

# Preparação de pigmentos de aluminatos de cobalto para aplicação em vidrados cerâmicos

## *(Preparation of cobalt aluminates pigments for use in ceramic glazes)*

A. F. Costa<sup>1</sup>, P. M. Pimentel<sup>2</sup>, D. M. A. Melo<sup>1</sup>, M. S. C. Câmara<sup>3</sup>, L. Chantelle<sup>4</sup>,  
M. A. F. Melo<sup>1</sup>, R. L. B. A. Medeiros<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Laboratório de Tecnologia Ambiental, Av. Senador Salgado Filho, 3000, Natal, RN, Brasil 59078-970

<sup>2</sup>Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Campus Angicos, Angicos, RN

<sup>3</sup>Universidade Federal Rural de Pernambuco, Serra Talhada, PE, Brasil 56909-535

<sup>4</sup>Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, Brasil 58051-900

asenete@yahoo.com.br, pimentelmp@ufersa.edu.br, daraujomelo@gmail.com, suelymcc@hotmail.com, laischantelle@bol.com.br, mafm.ufrn@gmail.com, rodolfo Luiz.engenharia@hotmail.com

### Resumo

Os pigmentos inorgânicos são os mais utilizados industrialmente, pois apresentam maior estabilidade química e térmica e podem ser produzidos com um elevado grau de pureza e uniformidade. Essas características levaram ao desenvolvimento de diferentes cores intensas, estáveis e adequadas ao uso como pigmentos. O presente trabalho tem por objetivo sintetizar materiais cerâmicos com estrutura espinélio para uso como pigmento cerâmico e aplicá-los em fritas cerâmicas. O processo de síntese foi realizado pela rota da gelatina e com os pós obtidos foram conduzidos um estudo de evolução de fases cristalinas por meio de difração de raios X, refinamento das estruturas por meio do método Rietveld, espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia na região do UV-visível e colorimetria. Foram observadas nos difratogramas reflexões características da estrutura espinélio. O tamanho médio de cristalito e a cristalinidade aumentou com o aumento da temperatura de calcinação. A coloração dos pigmentos variou do azul claro ao violeta azul.

**Palavras-chave:** síntese de espinélio, pigmentos cerâmicos, gelatina.

### Abstract

*Inorganic pigments are the most widely used in industries, since they have greater chemical and thermal stability and can be produced with high purity and uniformity. These characteristics led to the development of different intense, stable and suitable colors for use as pigments. This paper aims to synthesize ceramic materials with spinel structure for use as ceramic pigment and apply them in ceramic frits. The synthesis procedure was performed by gelatin method and the powders were studied in terms of evolution of crystalline phases by X-ray diffraction (XRD), refinement of the structures through the Rietveld method, spectroscopy in the infrared region, scanning electron microscopy, UV-visible spectroscopy and colorimetric analysis. XRD patterns showed the characteristic reflections of the spinel structure. The average crystallite size and crystallinity increased with increasing calcination temperature. The color of pigments ranged from pale blue to blue violet.*

**Keywords:** spinel synthesis, ceramic pigments, gelatin.

## INTRODUÇÃO

Os pigmentos cerâmicos, embora tenham sido descobertos há vários anos, continuam sendo pesquisados até hoje em busca de novos tons e cores cada vez mais reprodutíveis e estáveis. Assim, torna-se necessário o desenvolvimento de novos pigmentos e métodos de síntese que superem as desvantagens apresentadas pelo processo industrialmente já consolidado (método convencional - reação no estado sólido) [1]. A palavra pigmento é originária do latim *pigmentum*, o que denota cor. Na indústria cerâmica os pigmentos podem ser descritos como substâncias inorgânicas constituídos por uma matriz cerâmica de natureza cristalina e um elemento

cromóforo responsável pela coloração, que sejam estáveis termicamente, insolúveis nos vidrados, resistentes a ataques químicos e físicos e que não produzam emissão de gases [2]. Atualmente, muitos setores industriais, como plásticos, cosméticos, vernizes, tinta de impressão para papel e tecido, decoração, materiais de construção, entre outros, utilizam os pigmentos inorgânicos [3, 4]. Particularmente no setor cerâmico estes colorantes são ditos pigmentos cerâmicos e são caracterizados principalmente pela estabilidade térmica elevada [5]. A maior parte dos pigmentos inorgânicos é de substâncias que possuem uma estrutura cristalina determinada. Estruturalmente, um 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 [6].

A síntese de novos pigmentos inorgânicos tem sido investigada por diversos grupos de pesquisas e em particular na preparação de pigmentos coloridos em altas temperaturas que são utilizados na indústria cerâmica em revestimentos cerâmicos. O processo de síntese abordado neste trabalho é um método relativamente 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 [7, 8]. A gelatina tem várias cadeias de proteínas compostas de aminoácidos e estas podem se coordenar a íons metálicos através de sítios básicos (grupo amina e carboxila) a partir destas grandes cadeias [9], sendo esse processo uma nova alternativa de obtenção de pigmentos. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a viabilidade do método quanto às propriedades térmicas, estruturais e morfológicas dos compostos  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$  para posterior aplicação em substratos cerâmicos.

## EXPERIMENTAL

**Síntese dos pigmentos cerâmicos:** para sintetizar os compostos  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$  foram utilizados nitrato de zinco hexahidratado (98% Vetec), nitrato de cobalto hexahidratado (99% Acros Organics) e nitrato de alumínio nonahidratado (98% Synth). Foi adicionada gelatina de uso farmacêutico em um béquer contendo 150 mL de água deionizada sob agitação constante a 50 °C a fim de dissolvê-la. A dispersão permaneceu sob aquecimento até aproximadamente 70 °C. Em seguida foi acrescentado lentamente o nitrato de cobalto por 15 min e, posteriormente, o nitrato de alumínio nonahidratado. No caso do composto  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$ , foi adicionado nitrato de zinco. A temperatura foi aumentada para 90 °C ocorrendo

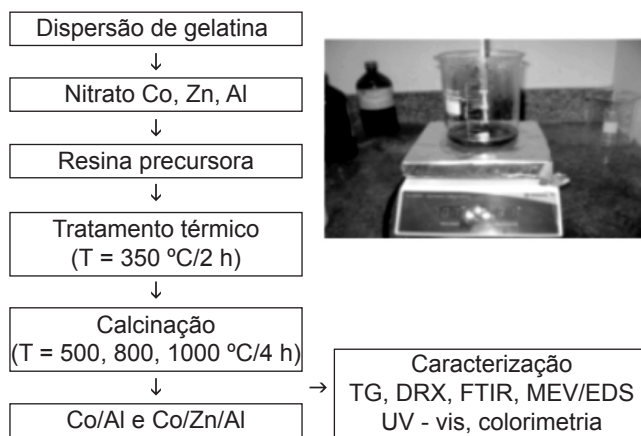


Figura 1: Fluxograma da síntese pelo método da gelatina para obtenção dos pigmentos  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$ .  
[Figure 1: Flow chart of the synthesis by the gelatin method for obtaining  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$  pigments.]

assim a evaporação da água e formação de uma resina polimérica, que foi calcinada a 350 °C por 2 h com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min para a remoção de parte da matéria orgânica. O material resultante foi então calcinado por 4 h, a 10 °C/min, em 500, 800 e 1000 °C. A Fig. 1 ilustra o processo de síntese.

**Preparação das fritas:** os pigmentos foram aplicados aos esmaltes cerâmicos transparentes, onde foram utilizadas fritas transparentes brilhantes, cuja composição percentual em massa foi basicamente 80% de feldspato e 20% de bórax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 99,5%, Vetec). Os revestimentos foram obtidos usando misturas de 2% em massa de pigmento para 98% de fritas; foram utilizados 200 g de fritas em 60 mL de solução aquosa contendo uma concentração mássica de 0,2% de carboximetilcelulose (CMC 99,5%, Synth) e 0,1% de hexametilfosfato de sódio. O fluxograma do processo de revestimento cerâmico está esquematizado na Fig. 2.

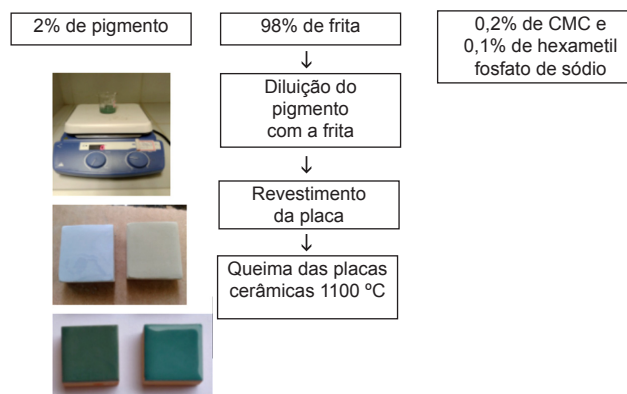


Figura 2: Fluxograma do processo de revestimento da placa cerâmica.

[Figure 2: Flowchart of the ceramic plate coating process.]

**Caracterização dos pigmentos:** o pó precursor foi submetido à análise termogravimétrica (TGA50, Shimadzu) nas condições de temperatura entre 30 e 900 °C na taxa de aquecimento 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio. Foram realizadas análises de difração de raios X em um equipamento Shimadzu XRD-6000 com radiação  $\text{Cu-K}\alpha$ , numa faixa de  $2\theta$  entre 20 e 80°. Os tamanhos de cristalito foram obtidos a partir da equação de Scherrer. Foram compactadas pastilhas para análise FTIR na faixa espectral de 4600 a 400  $\text{cm}^{-1}$  em espectrofotômetro Shimadzu IR Prestige-21. A análise morfológica dos pós calcinados foi obtida por microscopia eletrônica de varredura em um equipamento Philips XL-30 ESEM. Para determinação das medidas colorimétricas no sistema  $\text{CIEL}^*a^*b^*$ , foi utilizado um colorímetro Gretag Macbeth Color-eye 2180.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de análise termogravimétrica (TG) dos pós estão apresentadas na Fig. 3. Nessas amostras percebe-se uma perda de massa inicial até aproximadamente 300 °C, referente à saída da água e também pode estar relacionada à eliminação da prolina presente na gelatina. Em um segundo

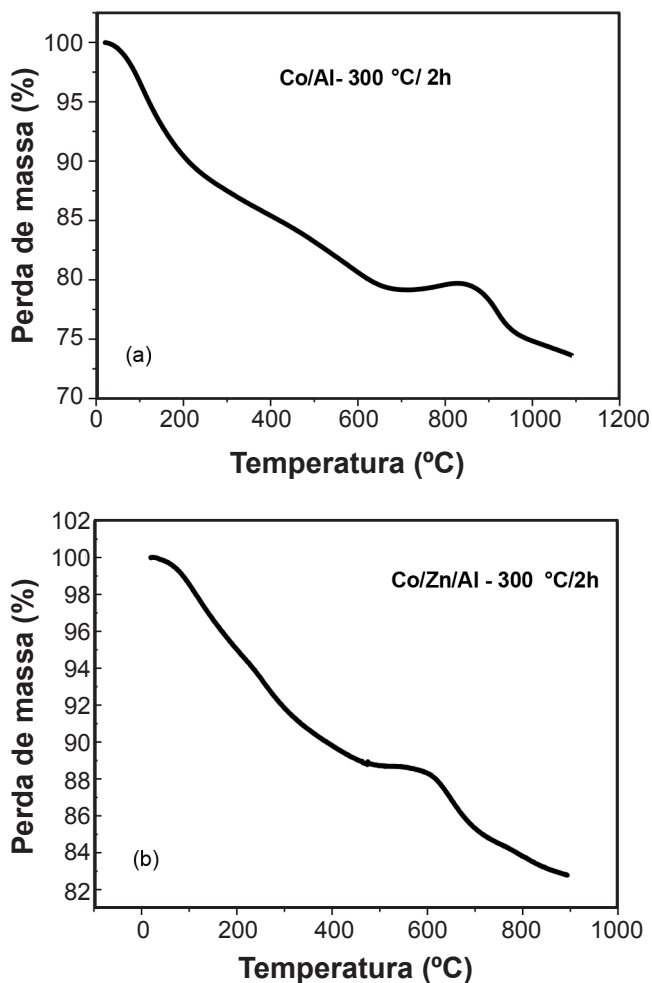


Figura 3: Curvas de análise termogravimétrica (TG) dos pós precursores (a)  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  e (b)  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$ .  
[Figure 3: Thermogravimetric curves (TG) of precursor powders (a)  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  and (b)  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$ .]

evento, a perda de massa que ocorre entre 300 e 600 °C pode ser atribuída à eliminação dos fragmentos de aminoácidos, provenientes da gelatina [10]. Na Fig. 3a observa-se, um pequeno ganho de massa após 600 °C, consequência de um pequeno ganho de oxigênio que pode ser proveniente de uma mudança de fase formando outro óxido ou da captura de oxigênio para preenchimento de vacâncias na amostra [11]. A degradação total da gelatina ocorre em temperaturas altas devido à interação forte entre os grupos amino e carboxílico da glicina com os íons metálicos [12]. As perdas de massa total no intervalo de 0 a 900 °C foram de aproximadamente 26% e 17% para os pós  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$ , respectivamente.

Os difratogramas de raios X dos compostos  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$  são mostradas na Fig. 4. De acordo com a caracterização estrutural a amostra  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  calcinada a 500 °C por 4 h apresentou estrutura amorfa; já o material calcinado a 800 °C mostrou uma única fase cristalina de simetria cúbica, identificada pelo arquivo JPCDS 38-0814, correspondente à fase espinélio. O difratograma do composto  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  calcinado a 1000 °C revelou a formação da

estrutura espinélio cúbica com 90,24% da fase majoritária, e 9,76% correspondente à formação da fase secundária  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O composto  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$  foi monofásico em 500, 800 e 1000 °C, com reflexões características da estrutura espinélio de acordo com o arquivo JPCDS 82-2252. A ausência de fases secundárias, e o surgimento da fase  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$  a uma temperatura relativamente baixa, é uma das vantagens desta rota de síntese, em comparação com outros métodos. Souza *et al.* [13] prepararam pigmentos azuis pelo método dos precursores poliméricos obtendo-se a fase única a temperatura de 800 °C. Visinescu *et al.* [14] sintetizaram o mesmo sistema por um novo método de síntese e obtiveram reflexões características ao espinélio com a formação da fase  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  também obtida a 800 °C.

As Tabelas I e II apresentam os valores de tamanho mé-

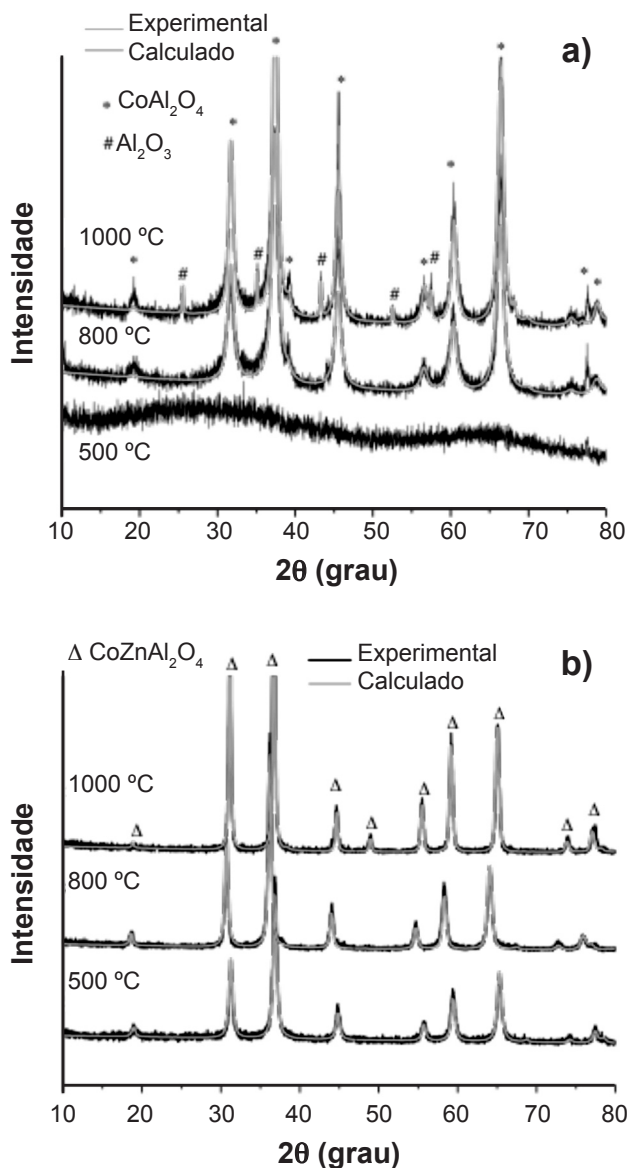


Figura 4: Difratogramas de raios X para a amostra (a)  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  e (b)  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$  calcinada a 500, 800 e 1000 °C.  
[Figure 4: X-ray diffraction patterns of (a)  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  and (b)  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$  calcined at 500, 800 and 1000 °C.]

Tabela I - Parâmetros microestruturais do composto  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .  
 [Table I - Microstructural parameters of the  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  compound.]

T (°C)	Sig (X <sup>2</sup> )	Rw	Fração (massa)		Parâmetro de D <sub>c</sub> (nm)		VC (Å <sup>3</sup> )	Cristalinidade (%)
			espinélio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	rede (Å)	rede (Å)		
500	-	-	-	-	-	-	-	-
800	1,45	20,50	100%	-	7,96	12,16	504	44,20
1000	1,48	20,46	90,24%	9,75%	7,96	15,91	504	51,94

Tabela II - Parâmetros microestruturais do composto  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$ .  
 [Table II - Microstructural parameters of the  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$  compound.]

T (°C)	Sig (X <sup>2</sup> )	Rw	Fração (massa)		Parâmetro de D <sub>c</sub> (nm)		VC (Å <sup>3</sup> )	Cristalinidade (%)
			espinélio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	rede (Å)	rede (Å)		
500	1,18	15,16	100%	-	8,08	22,49	527	62,88
800	1,12	18,79	100%	-	8,21	28,56	553	59,11
1000	1,28	17,34	100%	-	7,96	51,60	504	75,21

dio de cristalito e cristalinidade dos compostos  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$ . Nesses materiais, o tamanho médio de cristalito e cristalinidade aumentaram com o aumento da temperatura; isso ocorre porque, à medida que se aumenta a temperatura, as tensões internas diminuem, favorecendo o crescimento dos cristalitos e aumentando linearmente o seu tamanho. Deste modo, entre 800 e 1000 °C, o material não possui mais nenhuma modificação na organização a longo alcance, de forma que a energia fornecida ao sistema é utilizada, apenas, para o crescimento do cristal. O crescimento linear do tamanho do cristalito está relacionado com uma boa eliminação de carbono, favorecida pelo método de síntese [15]. No composto  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (Tabela I), os parâmetros de rede (7,96 Å) e o volume da célula (504 Å<sup>3</sup>) foram os mesmos para 800 e 1000 °C. Já na Tabela II, acompanhando a tendência crescente mostrada pelos valores de parâmetro de rede a 500 °C (8,08 Å) e 1000 °C (8,10 Å), o volume

da célula unitária (527 e 553 Å<sup>3</sup>, respectivamente) aumenta gradualmente pela cossustituição de zinco. O mesmo ocorre para os valores de tamanho de cristalitos a 500 °C (22,49 nm) e 1000 °C (51,60 nm).

Os espectros de infravermelho dos compostos  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$  calcinados a diferentes temperaturas são apresentados na Fig. 5; observam-se, em ambos os compostos, bandas características do espinélio que se estendem na faixa 500 a 900 cm<sup>-1</sup> [16]. A banda  $\nu_1$  localizada na faixa de 675 cm<sup>-1</sup> é atribuída às vibrações dos sítios tetraédricos e a banda  $\nu_2$  localizada na faixa de 518 cm<sup>-1</sup> corresponde às vibrações dos sítios octaédricos [17]. Meyer *et al.* [18] atribuem às duas bandas estreitas do Al-O, observadas no espectro de infravermelhos nos pós  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$  no intervalo de 500-900 cm<sup>-1</sup>, a diferentes estados de coordenação do oxigênio e átomos de Al (AlO<sub>6</sub>, AlO<sub>4</sub>). Segundo [19], as intensidades das bandas referentes

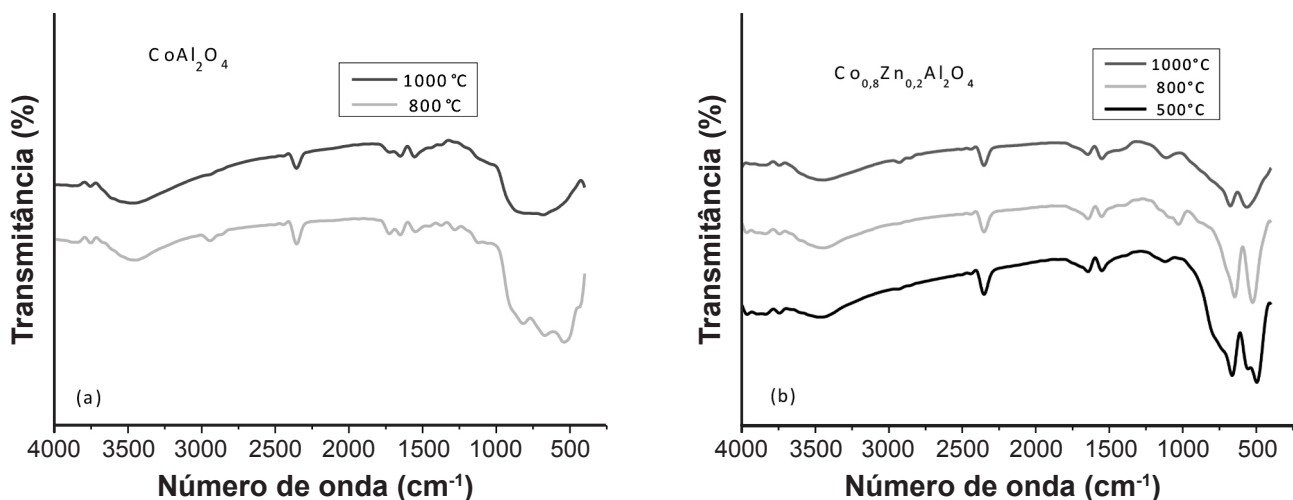


Figura 5: Espectros de infravermelho de (a)  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  e (b)  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$  calcinados a 500, 800 e 1000 °C.  
 [Figure 5: Infrared spectra of (a)  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  and (b)  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$  calcined at 500, 800 and 1000 °C.]



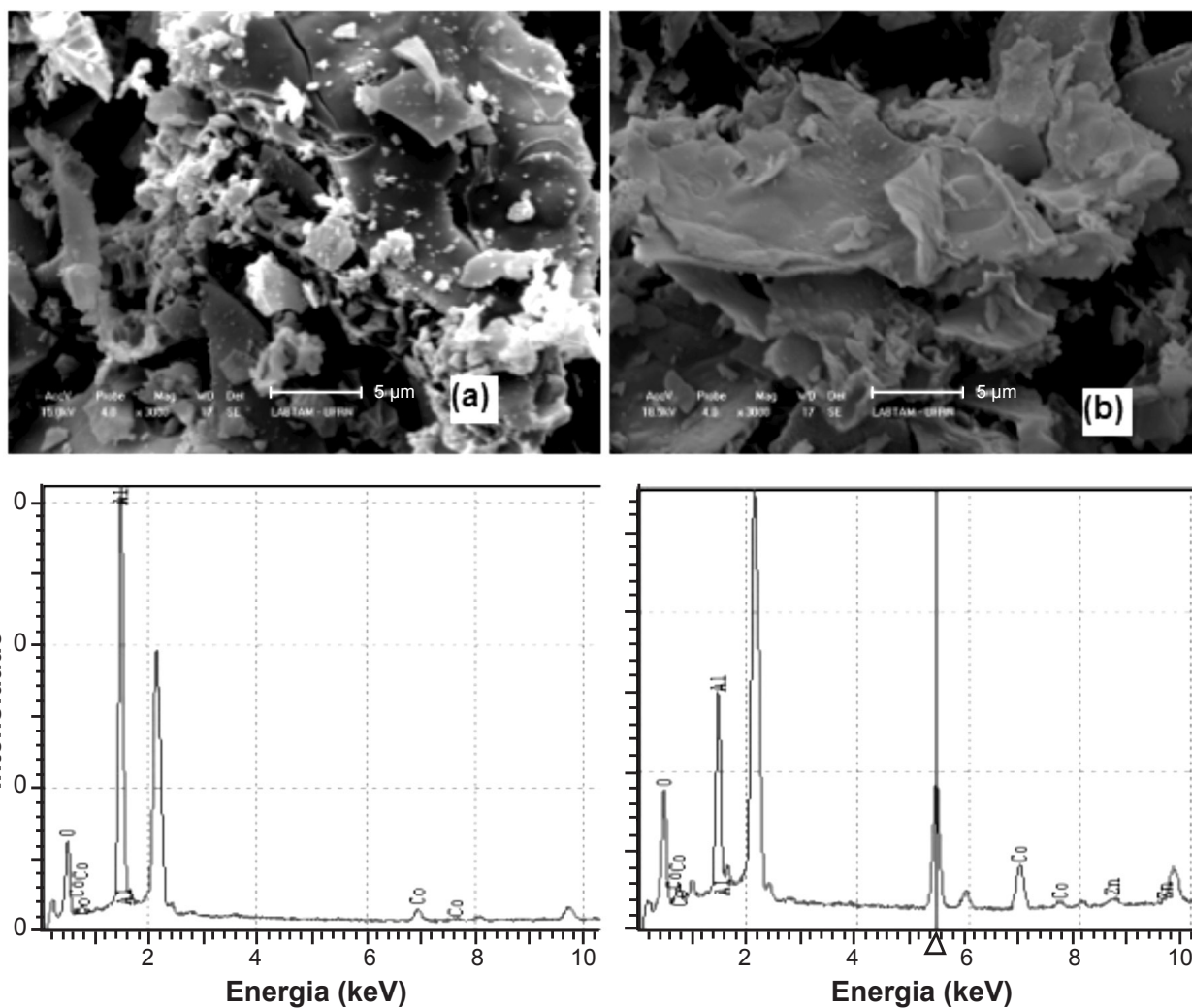


Figura 6: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura e espectros de EDS do (a)  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  e (b)  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$  calcinados a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .

[Figure 6: SEM micrographs and EDS spectra of (a)  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  and (b)  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$  calcinated at  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .]

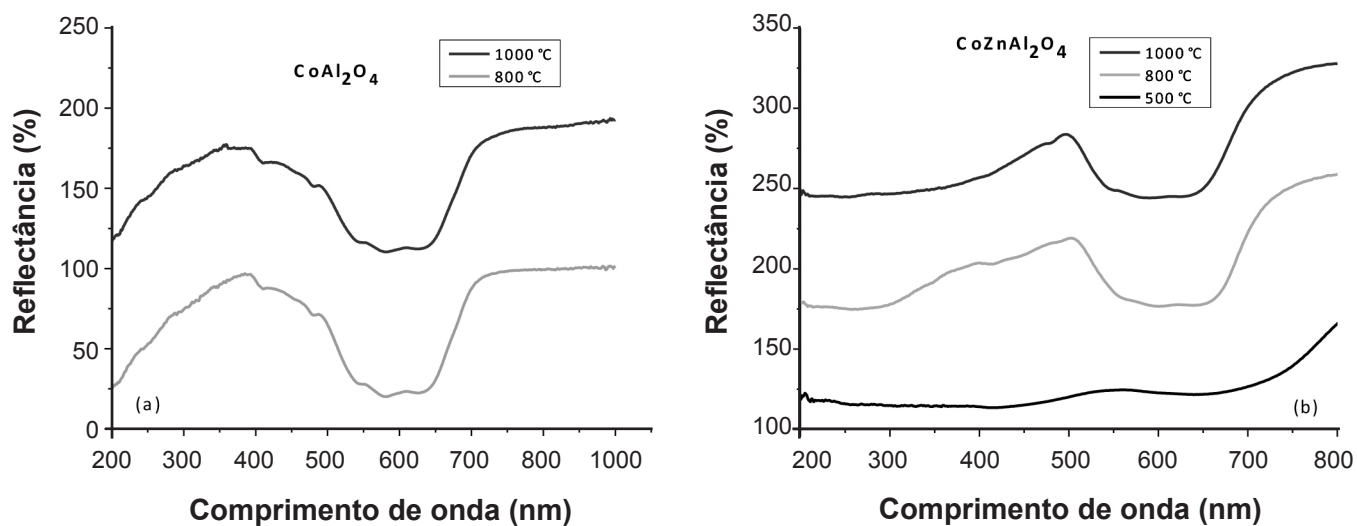


Figura 7: Análise de UV-Vis para (a)  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  e (b)  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$  calcinado a  $500, 800$  e  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

[Figure 7: UV-Vis analyses of (a)  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  and (b)  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$  calcined at  $500, 800$  and  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .]

Tabela III - Dados colorimétricos das amostras  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$  para o sistema CIELab.  
 [Table III - Colorimetric data of samples  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$  in the CIELab system.]

Amostra	Temperatura (°C)	L*	a*	b*
Co/Al	800	52,52	8,10	-27,65
	1000	52,06	8,19	-27,81
Co/Zn/Al	500	62,33	4,53	-25,93
	800	61,76	4,05	-26,48
	1000	58,72	3,95	-33,37

ao estiramento da ligação metal-oxigênio diminuem com o aumento da concentração do metal substituinte. Além disso, podem ser observadas bandas que se tornaram menos definidas, com o aumento da temperatura de calcinação.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e resultados da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) dos compostos  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$  são mostrados na Fig. 6. Nessas imagens observa-se a presença de aglomerados com morfologia irregular na forma de placas em variados tamanhos [20]. Na amostra  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$  (Fig. 6b) foi observada uma morfologia com certa porosidade, devido à gelatina oferecer ao sistema uma grande quantidade de matéria orgânica, que é removida durante a calcinação e favorece o aparecimento de poros no material em maior quantidade [21]. Verificou-se através da calcinação que o processo de cristalização segue simultaneamente com a decomposição final da matéria orgânica do precursor. Os resultados da análise de EDS das amostras apresentaram os elementos que compõem a estrutura dos espinélios sintetizados.

As curvas de reflectância dos compostos  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$  são mostradas nas Figs. 7a e 7b, respectivamente. A região entre 200 e 370 nm é uma região com baixo percentual de reflectância (alta absorção) e não influencia na cor, pois ocorre fora da região do visível. Nos dois compostos pode ser notado uma forte banda de absorção na faixa de 400 nm até 650 nm, absorvendo na região do verde, amarelo e laranja. Assim, a reflectância ocorre com as cores complementares, ou seja, violeta, azul claro e turquesa [22]. Comparando as Figs. 7a e 7b foi observado um deslocamento da banda na região de 400 nm, ocasionado, provavelmente, devido à incorporação do  $\text{Zn}^{2+}$  na estrutura. O íon  $\text{Co}^{2+}$  apresenta configuração  $3d^7$  e pode ocupar, além de outras possibilidades, sítios tetraédricos e octaédricos em estruturas do tipo espinélio. Para esses íons existentes na região UV-vis, estão presentes transições eletrônicas atribuídas a  ${}^4\text{A}_2(\text{F}) - {}^4\text{T}_1(\text{P})$  e  ${}^4\text{A}_2(\text{F}) - {}^2\text{T}_1(\text{G})$ , em torno de 500 e 700 nm, respectivamente [23, 24].

O pigmento  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  apresentou colorações menos intensas correspondentes a cor violeta (Tabela III); isso pode ter ocorrido devido à presença do percentual de fase secundária  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , uma vez que o Al não apresenta transição d-d, ou seja, não contribui para o surgimento da cor. Já o composto dopado  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$  apresentou um pigmento com tonalidade azul; isso pode ter ocorrido devido à introdução do Co na estrutura. Segundo [24], quando o Co

(II) apresenta-se, em sua maioria, em sítios tetraédricos, o pigmento apresenta uma maior tendência à cor verde, mas quando coexistindo nos dois sítios, tetraédricos e octaédricos, passa a refletir tanto na região do azul quanto do verde.

## CONCLUSÃO

Os resultados obtidos indicaram que a síntese utilizando a gelatina é um processo favorável para obtenção de pigmentos cristalinos com estrutura espinélio em baixas temperaturas. As cores dos pigmentos  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$  variaram do violeta ao azul e foram determinadas de acordo com os valores das coordenadas cromáticas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ . Os pigmentos foram aplicados a fritas transparentes e verificou-se a estabilidade da cor em temperaturas acima de 500 °C. O pigmento  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Al}_2\text{O}_4$  foi o que apresentou a maior variação de tonalidade, fato este que se deve possivelmente à introdução do zinco na estrutura. Verificou-se que a utilização da frita tem um papel fundamental para manter os pigmentos estáveis nos revestimentos em elevadas temperaturas.

## REFERÊNCIAS

- [1] S. Furukawa, T. Masui, N. Imanaka, "Synthesis of new environment-friendly yellow pigments", *J. Alloys Compd.* **418** (2006) 255.
- [2] I. Núñez, J.V. Poré, E. Cordoncillo, P. escribano, V. Kozhukharov, J.B. "Carda, Estudio de las condiciones de síntesis del pigmento cerámico pink coral,  $\text{Fe-ZrSiO}_4$ ", *Cerâm. Vidrio* **37** (1998) 291.
- [3] O.R.K. Montedo, F.M. Bertan, R. Piccoli, D. Hotza, A.P.N. Oliveira, "Síntese de pigmento de ferrita de cálcio por co-precipitação química: análise termodinâmica", *Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Curitiba, PR (2004) 1-7.
- [4] M.G. Nunes, *Anais do 16º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais*, Porto alegre, RS (2002) 6.
- [5] F. Bondioli, T. Manfredini, A.P.N. Oliveira, "Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial", *Cerâm. Ind.* **3** (1998) 1-4.
- [6] G.P. Casali, A. Zenatti, C.A. Paskocimas, E.R. Leite, J.A. Varela, E. Longo, *Anais do 16º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais*, Porto alegre, RS

- (2002) 1-6.
- [7] A.S. Menezes, C.M.R. Remédios, J.M. Sasaki, L.R.D. Silva, J.C. Góes, P.M. Jardim, M.A.R. Miranda, "Sintering of nanoparticles of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  using gelatin", *J. Non-Cryst. Solids* **353** (2007) 1091-1094.
- [8] N.A.S. Nogueira, E.B. Silva, P.M. Jardim, J.M. Sasaki, "Synthesis and characterization of  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  nanoparticles obtained through gelatin", *Mater. Lett.* **61** (2007) 4743-4746.
- [9] F.S. Oliveira, P.M. Pimentel, R.M.P.B. Oliveira, D.M.A. Melo, M.A.F. Melo, "Effect of lanthanum replacement by strontium in lanthanum nickelate crystals synthesized using gelatin as organic precursor", *Mater. Lett.* **64** (2010) 2700-2703.
- [10] F.M. Aquino, "Síntese, caracterização e cinética da decomposição térmica dos materiais cerâmicos  $\text{PrMo}_3$  (M= Ni ou Co)", Diss. Mestrado, UFRN, Natal-RN (2010).
- [11] N.A.S. Nogueira, E.B. Silva, P.M. Jardim, J.M. Sasaki, "Synthesis and characterization of  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  nanoparticles obtained through gelatin", *Mater. Lett.* **61** (2007) 1-3.
- [12] R.M.P.B. Oliveira, P.M. Pimentel, J.H. Araújo, D.M.A. Melo, M.A.F. Melo, A.E. Martinelli, "Microstructural study of neodymium nickelate doped with strontium synthesized by gelatin method", *Adv. Mater. Sci. Eng.* (2013) 1-5.
- [13] L.K.C. Sousa, J.R. Zamian, C.N.R. Filho, L.E.B. Soledade, I.M.G. Santos, A.G. Souza, T. Scheller, R.S. Angelica, C.E.F. Costa, "Blue pigments based on  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  spinels synthesized by the polymeric precursor method", *Dyes Pigments* **81** (2009) 1-5.
- [14] D. Visinescu, C. Paraschiv, A. Lanculescu, B. Jurca, B. Vasile, O. Carp, "The environmentally benign synthesis of  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  blue pigments", *Dyes Pigments* **87** (2010) 1-6.
- [15] S.A. Eliziário, "Pigmentos de estrutura espinélio à base de cromo Trivalente", Diss. Mestrado, UFPB, João Pessoa-PB (2007).
- [16] H.R. Hedayati, A.A. Sabbagh Alvani, H. Sameie, R. Salimi, S. Moosakhani, F. Tabatabaee, A.A. Zarandi, "Synthesis and characterization of  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{-yAl}_y\text{O}_4$  as a near-infrared reflective color tunable nano-pigment", *Dyes Pigments* **113** (2015) 1-7.
- [17] EL-Sayed, "Effect of Chromium Substitutions on Some Properties of Ni-Zn Ferrites", *Ceram. Int.* **28** (2002) 1-4.
- [18] F. Meyer, R. Hempelmann, S. Mathur, M. Veith, "Microemulsion mediated sol-gel synthesis of nano-scaled  $\text{MAl}_2\text{O}_4$  (M  $\frac{1}{4}$ Co, Ni, Cu) spinels from single-source heterobimetallic alkoxide precursors", *J. Mater. Chem.* **9** (1999) 1-8.
- [19] M.S. Khalil, "Synthesis, X-ray, infrared spectra and electrical conductivity of La/Ba- $\text{CoO}_3$  systems", *Mater. Sci. Eng. A* **352** (2003) 1-6.
- [20] B.S. Barros, P.S. Melo, L. Gama, S. Alves-junior, S.E. Fagury-Neto, R.H.G.A. Kiminami, A.C.F.M. Costa, "Avaliação catalítica dos espinélio  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,1}\text{O}_4$  na transesterificação metálica do óleo de soja", *Cerâmica* **51** (2005) 1-6.
- [21] U.L. Stangar, B. Orel, M. Krajnc, *Sci. Technol.* **26** (2003) 1-4.
- [22] L.K.C. Souza, J.R. Zamian, G.N. Rocha Filho, L.E.B. Soledade, I.M.G. Santos, A.G. Souza, T. Scheller, R.S. Angelica, C.E.F. Costa, "Blue pigments based on  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  spinels synthesized by the polymeric precursor method", *Dyes Pigments* **113** (2015) 1-7.
- [23] M. Zayat, D. Levy, "Blue  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  particles prepared by the sol-gel and citrate-gel methods", *Chem. Mater.* **12** (2000) 1-6.
- [24] C.O. Paiva-Santos, "Aplicações do método de Rietveld", Tese de Livre docência, Instituto de Química, UNESP, Araraquara (2001).
- (*Rec. 27/08/2015, Rev. 07/11/2015, Ac. 24/12/2015*)

## **Errata**

No artigo **Preparação de pigmentos de aluminatos de cobalto para aplicação em vidrados cerâmicos** (*Preparation of cobalt aluminates pigments for use in ceramic glazes*), com número de DOI: 10.1590/0366-69132016623621974, publicado no periódico Cerâmica 62, 362 (2016) 179-185, na página 179 onde se lia:

*L. R. B. A. Medeiros'*

leia-se:

*R. L. B. A. Medeiros'*