

# **SÉRIE ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS**

## **Pigmentos Inorgânicos: Propriedades, Métodos de Síntese e Aplicações**

**PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA**

**Luiz Inácio Lula da Silva**

**José Alencar Gomes da Silva**

Vice-Presidente

**MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA**

**Sérgio Machado Rezende**

Ministro da Ciência e Tecnologia

**Luiz Antonio Rodrigues Elias**

Secretário-Executivo

**Luiz Fernando Schettino**

Secretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

**CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL**

**Adão Benvindo da Luz**

Diretor do CETEM

**Antônio Rodrigues Campos**

Coordenador de Apoio à Micro e Pequena Empresa

**Arnaldo Alcover Neto**

Coordenador de Análises Minerais

**João Alves Sampaio**

Coordenador de Processos Minerais

**José da Silva Pessanha**

Coordenador de Administração

**Ronaldo Luiz Correa dos Santos**

Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

**Zuleica Carmen Castilhos**

Coordenadora de Planejamento, Acompanhamento e Avaliação

# **SÉRIE ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS**

ISSN 1518-9155

ISBN 978-85-61121-27-3

**SRMI-12**

## **Pigmentos Inorgânicos: Propriedades, Métodos de Síntese e Aplicações**

### **Rui de Goes Casqueira**

Engenheiro Químico – UFRRJ, M.Sc. em Engenharia Química - UFSCar e D.Sc. em Engenharia Metalúrgica – PUC-Rio, Professor Adjunto do Departamento de Tecnologia Química – IT/UFRRJ. Atuação na área de beneficiamento de minérios.

### **Shirley Fontes Santos**

Licenciada em Química – UFS, M.Sc. e Doutoranda em Engenharia de Materiais – PEMM/COPPE/UFRJ. Atuação na área de insumos minerais para a indústria cerâmica.

**CETEM/MCT**

2008

## **SÉRIE ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS**

**Sílvia Cristina Alves França**

Editora

**Luiz Carlos Bertolino**

Subeditor

### **CONSELHO EDITORIAL**

Adriano Caranassios (CETEM), Antonio Rodrigues Campos (CETEM), Francisco Wilson Holanda Vidal (CETEM), Jurgen Schnellrath (CETEM), Artur Pinto Chaves (USP), Benjamin Calvo Pérez (Universidade Politécnica de Madri), Carlos Adolpho Magalhães Baltar (UFPE), Marsis Cabral Junior (IPT), Renato Ceminelli (Consultor).

A Série Rochas e Minerais Industriais publica trabalhos na área mí-nero-metalúrgica. Tem como objetivo principal difundir os resultados das investigações técnico-científicas decorrentes dos projetos desen-volvidos no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

**Thatyana Pimentel Rodrigo de Freitas**

Coordenação Editorial

**Vera Lúcia Espírito Santo Souza**

Programação Visual

**Shirleny Fontes Santos**

Editoração Eletrônica

---

Casqueira, Rui de Goes

Pigmentos Inorgânicos: propriedades, métodos de síntese e aplicações. / Rui de Goes Casqueira, Shirleny Fontes Santos. — Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

46p. (Série Rochas e Minerais Industriais, 12)

1. Pigmentos inorgânicos. 2. Minerais industriais. 3. Geologia econômica. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Santos, Shirleny Fontes. III. Título. IV. Série.

CDD – 553

---

## SUMÁRIO

RESUMO _____	7
ABSTRACT _____	8
1   HISTÓRICO _____	9
2   PROPRIEDADES E APLICAÇÕES _____	12
3   PIGMENTOS INORGÂNICOS NATURAIS _____	19
4   PIGMENTOS INORGÂNICOS SINTÉTICOS _____	25
5   MÉTODOS DE SÍNTESE QUÍMICA DE PIGMENTOS _____	28
5.1   Método Convencional (Reação no Estado Sólido) ____	28
5.2   Precipitação _____	31
5.3   Método Sol-Gel _____	32
5.4   Método dos Precursores Poliméricos (Método Pechini) _____	32
5.5   Método de Polimerização de Complexos (Pechini Modificado) _____	34
5.6   Método de Reação de Combustão _____	35
6   CONSIDERAÇÕES FINAIS _____	36
BIBLIOGRAFIA _____	38



## **RESUMO**

Os pigmentos estão sempre presentes em nossas vidas, até mesmo em aplicações em que a evidência direta de sua presença (a cor) não pode ser notada. O desenvolvimento de cores em uma ampla variedade de materiais é facilitado pela existência de vários tipos de pigmentos: orgânicos, inorgânicos, naturais, sintéticos, minerais, fluorescentes, perolados, etc. Os pigmentos inorgânicos apresentam uma excelente estabilidade química e térmica e também, em geral, uma menor toxicidade para o homem e para o ambiente. Estes pigmentos conferem cor por meio de uma simples dispersão física no meio a ser colorido e encontram grande aplicação no setor cerâmico. A produção de pigmentos inorgânicos pode ser alcançada por diversos métodos ou por uso dos pigmentos minerais (minerais coloridos ou que servem de base à obtenção de outros pigmentos inorgânicos) que devem ser devidamente preparados, por meio de técnicas de beneficiamento mineral, antes da utilização como pigmento. Neste contexto, no presente trabalho é abordado de forma sintética o histórico sobre pigmentos inorgânicos e suas principais propriedades, bem como uma suficiente descrição dos principais pigmentos minerais e suas aplicações e revisão dos métodos de sínteses de pigmentos mais utilizados.

### **Palavras-chave**

pigmentos inorgânicos, cor, síntese química de pigmentos.

## **ABSTRACT**

The pigments are always presents in our lives, even in applications in that the direct evidence of its presence (the color) cannot be noticed. The development of colors in a wide variety of materials is facilitated by the existence of several types of pigments: organic, inorganic, natural, synthetic, minerals, fluorescent, pearly, etc. The inorganic pigments present excellent chemical and thermal stability and also, in general, smaller toxicity for the environment. These pigments give color through a simple physical dispersion in the media to be colored and find great application in the ceramics. The inorganic pigments can be produced by several methods or by using mineral pigments (colored minerals or uncolored minerals that serve as base to the manufacture other inorganic pigments) that should be prepared properly, through techniques of mineral beneficiation, before their use as pigment. In this context, the present work is a synthetic reports on inorganic pigments and their main properties, as well as an enough description of the main mineral pigments, their applications and methods of syntheses of more used pigments.

### **Keywords**

inorganic pigments, color, chemical synthesis of pigments.

## 1 | HISTÓRICO

O homem utiliza as cores há mais de 20 mil anos. O primeiro corante a ser conhecido pela humanidade foi o Negro-de-Fumo (Carbon Black). Por volta de 3.000 A. C. foram produzidos alguns corantes inorgânicos sintéticos, como o Azul Egípcio. Sabe-se que os caçadores do Período Glacial pintavam, com fuligem e ocre, as paredes das cavernas reservadas ao culto, criando obras que resistem há milênios <sup>(1)</sup>.

Com o tempo, muitos corantes naturais foram sendo descobertos. O vermelho das capas dos centuriões romanos era obtido de um molusco chamado Murex, um caramujo marinho. Outro corante também muito utilizado era o índigo natural, conhecido desde os egípcios até os bretões, extraído da planta *Isatis tinctoria* <sup>(1)</sup>.

A história mostra que a importância, tanto comercial quanto estética, dos corantes somente cresceu desde então, de forma que no fim do século XIX, fabricantes de corantes sintéticos estabeleceram-se na Alemanha, Inglaterra, França e Suíça, suprimindo as necessidades das indústrias que, na época, fabricavam tecidos, couro e papel. Nos anos de 1994 e 1995, as grandes corporações implantaram unidades fabris próprias ou em parcerias com fabricantes locais em diversos países asiáticos, como China, Índia e Indonésia <sup>(1)</sup>.

Devemos, contudo, diferenciar os pigmentos dos corantes solúveis; os pigmentos são pequenos corpúsculos corantes insolúveis no meio em que são dispersos. No caso dos corantes solúveis, as soluções penetram no material a tingir (sobretudo têxteis), não apenas lhe emprestando coloração, mas também reagindo com este material <sup>(2)</sup>.

Sob o ponto de vista dos pigmentos os primeiros a serem utilizados pelo homem foram os ocres que vem do grego e significa amarelo. A espécie química responsável pela cor do ocre é o óxido férrico monohidratado ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), ele é encontrado misturado com sílica e argila. Através de moagem e lavagem é produzido o pigmento amarelo e por meio de aquecimento outras cores podem ser obtidas<sup>(3)</sup>.

O primeiro pigmento quimicamente sintetizado foi obtido na Alemanha em 1704 por Heinrich Diesbach. Ele estava manufaturando pigmentos vermelhos usando potássio e outros álcalis, ao contaminar acidentalmente a mistura com óleo animal ele obteve uma cor púrpura ao invés do vermelho que ele estava tentando obter. O pigmento obtido ficou conhecido como azul da Prússia<sup>(3)</sup>.

As vantagens de utilizar pigmentos inorgânicos insolúveis para coloração foram logo descobertas pelos pesquisadores, o que proporcionou a produção de pigmentos em uma enorme variedade de cores e desenvolvimento de vários métodos de síntese química<sup>(3)</sup>.

Atualmente, muitos setores industriais (plásticos, cosméticos, vernizes, tinta de impressão para papel e tecido, decoração, materiais de construção) utilizam os pigmentos inorgânicos<sup>(4;5)</sup>. Particularmente no setor cerâmico estes colorantes são ditos pigmentos cerâmicos e são caracterizados principalmente pela estabilidade térmica elevada<sup>(6)</sup>.

A importância dos pigmentos para a civilização humana é evidente e bem documentada. Embora, estes materiais tenham sido descobertos há tantos anos as pesquisas continuam até hoje, pois as indústrias exigem freqüentemente novos tons e cores cada vez mais reprodutíveis e estáveis. O que torna ne-

cessário 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)<sup>(7)</sup>.

## 2 | PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

Um pigmento é definido como sendo um particulado sólido, orgânico ou inorgânico, branco, preto, colorido ou fluorescente, que seja insolúvel no substrato no qual venha a ser incorporado e que não reaja quimicamente ou fisicamente com este<sup>(8;9)</sup>.

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<sup>(10)</sup>.

Entre os possíveis métodos de classificação dos pigmentos inorgânicos, historicamente utilizados, mas não completamente satisfatórios, está a subdivisão dos pigmentos inorgânicos em naturais e sintéticos<sup>(6)</sup>.

Os naturais são aqueles encontrados na natureza e por um período muito longo foram os únicos pigmentos conhecidos e utilizados. Entre os pigmentos naturais mais utilizados pode-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<sup>(6)</sup>.

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, serem pouco homo-

gêneos e geralmente conterem diversos tipos e quantidades de impurezas<sup>(6)</sup>.

Os pigmentos sintéticos, também conhecidos como pigmentos inorgânicos complexos, se diferenciam por serem preparados pelo homem mediante procedimentos químicos. Os inorgânicos sintéticos são os mais utilizados por apresentarem uma excelente estabilidade química e térmica e também, em geral, uma menor toxicidade para o homem e para o meio ambiente<sup>(6)</sup>.

No entanto para serem utilizados na coloração de produtos cerâmicos, os pigmentos sintéticos devem apresentar ainda granulometria adequada, serem resistentes a ataques de ácidos, álcalis ou abrasivos<sup>(5)</sup>. Além disso, podem ser estudados e formulados para obter cores que dificilmente seriam obtidas utilizando-se pigmentos naturais.

Entre as propriedades apresentadas pelos pigmentos as mais importantes, naturalmente, são as óticas, principalmente a capacidade de fornecer cor e a opacidade<sup>(11)</sup>.

De uma forma geral, a cor pode ser definida como uma manifestação física da luz modificada, resultante da absorção/reflexão de parte da radiação visível que incide sobre um objeto e, conseqüentemente, resposta dos seres humanos ao estímulo físico-psicológico provocado<sup>(12)</sup>.

Os pigmentos inorgânicos produzem cor por ação de íons cromóforos que absorvem a radiação visível de forma seletiva e sendo estabilizados por mecanismos químicos apropriados conseguem manter sua ação pigmentante sob condições químicas e de temperatura desfavoráveis<sup>(10;13)</sup>.

Um vidro amarelo, por exemplo, aparece colorido porque a luz incidindo sobre ele atravessa-o e é refletida novamente; no

processo porções das cores azul e vermelha são absorvidas deixando a cor amarela predominar no feixe emergente<sup>(6)</sup>.

Considerando-se pigmentos inorgânicos, o mecanismo de estabilização da cor é bastante variado, mas sinteticamente, podem-se considerar três tipos segundo o modo de estabilização do íon cromóforo: pigmento cerâmico, pigmento encapsulado, soluções sólidas<sup>(5)</sup>.

Pigmento cerâmico propriamente dito é um composto de íon cromóforo estável frente a temperatura e a agressão dos esmaltes cerâmicos<sup>(5)</sup>.

Pigmentos encapsulados são aqueles onde a partícula do cromóforo é ocluída numa matriz termicamente estável, o íon cromóforo não faz parte da estrutura cristalina da matriz, atuando esta última como uma partícula protetora que o envolve<sup>(5)</sup>.

Em soluções sólidas o íon cromóforo faz parte da estrutura cristalina da matriz, substituindo algum íon da rede; devido à estabilidade da rede cristalina o cromóforo é protegido das agressões dos esmaltes cerâmicos<sup>(5)</sup>.

A cor é bastante influenciada pelo estado da superfície, pois quando a área superficial do pigmento ou vidrado opaco é aumentada, ocorre um espalhamento maior da luz, além disso, composição química, estrutura cristalina e defeitos estruturais (químicos e reticulares) também exercem influência no desenvolvimento da cor<sup>(13)</sup>.

A opacidade consiste na capacidade de impedir a transmissão da luz através da matriz. A opacidade de um pigmento depende das dimensões das suas partículas e da diferença entre os índices de refração do pigmento e da matriz na qual o pigmento se encontra disperso. Os pigmentos cerâmicos devem

ter um índice de refração que se diferencie apreciavelmente daquele da matriz de modo a aumentar o grau de opacidade<sup>(11)</sup>.

Na seleção do opacificante é necessário levar em consideração outros fatores, tal como a variação de propriedades químicas provocada por aquecimento. Por exemplo, o óxido de titânio, dado o seu elevado índice de refração, na forma cristalina anatásio, é o agente opacificante quase sempre selecionado para o emprego a temperaturas inferiores a 850°C. A aproximadamente 900°C, o anatásio se transforma em rutilo absorvendo na região do visível e originando uma pronunciada cor creme. Portanto, embora o  $\text{TiO}_2$  seja um excelente opacificante não deve ser utilizado em elevadas temperaturas quando sua capacidade de branqueamento também for desejada<sup>(11)</sup>.

Para o estudo de pigmentos é fundamental o uso de ferramentas quantitativas que possam avaliar e expressar as cores. Este suporte é fornecido pela colorimetria. Através dos conceitos desta ciência, sabe-se que são necessários três parâmetros para se caracterizar uma cor: tonalidade, luminosidade e saturação<sup>(14)</sup>.

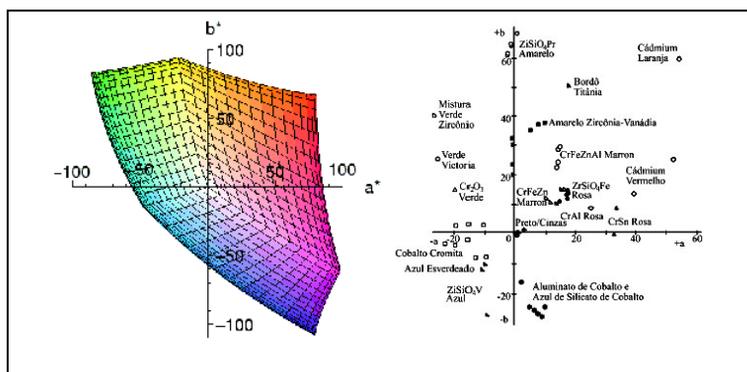
A tonalidade corresponde ao comprimento de onda predominante. O que são usualmente chamados de cores (vermelho, verde, entre outras) são mais precisamente chamados de tons<sup>(14)</sup>.

A luminosidade descreve quanto de luz é refletida ou absorvida por um objeto. A saturação depende das proporções ocupadas por cada comprimento de onda na radiação eletromagnética, ou seja, ela descreve a pureza do tom<sup>(14)</sup>.

A cor de um pigmento é usualmente definida utilizando o método CIELab (Commission Internationale de L'Eclairage) que consiste em medir a intensidade de absorção na região do visí-

vel em três comprimentos de onda, correlacionados aos valores de intensidade de absorção de um padrão branco ( $\text{BaCO}_3$ ) e matematicamente calculados permitem se obter três parâmetros  $L$ ,  $a^*$  e  $b^*$  que definem o espaço de cores de Hunter<sup>(11)</sup>.

Estes parâmetros definem o grau de luminosidade, a predominância das componentes vermelho/verde ( $a^*/a^{*-}$ ) e amarelo ( $b^*/b^{*-}$ ), respectivamente (Figura 1).



**Figura 1.** Sólido de cor do sistema  $L^*a^*b^*$ : (a) representação tridimensional e (b) representação dos principais pigmentos cerâmicos

Relacionando graficamente estes três parâmetros se obtêm o diagrama cromático CIELAB, ilustrado na Figura 1a, onde pode ser visto também a representação dos principais pigmentos cerâmicos neste diagrama, Figura 1b<sup>(11)</sup>.

A importância dos pigmentos (tanto naturais quanto sintéticos) para o setor industrial é facilmente verificada pela variedade de cores que podemos visualizar em nosso cotidiano. Os setores da indústria onde os pigmentos inorgânicos encontram maior aplicação são: plásticos, cosméticos, vernizes, papel, tecido, decoração, materiais de construção<sup>(4)</sup>, cerâmicos em geral,

inclusive restaurações cerâmicas odontológicas nas quais os pigmentos são adicionados para simular a cor dos dentes naturais<sup>(15, 16)</sup>. No entanto, o setor de aplicação dos diversos pigmentos depende intrinsecamente das propriedades apresentadas por estes materiais.

Assim para o setor de cosméticos é necessário que os pigmentos apresentem granulometria muito fina (<50 $\mu$ m) e tons não comuns, tais como os pigmentos de brilho perolado<sup>(17)</sup>.

Para o setor de restaurações dentais é fundamental que os pigmentos além de apresentarem granulometria fina sejam não tóxicos e resistentes ao severo meio bucal<sup>(15)</sup>.

A indústria de plásticos, papeis, decoração e tecidos têm requisitado uma variedade cada vez maior de cores e reprodutibilidade dos tons obtidos. À indústria de materiais de construção são de fundamental importância pigmentos resistentes à abrasão, variações de temperatura e lixiviação por água<sup>(18)</sup>.

Em se tratando da decoração de peças cerâmicas em geral (porcelanas, vidros, vidrados, esmaltes, revestimentos etc.), setor no qual os pigmentos respondem por cerca de 30% do custo total da peça<sup>(19)</sup>, devido às altas temperaturas envolvidas e à composição química destes materiais, os principais fatores levados em consideração são a estabilidade térmica e química dos pigmentos aplicados<sup>(6)</sup>.

Um pigmento para a coloração massiva de um suporte cerâmico ou de um engobe deve ser estável a temperaturas de queima geralmente entre 1.200 e 1.300°C. Um pigmento para esmaltes deve ser estável na temperatura de queima do esmalte, entre 1.000 e 1.200°C, e resistente à corrosão dos fundentes presentes na composição. Finalmente um pigmento

para terceira queima deve ser estável na temperatura de queima da decoração, entre os 625 e os 775°C, e resistente à ação enérgica dos fundentes presentes na composição das fritas (em alguns casos a base de óxidos de chumbo)<sup>(6)</sup>.

Além dos setores mencionados, recentes tecnologias têm possibilitado o desenvolvimento de materiais que além de fornecerem cor apresentam propriedades importantes para o desempenho do material, tais como pigmentos anticorrosivos<sup>(20)</sup>, pigmentos condutores<sup>(21)</sup> etc.

### 3 | PIGMENTOS INORGÂNICOS NATURAIS

Pigmentos naturais vêm sendo empregados desde a pré-história para a obtenção de cores diversas em pinturas ou na confecção de objetos utilitários. Atualmente a crescente conscientização ecológica vem buscando uma reutilização de matérias-primas naturais, particularmente para uso como pigmentos, de modo a diminuir o impacto ambiental provocado pelos métodos sintéticos de produção<sup>(7)</sup>.

Os pigmentos naturais são por vezes denominados pigmentos minerais, já que muitos minerais podem ser usados como fonte de matéria-prima na produção de pigmentos ou usados diretamente como tais<sup>(22, 7)</sup>.

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<sup>(23)</sup>. A Tabela 1 ilustra a composição química e cores apresentadas por alguns dos óxidos naturais mais utilizados como pigmentos<sup>(1)</sup>.

**Tabela 1.** Demonstrativo dos produtos mais comuns à base de óxido

Cor	Componente	Fórmula	Variações de Cor
Vermelho	Óxido de ferro III	$\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$	Amarelo - Azul
Amarelo	Hidróxido de Ferro	$\alpha - \text{FeOOH}$	Verde - Vermelho
Preto	Óxido de ferro II e III	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Azul - Vermelho
Marrom	Óxido de ferro	misturas	
Verde	Óxido de Cromo	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Azul - Amarelo
Azul	Óxido de Cobalto	$\text{Co}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$	Vermelho - Verde

Os óxidos naturais de ferro são encontrados em uma ampla faixa de cores, tais como amarelo (goetita, limonita), vermelho

(hematita, piritita), marrom (siderita calcinada) e preto (magnetita), dependendo do tipo de mineral e do tratamento aplicado<sup>(3)</sup>.

Os pigmentos de óxidos de ferro tanto naturais quanto sintéticos encontram um vasto campo de aplicação, em pinturas, plásticos, colorante de esmaltes cerâmicos (devido à alta estabilidade térmica), cerâmica, papéis, vidros e cosméticos, etc<sup>(1)</sup>.

O óxido de manganês é utilizado como pigmento em cerâmicas, vidros, telhas, entre outros, no entanto cores diferentes são obtidas de acordo com a aplicação. Em telhas e alvenaria a cor preta do pó favorece o surgimento do tom amarronzado. Em vidrados a base de chumbo desenvolve-se uma cor vermelho-amarronzada, enquanto naqueles a base de óxido de zinco e cálcio surge um tom violeta devido à formação do cromóforo  $Mn^{3+}$ <sup>(24)</sup>.

O óxido de cromo apresenta uma cor verde oliva que com exceção do verde cobalto é o único pigmento verde que possui cor suficientemente estável para aplicação em materiais de construção. Junto a este existem os pigmentos de cromato dos quais o mais usado é o de cor amarela utilizado em pinturas, coberturas e plásticos e possui um tom brilhante, no entanto a natureza dos pigmentos de cromatos inspira precauções e a tendência tem sido sua eliminação<sup>(23)</sup>.

Para obtenção de tons vermelhos e amarelos brilhantes, utilizam-se os pigmentos a base de cádmio. Todos os pigmentos de cádmio são produzidos a partir do metal, do óxido ou do carbonato. Estes pigmentos são principalmente utilizados na indústria de plásticos que responde por 90% do consumo, contudo eles estão perdendo espaço devido a razões econômicas e ecológicas<sup>(23)</sup>.

Os pigmentos conhecidos como ultramarinos são quase todos sinteticamente preparados, a partir de china clay, feldspato, carbonato de sódio anidro e um agente redutor tal como óleo ou carvão. As partículas de ultramarinas naturais que apresentam formas irregulares e angulares produzem ricas cores azuis vibrantes não apresentadas pelos sintéticos com forma de grão uniforme. Eles são utilizados amplamente devido à alta estabilidade e segurança. Entre as principais aplicações estão: detergentes, cosméticos, brinquedos, fibra sintéticas, plásticos etc<sup>(23)</sup>.

Pigmentos minerais de terras-raras, obtidos a partir da monazita são usados em vidros e cerâmicas como colorantes. Os elementos mais explorados neste setor são principalmente cério e praseodímio, que já têm sido utilizado para substituir o sulfoseleneto de cádmio e molibdato de chumbo em plásticos e em muitas aplicações que exigem alta temperatura<sup>(25)</sup>. Além disso, devido à sua natureza não-tóxica e as propriedades de elevada estabilidade térmica e durabilidade da cor, estes tipos de pigmentos têm alcançado crescente avanço no setor industrial<sup>(26)</sup>.

Cores derivadas do uso da zirconita são muito importantes na indústria cerâmica compondo de 50-60% de todos os pigmentos coloridos usados em revestimentos vidrados. Isto porque a zirconita apresenta estabilidade em temperaturas da ordem de 1300°C além de alto brilho e intensidade de cor. As cores obtidas variam de acordo com íon incorporado em sua estrutura: azul (vanádio), amarelo (praseodímio) e coral (ferro)<sup>(23)</sup>.

A titânia é a referencia máxima de alvura em termos de pigmentos. Um rutilo sintético impuro significa perda de alvura, enquanto que a mistura em pigmentos coloridos produz a dilui-

ção das respectivas cores, gerando uma diversidade de cores e tonalidades. É o principal pigmento utilizado na indústria de coberturas, plásticos, papel e cerâmicas<sup>(27)</sup>.

A moscovita tem sido aproveitada na síntese de pigmentos de efeitos, notadamente os chamados pigmentos perolados. Para a aplicação neste tipo de pigmento a mesma é recoberta (por um método químico) com um óxido de elevado índice de refração, geralmente  $\text{TiO}_2$ , deve apresentar granulometria abaixo de  $50\mu\text{m}$  e teor de ferro menor que 1%. Os pigmentos perolados encontram grande aplicação na indústria de automóveis, plásticos, cosméticos, tintas, brinquedos e outras<sup>(17)</sup>.

A seleção das matérias-primas é de grande importância na obtenção de pigmentos inorgânicos de alta qualidade, elevada pureza e luminescência de cor. A presença de impurezas pode alterar a composição básica do sistema ou provocar a formação de co-produtos indesejados.

Assim como a pureza química, a granulometria (tamanho e distribuição de partículas) é de grande importância, pois influencia a cinética das reações entre os componentes que atuam na formação dos pigmentos, de maneira que os materiais muito finos ( $<50\mu\text{m}$ ) são sempre mais indicados para a produção de pigmentos<sup>(17)</sup>.

Dentro deste contexto os minerais não podem ser utilizados para produção de pigmentos na forma como são encontrados na natureza. Existem algumas etapas (amostragem, cominuição, homogeneização e quarteamento) a serem seguidas para preparação destes materiais que são de fundamental importância para que o material atenda os requisitos para aplicação como pigmento ou matéria-prima do processamento do pigmento<sup>(28)</sup>.

O processo de amostragem consiste na retirada de quantidades moduladas de material (incrementos) de um todo que se deseja amostrar, a fim de compor uma amostra primária ou global, de tal forma que esta seja representativa do todo amostrado<sup>(28)</sup>.

Em seguida, a amostra primária é submetida a uma série de etapas de preparação que abrangem basicamente operações de cominuição, homogeneização e quarteamento, até a obtenção da amostra final, com massa e granulometria adequadas à realização dos ensaios<sup>(28)</sup>.

A etapa de cominuição consiste inicialmente na britagem do material, em que os blocos obtidos na lavra são fragmentados e deve ser repetida diversas vezes até se obter um material adequado à alimentação da moagem<sup>(28)</sup>.

A moagem é o último estágio do processo de cominuição. As partículas são reduzidas, pela combinação de impacto, compressão, abrasão e atrito. Um dos objetivos da moagem como operação unitária de tratamento de minérios é a adequação de produtos às especificações granulométricas industriais<sup>(28)</sup>.

A moagem é preferencialmente realizada a úmido com porcentagem de sólidos na polpa entre 50 e 60%, contudo pode também ser realizada a seco e neste caso as misturas sempre terão um menor índice de homogeneização e densidade, quando comparada ao processo a úmido, entretanto se o material bruto já possui uma granulometria suficientemente fina, poderão ser obtidos resultados similares<sup>(28)</sup>.

A etapa de moagem é fundamental na preparação de um material para aplicação como pigmento, pois um dos principais fato-

res que contribui para a tonalidade é a dispersão do material, que será tanto melhor quanto menor o tamanho de partícula<sup>(29)</sup>.

Após a cominuição e moagem, a amostra deve ser homogeneizada e quarteada para obtenção das alíquotas para os diferentes ensaios. Para a homogeneização do material são preparadas pilhas cônicas as quais são quarteadas por meio da retirada de alíquotas para a realização de diversas análises e ensaios<sup>(28)</sup>.

## 4 | PIGMENTOS INORGÂNICOS SINTÉTICOS

Pigmentos sintéticos são também conhecidos como pigmentos inorgânicos complexos coloridos, eles diferem dos naturais, principalmente, por serem preparados por métodos químicos de síntese<sup>(24)</sup>.

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 etc.)<sup>(24)</sup>.

Muitos dos pigmentos sintéticos foram desenvolvidos buscando melhoramentos e vantagens que se desejam alcançar com relação aos pigmentos naturais já existentes. Nestes sentidos é possível encontrar uma variedade de pigmentos sintéticos baseados em óxidos de ferros, tais como o  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  que apresenta cor vermelha, tamanho nanométrico (57 nm) e estabilidade térmica da ordem de  $1100^\circ\text{C}$ <sup>(30)</sup>.

Ainda com base em óxido de ferro podem ser encontrado pigmentos laranjas de  $\text{LaFe}_2\text{O}_3$ <sup>(31)</sup>,  $\text{LnFeO}_3$  (Ln=Gd, La, Yb, Tm, Lu) com cores variando de laranja a marrom escuro<sup>(32)</sup> e um série imensa de outros pigmentos baseados na incorporação de íons cromóforos na rede do óxido de ferro, além da utilização de óxido de ferro para obtenção de pigmentos peroliza-

dos<sup>(33)</sup> e da obtenção de pigmentos de óxido de ferro a partir de rejeitos, entre outros<sup>(34)</sup>.

Inovações sintéticas baseadas nos pigmentos naturais de cromatos incluem  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  dopado com ferro de tamanhos nanométricos e cor verde escuro<sup>(35)</sup> e  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  dopado com níquel<sup>(36)</sup>, entre outros.

Muitos dos pigmentos sintéticos além do efeito colorante apresentam também propriedades especiais como o pigmento verde de  $\text{CoO-ZnO}$  com aplicação anticorrosiva<sup>(37)</sup>,  $\text{BaTiO}_3$  dopado com níquel de cor verde com aplicação piezoelétrica<sup>(38)</sup>  $\text{Ca-ZrO}_2$  de cor amarela para aplicação cerâmica<sup>(39)</sup>, uma série de pigmentos baseados em terras-raras ( $\text{Ce}_{1-(x+y)}\text{Pr}_x\text{Ln}_y\text{O}_{2-y/2}$ ,  $\text{Ln}=\text{La, Nd, Sm, Gd, Eu, Er e Tb}$ ) com elevada estabilidade térmica e comprovada habilidade de coloração de vidrados cerâmicos<sup>(40)</sup>, entre outros.

Uma descrição, mesmo resumida, de todos os pigmentos sintéticos que existem seria praticamente impossível, visto que existem centenas de pigmentos de diferentes tipos já desenvolvidos e outra grande quantidade ainda em desenvolvimento.

No entanto, em relação aos avanços neste setor podem ser citados alguns exemplos representativos, tais como: as novas versões de vanadatos de bismuto amarelo, que são pigmentos com boa cobertura e tons intensos<sup>(41)</sup>, tendência crescente ao desenvolvimento de pigmentos inorgânicos de baixa toxidez<sup>(42)</sup>, preparação de pigmentos inorgânicos combinados com pigmentos orgânicos atóxicos, destinados principalmente para substituição dos produtos contendo metais pesados, como chumbo e cádmio, entre outros<sup>(43)</sup>.

Ainda, as perspectivas de mercado no segmento de pigmentos inorgânicos sintéticos apontam para aumento do consumo de pigmentos metálicos e de efeito pela indústria automotiva, redução do consumo dos pigmentos à base de metais pesados (chumbo, cádmio, bário etc.) e abertura para desenvolvimento e aplicação de pigmentos inorgânicos que agregam tecnologia de ponta, como nanotecnologia, por exemplo<sup>(43)</sup>.

## 5 | MÉTODOS DE SÍNTESE QUÍMICA DE PIGMENTOS

Há muitas décadas atrás, pigmentos inorgânicos eram obtidos basicamente via tratamento e purificação de minerais naturais que produzem cores<sup>(36)</sup>. 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<sup>(6)</sup>.

Por conseguinte, 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<sup>(44)</sup>. As principais rotas discutidas na literatura são o processo convencional, precipitação, o método sol-gel, o processo com reação de combustão e o método Pechini.

### 5.1 | 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 as elevadas temperaturas, são adicionadas ao sistema algumas substâncias chamadas de mineralizadores (até 10% em peso). Estes atuam diminuindo a tempera-

tura de calcinação do produto final, que geralmente varia de 700 até 1400°C<sup>(45, 6)</sup>. 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<sup>(6)</sup>.

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<sup>(6)</sup>.

A rota típica de produção de pigmentos inorgânicos para o uso em cerâmicas segue as seguintes etapas<sup>(24)</sup>:

- 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<sup>(46)</sup>.

Além disso, os pigmentos inorgânicos comumente empregados na coloração de materiais cerâmicos contêm elementos de transição, tais como Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, dentre outros, que podem ser encontrados em diferentes estados de oxidação (valência) e, alguns deles, possuem duas ou três valências ao mesmo tempo em equilíbrio<sup>(12)</sup>.

Por essas razões, é importante ter absoluto domínio do processo, o que significa não só controlar a temperatura de calcinação, como também a composição da atmosfera do forno (pressão parcial de O<sub>2</sub>) no intuito de prevenir mudanças significativas de cor durante o processamento<sup>(24)</sup>.

De fato, existe uma relação teórica entre a coloração de um pigmento inorgânico e o estado de oxidação (Mn<sup>+</sup>) dos diversos metais de transição contidos no sistema, e esse ambiente pode ser descrito pela expressão abaixo<sup>(24)</sup>:

$$C = f(Mn^+, K, \Delta) \quad (1)$$

Onde:

C - coloração do pigmento;

Mn<sup>+</sup> - estado de oxidação dos metais de transição (valência);

K - número de coordenação do Mn<sup>+</sup> (tetraédrico, octaédrico etc.)

Δ - força do campo ligante (ânions e moléculas) em torno de Mn<sup>+</sup>.

Esta relação indica que uma mudança na valência dos metais de transição, bem como, a variação da pressão parcial de oxigênio promovem a formação de diferentes cores dos pigmentos<sup>(24)</sup>.

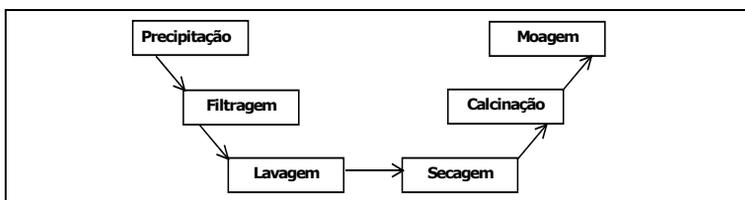
Embora este ainda seja o método mais utilizado industrialmente para obtenção de pigmentos inorgânicos, apresenta algumas desvantagens, como: necessidade de moagem dos produtos devido ao relativamente elevado tamanho de partículas obtido, elevadas temperaturas de calcinação (700-1400°C), necessidade de lavagem dos produtos em alguns casos (para eliminação de íons que não reagiram)<sup>(24)</sup>.

## 5.2 | 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<sup>(47)</sup>. Em geral, o fluxograma de um processo de formação de pigmentos por precipitação pode ser ilustrado como na Figura 2.

Esse 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<sup>(47)</sup>.



**Figura 2.** Fluxograma de um processo de formação de pigmentos cerâmicos por precipitação

### 5.3 | 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<sup>(48)</sup>.

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<sup>(48)</sup>.

O processamento sol-gel tem sido usado também para preparar vidros, vitro-cerâmicas e pós cerâmicos em geral. Tanto podem ser formados materiais amorfos quanto cristalinos, dependendo da composição inicial da mistura, dos precursores, do manuseio e dos tratamentos térmicos<sup>(49)</sup>.

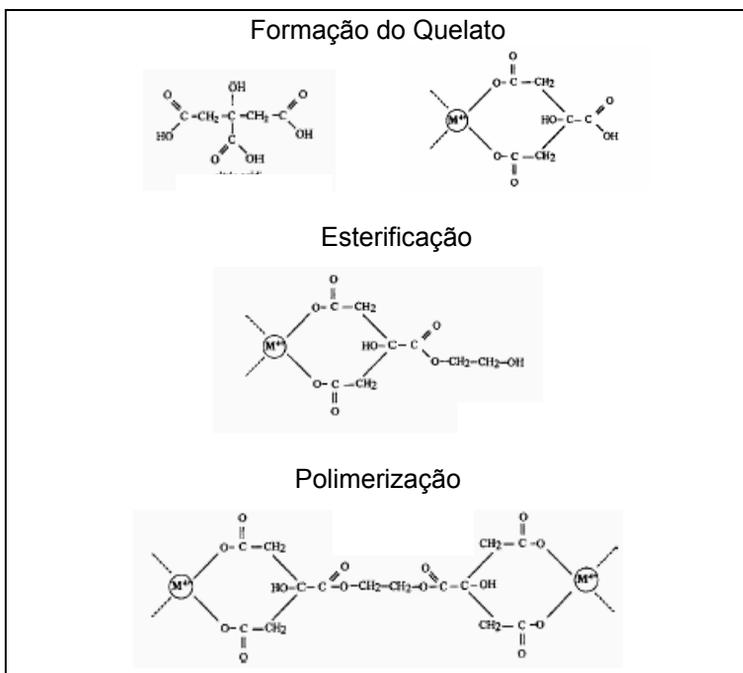
### 5.4 | Método dos Precursores Poliméricos (Método Pechini)

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 (Figura 3). 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<sup>(50)</sup>.

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<sup>(51)</sup>.

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<sup>(44)</sup>.



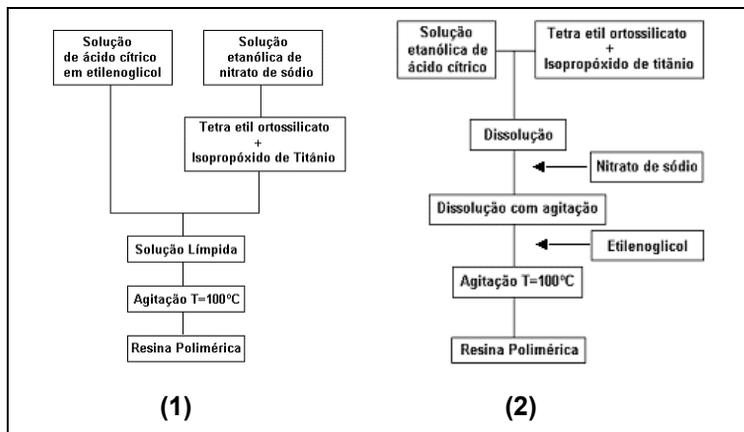
**Figura 3.** Poliesterificação entre ácido cítrico e etilenoglicol

## 5.5 | Método de Polimerização de complexos (Pechini Modificado)

O método Pechini (MP) original consiste na síntese de um poliéster seguindo a reação de condensação de um poliálcool com um ácido carboxílico. Os cátions metálicos são então solubilizados nesta matriz polimérica segundo a estequiometria desejada<sup>(44)</sup>. Este método, no entanto, possui algumas limitações, devido à solubilidade dos cátions metálicos na matriz polimérica e, também, devido à reação de condensação entre AC (ácido carboxílico) e EG (etilenoglicol), que pode ocorrer em qualquer carboxila do AC sendo difícil a previsão de processos como aumento da cadeia polimérica<sup>(52)</sup>.

Com a finalidade de solucionar estas limitações descritas foram desenvolvidas variações deste método. Uma das variações do MP é o método de polimerização de complexos (MPC) que assim como MP utiliza a polimerização in situ, ou seja, a polimerização ocorre no interior do próprio “vaso” reacional. A diferença entre esses métodos está basicamente na maneira de preparação da resina<sup>(52)</sup>.

Na rota via MPC são preparados compostos de coordenação metálicos solúveis com AC, e só então é adicionado o poliálcool EG, que promove a polimerização dos complexos metálicos, o que caracteriza o nome dado ao método. Como exemplo da aplicação dos dois métodos na preparação de pigmentos, na Figura 4 podem ser observadas as diferenças entre os dois métodos para a produção de pós de  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ <sup>(52)</sup>.



**Figura 4.** Rotas sintéticas para obtenção de pigmentos orgânicos utilizando o método Pechini (1) e o método de polimerização de complexos (2)

## 5.6 | 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 etc)<sup>(53)</sup>.

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 interpartícula resultando em pós ultrafinos. Os produtos usualmente apresentam elevada pureza, baixo tamanho de partícula (escala nanométrica), aspecto poroso, homogeneidade química e composição estequiométrica controlada<sup>(54, 55)</sup>.

## 6 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pigmentos inorgânicos são utilizados pelo homem desde os primórdios da humanidade. Atualmente eles constituem elemento fundamental no setor produtivo de diversas indústrias.

O principal método de produção industrial de pigmentos inorgânicos ainda é o convencional, no entanto diversos métodos químicos têm sido desenvolvidos com intuito de obter pigmentos que atendam com maior eficiência as exigências de mercado.

No contexto nacional, segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM)<sup>(1)</sup>, o mercado de corantes, pigmentos e branqueadores ópticos no Brasil, apresentam como principais características:

- acentuada competitividade;
- produção de vários corantes e pigmentos em unidades fabris que possuem grande flexibilidade de produção;
- grande dependência de matérias-primas e tecnologias importadas.

A dependência da tecnologia estrangeira pode ser evidenciada ainda pelo fato de que as principais empresas que constituem os produtores nacionais no setor de pigmentos e corantes (BASF, Ciba especialidades químicas, Clariant, Dupont, Dystar, Lanxess e Millennium/ Cristal) são todas multinacionais<sup>(1)</sup>.

Desta forma, não resta dúvida de que, em função da reprodutibilidade da cor e melhor rendimento da cobertura superficial, pigmentos inorgânicos sintéticos ganharão mais e mais espaço no diversos setores que utilizam pigmentos.

Por outro lado é inegável também a importância das matérias-primas naturais e seu uso cada vez maior, motivado pela crescente preocupação ambiental, inclusive na forma de rejeitos, tais como: pós de mármore, serragens de granito, sulfetos da extração do chumbo, resíduos da produção do alumínio e assemelhados, que já vêm sendo utilizados na preparação de pigmentos para aplicação no grês-porcelanato, onde pigmentos naturais ainda encontram muito uso ao lado de pigmentos sintéticos<sup>(53, 56, 57)</sup>.

Outrossim, pigmentos naturais poderão ser processados (puros ou misturados com outros ingredientes inorgânicos) por moagem ultrafina (até tamanhos submicrométricos e nanométricos) em moinhos de alta energia (moinho planetário, por exemplo), gerando um novo status para sua eficiência colorante.

Embora muitos avanços tenham sido alcançados no setor de pigmentos, o campo de produção de pigmentos continua sendo um tema promissor, tanto como assunto de pesquisa, quanto como potencialidade comercial, destacando-se a necessidade de inovações no aproveitamento de pigmentos naturais, a superação dos custos advindos do uso dos métodos de síntese química, e, particularmente no mercado brasileiro, a necessidade de superação da dependência estrangeira.

**BIBLIOGRAFIA**

1. ABIQUIM: Associação Brasileira da Indústria Química. Atividades Setoriais: Corante e Pigmentos, Disponível em: <http://www.abiquim.org.br/corantes/cor.asp>. Acessado em 20/03/2006.
2. QUÍMICA HP, Disponível em: [www.geocities.com/quimica\\_hp/corante.htm](http://www.geocities.com/quimica_hp/corante.htm). Acessado em 05/03/2007.
3. BARNETT, J. R., Miller S. and Pearce, E. "Colour and Art: a Brief History of Pigments". Optics & Laser Technology, v. 38, n. 4-6, pp. 445-453, 2006.
4. MONTEDO, O. R. K. et al, "Obtenção de Pigmentos de Óxido de Ferro a partir de Resíduos Siderúrgicos", In: Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, pág. 1-7, 2004.
5. NUNES, M. G. et al, "Pigmento de Óxido de Ferro Dopado com Cério e Praseodímio", In: Anais do 16º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, pág 1134-1140, 2002.
6. BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A.P.N. "Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial". Cerâmica Industrial, v. 3, n. 4-6, pág. 4-6, 1998.
7. FURUKAWA, S., MASUI, T. and IMANAKA, N. "Synthesis of New Environment-Friendly Yellow Pigments", Journal of Alloys and Compounds, v. 418, n. 1-2, pp. 255-258, 2006.
8. LEWIS, A., P., Pigment Handbook: Properties and Economics, 1ª Ed., New York, 1988.
9. BONAMARTINI C. A. et al, "Synthesis and Methodologies in Inorganic Chemistry", New Compounds and Materials, v. 6, pp. 145-51, 1996.
10. CASALI, G. P. et al, "Síntese e Caracterização de Pigmentos Cerâmicos Obtidos por Precursores Poliméricos", In: Anais do 16º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, pág. 1425-1431, 2002.

11. LEWIS, A. P., *Pigment Handbook: Characterization and Physical Relationships*, 1ª Ed., New York, Published by Wiley, 1973.
12. ZASSO, C. F., "A Influência da Granulometria de Corantes e Esmaltes no Desenvolvimento das Cores", *Cerâmica Industrial*, v. 2, n. 3/4, pág. 41-49, 1997.
13. PÍCON, F. C. et al., "Síntese de Pigmentos de  $Al_2O_3$  Dopado com Cromo", In: *Anais do 16º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais*, pág. 1506-1512, 2002.
14. MELCHIADES, F. G. e BOSCHI, A. O., "Cores e Tonalidades em Revestimentos Cerâmicos", *Cerâmica Industrial*, v. 4, n. 1-6, pág. 1-6, 1999.
15. SUN, Ying et al., "Coloration of Mica Glass-Ceramic for Use in Dental CAD/CAM System", *Materials Letters*, v. 57, n.2, pp. 425-428, 2002.
16. SANTOS, S.F. et al., "Synthesis of ceria-praseodymia pigments by citrate-gel method for dental restorations", *Dyes and Pigments*, V. 75, n. 3, pp. 574-579, 2007.
17. LUZ, A. B. et al., "Beneficiamento do Rejeito de Moscovita da Região do Seridó-Borborema (NE) para Aproveitamento Industrial". In: *Anais do XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, pág. 199-205, Natal - RN, 2005.
18. PEREIRA, R. M. e BORGES, V. L. S., "Tingimento de Concreto", *Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas*, SENAI-RS, 2006.
19. BONDIOLI, F., MANFREDINI, T. and SILIGARDI, C., "New Glass-Ceramic Inclusion Pigment", *Journal of American Ceramic Society*, v. 88, n. 4, pp. 1070-1071, 2005.
20. HERNÁNDEZ, M. et al., "Effect of an Inhibitive Pigment Zinc-Aluminum-Phosphate (ZAP) on the Corrosion Mechanisms of

- Steel in Waterborne Coatings”, *Progress In Organic Coatings*, v. 56, n. 2, pp. 199-206, 2006.
21. AGUIAR, R., “Desenvolvimento do Pigmento Condutor  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$  e sua Aplicação em Vidrados Semicondutores”, *Cerâmica*, v.50, n. 314, 2004.
  22. ANA, J. D., *Manual de Mineralogia*, 1ª Edição, Rio de Janeiro, Editora LTC, 1978.
  23. NINA, K. *Raw Materials for Pigments, Fillers & Extenders*, 3rd ed. Published by Industrial Minerals Information Limited, United Kingdom, 1999.
  24. ZANNINI, P., *Colore, Pigmenti e Colorazione In Ceramica*, Published by Società Ceramica Italiana Modena; 1ª Ed., Italia, 2003.
  25. ABRÃO, A., *Química e Tecnologia das Terras-Raras*, 1ª edição, Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1994.
  26. MARTINS, T. S. and ISOLANI, P. C., “Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas”, *Química Nova*, vol. 28, n. 1, pág.111-117, 2005.
  27. SANTOS, J. G. e OGASAWARA, T., “Pigmentos Cerâmicos Contendo  $\text{TiO}_2$ : Revisão Bibliográfica”, In: *Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Florianópolis, 2001.
  28. LUZ, A. B. et al. *Tratamento de Minérios*, 3ª.ed., Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002.
  29. ABRIL, F. O., “Tintas Cerâmicas”. *Cerâmica Industrial*. v.8 (5/6), n. 1, 2002.
  30. CANDEIA, R. A. et al., “Synthesis and Characterization of Spinel Pigment  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  Obtained by the Polymeric Precursor Method”, *Materials Letters*, v. 58, n. 5, pp. 569-572, 2004.
  31. CUNHA, J. D. et al., “Ceramic Pigment Obtained by Polimeric Precursors”, *Dyes and Pigments*, v. 65, n.1, pp. 11-14, 2005.

32. DOHNALOVA, Z., SULCOVA, P. TROJAN, M., "Synthesis and characterization of  $\text{LnFeO}_3$  pigments", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 91, n. 2, pp. 559-563, 2008.
33. TOFFIDIFAR, M. R., TAHERI-NASSAJ, E., ALIZADEH, P., "Optimization of the synthesis of a nano-sized mica-hematite pearlescent pigment", Materials Chemistry and Physics, v.109, n. 1, pp. 137-142, 2008.
34. COSTA, G.; et al., Synthesis of black ceramic pigments from secondary raw materials, Dyes and Pigments, v. 77, pp. 137-144, 2008.
35. RAMALHO, M. A. F. et al., "Síntese de Pigmentos Inorgânicos Nanométricos de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  Dopado com Ferro", In: Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, pág. 1-11, Paraná, Jul. 2004.
36. CUNHA, J. D. et al., "Influência da Temperatura em Pigmentos  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  Dopados com Níquel", In: Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Paraná, 2004.
37. AHMED, N. M.; ATTIA, A.; SELIM, M. M., "The effect of cobalt oxide on zinc oxide in a new anticorrosive green pigment", Anti-Corrosion Methods and Materials, v. 52, n. 6, pp. 353-364, 2005.
38. ZENATTI, A. et al., "Pigmento com Matriz de  $\text{BaTiO}_3$  Dopado com Ni", In: Anais do 16º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, pág 1465-1471, Rio Grande do Norte, Nov. 2002.
39. BADENES, J. A. et al., "Praseodymium-Doped Cubic  $\text{Ca-ZrO}_2$  Ceramic Stain", Journal of the European Ceramic Society, v. 22, n. 12, pp. 1981-1990, 2002.
40. SULCOVÁ, P. and TROJAN, M., "Synthesis of  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$  Pigments with Other Lanthanides", Dyes and Pigments, v. 40, n. 1, pp. 87-91, 1998.

41. Wood, P., Glasser, F.P., "Preparation and properties of pigmentary grade  $\text{BiVO}_4$  precipitated from aqueous solution", *Ceramics International*, v. 30, pp. 875-882, 2004.
42. Furukawa, S., Masui, T., Imanaka, N., "Synthesis of new environment-friendly yellow pigments", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 418, pp. 255-258, 2006.
43. *Revista Paint e Pintura*, edição 113, Pigmentos Inorgânicos, disponível em: [www.paintshow.com.br/paintpintura/edicao113\\_pigmentos](http://www.paintshow.com.br/paintpintura/edicao113_pigmentos). Acessado em 01/05/08.
44. CUNHA, J. D. et al., "Ceramic Pigment Obtained by Polymeric Precursors", *Dyes and Pigments*, v. 65, n.1, pp. 11-14, Apr. 2005.
45. MUÑOZ, R. et al., "Environmental Study of  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  Green Ceramic Pigment Synthesis", *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, n. 7, pp. 2087-2094, Jun. 2004.
46. SÁNCHEZ, E., "Matérias-Primas para Fabricação de Fritas e Esmaltes Cerâmicos", *Cerâmica Industrial*, v. 2, n.3/4, pág 32-40, 1997.
47. LESKELÄ, T. and LESKELÄ, M., "Preparation of yellow and red Iron Oxide Pigments from Iron (II) sulfate by Alkali Precipitation", *Thermochimica Acta*, vol. 77, n. 1-3, pp. 177-184, 1984.
48. SCHMIDT, H., "Chemistry of Material Preparation by the Sol-Gel Process", *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 100, n. 1-3, pp. 51-64, 1988.
49. SCHNEIDER, S. J. "Ceramics and Glasses", *Engineered Materials Handbook*, vol. 4, 1991.
50. 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.

51. QUINELATO, A. L. et al., "Synthesis and Sintering of  $ZrO_2$ - $CeO_2$  Powder by use of Polymeric Precursor Based on Pechini Process", *Journal of Materials Science*, v. 26, n. 15, pp. 3825-3830, 2001.
52. LBARICI, V. C. et al., "Influência do método de síntese na obtenção de pós de  $Na_2TiSiO_5$ ". *Cerâmica*, v.51, pp.289-295, 2005.
53. XANTHOPOULOU, G. G., "Self-propagating SHS of Inorganic Pigments", *The American Ceramic Society Bulletin*, pp. 87-96, 1998.
54. CHUNG, D. Y. and LEE, E. H., "Microwave-Induced Combustion Synthesis of  $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$  Powder and its Characterization", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 374, n. 1-2, pp. 69-73, 2004.
55. MAHATA, T. et al., "Combustion Synthesis of Gadolinia Doped Ceria Powder", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 391, n. 1-2, pp. 129-135, 2005.
56. BIFFI, G., "O grês porcelanato: manual de fabricação e técnicas de emprego", São Paulo – SP, Faenza Editrica do Brasil, LTDA, 2002.
57. BIFFI, G., "Grês porcellanato: tecnologia, produzione, mercato", Faenza:grupo Editorial. Faenza Editrica SpA. Society of Mining Engineers, 1985.

## SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2007, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, cerca de 200 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

### Últimos números da Série Rochas e Minerais Industriais

SRMI-11 – **Reologia e reometria aplicadas ao estudo de polpas minerais**. Christine Rabello Nascimento, 2008.

SRMI-10 – **Estudo de Alterabilidade de Rochas Silicáticas para Aplicação Ornamental**. Roberto Carlos da Conceição Ribeiro, Julio César Guedes Correia, Juliana Maceira Moraes e Adriano Caranassios, 2008.

SRMI-09 – **Pegmatitos do Nordeste: Diagnóstico sobre o Aproveitamento Racional e Integrado**. Adão Benvindo da Luz, Fernando A. Freitas Lins, Bernardo Piquet, Mário Jorge Costa e José Mário Coelho, 2003.

SRMI-08 – **Técnicas Alternativas para a Modificação do Caulim**. Marisa Bezerra Mello Monte, Paulo Renato Perdigão de Paiva e Flávia Elias Trigueiro, 2003.

## **INFORMAÇÕES GERAIS**

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral  
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária  
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ  
Geral: (21) 3867-7222 - Biblioteca: (21) 3865-7218 ou 3865-7233  
Telefax: (21) 2260-2837  
E-mail: [biblioteca@cetem.gov.br](mailto:biblioteca@cetem.gov.br)  
Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

## **NOVAS PUBLICAÇÕES**

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.