quatro transições possíveis:  ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$  (em 440 nm);  ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$  (em 570 nm);  ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^2G)$  (em 640 nm);  ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^2E({}^2G)$  (em 740 nm). Com base nos espectros, observa-se que as bandas características do  $\text{Cr}^{3+}$  aparecem nas duas temperaturas pouco intensas na região de 640 nm. Na amostra calcinada a 800 °C, a banda é justificada pela transição d-d na fase majoritária, resultando numa cor pastel. Já a amostra a 1000 °C, além da fase majoritária, há influência da fase  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CrO}_3$  (Tabela 1), distorcendo a cor para tons acinzentados, devido as transições na região fora do espectro do visível. Esses resultados são corroborados pelas coordenadas colorimétricas e pelo  $\Delta E$  apresentadas na Tabela 2.

Figura 3. Espectros de reflectância difusa dos pigmentos

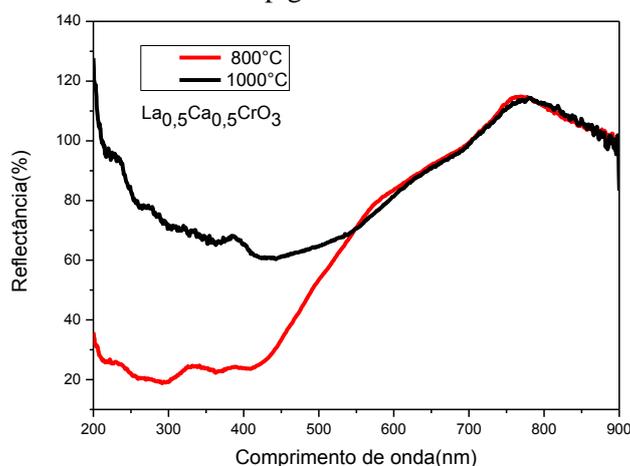


Tabela 2. Coordenadas colorimétricas das amostras

Amostra	Temperatura	L*	a*	b*	$\Delta E$
$\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CrO}_3$	800 °C	58,17	2,68	18,71	-
$\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CrO}_3$	1000 °C	39,08	1,63	1,49	25,73

A Tabela 3 evidencia as coordenadas colorimétricas dos esmaltes preparados a partir da incorporação dos pigmentos na matriz vítrea brilhante. Observou-se que após a incorporação no esmalte, os parâmetros colorimétricos não sofreram deslocamento significativo, revelando que houve compatibilidade química entre os componentes do esmalte e do pigmento. A satisfatória estabilidade de cor do esmalte está apresentada na Tabela 3, que evidenciou  $\Delta E$  bastante inferior a 10.

Tabela 3. Coordenadas CIE-L\*a\*b\* dos pigmentos quando incorporados no esmalte brilhante

Amostra	Tipo	Temperatura	L	a*	b*	$\Delta E$
$\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CrO}_3$	Pigmento	800 °C	58,17	2,68	18,71	4,230
$\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CrO}_3$	Esmalte	800 °C	61,12	2,18	15,71	
$\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CrO}_3$	Pigmento	1000 °C	39,08	1,63	1,49	3,015
$\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CrO}_3$	Esmalte	1000 °C	42,06	1,54	1,94	

O bom desempenho da incorporação é explicado pela composição química do esmalte brilhante apresentado na Tabela 4. O elevado teor de sílica e alumina, combinado com o baixo teor de óxido de zinco e impurezas inferiores a 1% resultaram na baixa reatividade do esmalte (Ahmadi et al., 2009). Os valores de luminosidade L do pigmento e do esmalte foram similares, provavelmente creditado aos baixos teores de  $\text{CaO}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ , que bloqueiam o desenvolvimento completo da cor (Pereira & Bernardin, 2012).

Tabela 4. Composição química do esmalte transparente brilhante

Composição química (%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	ZnO	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CuO
TB	64,570	21,251	6,614	3,428	3,207	0,609	0,253	0,059	0,009

## CONCLUSÃO

Os sistemas LaCrO<sub>3</sub>-CaCrO<sub>4</sub> apresentaram estrutura ortorrômbica, fase majoritária LaCrO<sub>3</sub>, com segregação de fase quando calcinadas a 1000 °C. A morfologia foi porosa, regular e nanométrica. Quanto à cor, a amostra possuiu tons pastel e acinzentados em função da temperatura de calcinação. Em relação à aplicação nos substratos cerâmicos, a coloração dos pigmentos foi preservada no esmalte transparente brilhante, sinalizando que houve compatibilidade química entre os pigmentos e componentes do esmalte, bem como os sistemas sólidos resultaram em cores estáveis termicamente.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pela concessão de bolsa de pesquisa ao primeiro autor, a empresa VITTRA pelo fornecimento dos esmaltes e a BQMIL pelo fornecimento dos substratos cerâmicos utilizados nesse trabalho.

## REFERÊNCIAS

- Ahmadi, S.; Aghaei, A.; Yekta, B.E. Synthesis of Y(Al,Cr)O<sub>3</sub> red pigments by co-precipitation method and their interactions with glazes. *Ceramics International*, v.35, p.3485-3488, 2009.
- Dondi, M.; Gruciane, G.; Guarani, G.; Matteucci, F.; Raimondo, M. The role of counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr, Mn, Ni- and V doped rutile ceramic pigments Part 2. Colour and technological properties. *Ceramics International*, v.32, p. 393-405, 2006.
- Dutra, J.L.S.; Dantas, G.C.B.; Pimentel, P.M.; Aquino, F.M.; Costa, A.F.; Lima, A.C.; Oliveira, R. M. P. B. Caracterização óptica e estrutural de ortoferritas de lantânio dopadas com cromo e alumínio. *Cerâmica*, v. 64, p. 1-7, 2018.
- Furukawa, S.; Masui, T.; Imanaka, N. Synthesis of new environment-friendly yellow pigments. *J. Alloys Compd.*, v.418, p. 255-259, 2006.
- Lucena, G. L.; Souza, J.J.N.; Maia, A.S.; Soledade, L.E.B.; Longo, E.; Souza, A.G.; Santos, I. M. G. New methodology for a faster synthesis of SrSnO<sub>3</sub> by the modified Pechini method. *Cerâmica*, v.59 p.249-253, 2013.
- Oliveira, F.S.; Pimentel, P.M.; Oliveira, R.M.P.B.; Melo, D.M.A.; Melo, M.A.F. Effect of lanthanum replacement by strontium in lanthanum nickelate crystals synthesized using gelatin as organic precursor. *Materials Letters*, v.64, p.2700-2703, 2010.
- Pereira, O.C.; Bernardin, A.M. Ceramic colorant from untreated iron ore residue. *Journal of Hazardous Materials*, v.233-234, p.103-111, 2012.
- Pimentel, P.M.; Barbosa, K.M.B.; Gomes, D.K.S.; Costa, A.F.; Araújo, D.M.A.; Oliveira, R.M.P.B. Optical and structural properties of lanthanum chromite synthesized by microwave assisted self-combustion method. *Materials Science Forum*, v.881, p.7-11, 2016.
- Pimentel, P.M.; Lima, S.V.M.; Costa, A.F.; Câmara, M.S.C.; Carregosa, J.D.C.; Oliveira, R.M.P.B. Gelatin synthesis and color properties of (La, Pr, Nd) lanthanide aluminates. *Ceramics International*, v.43, p.6592-6596, 2017.
- Ribeiro, J.P.; Borges, F.M.M.; Pimentel, P.M.; Oliveira, M.R.P.B.; Melo, D.M.A.; Bicudo, T.C. Síntese e estudo microestrutural de perovskitas tipo La<sub>0,8</sub>Ca<sub>0,2</sub>MO<sub>3</sub> (M: Co e Mn) para aplicação em catálise automotiva. *Cerâmica*, v.57, p.348-351, 2011.
- Rietveld, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, v.2, p.65-71, 1969.
- Tanaka, H.; Misono, M. Advances in Designing Perovskite Catalysts. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v.5, n.5, p.381-383, 2001.
- Villas-Bôas, L.A.; Souza, D.P.F. Efeito da co-dopagem com Pr e Mn nas propriedades elétricas de Sr-LaAlO<sub>3</sub>. *Matéria*, v.15, p. 1-11, 2010.