

# Caracterização de materiais cerâmicos à base de $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ preparados pelo método da reação de combustão em solução para uso como pigmentos

## *(Characterization of $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -based materials prepared by solution combustion synthesis for use as pigments)*

M. B. M. Coelho<sup>1</sup>, M. M. Oliveira<sup>1</sup>, I. C. Nogueira<sup>1</sup>, J. H. G. Range<sup>2</sup>, J. S. Vasconcelos<sup>2</sup>,  
E. Azevedo<sup>3</sup>, A. P. Maciel<sup>4</sup>, E. Longo<sup>5</sup>

<sup>1</sup>PPGEM, <sup>2</sup>PPGQ, <sup>3</sup>DAQ, IFMA, Av. Getúlio Vargas 4, S. Luís, MA, Brazil 65025-001

<sup>4</sup>PPGEA, UFMA, Av. dos Portugueses 1966, S. Luís, MA, Brazil 65080-805

<sup>5</sup>CMDMC, LIEC, Instituto de Química, UNESP, C.P. 355, Araraquara, SP, Brazil 14801-907  
meirinalva@ifma.edu.br, marcelo@ifma.edu.br, isamiracosta@gmail.com, hiltonrangel@ifma.edu.br,  
jomar@ifma.edu.br, emilio@ifma.edu.br, ap.maciел@ufma.br, elson@iq.unesp.br

### Resumo

Pós cerâmicos à base de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  foram preparados pelo método da reação de combustão em solução a partir da calcinação no intervalo de 500 a 1100 °C, tendo por finalidade a aplicação destes como pigmento cerâmico. O estudo das propriedades estruturais, morfológicas, químicas e ópticas foi realizado por meio das técnicas de difração de raios X, refinamentos pelo método de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo, fluorescência de raios X, reflectância difusa e coordenadas colorimétricas  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  com base no método CIE- $L^*a^*b^*$ . Os pós sintetizados foram misturados com vidrados mate e transparente e aplicados em matrizes cerâmicas. Os resultados mostraram que ao aumentar a temperatura ocorreu a conversão da fase cromita, na qual foram observados poliedros regulares, em delafossita, que apresentou morfologia em forma de placas hexagonais. A reflectância mostrou a formação de pós com tonalidade escura, corroborados pelos dados das coordenadas colorimétricas. Os pós sintetizados exibiram capacidade pigmentante de coloração verde, quando incorporados nos vidrados cerâmicos.

**Palavras-chave:** pigmentos cerâmicos, cromitas, cromita de cobre, reação de combustão em solução.

### Abstract

$\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -based ceramic pigments were prepared by the method of solution combustion synthesis starting at calcination in the range of 500 to 1100 °C, aiming to the application as ceramic pigment. The structural, morphological, chemical and optical properties of the material were studied using the techniques of X-ray diffraction, Rietveld refinement, field emission gun scanning electron microscopy, X-ray fluorescence, diffuse reflectance and  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  colorimetric coordinates based on the CIE- $L^*a^*b^*$  method. The synthesized powders were mixed with matte and transparent glazes and applied in ceramic matrices. The results indicated that an increase in temperature led to the conversion of the chromite phase, in which regular polyhedra were observed, to delafossite, presenting a hexagonal platelike morphology. Diffuse reflectance revealed the formation of dark colored powders, confirmed by the colorimetric data. The synthesized powders exhibited green pigmentation ability when mixed into the ceramic glazes.

**Keywords:** ceramic pigments, chromite, copper chromite, solution combustion synthesis.

## INTRODUÇÃO

Os pigmentos cerâmicos são estruturas de natureza inorgânica e em geral formados por uma rede cristalina hospedeira, na qual se integra o componente pigmentante ou íon cromóforo (geralmente um cátion de transição), e os possíveis componentes modificadores que estabilizam, conferem ou reafirmam as propriedades, como poder pigmentante e tonalidade de cor [1, 2]. Constituem um grupo heterogêneo de substâncias em termos de composição química, estrutura cristalina e cores resultantes. Os pigmentos usados com mais frequência na indústria cerâmica

pertencem às classes: coríndon-hematita (verde, preto e marrom), rutilo-cassiterita (vermelho, cinza e amarelo), espinélio (preto, azul, verde e rosa) e zirconita (azul e amarelo) [3]. Na seleção de pigmentos cerâmicos para as mais diversas aplicações, devem ser considerados alguns fatores e características, tais como: estabilidade térmica, insolubilidade na cobertura, resistência ao ataque por agentes químicos (ácidos e bases), distribuição granulométrica homogênea e ausência de emissões gasosas no interior dos vidrados, que provocam defeitos nos mesmos [4-6].

As cromitas, com fórmula química geral  $\text{MCr}_2\text{O}_4$  ( $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}\text{O}_4$ ), são estruturas do tipo espinélio e apresentam quatro átomos

de oxigênio associados ao cromo e a um outro metal M de transição, como Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, entre outros. Óxidos com essa estrutura são de grande importância na área de materiais cerâmicos, tendo seu uso principalmente como catalisadores, abrasivos, polidores de mídias, refratários, componentes de sensores, entre outras aplicações [7]. A cromita de cobre ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ) tem sido utilizada principalmente em fotocatalise, eletrodos, sensores, semicondutores e pigmentos [8, 9]. Por apresentar cor preta de alta qualidade, tem sido utilizada como pigmento de absorção em painéis e fachadas solares [10]. Diferentes métodos de obtenção da cromita de cobre são relatados na literatura, dentre eles o método cerâmico convencional, coprecipitação, sol-gel e síntese hidrotérmica [11, 12]. A maioria destes métodos apresenta limitações, principalmente em relação às altas temperaturas e tempo de reação [13]. O processo de síntese, o tempo e a temperatura de calcinação têm influência direta nas características do material resultante [14].

Dentre os métodos empregados na síntese de pigmentos cerâmicos, a reação de combustão em solução tem ganhado destaque, pois permite a formação de pós cerâmicos com boa homogeneidade química, elevada pureza, baixa temperatura de processamento, possibilidade de controle do tamanho e morfologia das partículas. Além disso, é um método simples, não necessitando de grandes aparatos experimentais nem múltiplas etapas e, ainda, sem maiores danos ambientais [10, 15]. Sua base está em conceitos termoquímicos e origem na tecnologia dos propelentes e explosivos, para promoção de uma reação de redução-oxidação, composta por íons metálicos de interesse e um combustível orgânico como redutor. Consiste em obter pós cerâmicos a partir de uma solução saturada de sais metálicos (oxidante) e um combustível orgânico (redutor), como ureia, glicina,  $\alpha$ -alanina ou carbo-hidrazida, entre outros. A principal característica do processo é a reação exotérmica autossustentável, ou seja, a energia necessária para conduzir o processo é fornecida pela própria reação em curso, não necessitando de fontes externas [16]. Os combustíveis diferem no poder redutor e na quantidade de gases que geram. Quanto maior liberação de gases durante a reação, o sistema atinge temperaturas mais elevadas, resultando no aparecimento de uma chama com temperatura superior a 1000 °C. Portanto, a escolha do combustível determina a exotermicidade e duração da reação de redução-oxidação e esse fator está relacionado à valência do combustível. Dentre os sais, os nitratos, como fontes de íons, por apresentarem grande solubilidade em água, são os mais utilizados [16-18]. Este estudo consistiu na síntese e caracterização de pós cerâmicos à base de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  preparados pelo método da reação de combustão em solução, com a finalidade de aplicação como pigmento cerâmico.

## MATERIAIS E MÉTODOS

*Síntese dos pós:* as seguintes quantidades estequiométricas dos reagentes, de grau analítico, foram misturadas: 0,021 mols de nitrato de cobre tri-hidratado [ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,

Sigma-Aldrich], 0,042 mols de nitrato de cromo nona-hidratado [ $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Synth], como elementos oxidantes, e 0,144 mols de ureia [ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , Synth], como combustível. Após a completa dissolução dos nitratos com o combustível, houve a formação de uma emulsão, a qual foi colocada em forno mufla, pré-aquecido a 400 °C para autoignição, permanecendo por 10 min, a fim de garantir que a reação ocorresse completamente. Após essa etapa, os pós foram desaglomerados em almofariz de ágata, separados em partes iguais e, posteriormente, tratados termicamente em 500, 600, 700, 800, 900, 1000 e 1100 °C por 2 h com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera ambiente, em forno mufla.

*Caracterização:* o estudo da evolução das fases em função do tratamento térmico e a identificação das estruturas cristalinas foram realizadas por difratometria de raios X, utilizando um difratômetro X'Pert PRO (MPD PW 3040/60), PANalytical, usando radiação  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ), com intervalo de varredura angular 10-80° (2 $\theta$ ), passo de 0,0131° (2 $\theta$ ) e tempo de contagem de 7,564 s. Os resultados foram analisados e comparados com os arquivos cristalográficos JCPDS. As porcentagens das fases cristalográficas, parâmetros de rede e volume da célula unitária foram determinados por refinamento estrutural usando o método de Rietveld a partir dos difratogramas de raios X com taxa de varredura de 0,01 °/min e passo de 0,02°. O programa utilizado foi o GSAS (General Structure Analysis System) com interface gráfica EXPGUI. Os fatores de refinamento foram acompanhados pelos seguintes índices de confiabilidade:  $R_{wp}$ ,  $\chi^2$ ,  $R_p$ ,  $R_{Bragg}$ . O índice  $R_{wp}$  deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo, o  $R_{exp}$  é o valor estatisticamente esperado para o  $R_{wp}$ , o  $\chi^2$  é chamado de *goodness of fit* e deve estar próximo de 1 e o  $R_{Bragg}$  serve para avaliar a qualidade do modelo estrutural refinado, e que é descrito como uma função das intensidades integradas dos picos, e seu valor deve estar próximo de 1. Para o cálculo do tamanho dos cristalitos, foi utilizada a equação de Scherrer (Eq. A). As intensidades do pico principal de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  foram consideradas e o cálculo foi realizado considerando partículas esféricas e o padrão utilizado foi o óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ), com as especificações: posição  $2\theta = 28,561^\circ$  (pico 100%) com FWHM (°) = 0,086.

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (A)$$

em que D é o diâmetro médio das partículas, K representa a constante dependente da forma das partículas ( $K=0,9$ ),  $\lambda$  é o comprimento de onda utilizado nos raios X,  $\beta$  é a largura total à meia-altura do pico mais intenso e  $\theta$  o ângulo de difração.

As características morfológicas dos pós foram estudadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura, com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG, Supra 35-VP, Carl Zeiss) operado com um feixe de elétrons incidentes de 5 kV. As amostras foram preparadas a partir da dispersão em uma pequena quantidade de acetona, com a utilização de ultrassom. Após a dispersão, o material foi

gotejado em uma lâmina de silício, colada sobre o porta amostras. A análise química dos pós foi realizada por meio de espectrofotômetro de bancada (Minipal 4, Panalytical), com tubo emissor de raios X de ródio e potência de 9 W, com porta-amostra preenchida com gás hélio. Na análise da reflectância difusa e coordenadas colorimétricas foi utilizado um espectrofotômetro (CM2600d, Minolta), com comprimento de onda variando entre 400 e 700 nm, nos padrões CIEL\*a\*b\*, recomendado pela CIE (Commission Internationale de l'Éclairage), onde L\* é o eixo da luminosidade [preto (0) → branco (100)], o parâmetro b\* varia de azul (-b) a amarelo (+b), o parâmetro a\* varia de verde (-a) a vermelho (+a) e ΔE é a variação da cor [8, 19, 20]. As medidas das coordenadas foram realizadas utilizando como padrão cerâmica branca e fonte de luz D<sub>65</sub> (luz do dia).

**Teste de aplicação dos pós como pigmentos:** para avaliar a aplicabilidade do pigmento ao ser incorporado em matriz cerâmica, prepararam-se os revestimentos a partir da mistura dos pós obtidos a 1000 e 1100 °C (utilizou-se estes pós por apresentarem maior quantidade das fases cromita e delafossita, respectivamente) com vidrados mate e transparente, na proporção de 2% em massa do pigmento para 98% do vidrado. Os componentes foram homogeneizados e dispersados em água e, em seguida, aplicados sobre o suporte cerâmico recoberto com engobe e previamente umedecido. As peças foram submetidas a um ciclo de queima de 30 min a 1100 °C, em forno mufla.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

**Difração de raios X (DRX):** na Fig. 1 estão dispostos os difratogramas das amostras calcinadas entre 500 e 1100 °C. Para 500 e 600 °C (Figs. 1a e 1b), as fases observadas foram CuO (PDF 041-0254) e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF 038-1479), e o início da fase cromita (CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ocorreu a 600 °C. Nos tratamentos térmicos de 700 a 1000 °C (Figs. 1c a 1f) os padrões de difração de raios X mostraram as fases CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (PDF 034-0424) e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, enquanto que a 1100 °C (Fig. 1g) a fase do espinélio CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> não foi mais observada e os picos indexados foram referentes a CuCrO<sub>2</sub> (delafossita, PDF 039-0247) e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estes resultados assemelharam-se aos relatados em [10], em que foi sintetizado o pigmento de CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para aplicação como pigmento absorvedores de energia solar, pelo mesmo processo deste trabalho, utilizando glicina como combustível. Estudos relatam que a baixas temperaturas a cromita de cobre apresenta relativa estabilidade. Entretanto, em temperaturas superiores a 900 °C, o composto tem tendência à decomposição nas fases CuCrO<sub>2</sub> e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [21-23].

O refinamento pelo método de Rietveld para cálculo dos parâmetros de rede e as porcentagens das fases cristalinas presentes nos pós cerâmicos foram obtidos a partir do ajuste aos padrões: ICSD 16708 (CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), ICSD 163253 (CuCrO<sub>2</sub>), ICSD 163253, ICSD 167268 (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e ICSD 16025 (CuO). A Fig. 2 mostra que a curva de diferença entre os perfis dos padrões de DRX observado e calculado foi muito pequena na escala de intensidade, como ilustrado pela linha ( $Y_{Obs} - Y_{Calc}$ ), o que evidencia uma boa correlação

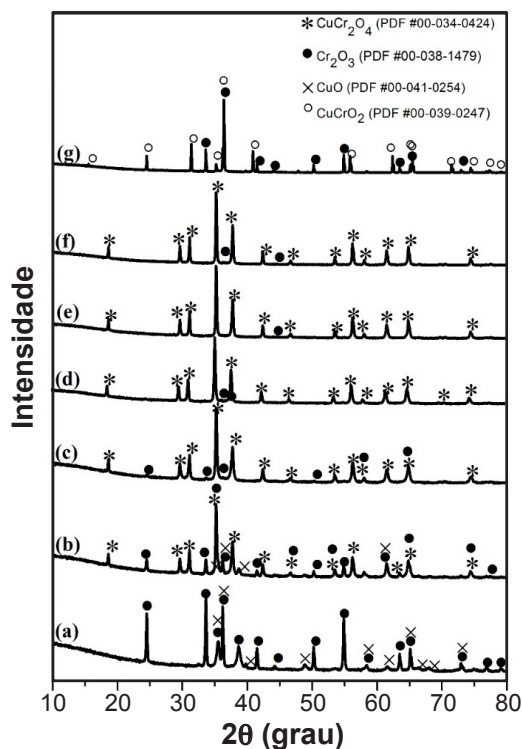


Figura 1: Difratogramas de raios X das amostras tratadas termicamente a: (a) 500 °C; (b) 600 °C; (c) 700 °C; (d) 800 °C; (e) 900 °C; (f) 1000 °C; e (g) 1100 °C.

[Figure 1: X-ray diffraction patterns of samples heat-treated at: (a) 500 °C; (b) 600 °C; (c) 700 °C; (d) 800 °C; (e) 900 °C; (f) 1000 °C; and (g) 1100 °C.]

dos dados no refinamento, corroborados com os resultados observados na Tabela I. Esta tabela mostra os índices de qualidade dos refinamentos, em que se observa que os modelos estruturais adotados foram adequados às análises dos pós obtidos, e a Tabela II mostra as porcentagens das fases cristalinas observadas nas amostras após calcinação a diferentes temperaturas.

Os valores dos parâmetros de rede para os pós calcinados a diferentes temperaturas e obtidos pelo método de refinamento de Rietveld são mostrados na Tabela III. Pôde-se observar que a única alteração significativa foi em relação aos parâmetros de rede do material tratado a 1100 °C, uma vez que se tratou da fase delafossita, cuja estrutura cristalina difere da cromita.

**Tamanho médio dos cristalitos:** os valores deste tamanho em função da temperatura de calcinação são apresentados na Tabela IV. Foi possível observar que à medida que se aumentou a temperatura houve um aumento do tamanho de cristalito, o que pode ser observado pelas micrografias obtidas por MEV-FEG (Fig. 2). Segundo [24], o crescimento dos cristalitos é mais favorecido quanto maior é o tempo e a temperatura de combustão, e o aumento excessivo da temperatura pode provocar uma pré-sinterização do material resultando em maiores tamanhos de cristalito. O aumento do tamanho de cristalito a 1100 °C se deveu à estrutura delafossita, diferente da cromita, obtida entre 600 e 1000 °C.

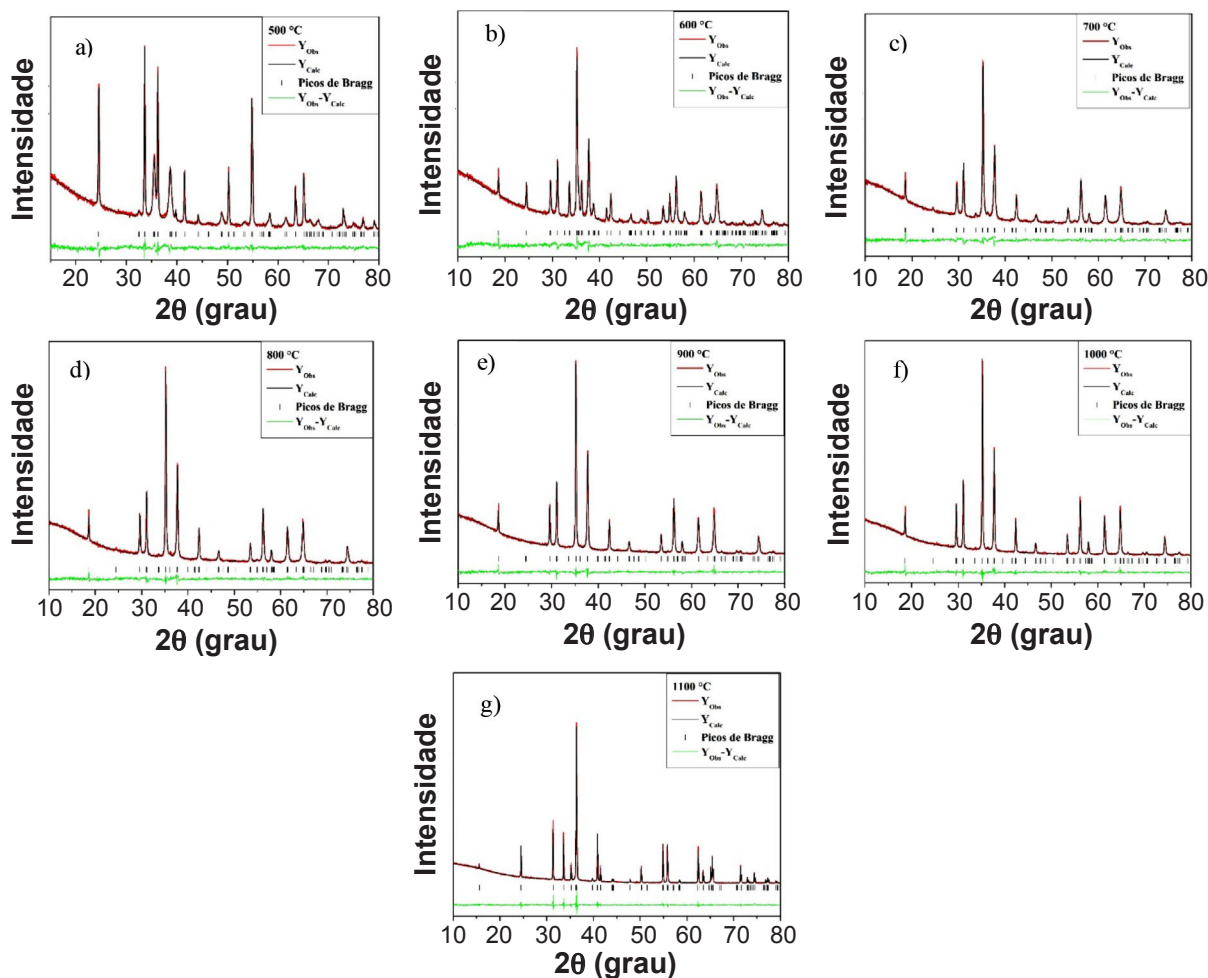


Figura 2: Refinamento de Rietveld dos pós calcinados a: (a) 500 °C; (b) 600 °C; (c) 700 °C; (d) 800 °C; (e) 900 °C; (f) 1000 °C; e (g) 1100 °C. [Figure 2: Rietveld refinement of the XRD pattern for calcined powders at: (a) 500 °C; (b) 600 °C; (c) 700 °C; (d) 800 °C; (e) 900 °C; (f) 1000 °C; and (g) 1100 °C.]

Tabela I - Índices de qualidade do refinamento de Rietveld dos pós cerâmicos obtidos a partir da calcinação a diferentes temperaturas.

[Table I - Parameters obtained from Rietveld refinement of the ceramic powders at different temperatures.]

T (°C)	R <sub>p</sub> (%)	R <sub>wp</sub> (%)	χ <sup>2</sup> (%)	R <sub>Bragg</sub> (%)
500	2,26	2,87	1,11	4,08
600	2,52	3,23	1,24	5,51
700	2,44	3,18	1,24	4,84
800	2,30	2,97	1,15	4,39
900	2,27	2,96	1,14	4,14
1000	2,24	2,93	1,12	5,63
1100	2,65	3,83	1,43	6,29

Tabela II - Porcentagens das fases cristalográficas obtidas a partir da calcinação dos pós cerâmicos a diferentes temperaturas.

[Table II - Crystallographic phases percentages obtained from the calcination of ceramic powders at different temperatures.]

T (°C)	CuO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CuCrO <sub>2</sub>
500	31,47	68,53	-	-
600	6,54	20,74	72,72	-
700	-	5,15	94,84	-
800	-	5,92	94,08	-
900	-	0,88	99,12	-
1000	-	1,81	98,19	-
1100	-	39,41	-	60,59

Microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG): a temperatura de calcinação desempenha um papel significativo no controle da morfologia e tamanho das partículas do material [25]. Outros parâmetros, tais como o tipo e teor de combustível,

primordiais para temperatura de ignição e tempo da chama, são importantes na obtenção do produto desejado [15, 18, 26]. A Fig. 3 mostra a morfologia das partículas para cada temperatura de tratamento dos pós obtidos. A micrografia da amostra a 500 °C (Fig. 3a) apresentou aglomerados com

Tabela III - Resultados obtidos pelo refinamento de Rietveld dos pós cerâmicos calcinados a diferentes temperaturas.

[Table III - Results from Rietveld refinement of ceramic powders calcined at different temperatures.]

T (°C)	Fase	Parâmetro de rede		Volume (Å <sup>3</sup> )
		a = b (Å)	c (Å)	
500	CuO	a=4,685; b=3,436	5,136	81,58
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,961	13,596	289,75
600	CuO	a=4,691; b=3,434	5,121	81,38
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,962	13,599	290,00
700	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6,033	7,798	283,80
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,968	13,590	290,47
800	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6,031	7,799	283,72
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,974	13,544	290,17
900	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6,032	7,794	283,61
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,971	13,556	290,10
1000	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6,033	7,790	283,50
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,936	13,659	288,18
1100	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6,033	7,788	283,47
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,959	13,595	289,57
	CuCrO <sub>2</sub>	2,973	17,105	131,13

Tabela IV - Tamanho médio dos cristalitos (Tc).

[Table IV - Average crystallite size (Tc).]

T (°C)	Tc (nm)
600	36,1
700	36,2
800	44,1
900	51,4
1000	58,6
1100	133,2

partículas de contornos arredondados e presença de poros. Os poros microscópicos formados na combustão mantêm o pó fracamente aglomerado [10, 24, 27]. Esta presença foi associada à alta temperatura atingida pela chama, assim como ao tempo de chama envolvido durante o processo de síntese [28]. A 600 °C (Fig. 3b), foi possível observar aglomerados de partículas com formato de poliedros irregulares. Com o aumento da temperatura de 700 a 1000 °C (Figs. 3c a 3f), essas partículas tenderam à coalescência e apresentaram morfologias mais definidas com formatos de poliedros, tais como octaédricos e romboédricos cúbicos, enquanto que na micrografia da amostra a 1100 °C (Fig. 3g) as partículas apresentaram formato hexagonal, tipo placas, indicando a formação da fase delafossita.

**Fluorescência de raios X (FRX):** a Tabela V exhibe os resultados da análise química dos pós cerâmicos. Os resultados permitiram identificar a composição química

dos pigmentos e variações da composição decorrentes do tratamento térmico empregado na síntese do mesmo. Considerando que na formação de fase de CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> o percentual teórico dos elementos está em torno de 27,44% para o Cu e 44,91% para o Cr e a partir da análise da Tabela V, pôde-se inferir que houve uma correlação entre os valores obtidos por FRX e os dados teóricos percentuais desses elementos. Este fato foi verificado nas temperaturas em que se observou a presença da fase de CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (600 a 1000 °C), conforme dados de DRX (Fig. 1). A variação desses valores era esperada pelo fato de ocorrerem transições de fases à medida que as amostras são submetidas à calcinação em diferentes temperaturas.

**Reflectância difusa e coordenadas colorimétricas:** as curvas de reflectância na região do visível são apresentadas na Fig. 4. Os resultados mostraram uma forte absorção em toda a região do espectro visível e, como consequência, a baixa reflexão, evidenciando a formação de pós com tonalidade escura. Esses resultados foram confirmados pelos baixos valores dos parâmetros colorimétricos L\*, a\* e b\* indicados na Tabela VI. A 500 °C a curva de reflectância apresentou uma ligeira diferença em relação às curvas obtidas no intervalo de 600 a 1000 °C, com discretas bandas de absorção e reflexão. Na análise visual, o pigmento apresentou tonalidade cinza. As curvas correspondentes ao intervalo de 600 a 1000 °C apresentaram fortes semelhanças e, como consequência, mudança na tonalidade dos pigmentos de cinza para preta. A tonalidade preta de maior intensidade foi verificada nas amostras calcinadas a 900 e 1000 °C, o que

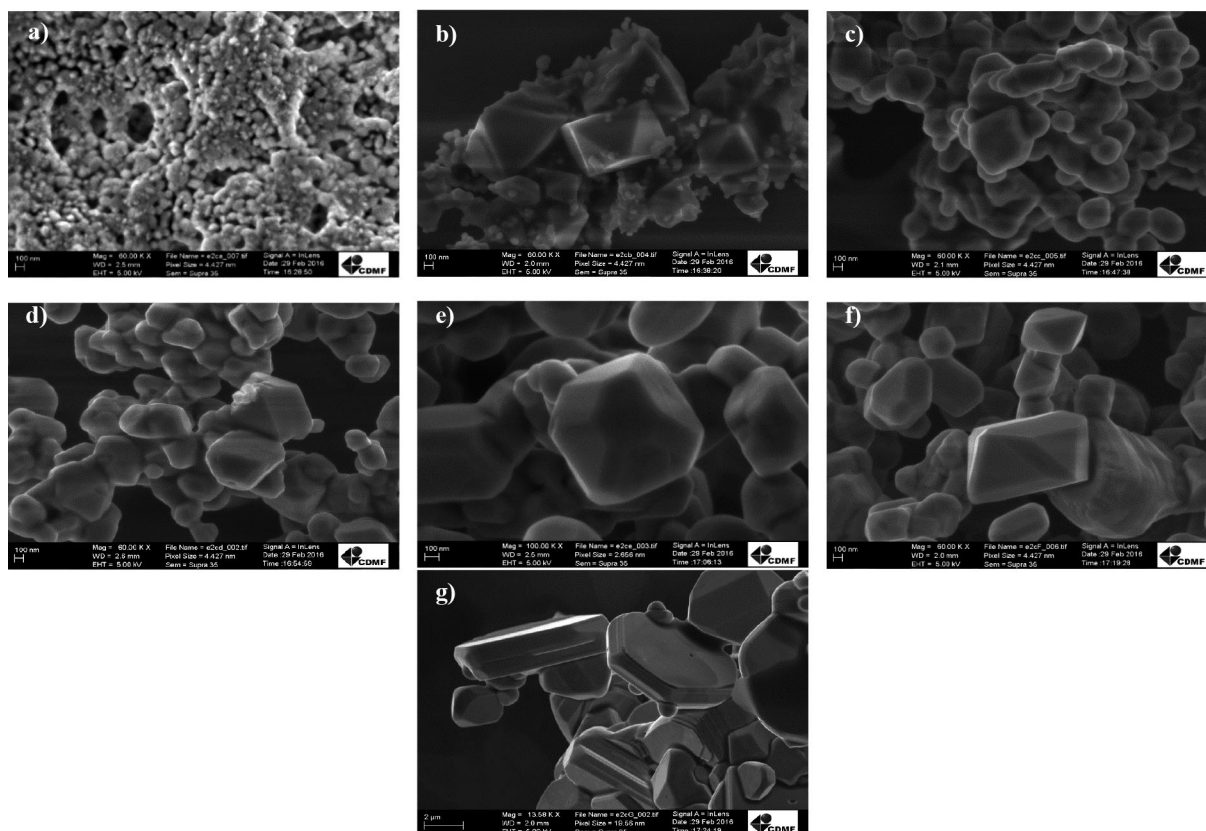


Figura 3: Micrografias obtidas por MEV-FEG das amostras tratadas termicamente a: (a) 500 °C; (b) 600 °C; (c) 700 °C; (d) 800 °C; (e) 900 °C; (f) 1000 °C; e (g) 1100 °C.

[Figure 3: SEM-FEG micrographs of samples heat-treated at: (a) 500 °C; (b) 600 °C; (c) 700 °C; (d) 800 °C; (e) 900 °C; (f) 1000 °C; and (g) 1100 °C.]

Tabela V - Composição química e relação entre os metais constituintes em função da temperatura de calcinação.

[Table V - Chemical composition and ratio of the constituent metals as a function of calcination temperature.]

T (°C)	Cr (%mol)	Cu (%mol)	Relação Cu/Cr
500	58,4	33,7	0,57
600	41,5	24,1	0,60
700	40,2	22,5	0,55
800	42,8	24,8	0,57
900	40,1	23,3	0,58
1000	40,0	23,0	0,57
1100	35,9	19,6	0,54

confirmou maior percentual da formação de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ . Na temperatura de 1100 °C os resultados mostraram um material de coloração verde, segundo o valor negativo da coordenada  $a^*$ , evidenciado nas medidas a partir da fonte iluminante  $D_{65}/10^\circ$ . As bandas de absorção e reflexão características, observadas na faixa de 450 a 650 nm, confirmaram esses dados. A Fig. 5 apresenta as imagens com aspecto visual da evolução da cor dos pigmentos obtidos a partir da calcinação a diferentes temperaturas.

Aplicação dos pós como pigmentos cerâmicos: os

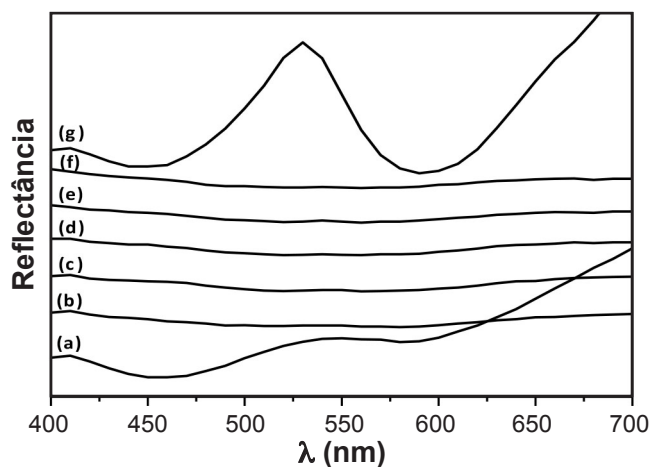


Figura 4: Espectros de reflectância difusa para os pós cerâmicos tratados termicamente a: (a) 500 °C; (b) 600 °C; (c) 700 °C; (d) 800 °C; (e) 900 °C; (f) 1000 °C; e (g) 1100 °C.

[Figure 4: Diffuse reflectance spectra of ceramic powders heat-treated at: (a) 500 °C; (b) 600 °C; (c) 700 °C; (d) 800 °C; (e) 900 °C; (f) 1000 °C; and (g) 1100 °C.]

resultados da incorporação nos vidrados cerâmicos (mate e transparente), com posterior revestimento das peças são mostrados na Fig. 6. Pôde-se observar que o material obtido na temperatura de calcinação de 1100 °C, quando incorporado

Tabela VI - Coordenadas colorimétricas ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ) e diferença total de cor ( $\Delta E$ ) dos pigmentos.

[Table VI - Colorimetric coordinates ( $L^*$ ,  $a^*$  and  $b^*$ ), and total color difference ( $\Delta E$ ) of the pigments.]

T (°C)	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E$
500	30,40	0,54	2,61	69,09
600	19,72	0,62	-0,79	79,73
700	20,75	0,74	-0,99	78,70
800	19,91	0,88	-1,01	79,54
900	18,24	0,84	-1,04	81,21
1000	18,10	0,88	-1,09	81,35
1100	28,64	-5,99	3,95	71,16

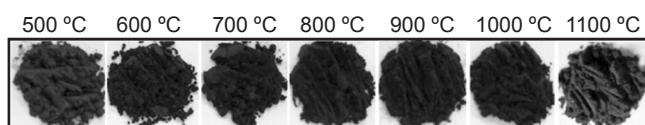


Figura 5: Evolução da cor em função da temperatura de calcinação dos pigmentos obtidos.

[Figure 5: Evolution of pigment color as a function of calcination temperature.]

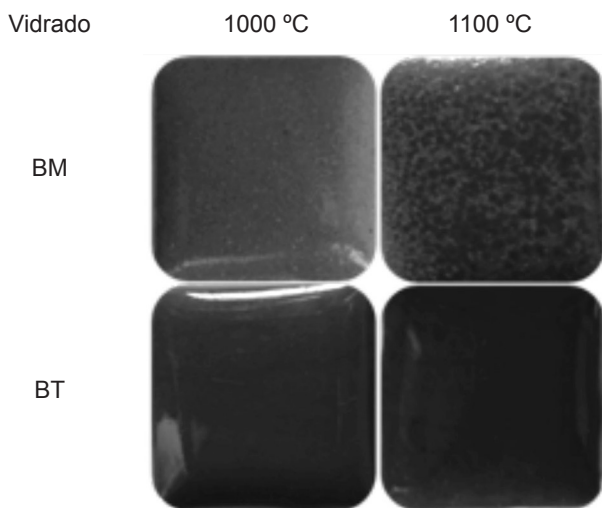


Figura 6: Evolução da cor em função da temperatura de calcinação dos pigmentos obtidos a 1000 e 1100 °C, em que BM e BT são os vidrados branco mate e branco transparente, respectivamente.

[Figure 6: Evolution of color as a function of calcination temperature of pigments obtained at 1000 and 1100 °C, where BM and BT correspond to matte white and transparent white glazes, respectively.]

ao vidro transparente, manteve significativa estabilidade quanto à tonalidade, o que não foi observado quando aplicado no vidro branco mate a 1100 e 1000 °C. Diversos fatores podem exercer influência na variação da tonalidade dos pigmentos durante o ciclo de queima dos revestimentos cerâmicos, sendo os mais relevantes: temperatura, ciclo de queima, pressão, atmosfera e resfriamento. A estabilidade térmica está relacionada às características intrínsecas de cada

pigmento e à natureza das ligações de seus componentes [29-31].

## CONCLUSÕES

Os difratogramas de raios X mostraram a presença de picos de reflexão característicos da fase de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  em quase todas as amostras, com exceção das sintetizadas nas temperaturas de 500 e 1100 °C. Os resultados do refinamento mostraram uma boa concordância com as estruturas obtidas. Observou-se que à medida em que a temperatura de calcinação foi aumentada, favoreceu-se o crescimento das partículas com diferentes morfologias, o que provocou aumento no tamanho médio do cristalito. A análise por fluorescência de raios X indicou estequiometria próxima aos valores teóricos para as temperaturas com fase pura. Os parâmetros colorimétricos corroboraram os dados da reflectância difusa, para pigmentos de coloração escura e, quando aplicados nas matrizes cerâmicas, os pós exibiram capacidade pigmentante de coloração verde.

## AGRADECIMENTOS

À FAPEMA por meio do projeto PRONEM-02652/12, ao Núcleo de Combustíveis, Catalise e Ambiental da UFMA, ao LIEC-UFSCar, à Profa. Dra. Maria Inês Basso Bernardi da USP-IFSC e ao IFMA.

## REFERÊNCIAS

- [1] P.R.G. Gonçalves Jr., J.H.G. Rangel, M.M. Oliveira, E. Azevedo, L.P.S. dos Santos, E. Longo, *Cerâmica* **52** (2006) 293.
- [2] Y.F. Gomes, "Otimização do processo de síntese do aluminato de cobalto via método de polimerização de complexos (MPC) através do planejamento fatorial fracionado", Diss. Mestr., Un. Fed. Rio Grande do Norte, RN (2012).
- [3] M.F. Gazulla, M.P. Gómez, A. Barba, M. Orduña, *X-Ray Spectrom.* **36** (2007) 82.
- [4] R.N. Almeida, S.F. Santos, J.A. Sampaio, A.B. Luz, T. Ogasawara, M.C. Andrade, *Cerâmica* **53** (2007) 57.
- [5] F. Bondioli, F. Andreola, L. Barbieri, T. Manfredini, A.M. Ferrari, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** (2007) 3483.
- [6] E. Ozel, S. Turan, *J. Eur. Ceram. Soc.* **23** (2003) 2097.
- [7] H.B. Xu, Y. Zhang, Z.H. Li, S.L. Zheng, Z.K. Wang, T. Qi, H.Q. Li, *J. Clean Prod.* **14** (2006) 211.
- [8] E. Grazenaite, J. Pinkas, A. Beganskiene, A. Kareiva, *Ceram. Int.* **42**, 8 (2016) 9402.
- [9] B. Paul, B. Bhuyan, D.D. Purkayastha, S.S. Dhar, S. Behera, *J. Alloys Compd.* **648** (2015) 629.
- [10] Q. Geng, X. Zhao, X. Gao, S. Yang, G. Liu, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **61** (2012) 281.
- [11] R. Prasad, P. Singh, *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* **6** (2011) 63.
- [12] S.S. Acharyya, S. Ghosh, N. Siddiqui, L.N.S. Konathala, R. Bal, *RSC Adv.* **5** (2015) 4838.

- [13] S.K. Durrani, S.Z. Hussain, K. Saeed, Y. Khan, M. Arif, N. Ahmed, Turk J. Chem. **36** (2012) 111.
- [14] H.E.H. Sadek, R.M. Khattab, A.A. Gaber, M.F. Zawrah, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. **125** (2014) 353.
- [15] R.H.G.A. Kiminami, KONA Powder Part J. **19** (2001) 156.
- [16] D.A. Fumo, M.R. Morelli, A.M. Segadaes, Mater. Res. Bull. **31**, 10 (1996) 1243.
- [17] S.R. Jain, K.C. Adiga, V.R. Pai Verneker, Combust Flame **40**, C (1981) 71.
- [18] P.S. Sathiskumar, C.R. Thomas, G. Madras, Ind. Eng. Chem. Res. **51**, 30 (2012) 10108.
- [19] G.B. de Albuquerque, T. de J.S. Ballmann, M.V. Folgueras, S.R. Prim, Matéria **21**, 2 (2016) 355.
- [20] F.G. Mechardes, A.O. Boschi, Cerâm. Ind. **4** (1999) 11.
- [21] K.T. Jacob, G.M. Kale, G.N.K. Iyengar, J. Mater. Sci. **21**, 8 (1986) 2753.
- [22] W. Li, H. Cheng, Solid State Sci. **9**, 8 (2007) 750.
- [23] J.D. Stroupe, J. Am. Chem. Soc. **71**, 2 (1949) 569.
- [24] A.L.A. da Silva, “Síntese e caracterização de cromitas de lantânio dopadas com estrôncio e bário para aplicação em células a combustível de óxido sólido”, Tese Dr., Un. Fed. R. de Janeiro, RJ (2011).
- [25] F. Beshkar, S. Zinatloo-Ajabshir, M. Salavati-Niasari, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **26**, 7 (2015) 5043.
- [26] A.M. Segadaes, M.R. Morelli, R.G.A. Kiminami, J. Eur. Ceram. Soc. **18** (1998) 771.
- [27] A. Mali, A. Ataie, J. Alloys Compd. **399**, 1-2 (2005) 245.
- [28] V.R. da Silveira, “Estudo do desempenho de catalisadores tipo Ni/Ce<sub>x</sub>M<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (M = Zr ou Mn) na reação de oxidação parcial do metano”, Tese Dr., Un. Fed. R. G. do Norte, RN (2010).
- [29] F. Bondioli, T. Manfredini, C. Siligardi, A.M. Ferrari, J. Eur. Ceram. Soc. **88** (2005) 1071.
- [30] J.B. Borgert, Cerâm. Ind. **2** (1999) 49.
- [31] K.W. Milanez, C.T. Kniess, A.M. Bernardin, H.G. Riella, N.C. Kuhnen, Cerâmica **51** (2005) 110.  
(Rec. 31/10/2016, Rev. 04/02/2017, 21/02/2017, Ac. 26/04/2017)