

PREPARAÇÃO DE PIGMENTO CERÂMICO A BASE DE ALUMINATO DE COBALTO E NÍQUEL

PREPARATION OF CERAMIC PIGMENT BASED ON NICKEL COBALT ALUMINATE

Luan Felipe Fernandes

Patrícia Mendonça Pimentel
Fernanda Maria de Oliveira

RESUMO

A produção de pigmentos cerâmicos utilizando óxidos inorgânicos é um tema de pesquisa importante no campo dos materiais, com aplicações significativas na indústria cerâmica. Dentre esses óxidos destacam-se os espinélios, cuja estrutura conduz a pigmentos estáveis e quimicamente inertes, além de possibilitar diversas colorações, dependendo dos íons cromóforos usado em sua composição. No presente trabalho pigmentos cerâmicos a base de aluminatos de cobalto e níquel foram sintetizados, visando investigar as alterações na coloração com a substituição do cobalto pelo níquel na rede cristalina. Os pigmentos foram sintetizados pelo método da gelatina e calcinados a 700 °C para obtenção da fase espinélio. Então foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e análise colorimétrica, na qual foram obtidas as coordenadas CieLab, CieLCh e as curvas de reflectância. A análise morfológica revelou pós porosos, heterogêneos e finos. De acordo com os parâmetros colorimétricos e curvas de reflectância, o aluminato de cobalto apresentou coloração azul que foi gradualmente alterado para ciano e verde com a substituição do cobalto pelo níquel na rede cristalina.

Palavras-chave: Pigmentos cerâmicos. Aluminato de cobalto. Aluminato de níquel.

ABSTRACT

The production of ceramic pigments using inorganic oxides is an important research topic in the field of materials, with significant applications in the ceramic industry. Among these oxides, spinels stand out, whose structure leads to stable and chemically inert pigments, in addition to enabling different colors, depending on the chromophoric ions used in their composition. In the present work, ceramic pigments based on cobalt and nickel aluminates were synthesized, aiming to investigate changes in color with the replacement of cobalt by nickel in the crystalline lattice. The pigments were synthesized using the gelatin method and calcined at 700 °C to obtain the spinel phase. They were then characterized by scanning electron microscopy and colorimetric analysis, in which CieLab, CieLCh coordinates and reflectance curves were obtained. Morphological analysis revealed porous, heterogeneous and fine powders. According to the colorimetric parameters and reflectance curves, the cobalt aluminate presented a blue color that was gradually changed to cyan and green with the replacement of cobalt by nickel in the crystal lattice.

Key words: Ceramic pigments. Spinel, Cobalt aluminate. Nickel aluminate.

1 INTRODUÇÃO

Os pigmentos cerâmicos são amplamente aplicados na indústria, principalmente em revestimentos, porcelanas e esmaltes, sendo valorizados por sua durabilidade e resistência a altas temperaturas (SCHMITT *et al.*, 2019). Os pigmentos à base de óxidos inorgânicos são conhecidos por suas propriedades de estabilidade térmica e resistência química, características que os tornam ideais para produtos que precisam manter tanto a estética quanto a funcionalidade em condições adversas (BONDIOLI *et al.*, 1998).

Óxidos com estrutura espinélio vem sendo extensivamente estudados, principalmente devido suas propriedades como alta estabilidade térmica, alta resistência térmica, resistência a álcali que justificam sua aplicação e diversas áreas, como material refratário, catalíticos, magnéticos, elétricos e pigmentos cerâmicos.

Espinélios são óxidos ternários com fórmula geral AB_2O_4 , onde A e B são cátions que ocupam sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente. Vários trabalhos relatam a preparação de espinélios com dopagem (substituição) nos sítios A e/ou B com vários tipos de metais de transição como Cr, Cu, Ni, Zn, Ni e metais alcalinos como Mg e Ca. Essas dopagens são interessantes porque podem alterar mudanças nas propriedades físicas ou químicas da composição principal. Aluminatos de Níquel e cobalto com estrutura espinélio vem sendo preparados e são materiais promissores em diversas aplicações, tais como materiais semicondutores, magnéticos catalítico e fotocatalítico (MORAES, 2014).

Diversos métodos de sínteses têm sido propostos para sintetizar óxidos com estrutura espinélio como método da co-precipitação (JAGADEESHWARAN1; R. MURUGARAJ, 2020), Método Pechini (ARAÚJO *et al.*, 2018), combustão microondas (SUGUNA *et al.*, 2018) e sol-gel (MADDAHFAR, 2015). Muitos desses métodos são rotas complexas e/ou longas que gastam muito tempo e, conseqüentemente, muita energia, e fazem uso de reagentes tóxicos e caros.

O método da gelatina, proposto neste trabalho, é um método rápido, de baixo custo que se mostra eficiente na produção de pigmentos cerâmicos de alta pureza, nanométrico e com reprodutibilidade da cor (PIMENTEL *et al.*, 2020). A gelatina age como precursor polimérico, promovendo a interação homogênea entre os íons metálicos e os pares de elétrons das bases de Lewis presentes na gelatina, além de ser fornecedor de oxigênio para a formação dos óxidos metálicos.

A calcinação em temperaturas controladas também influencia diretamente nas propriedades finais dos pigmentos, determinando sua cor e estabilidade. A escolha adequada da temperatura é fundamental para garantir uma coloração uniforme, e a formação correta das fases cristalinas (SILVA, 2020).

O objetivo deste trabalho é sintetizar, pelo método da gelatina, espinélios a base de aluminatos de cobalto dopados com níquel para uso como pigmento cerâmico. O efeito da substituição do níquel pelo cobalto nas propriedades de cor dos pigmentos, será estudado. Esta pesquisa visa contribuir com informações sobre as condições de síntese e as propriedades finais dos pigmentos, contribuindo para o aprimoramento das técnicas de produção de materiais cerâmicos avançados.

Neste trabalho, utilizamos a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para análise da morfologia das partículas. A análise colorimétrica foi usada para avaliar a uniformidade e intensidade das cores, indicadores importantes para determinar a qualidade dos pigmentos produzidos.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 História e evolução dos pigmentos cerâmicos

Os pigmentos cerâmicos possuem uma história rica e antiga, datando de civilizações passadas como os egípcios, mesopotâmicos e chineses, que foram os primeiros a utilizar materiais naturais para criar objetos coloridos. Os egípcios, por exemplo, ficaram famosos por empregar óxidos metálicos na produção de cerâmicas vibrantes e esmaltadas, conhecimento que foi transmitido e melhorado ao longo dos tempos. Durante o Renascimento, a cerâmica colorida teve seu auge na Europa, com a Itália se destacando na manufatura da majólica, um tipo de cerâmica esmaltada com corantes de alta qualidade. Esse período representou um avanço significativo no aprimoramento das técnicas de produção e na ampliação da gama de cores disponíveis, devido à troca cultural e comercial entre o Oriente e o Ocidente (FALCÃO, 2021).

Ao longo do século XVIII, com o surgimento da Revolução Industrial, a fabricação de pigmentos para cerâmica passou por mudanças profundas. A mecanização possibilitou a produção e purificação de substâncias químicas em grande escala, o que resultou em uma gama mais ampla de pigmentos com cores mais vibrantes e duradouras. A descoberta de novos elementos e compostos, como o cobalto e o níquel, ampliou consideravelmente a variedade de cores disponíveis para os artistas da cerâmica. Um exemplo disso é o aluminato de cobalto, que se tornou um pigmento azul altamente valorizado devido à sua estabilidade e capacidade de resistir a temperaturas elevadas, características essenciais para a utilização em cerâmica (ALMEIDA, 2020).

Durante o século XX, a pesquisa e desenvolvimento de pigmentos cerâmicos avançaram consideravelmente com o auxílio da ciência dos materiais e da química. Foram criados novos métodos de produção, tais como a coprecipitação e a sol-gel, com o intuito de aprimorar a uniformidade e a pureza dos pigmentos. Ademais, a análise minuciosa das características físicas e químicas dos pigmentos se tornou viável através da utilização de técnicas avançadas, como a difração de raios X (XRD) e a microscopia eletrônica de varredura (SEM). Estas inovações possibilitaram a fabricação de pigmentos com propriedades personalizadas, tais como resistência ao desbotamento, alta estabilidade térmica e reatividade controlada, atendendo às exigências cada vez mais rigorosas da indústria (FALCÃO; BORGES, 2019).

Hoje em dia, a investigação sobre pigmentos cerâmicos está em constante progresso, motivada pela procura de materiais sustentáveis e pela vontade de encontrar novas tonalidades e visuais. A criação de pigmentos ecologicamente correto, que recorrem a matérias-primas não prejudiciais e métodos de produção mais eficientes em termos energéticos, está a despertar cada vez mais interesse. Adicionalmente, a nanotecnologia tem permitido explorar novas possibilidades na alteração das características dos pigmentos, possibilitando o desenvolvimento de materiais únicos, como efeitos iridescentes e variação de cor em função da temperatura. Deste modo, a evolução dos pigmentos cerâmicos é caracterizada por uma constante inovação e adaptação às necessidades e desafios tecnológicos de cada época.

2.2 Propriedades gerais dos pigmentos cerâmicos

Pigmentos cerâmicos são compostos inorgânicos que têm a função de colorir cerâmicas, vidros, esmaltes e outros materiais. Uma das características mais importantes desses pigmentos inorgânicos é sua resistência ao calor, pois eles devem manter a coloração e a composição química mesmo quando expostos a altas temperaturas, como as utilizadas nos processos de produção cerâmica, que frequentemente ultrapassam os 1000°C. A estabilidade térmica desses

pigmentos é essencial para garantir que a cor final do produto cerâmico não sofra alterações indesejadas durante a queima (BONDIOLI, 1998).

. A tabela 1 descreve a Estabilidade Térmica dos Pigmentos Cerâmicos dos pigmentos.

Tabela 1- Estabilidade Térmica dos Pigmentos Cerâmicos

Pigmento	Temperatura de Estabilidade (°C)
Aluminato de Cobalto	> 1300
Aluminato de Níquel	> 1200
Óxido de Ferro	> 1100
Dióxido de Titânio	> 1000

Fonte: Autoria própria (2024)

A resistência química é outro aspecto essencial dos pigmentos cerâmicos. É necessário que esses pigmentos sejam capazes de resistir a ácidos, álcalis e substâncias químicas presentes em esmaltes e vidrados, assim como em ambientes agressivos onde o produto cerâmico será utilizado. Essa resistência é fundamental para garantir a estabilidade da cor do pigmento ao longo do tempo, preservando a beleza e as propriedades funcionais do material cerâmico (JOHNSON, 2022). Na tabela 2, são comparadas, em termo de intensidade, a Resistência Química de alguns Pigmentos Cerâmicos (RAMOS, 2020).

Tabela 2- Resistência Química dos Pigmentos Cerâmicos

Pigmento	Resistência a Ácidos	Resistência a Álcalis
Aluminato de Cobalto	Alta	Alta
Aluminato de Níquel	Média	Alta
Óxido de Ferro	Alta	Média
Dióxido de Titânio	Alta	Alta

Fonte: Autoria própria (2024)

A harmonização dos pigmentos destinados à cerâmica com distintos tipos de bases cerâmicas e esmaltes é uma característica de extrema importância. A interação tanto química quanto física entre o pigmento e o substrato cerâmico precisa ser adequada para evitar possíveis reações indesejadas que possam afetar a durabilidade da cor e a resistência do material. Pigmentos que se mostram compatíveis com uma vasta variedade de composições cerâmicas oferecem maior flexibilidade e utilidade, tornando-se essenciais para diferentes setores industriais e processos de produção. "(DE ALMEIDA et al., 2007)

A intensidade e a opacidade são também propriedades cruciais dos pigmentos cerâmicos. A intensidade refere-se à saturação da cor, enquanto a opacidade determina a capacidade do pigmento de ocultar o substrato subjacente. Óxidos com estrutura espinélio pode produzir pigmentos com alta intensidade e alta opacidade, e são preferidos porque permitem a obtenção de cores brilhantes e uniformes com menor quantidade de material, o que pode ser mais econômico e eficiente no processo de produção. A opacidade também é vantajosa em aplicações onde é necessário cobrir imperfeições ou variações na cor da base cerâmica (BONDIOLI *et al.*, 1998).

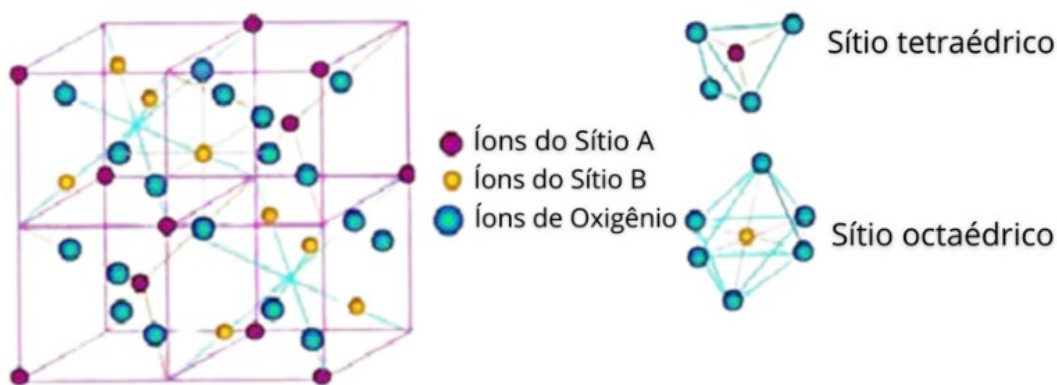
Além disso, a compatibilidade dos pigmentos cerâmicos com diferentes tipos de matrizes cerâmicas e esmaltes é uma propriedade que não pode ser negligenciada. A interação química e física entre o pigmento e a matriz cerâmica deve ser tal que não haja reações indesejadas que possam comprometer a estabilidade da cor ou a integridade do material.

Pigmentos com estrutura espinélio são compatíveis com uma ampla variedade de materiais cerâmicos e oferecem maior versatilidade e aplicabilidade, tornando-os potencialmente valiosos para diversas indústrias e processos de fabricação (RANGEL *et al.*, 2012).

2.3 Estrutura Espinélio

Óxidos com estrutura espinélio apresentam uma vasta área de aplicação devido às suas propriedades refratárias, ópticas, magnéticas, semicondutoras e fotocatalíticas (VIEIRA *et al.*, 2018). A estrutura espinélio é uma das mais importantes no estudo de materiais cerâmicos avançados para aplicações como pigmentos cerâmicos, devido às suas propriedades físico-químicas, como estabilidade térmica e química, resistência à degradação de cor, alta durabilidade e a sua capacidade de “hospedar” diferentes íons cromóforos em sua estrutura, levando a uma grande variedade de cores. O espinélio é uma classe de óxidos com a fórmula geral AB_2O_4 , onde A e B representam cátions metálicos, geralmente metais de transição, que ocupam diferentes posições na estrutura cristalina. Essa estrutura é formada por uma rede cristalina cúbica de oxigênios, onde os cátions A ocupam os sítios tetraédricos (coordenação 4) e os cátions B ocupam os sítios octaédricos (coordenação 6). Esse arranjo gera uma estrutura robusta e estável, essencial para pigmentos cerâmicos, pois mantém a cor estável mesmo sob altas temperaturas, e possui boa compatibilidade com as fritas comerciais (COSTA *et al.*, 2011; SARDELLI, 2024).

Figura 1: Estrutura espinélio



Fonte: Ilayas *et al.*, 2022.

No aluminato de cobalto ($CoAl_2O_4$), o cobalto (Co^{2+}) ocupa majoritariamente os sítios tetraédricos, enquanto o alumínio (Al^{3+}) se localiza nos sítios octaédricos. Essa organização atômica é responsável pela intensa coloração azul e pela alta resistência térmica do pigmento, o que o torna amplamente utilizado em revestimentos cerâmicos e vidro. Esse ajuste na ocupação dos sítios tetraédricos e octaédricos também influencia a estabilidade térmica e a capacidade de dispersão de luz dos pigmentos, o que justifica a investigação detalhada das amostras sintetizadas neste trabalho. (COSTA *et al.*, 2019).

2.4 Colorimetria aplicada aos pigmentos cerâmicos

A colorimetria é um campo essencial na análise de pigmentos cerâmicos, pois oferece uma maneira objetiva de quantificar as cores percebidas. O sistema CIELAB (CIE 1976) é amplamente utilizado para essa finalidade, descrevendo a cor em termos das três coordenadas L^* , a^* e b^* . A coordenada L^* representa a luminosidade (0 = preto e 100 = branco), as coordenadas cromáticas variam de +60 a -60, as quais a^* indica a posição entre o verde ($-a^*$) e o vermelho ($+a^*$), e b^* refere-se à posição entre o azul ($-b^*$) e o amarelo ($+b^*$).

A análise precisa da cor é fundamental para garantir a qualidade, e a reprodutibilidade da cor dos pigmentos, principalmente em processos industriais em que pequenas variações de cor podem ser inaceitáveis. O sistema CIELAB permite a comparação quantitativa entre a cor de uma amostra e uma cor de referência, usando o conceito de diferença de cor (ΔE^*) (SALA, 2019). A equação que define essa diferença é:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

As diferenças nas coordenadas de luminosidade e cromaticidade, representadas por ΔL^* , Δa^* , e Δb^* , quantificam a variação entre a amostra e o padrão de cor. Valores elevados de ΔE^* indicam uma diferença perceptível mais significativa na coloração, enquanto valores menores sugerem proximidade com o padrão de cor. Esse parâmetro é amplamente utilizado para avaliação de pigmentos cerâmicos, especialmente em estudos de aluminatos de cobalto, devido à sua capacidade de medir variações precisas e consistentes em relação a critérios industriais (COSTA *et al.*, 2016).

O sistema CIE LCh é outra abordagem utilizada, oferecendo uma representação intuitiva da cor com base em luminosidade (L^*), croma (C^* , intensidade da cor) e tonalidade (h^* , cor propriamente dita). Esse sistema facilita a análise da saturação e tonalidade, aspectos importantes para pigmentos como o aluminato de cobalto (CoAl_2O_4), que apresenta uma coloração azul característica. A substituição parcial de cobalto por níquel em estruturas espinélio afeta as coordenadas cromáticas a^* e b^* , resultando em alterações sutis na tonalidade azul, conforme verificado em estudos de análise colorimétrica e caracterização de fases espinélio para uso em vidrados cerâmicos (SOUZA *et al.*, 2009).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, detalharemos o processo de preparação das amostras de pigmentos cerâmicos CoAl_2O_4 , $\text{Co}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$ e NiAl_2O_4 , utilizando o método da gelatina. O processo envolve várias etapas: cálculo estequiométrico, síntese, obtenção do pó precursor, calcinação e caracterização das amostras obtidas.

3.1 Cálculo estequiométrico

A primeira etapa é o cálculo estequiométrico dos reagentes para a formação dos óxidos metálicos. Para isso, consideramos a fórmula química de cada pigmento e suas proporções molares. As amostras a serem preparadas são:

- CoAl_2O_4 (Aluminato de Cobalto)
- NiAl_2O_4 (Aluminato de Níquel)
- $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$ (Mistura equimolar de cobalto e níquel)
- $\text{Co}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_4$ (Proporção ajustada de cobalto e níquel)

Os reagentes utilizados para sintetizar esses aluminatos foram os nitratos de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e o nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), todos de alta pureza ($\geq 99\%$). Com base nas massas molares de cada precursor e na proporção desejada, calculamos as quantidades exatas de cada um que devem ser pesadas. Esse cálculo é fundamental para garantir que a proporção entre os metais e o oxigênio esteja correta, permitindo a formação das fases cristalinas adequadas após o tratamento térmico.

3.2 Preparação da solução coloidal de gelatina

A segunda etapa envolve a preparação da solução de gelatina. A gelatina foi escolhida devido sua propriedade de formar gel e atuar como agente complexante de íons metálicos. Além disso, tem a capacidade de formar uma matriz homogênea que, ao ser submetida ao tratamento térmico, decompõe-se de maneira controlada, facilitando a formação de fases cristalinas uniformes dos pigmentos. (COSTA *et al.*, 2019).

Para preparar a solução, 7 g de gelatina de alto grau de pureza (Companhia da Fórmula) foi dissolvida em 100 ml de água destilada aquecida a 60 °C. O aquecimento foi realizado em um agitador magnético até a gelatina ficar completamente dissolvida, formando uma dispersão coloidal. Então foi adicionado o nitrato metálico, formador da rede, e permaneceu sob agitação por 30 min., a partir de então foram adicionados, lentamente, os outros nitratos metálicos, conforme a formulação química do pigmento desejado. O sistema coloidal ficou sob agitação constante, sob aquecimento a 70 °C, durante duas horas para garantir que os íons metálicos fossem distribuídos de maneira uniforme na matriz da gelatina. Durante essa fase, os íons de cobalto e níquel atuam como ácido de Lewis e se ligam aos sítios básicos de Lewis da gelatina (grupos carbonila e amino), assegurando uma boa dispersão dos metais. Esse processo de complexação melhora a homogeneidade dos componentes e facilita a decomposição térmica subsequente. Após esse período, a temperatura foi aumentada a 90 °C para evaporar a água e a formação do gel polimérico.

3.3 Tratamento térmico

A calcinação das amostras foi realizada em duas etapas, cada uma com funções específicas para a síntese dos pigmentos:

Inicialmente, o gel foi calcinação a 400 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de ar, por 2 horas. O objetivo desta etapa é a decomposição completa da gelatina, eliminando qualquer resíduo orgânico, e decomposição dos íons nitratos para a formação do pó precursor (óxidos metálicos). Os pós precursores foram calcinados a 700 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de ar, por 4 h para obtenção da fase espinélio. Esta temperatura foi escolhida baseada em estudos anteriores usando método da gelatina, que revelaram a formação da fase espinélio nessa temperatura.

A atmosfera oxidante foi mantida durante todo o processo para evitar a formação de fases indesejadas e garantir a oxidação completa dos metais presentes. A taxa de resfriamento

foi controlada e mantida em 10 °C/min para evitar tensões térmicas nas amostras, que poderiam afetar a morfologia final dos pigmentos.

3.4 Caracterização das amostras

Após o tratamento térmico, as amostras foram submetidas a análise morfológica e óptica. A morfologia da superfície dos materiais foi analisada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da TESCAN, modelo Vega3 LMU. As amostras não são condutoras, então para que pudessem ser submetidas a análise MEV, foram previamente metalizadas com ouro, utilizando o metalizador da Quorum Technologies LTD, modelo Q150R.

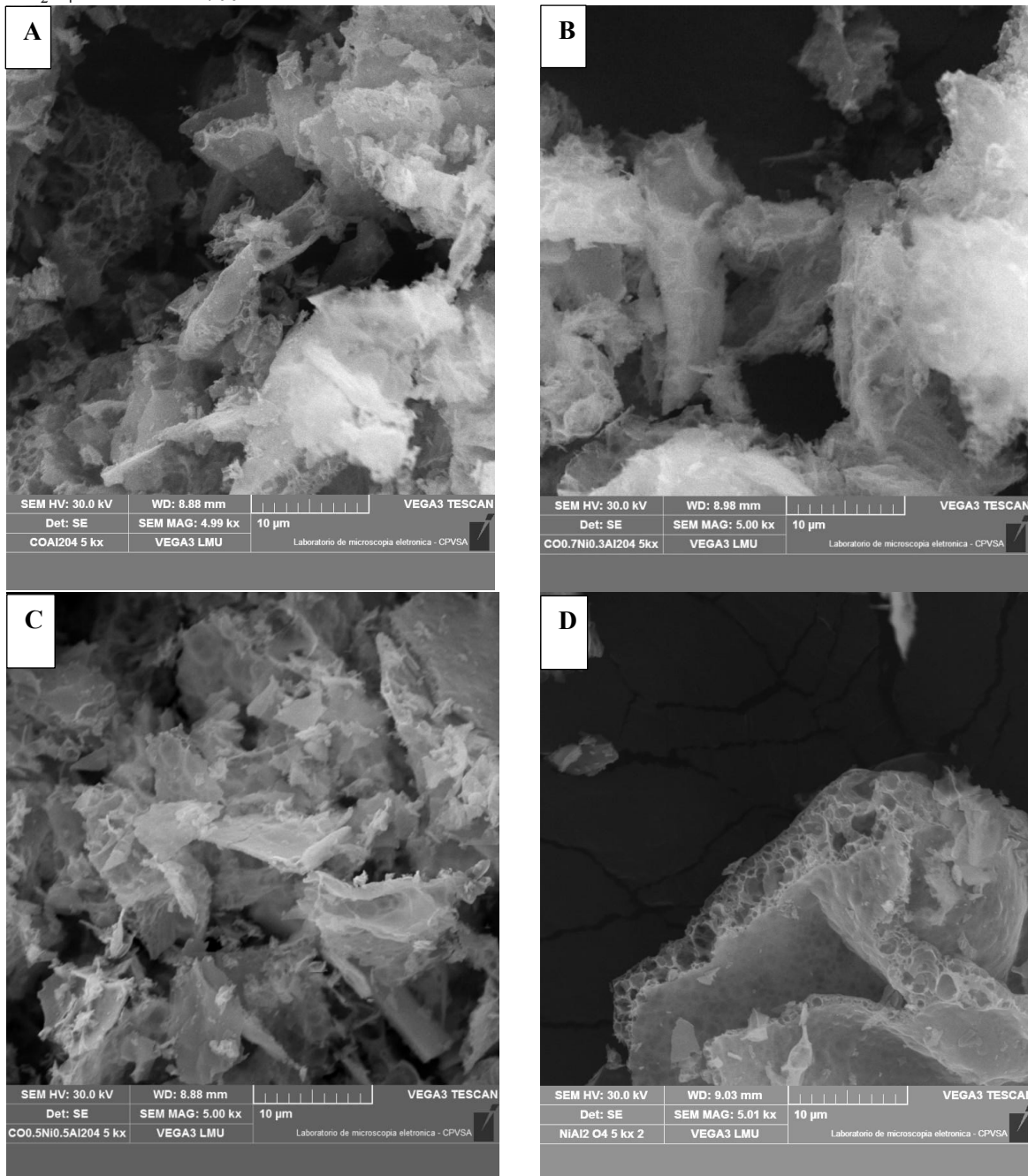
A análise colorimétrica coordenadas colorimétricas e curvas de reflectâncias foram obtidas em um colorímetro da Delta Color, modelo Delta Vista 450G.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos pós calcinados a 700 °C, ampliadas em 5.000 X, são mostradas nas Figuras 4a a 4d. Nessas imagens não é possível estimar o tamanho de partícula, uma vez que os pós estão bastante aglomerados. Esta aglomeração consiste, provavelmente de várias partículas menores que se mantêm unidas por forças interfaciais que conduzem a formação de partículas maiores (PIMENTEL *et al.*, 2020). Os poros observados nas imagens, são atribuídos a decomposição da matéria orgânica presente na gelatina. As partículas apresentam bordas irregulares, o que favorece a dispersão da luz e potencializa as propriedades ópticas do pigmento, resultando em uma coloração mais vibrante e estável. As partículas muito finas são adequadas para homogeneidade nos vidrados cerâmicos. Além disso, a textura porosa observada pode aumentar a reatividade do material em aplicações cerâmicas, promovendo uma interação eficiente com o vidro e garantindo uma aplicação de qualidade (PEREZ; ESTEVÃO, 2020; LOPEZ, 2023).

Figura 2 - Imagens MEV ampliada em 5000x dos pós a) CoAl_2O_4 , b) $\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Al}_2\text{O}_4$, c) $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ e d) NiAl_2O_4 calcinados a 700 °C.



4.2 Análise colorimétrica

Os cromóforos responsáveis pela cor dos pigmentos cerâmicos com estrutura espinélio são os íons Co^{2+} e Ni^{2+} , enquanto o alumínio, por não apresentar transições eletrônicas d-d, não contribui para a coloração final do pigmento (COSTA *et al.*, 2019). As coordenadas colorimétricas no sistema CIELAB e CIELCh, amplamente utilizadas para descrever as cores em termos de luminosidade (L^*), cromaticidade (a^* , b^*) e ângulo de tonalidade (h^*), permitem uma análise detalhada dos pigmentos sintetizados a 700°C. Quando o cobalto é parcialmente substituído por níquel, como nas amostras $\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Al}_2\text{O}_4$ e $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$, há uma mudança significativa na ocupação dos sítios tetraédricos e octaédricos, afetando as propriedades ópticas do material. O níquel, devido ao seu raio iônico e propriedades químicas semelhantes ao

cobalto, pode ocupar tanto os sítios tetraédricos quanto os octaédricos, modificando a distribuição de cátions na estrutura cristalina (CORRÊA *et al.*, 2013).

A coloração final das amostras, conforme as coordenadas CIELAB, mostra variações notáveis. A amostra de CoAl_2O_4 possui um valor de L^* mais baixo (indicando uma cor mais escura), enquanto NiAl_2O_4 apresenta um valor de L^* mais alto, associado a uma coloração mais clara. Em relação às coordenadas cromáticas, a amostra CoAl_2O_4 exibe valores negativos de a^* e b^* , caracterizando um tom mais azulado, enquanto a amostra NiAl_2O_4 mostra uma tendência para tons esverdeados, com b^* positivo, o que demonstra a influência do níquel na tonalidade do pigmento.

A saturação de cor, medida pelo croma (C^*), é significativamente maior em NiAl_2O_4 , indicando uma cor mais vibrante em comparação a CoAl_2O_4 , que apresenta menor intensidade de cor. As amostras com substituições parciais de níquel apresentam valores de C^* intermediários, sugerindo que a adição de níquel contribui de forma sutil para a intensidade da cor. O ângulo de tonalidade (h^*), que descreve a percepção de cor pelo olho humano, também varia conforme a composição: CoAl_2O_4 possui um valor de h^* próximo ao azul, enquanto NiAl_2O_4 se aproxima do verde, o que confirma a mudança gradual de tonalidade para ciano nas amostras parcialmente substituídas por níquel.

Tabela 3- Coordenadas colorimétricas CieLab e CieLCh dos pigmentos calcinados a 700 °C.

Amostra	T (°C)	L^*	a^*	b^*	C^*	h^*
CoAl_2O_4	700	33,91	-10,90	-1,25	10,97	186,54
$\text{Co}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{Al}_2\text{O}_4$	700	36,01	-8,25	1,31	8,35	170,97
$\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$	700	37,46	-7,79	3,32	8,47	156,95
NiAl_2O_4	700	68,58	-1194	5,50	13,14	155,27

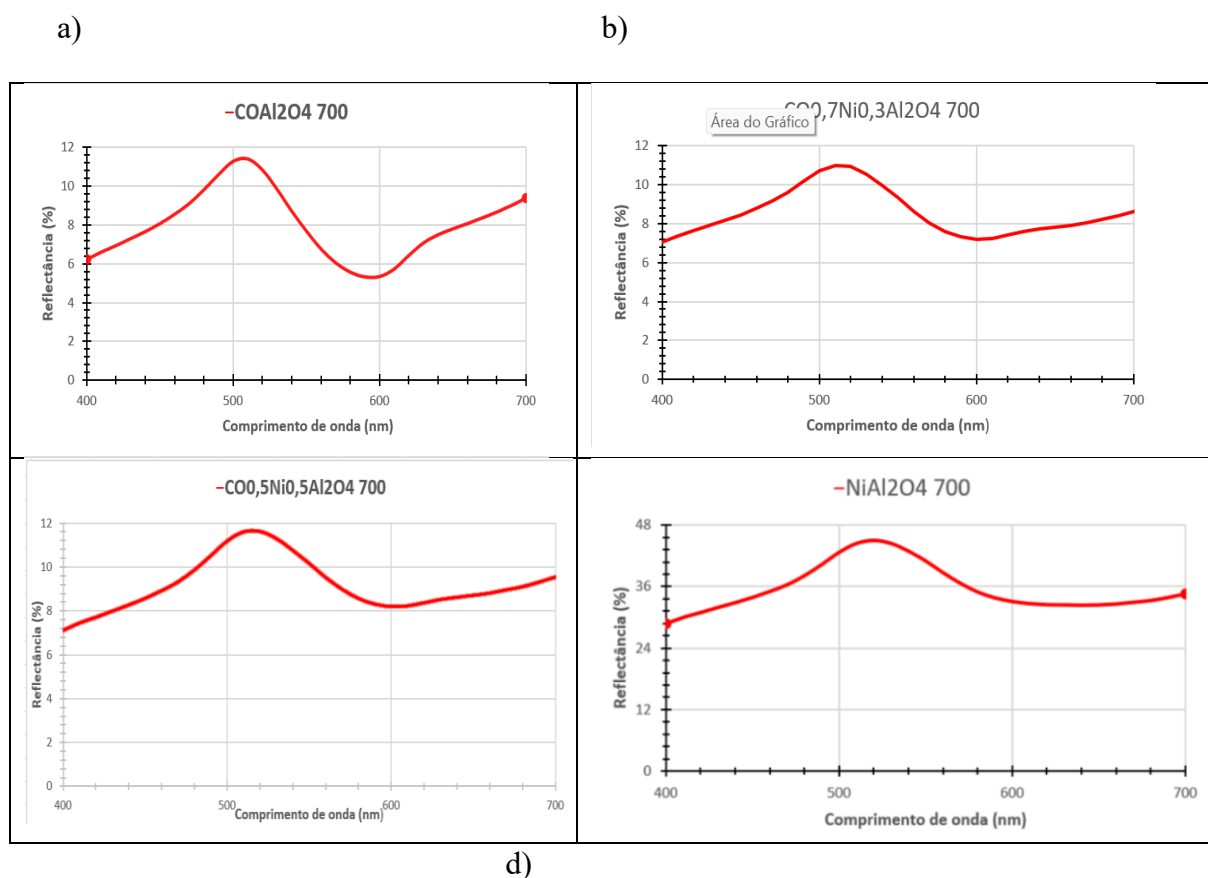
4.3 – Espectroscopia de Reflectância Difusa

A análise da reflectância em função do comprimento de onda permite identificar as diferenças no comportamento óptico das amostras, complementando os dados cromáticos obtidos pelas coordenadas colorimétricas. Esses espectros ajudam a visualizar como as diferentes composições afetam a absorção e a reflexão da luz nas amostras, revelando variações de cor e intensidade. (COSTA *et al.*, 2019).

A Figura 3 a seguir, ilustram os espectros de reflectância difusa dos pigmentos calcinados a 700°C. O espectro de reflectância do pigmento CoAl_2O_4 exibe uma banda característica da cor azul, refletindo na região próximo a verde 500 nm (azul-verde) e uma banda de absorção, bem marcada, na região próxima ao laranja (cor complementar). À medida que aumenta a substituição do níquel, ocorre um deslocamento gradual da banda de reflectância em direção ao verde. O percentual de reflectância dos pigmentos de cobalto e dos pigmentos dopados com níquel tiveram percentual de reflectância em torno de aproximadamente 12 %. O pigmento NiAl_2O_4 apresenta uma banda intensa na região do verde (540 nm), absorvendo na região do vermelho (cor complementar). O percentual de reflectância desse pigmento foi de aproximadamente 48 %, corroborando o valor mais alto apresentado pelo croma, que representa a intensidade da cor. A alta reflectância sugere que NiAl_2O_4 pode ser utilizado em aplicações que requerem maior luminosidade ou brilho.

A forma e percentual semelhantes dos espectros de reflectância do aluminato de cobalto e substituídos, pode ser um indicativo que todo níquel adicionado foi substituído na rede cristalina do cobalto, ou seja, provavelmente não houve segregação de fase com formação de óxidos de níquel ou óxidos de cobalto, como fase secundária. A formação de uma estrutura espinélio bem definida é essencial para assegurar o desempenho ideal do pigmento cerâmico. O método da gelatina atua como agente direcionador na distribuição dos cátions, o que evita a aglomeração e minimiza a formação de fases indesejadas antes da etapa de calcinação final (PIMENTEL et al., 2020). Esse controle é crucial, pois a homogeneidade na distribuição dos cátions contribui diretamente para a estabilidade térmica e a uniformidade de cor do pigmento sintetizado (SCHMITT et al., 2019).

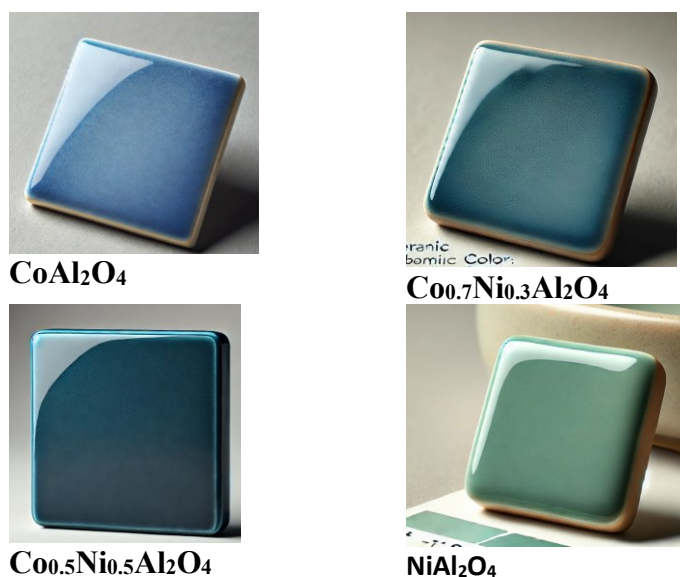
Figura 3 – Espectros de reflectância difusa dos pigmentos a) CoAl_2O_4 , b) $\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Al}_2\text{O}_4$, c) $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ e d) NiAl_2O_4 calcinados a 700°C



4.3 Aplicação em vidrados

Para avaliar a aplicabilidade dos pigmentos cerâmicos sintetizados, foi realizada uma simulação da aplicação em vidrados utilizando o software *Materials Studio*. Este software permite modelar a interação dos pigmentos com o esmalte cerâmico e prever o comportamento térmico e óptico dos materiais, garantindo a uniformidade da coloração e a adesão do pigmento ao substrato cerâmico. A simulação também auxilia na análise de como as condições de calcinação e as propriedades dos pigmentos influenciam a aparência final dos vidrados.

Figura 4 - Simulação da Aplicação dos Pigmentos em Vidrado



A simulação da aplicação dos pigmentos em vidrados cerâmicos, realizada com o software Materials Studio, Figura 4, mostrou que os pigmentos apresentam boa aderência ao esmalte cerâmico e uma coloração uniforme. O CoAl_2O_4 resultou em uma coloração azul intensa, enquanto as amostras com níquel, incluindo NiAl_2O_4 , apresentaram uma tonalidade esverdeada. As variações intermediárias, como $\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Al}_2\text{O}_4$ e $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$, exibiram transições sutis entre o azul e o verde, resultando na tonalidade ciano, demonstrando o impacto da substituição parcial de cobalto por níquel.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A síntese de pigmentos cerâmicos à base de aluminato de cobalto e níquel utilizando o método da gelatina demonstrou ser eficaz, produzindo pigmentos com boa uniformidade e intensidade de cor. O método tem a vantagem de ser simples, de baixo custo não usar reagentes tóxicos e que gerem subprodutos que agredam ao meio ambiente. As técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise colorimétrica permitiram caracterizar adequadamente os pigmentos, revelando pós finos, porosos e homogêneos. A análise colorimétrica confirmou que as condições de calcinação (tempo e temperatura) têm uma influência direta nas propriedades ópticas dos pigmentos, resultando em cores intensas e uniformes. Os pigmentos sintetizados apresentaram cores azul e verde para os aluminatos de cobalto e níquel, respectivamente. Os pigmentos com dois cromóforos na rede apresentaram tonalidade ciano, com uma maior contribuição do componente verde, com o aumento do percentual de dopagem (substituição) na rede cristalina.

No geral, o método estudado demonstrou ser promissor para a produção de pigmentos cerâmicos de alta qualidade, com potenciais aplicações industriais em cerâmicas, vidros e revestimentos.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, J. P. Estudo da Influência do Método de Síntese na Propriedade Óptica dos Pigmentos Cerâmicos de Aluminato de Níquel. 2020. 130 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.
- ARAÚJO, D. S. et al. Avaliação gap óptico do TiO_2 obtido pelo método Pechini: influência da variação das fases anatásio-rutilo. *Matéria* (Rio de Janeiro), v. 23, 2018.
- BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A. P. N. de. Pigmentos inorgânicos: projeto, produção e aplicação industrial. *Cerâmica Industrial*, v. 3, n. 4-6, p. 13-17, 1998.
- COSTA, A. F.; PIMENTEL, P. M.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; AQUINO, F. M. Síntese e caracterização de espinélios à base de ferritas com gelatina como agente direcionador. *Revista de Materiais*, v. 57, p. 352-355, 2011.
- COSTA, A. F.; PIMENTEL, P. M.; DUTRA, J. L. S.; CÂMARA, M. S. C.; DANTAS, G. C. B.; BAGNATO, O. R.; GODOI, G. S.; OLIVEIRA, R. M. P. B. Preparação de pigmentos de aluminatos de cobalto para aplicação em vidrados cerâmicos. *Cerâmica*, v. 62, n. 362, p. 179-185, 2016.
- COSTA, A. F. et al. Pigmentos à base de cobalto para aplicação em revestimentos cerâmicos. *Cerâmica*, v. 66, n. 377, p. 7-13, 2019.
- CORRÊA, R. R.; PACHOAL, C. W.; DOMINICI, J. L. P. Preparação e caracterização da hexaferrita de bário dopada com níquel e cobalto. *Cerâmica*, v. 59, p. 518-521, 2013.
- DE ALMEIDA, Renata Nigri et al. Síntese de pigmentos cerâmicos por precipitação química. *Cerâmica*, v. 53, p. 57-61, 2007.
- DE SOUZA, L. K. C. et al. 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 and Pigments*, v. 81, n. 3, p. 187-192, 2009.
- FALCÃO, D.; BORGES, C. Tecnologia de Pigmentos Cerâmicos. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2021.
- ILAYAS, T.; ANJUM, S.; MANSOOR, A.; RAJA, M. Y. Structural and dielectric properties of Sb-substituted Cd-spinel ferrite using solid state methods. In: HONET-ICT 2022 Conference Proceedings. IEEE, 2022. p. 188-192. Disponível em: <https://doi.org/10.1109/HONET56683.2022.10018980>. Acesso em: 19 out. 2024.
- JAGADEESHWARAN, R.; MURUGARAJ, R. Structural, optical, magnetic, and electrical properties of $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ system. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, v. 33, p. 1765-1772, 2020.
- JOHNSON, E. R. Novas técnicas em síntese de pigmentos. In: CONFERÊNCIA INTERNACIONAL DE MATERIAIS CERÂMICOS, 2022, Madri. Anais [...]. Madri: Elsevier, 2022. p. 55-62.

LOPES, A. B. Controle da dispersão de pigmentos através da técnica de transmissão da luz. 2023, 47 f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2023.

MORAES, P. G. P. Síntese, caracterização estrutural, espectroscópica e análise do potencial fotocatalítico do aluminato de cobalto e potencial catalítico na preparação do biodiesel. 2014. 107 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2020.

PEREZ, B.; ESTEVÃO, H. Técnicas de processamento de cerâmicas porosas: uma revisão bibliográfica e comparativo entre o método de aglomeração de partículas e a manufatura aditiva. In: V Encontro de Iniciação Científica e Tecnológica, IFSP Campus Piracicaba, 2020.

PIMENTEL, P. M.; DUTRA, J. L. S.; CÂMARA, M. S. C.; DANTAS, G. C. B.; BAGNATO, O. R.; GODOI, G. S.; OLIVEIRA, R. M. P. B. Synthesis and application of pigments based on lanthanide orthoferrites. *Processing and Application of Ceramics*, v. 14, n. 2, p. 161-167, 2020.

RAMOS, A. et al. Influência da rota de síntese nas propriedades de pigmentos cerâmicos NiAl_2O_4 . *Ceramics International*, Londres, v. 46, n. 2, p. 1451-1457, 2020.

RANGEL, J. H. G.; PEREIRA, E. B. S.; GONÇALVES JÚNIOR, P. R.; OLIVEIRA, M.; VASCONCELOS, J. S. Síntese e caracterização estrutural de pigmentos cerâmicos à base de cromita por método químico. *Holos*, v. 4, p. 3-13, 2012.

SALA, Maria Virginia Bauer. Avaliação da eficiência colorimétrica dos concentrados de pigmentos amarelo dicromato-ouro e azul ftalocianina no processo de produção de esmaltes sintéticos automotivos. 2019.

SARDELLI, J. A. P. Espinélio em sistemas cerâmicos complexos para aplicações refratárias. 2024. 182 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2024.

SCHMITT, L. A. Porcelanato técnico colorido em massa: avaliação da influência do percentual de pigmento nas propriedades tecnológicas e estéticas. 2019. Trabalho de

SILVA, V. S. Preparação e caracterização de vidrados obtidos a partir do pó de aciaria elétrica para aplicação em revestimentos cerâmicos. 2020. 145 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2020.

SUGUNA, S.; SHANKAR, S.; JAGANATHAN, S. K.; MANIKANDAN, A. Novel synthesis and characterization studies of spinel $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x=0.0$ to 1.0) nano-catalysts for the catalytic oxidation of benzyl alcohol. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 18, p. 1019-1026, 2018.

VIEIRA, G. B. Obtenção, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica do TiO_2 dopado com cério e neodímio no tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

