

## Síntese de perovskitas tipo $\text{LaAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ para aplicação em esmalte transparente

### Synthesis of perovskite-type $\text{LaAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ for application in transparent glaze

Gerbeson Carlos Batista Dantas<sup>1</sup>, Patrícia Mendonça Pimentel<sup>1</sup>  
Jussier de Oliveira Vitoriano<sup>1</sup>, Sâmea Valensca Alves Barros<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal Rural do Semi-Árido Campus Angicos 59515-000, Angicos, RN, Brasil.

e-mail: gerbeson\_dantas@hotmail.com, pimentelmp@ufersa.edu.br, ssier\_6@hotmail.com, sameavalenca@ufersa.edu.br

#### RESUMO

No Brasil, estudos sobre pigmentos cerâmicos ainda são bastante escassos. Por esta razão, grande parte dos pigmentos consumidos pela indústria cerâmica são importados dos países europeus. Outra parte destes pigmentos são obtidos pela rota cerâmica, entretanto, esta rota de síntese resulta em pigmentos com propriedades bastante heterogêneas, reduzindo a qualidade do revestimento. Por esta razão, vários são os estudos no sentido de desenvolver rotas de síntese que resultem em pigmentos com propriedades mais homogêneas, sendo ambientalmente adequados e economicamente viáveis. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo sintetizar óxidos com estrutura tipo perovskita de composição  $\text{LaAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  ( $x=0,1$ ;  $x=0,05$ ) pelo método gelatina, visando sua aplicação como pigmento para colorir esmalte transparentes brilhante. Os pós resultantes do processo de síntese foram calcinados a 800 e 1000 °C. Em seguida, foram caracterizados por análise termogravimétrica, difração de raios-x, espectroscopia na região do Uv-Visível e colorimetria. As perovskitas sintetizadas foram usadas para a preparação de esmaltes cerâmicos pela adição de 2% em peso de pigmentos em esmalte transparentes brilhantes. Os difratogramas de raios-x revelaram que os pós são monofásicos com estrutura perovskita trigonal. A cor das amostras variou em função do teor de substituinte, e a tonalidade mais avermelhada foi obtida para as perovskitas com menor substituição do íon  $\text{Cr}^{3+}$  e calcinadas em temperaturas maiores. Não foram observadas alterações na cor do pigmento quando introduzido no esmalte transparente brilhante.

**Palavras-chave:** Aluminatos. Dopagem. Perovskita. Gelatina.

#### ABSTRACT

In Brazil, studies on ceramic pigments are still very scarce. For this reason, most of the pigments consumed by the ceramic industry are imported to European countries. Another part of these pigments is obtained by the ceramic route, however, this route of synthesis results in pigments with very heterogeneous properties, reducing the quality of the coating. For this reason, several studies are aimed at developing synthetic routes that result in pigments with more homogenous properties, being environmentally friendly and economically viable. In context, the aim of this work was to synthesize oxides with perovskite structure of  $\text{LaAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  composition ( $x = 0.1$ ;  $x = 0.05$ ) by the gelatin method, aiming its application as pigment for color transparent glazes. The powders resulting from the synthesis process were calcined at 800 and 1000 °C. Then they were characterized using thermal analysis, X-ray diffraction, UV-visible diffuse reflectance spectroscopy and CIElab colorimetry. The perovskite was used for the preparation of ceramic glazes by addition of 2 wt.% pigments on transparent glazes. X-ray patterns revealed single-phase powders with trigonal perovskite structure. The color of the samples varied as a function of the substituent content. The reddish hue was observed in the perovskites obtained with lower substitution of the  $\text{Cr}^{3+}$  ion and calcined at higher temperatures. No changes in the pigment color when introduced into transparent glazes were observed.

**Keywords:** Aluminates. Doping. Perovskite. Gelatin.

## 1. INTRODUÇÃO

A estrutura perovskita, com a fórmula  $ABO_3$ , tem ganhado notoriedade entre a comunidade científica devido sua versatilidade, de modo ser capaz de gerar uma grande família de sólidos, inclusive, permitindo a incorporação de dopantes em sua estrutura, modificando às propriedades destes compostos em função da sua aplicação. Nessa estrutura, os cátions dos sítios A são predominantemente dos grupos alcalinos, metais alcalino-terrosos ou lantanídeos com número de coordenação 12. Já os cátions dos sítios B, são compostos por metais de transição, com número de coordenação 6, enquanto os oxigênios ocupam os sítios aniônicos [1]. Estes compostos foram inicialmente estudados pelas suas propriedades tais como ferroeletricidade, piezeletricidade, piroeletricidade, efeitos magnéticos e, mais recentemente, como pigmento cerâmico [2-4].

Os pigmentos com estrutura perovskita têm sido cada vez mais estudados em razão da elevada estabilidade térmica, insolubilidade na cobertura, resistência aos agentes ambientais, dentre os quais, aos agentes químicos (ácidos e bases) e pela não formação de bolhas e gases na esmaltação, garantindo melhor desempenho do revestimento esmaltado [5]. Dentre os óxidos com estrutura perovskita, destacam-se os aluminatos de lantanídeos, cujas principais aplicações são em dispositivos ópticos, eletrônicos, semicondutores, célula a combustível de óxido sólido [6-10], entretanto, sua aplicação como pigmento cerâmico, as potencialidades das dopagens substitucionais e o estudo da cor, bem como seus métodos de obtenção, têm sido pouco investigadas [3].

Muitos dos pigmentos utilizados na indústria cerâmica são baseados em metais com elevado grau de toxicidade tanto ao meio ambiente, como aos seres humanos, causando danos nefastos à sua saúde. Nesse sentido, muitos são os esforços dos pesquisadores no sentido de produzir pigmentos que sejam ambientalmente adequados, desde a minimização dos danos provocados pelas matérias-primas usadas, até o processo de síntese dos pigmentos. Desde então, uma das soluções frequentemente estudadas é o desenvolvimento de novas rotas de síntese, bem como, a incorporação de lantanídeos na composição dos pigmentos. Estas soluções visam não somente superar tais adversidades, como também melhorar o desempenho e qualidade do produto final [11-12].

Em relação aos novos métodos propostos para síntese de pigmentos, alternativos à rota cerâmica, destacam-se: o método Pechini [13], sol-gel [14], coprecipitação [15] combustão [16] e, especialmente, o método gelatina [17]. Este método consiste numa modificação do método sol-gel, no qual, os alcóxidos são substituídos pela gelatina [14, 18]. O método foi modificado na tentativa de minimizar o tempo e a energia gastos na síntese de pós pelo método sol-gel [17-18]. O processo consiste em formar dispersões coloidais entre os íons metálicos e dos grupos coordenantes da gelatina, tais como amina ( $NH_2$ ) e o grupo carboxílico ( $COOH$ ), que são submetidos a aquecimento para redução do volume até a formação de um gel e, em seguida, calcinao a uma temperatura predeterminada para tornar-se um óxido inorgânico [14,17-18].

Dentre as principais vantagens deste método, está a alta homogeneidade do material preparado, a obtenção de partículas nanométricas, além da simplicidade, do baixo custo envolvido e não geração de resíduos tóxicos [3]. Somando-se a isso, outra vantagem do método é a facilidade na obtenção da gelatina, visto que esta é um polímero natural, obtido pela hidrólise das fibras de colágeno, normalmente utilizando como matérias-primas as peles de origem animal e tecnologia simples e dominada pela indústria e, por essa razão, é capaz de ser produzida em larga escala [19-20]. Não obstante, a produção mundial de gelatina alcançou a marca recorde de 412.700 toneladas em 2015, com perspectiva de crescimento cada vez mais acentuada [21].

Optou-se por realizar a síntese de pigmentos baseados aluminatos de lantânio, utilizando o método gelatina, por aproveitar a capacidade de dopagem da estrutura perovskita para sintetizar pigmentos com tonalidades avermelhadas, promovendo a substituição parcial de íons  $Al^{3+}$  por  $Cr^{3+}$ . Essa escolha é justificada devido à dificuldade em obter pigmentos com estas tonalidades, seja pelos métodos convencionais de obtenção de pigmentos, seja pelo alto custo das espécies químicas envolvidas nessa síntese. É válido enfatizar que pesquisas de conteúdo nacional na área de pigmentos são cada vez mais necessárias, visto que grande parte dos pigmentos consumidos pelas indústrias nacionais é importada de países europeus.

Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo sintetizar pigmentos com estrutura tipo perovskita, de composição  $LaAl_{1-x}Cr_xO_3$  ( $x=0,1$ ;  $x=0,05$ ) pelo método gelatina, visando sua aplicação em esmalte transparentes brilhante, avaliando a rota de síntese, a microestrutura, os parâmetros de cor e a interação do pigmento com o esmalte.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

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

### 2.2 Método

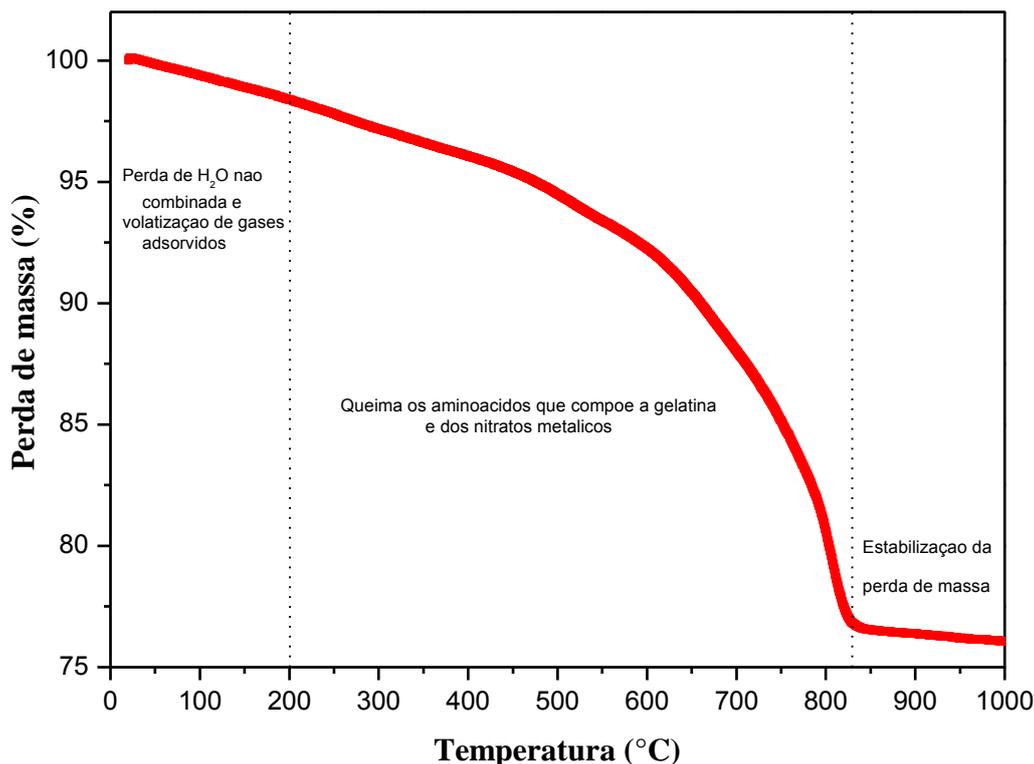
A rota de síntese empregada neste trabalho foi o método gelatina, conforme reportado em trabalhos anteriores [3, 17-18]. Nesse processo, a gelatina foi colocada em um béquer com 150 ml de água deionizada, sob agitação constante, a uma temperatura de aquecimento de 50 °C. A quantidade de gelatina foi obtida por meio da relação estequiométrica de 1:1 de gelatina/nitratos metálicos. Após a dissolução da gelatina na água, foram adicionados os nitratos de alumínio, cromo e lantânio e a dispersão foi mantida a temperatura de 80 °C, até a formação de um gel. Então, a mistura foi levada a mufla a 400 °C, durante 2h, para remoção do excesso de matéria orgânica formada no processo de síntese. Em seguida, os pós precursores, resultantes do processo de queima, foram calcinados a 800 °C e 1000 °C durante 4 h para obtenção da fase perovskita. Os pigmentos obtidos foram incorporados ao esmalte transparente brilhante numa proporção 2% de pigmento e 98% de esmalte, sob agitação constante. Após a completa homogeneização, os substratos foram revestidos pelo esmalte e calcinados a 1100 °C, com patamar de aquecimento de 15 minutos para vitrificação do esmalte.

### 2.3 Caracterização

As fases cristalinas de pós calcinadas a 800 °C e 1000 °C foram identificadas por difração de raios-x (DRX). O equipamento utilizado foi um modelo XRD-6000 Shimadzu, operando com radiação  $\text{CuK}\alpha$ . Os difratogramas foram obtidos com ângulo de  $2\theta$  variando de 10° a 80°. Os padrões de difração foram ajustados e refinados pelo método Rietveld [22] e o ajuste do padrão foi feito com a ajuda do software MAUD [23]. A análise termogravimétrica foi realizada por meio do equipamento TG-DTA STA 449 F3 Júpiter da NETZSCH em atmosfera de ar, com razão de aquecimento de 10°C/min. As medições colorimétricas do CIE-L\*a\*b\* foram realizadas usando o colorímetro Gretag Macbeth color-eye 2180, com iluminante D65. Os espectros de reflectância foram obtidos em um espectrofotômetro UV-Visible Shimadzu, com reflectância acessória UV-2550 com um comprimento de onda na região de 250-800 nanômetros. A composição química dos esmaltes foi obtida por meio da espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) usando o modelo EDX-720 da Shimadzu.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

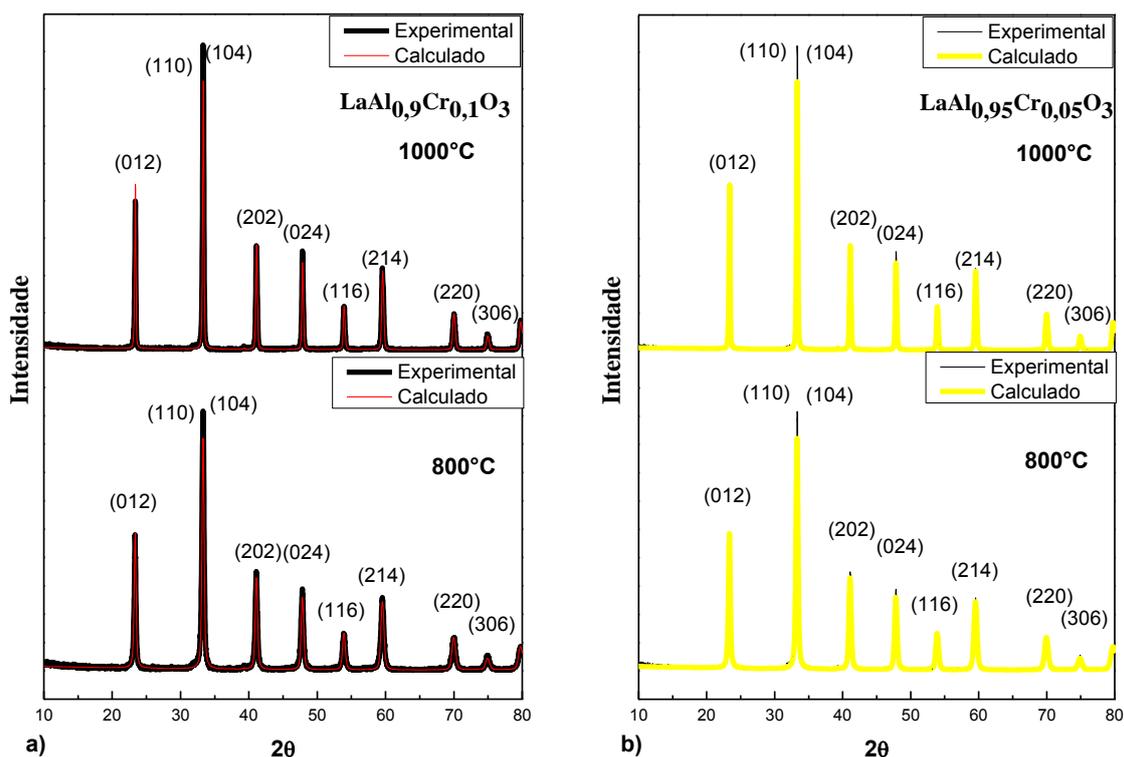
A Figura 1 mostra a curva termogravimétrica do pó precursor da amostra  $\text{LaAl}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$ , na qual observa-se um decaimento até aproximadamente 800 °C, perfazendo cerca de 24% de perda de massa. No primeiro intervalo compreendido entre 0 a 200 °C, caracteriza-se pela evaporação de água e volatilização dos gases adsorvidos; no segundo intervalo compreendido entre 200 a 830 °C, ocorre a queima de parte da matéria orgânica introduzida no processo de calcinação, especialmente, os aminoácidos que compõe a gelatina e os nitratos metálicos [3]. Nota-se que a constância da massa se dá em temperaturas elevadas devido as fortes interações ácido-base de Lewis dos grupos funcionais (bases de Lewis),  $\text{NH}_2$  e  $\text{COOH}$ , com os elementos metálicos (ácidos de Lewis) [17].



**Figura 1:** Curva Termogravimétrica do LaAl<sub>0,9</sub>Cr<sub>0,1</sub>O<sub>3</sub> calcinado a 400 °C.

Os resultados dos difratogramas de raio-x das amostras LaAl<sub>0,9</sub>Cr<sub>0,1</sub>O<sub>3</sub> e LaAl<sub>0,95</sub>Cr<sub>0,05</sub>O<sub>3</sub> calcinadas nas temperaturas de 800 °C e 1000 °C estão ilustrados na Figura 2. A partir do ajuste padrão realizado pelo refinamento Rietveld [22], os pós sintetizados apresentaram estrutura tipo perovskita com simetria distorcida para trigonal, grupo espacial R3c, conforme carta ICSD 92554, que corresponde ao aluminato de lantânio sem dopagem. Com base no refinamento, observa-se que a substituição de íons Al<sup>3+</sup> por Cr<sup>3+</sup> foi bem-sucedida, uma vez que as reflexões experimentais e os padrões da carta estão bastante aproximados, revelando que os íons Cr<sup>3+</sup> incorporaram completamente nos sítios B da estrutura perovskita. Além disso, observou-se que os pós sintetizados pelo método gelatina foram monofásicos. Na literatura, outros trabalhos sintetizaram aluminatos, entretanto, mesmo utilizando temperaturas de calcinação superiores a 1400 °C e métodos de síntese mais complexos e demorados que o método gelatina, não obtiveram pós monofásicos [9, 24-26].

O interesse por pós monofásicos ocorre pela necessidade de os pigmentos apresentarem propriedades homogêneas, agregando valor tecnológico e econômico, de modo a garantir qualidade, melhor desempenho e maior durabilidade do revestimento cerâmico aplicado, quando submetido aos esforços de abrasão, aos agentes químicos e solicitações físico-mecânicos. Enquanto isso, os pigmentos nanométricos são vantajosos devido a sua grande área superficial, cujo resultado é traduzido em melhor cobrimento do esmalte. Além disso, os pigmentos nanométricos reduzem a capacidade de floculação dos pigmentos quando incorporados aos esmaltes. A floculação é característica indesejada na esmaltação, uma vez que reduz a qualidade do revestimento cerâmico e, conseqüentemente, reduz o valor econômico do produto final. A reflexão característica do pico principal da estrutura perovskita aparece no intervalo entre 30° < 2θ < 35° nos difratogramas de todas as amostras, o que é característico da estrutura perovskita. Observa-se também que há um estreitamento e aumento da intensidade da reflexão principal com o aumento da temperatura de calcinação dos pós, indicando que os pós calcinados a 1000 °C são mais cristalinos.



**Figura 2:** Difratogramas de raios-x nas temperaturas de 800 °C e 1000 °C a)  $\text{LaAl}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$  e b)  $\text{LaAl}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_3$ .

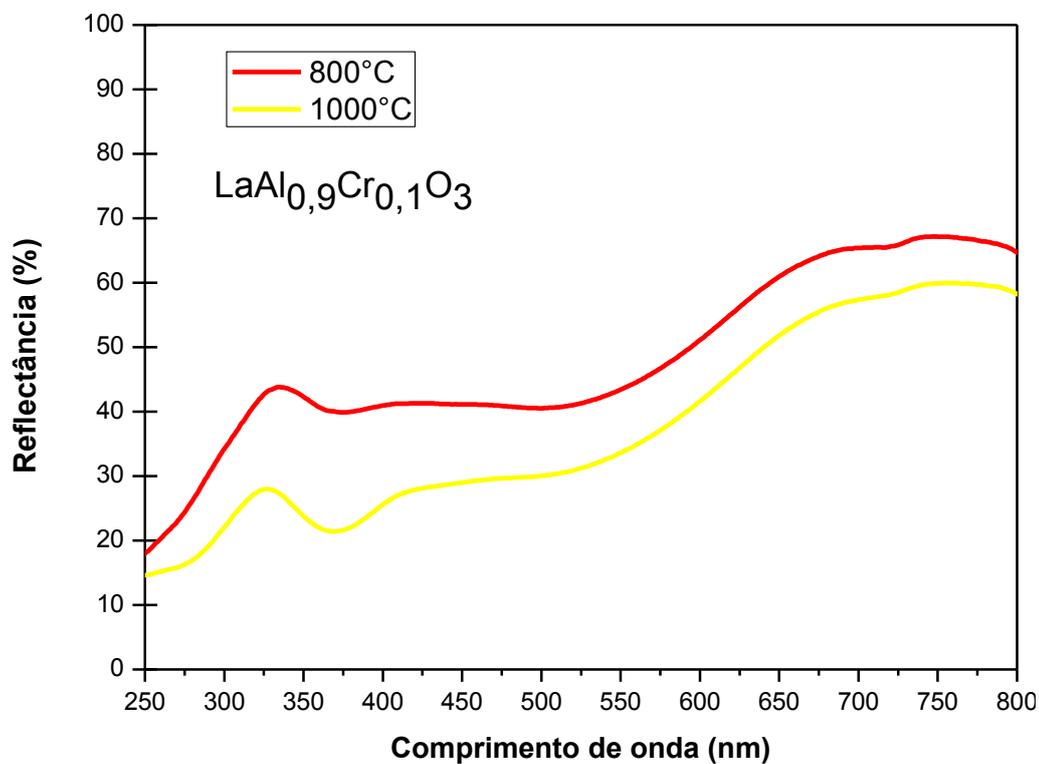
Os parâmetros microestruturais das amostras são exibidos na Tabela 1. Observa-se que o tamanho médio do cristalito aumentou com o aumento da temperatura de calcinação, variando entre 54 e 178,1 nm para a amostra  $\text{LaAl}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$  e para a amostra  $\text{LaAl}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_3$  variou entre 58,035 a 157,8 nm. O aumento do tamanho do cristalito deve-se ao aumento da temperatura, uma vez que a mesma atua como força motriz de coalescência e o crescimento das partículas [17]. O valor de otimização do refinamento (SIG) foi aceitável, denotando precisão do refinamento Rietveld, dado que é considerado um bom refinamento quando o valor do SIG é inferior a 2 [27].

**Tabela 1:** Parâmetros microestruturais das perovskitas

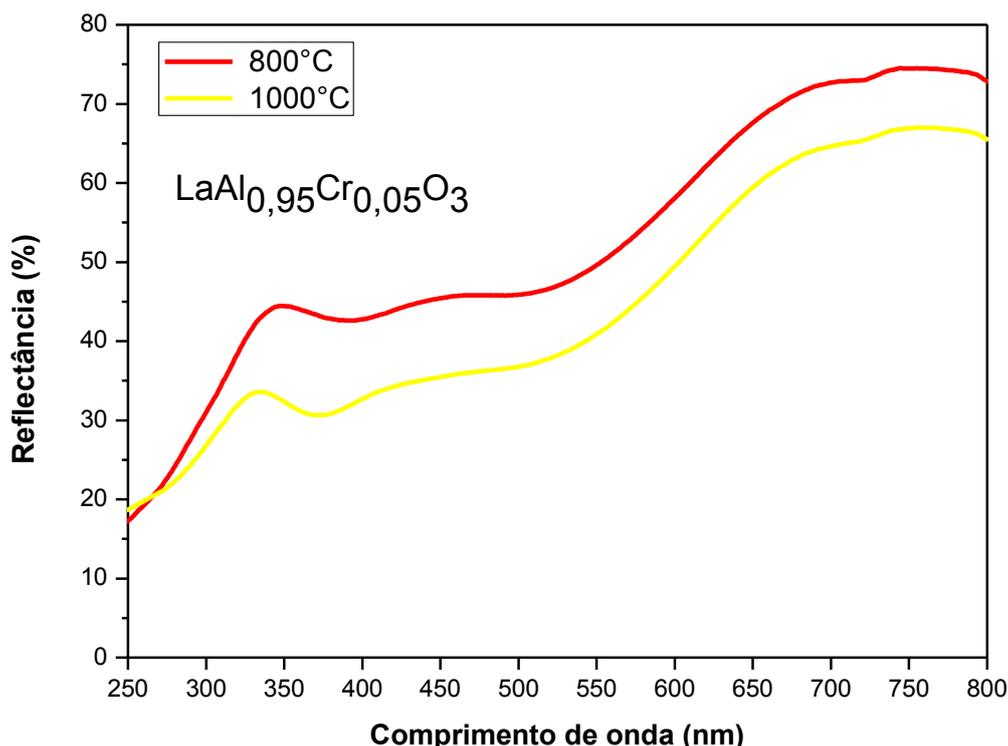
AMOSTRAS	TEMPERATURAS (°C)	PARÂMETROS DE REDE		TAMANHO DO CRISTALITO (nm)	SIG
		a	c		
$\text{LaAl}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$	800	5,381	13,154	54,000	1,34
$\text{LaAl}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$	1000	5,369	13,184	178,100	1,51
$\text{LaAl}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_3$	800	5,360	13,130	58,035	1,49
$\text{LaAl}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_3$	1000	5,361	13,132	157,800	1,79

Os espectros de reflectância difusa das perovskitas calcinadas nas temperaturas de 600°C e 800°C são apresentados na Figura 3 e 4. A partir do estudo da formação da cor, sabe-se que esta é um fenômeno que ocorre devido as transições d-d, proporcionada pelo não preenchimento dos orbitais d. Como o  $\text{La}^{3+}$  e o  $\text{Al}^{3+}$  possuem  $d^{10}$  e  $d^0$  respectivamente, não contribuem para a cor das amostras. Já o  $\text{Cr}^{3+}$  possui  $d^3$  e, portanto, é o principal íon cromóforo do pigmento. O  $\text{Cr}^{3+}$  apresenta quatro transições possíveis na região do visível, quando em sítio octaédrico. A primeira transição ocorre em cerca de 570 nm e é atribuída a  ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ , a segunda ocorre próximo de 440 nm, corresponde a  ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$  e as duas últimas ocorrem em 640 e 740 nm, sendo atribuídas as transições  ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^2G)$  e  ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^2E({}^2G)$ , respectivamente

[28]. Os espectros das amostras apresentam semelhanças no que se refere as bandas de reflexão. Observa-se que as bandas largas de reflexão ocorrem na região aproximada de 640 nm. Este comprimento de onda corresponde a região de reflexão do vermelho, razão pela qual, os pigmentos apresentaram tons avermelhados, sendo relacionada com a reflexão característica do íon cromóforo  $\text{Cr}^{3+}$ , atribuídas as transições d-d na região de 640 nm. Em relação à intensidade, as amostras com menor teor de dopagem apresentaram maior percentual de reflectância L, evidenciando que os pós apresentaram tons avermelhados mais intensos se comparada com as amostras com maior teor de dopagem.



**Figura 3:** Espectros de reflectância das perovskitas  $\text{LaAl}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$  calcinadas a 800 °C e 1000 °C



**Figura 4:** Espectros de reflectância do  $\text{LaAl}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_3$  nas temperaturas de 800 °C e 1000 °C

A Tabela 2 apresenta as coordenadas colorimétricas CIE- $L^*a^*b^*$  das amostras nas duas temperaturas de calcinação. Neste método,  $L^*$  é o eixo da luminosidade de preto (0) para branco (100), o parâmetro  $b^*$  varia de azul (- $b$ ) a amarelo (+ $b$ ) e o parâmetro  $a^*$  varia de verde (- $a$ ) a vermelho (+ $a$ ). De acordo com os parâmetros colorimétricos, a presença do íon cromóforo  $\text{Cr}^{3+}$ , deslocam as coordenadas CIE $L^*a^*b^*$  para a região do vermelho, conforme as transições dos orbitais  $d$  discutidos anteriormente. Além disso, observa-se um deslocamento da luminosidade para valores mais baixos com o aumento da temperatura de calcinação, ou seja, os pós são mais escuros com o aumento da temperatura de calcinação. Este comportamento é observado em ambos os compostos e está relacionado com os resultados dos parâmetros microestruturais das amostras, descritos na Tabela 1. Como o aumento do tamanho do cristalito com o aumento da temperatura de calcinação, a área superficial dos pigmentos é reduzida e, por conseguinte, reduz a superfície de reflexão, resultando na redução da luminosidade  $L$ . Esses resultados corroboram com os espectros de reflectância vistos nas Figuras 3 e 4. À medida que a temperatura de calcinação aumenta, a luminosidade  $L$  é reduzida e, consequentemente, a cor é um pouco mais escura nos pós calcinados em temperaturas mais altas [3]. Outro fator observado é que o composto com menor percentual de dopagem apresentou um deslocamento mais acentuado na direção da coordenada  $a$  positiva, evidenciando que os pós com menor percentual de substituinte apresentam tonalidades avermelhadas mais intensas.

**Tabela 2:** Parâmetros colorimétricos CIE- $L^*a^*b^*$  dos pigmentos

AMOSTRA	TEMPERATURA (°C)	$L^*$	$a^*$	$b^*$
$\text{LaAl}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$	800	76,10	12,55	22,12
$\text{LaAl}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_3$	1000	67,65	12,72	18,38
$\text{LaAl}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_3$	800	73,55	14,92	20,10
$\text{LaAl}_{0,95}\text{Cr}_{0,05}\text{O}_3$	1000	48,60	14,12	18,98

A Tabela 3 apresenta a composição química do esmalte transparente brilhante. De acordo com a composição química, o principal constituinte do esmalte é o  $\text{SiO}_2$ , o que é um resultado esperado, já que os óxidos de silício e o de boro são os principais responsáveis pela formação do vidro [29-30]. O teor de alumina é

o segundo principal componente deste vidro, sendo importante para classificar este esmalte. Baixos teores de alumina indicam esmaltes mais opacos, enquanto teores mais altos, são característicos de esmaltes transparentes, de modo que este componente tem a função de ser estabilizador vítreo, corrigindo a transição vítrea, a sinterização e o amolecimento do vidro [31]. Os óxidos de cálcio e potássio possuem a função de serem modificadores vítreos, de forma a alterar as propriedades dos esmaltes, como reduzir a temperatura de fusão. Teores muito elevados de óxido de cálcio conferem ao esmalte opacidade. Enquanto óxido de zinco em teores inferiores 10%, tem como finalidade aumentar a viscosidade do esmalte, de maneira que aproxima as propriedades de dilatação e condições de aplicação do esmalte no substrato cerâmico. Compostos deletérios como PbO não foram encontrados na composição desses esmaltes [31].

**Tabela 3:** Composição química do esmalte transparente brilhante

COMPOSIÇÃO QUÍMICA	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	K <sub>2</sub> O (%)	ZnO (%)	SO <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	OUTROS (%)
TB	64,570	21,251	6,614	3,428	3,207	0,609	0,253	0,0599

Os parâmetros CIE-L\*a\*b\* dos esmaltes são mostrados na Tabela 4, respectivamente. Observa-se que os parâmetros colorimétricos a\* e b\* dos pigmentos praticamente não foram alterados quando incorporado nos esmaltes transparentes brilhantes. Esse resultado denota que houve compatibilidade química entre os pigmentos e o esmalte. Provavelmente, o elevado teor de sílica e alumina, combinado com o baixo teor de óxido de zinco e impurezas inferiores a 1% resultaram na baixa reatividade do esmalte, impedindo que interações deletérias entre os pigmentos e esmalte ocorressem, garantindo a estabilidade da cor durante todo o processo de esmaltação, fato este observado em outro trabalho [32]. Os valores de luminosidade L do pigmento e do esmalte foram similares, conforme observado na Tabela 4. Provavelmente, isso ocorreu devido aos baixos teores de CaO, que bloqueiam o desenvolvimento completo da cor [31].

**Tabela 4:** Parâmetros colorimétricos CIE-L\*a\*b\* das cerâmicas

AMOSTRA	TEMPERATURA (°C)	L*	a*	b*
LaAl <sub>0,9</sub> Cr <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub>	800	78,11	12,10	20,00
LaAl <sub>0,9</sub> Cr <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub>	1000	69,75	12,55	19,30
LaAl <sub>0,95</sub> Cr <sub>0,05</sub> O <sub>3</sub>	800	75,45	14,75	19,40
LaAl <sub>0,95</sub> Cr <sub>0,05</sub> O <sub>3</sub>	1000	50,65	14,35	19,15

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos por este trabalho indicam que a rota de síntese gelatina apresenta-se vantajosa, pois o processo é rápido e simples para se obter óxidos com estrutura tipo perovskita a temperaturas relativamente baixas e, por conseguinte, esta rota apresenta-se viável para substituir os métodos industriais de síntese. Em relação à estrutura, ambas as perovskitas calcinadas nas duas temperaturas de calcinação (800 °C e 1000 °C) apresentaram estrutura perovskita monofásica com simetria distorcida para trigonal. No que se refere à cor, os aluminatos de lantânio sintetizados apresentaram coloração em tons avermelhados, mais intensa nos pós calcinados em temperaturas mais elevadas e menor percentual de dopagem, ao mesmo tempo em que não houve variação abrupta da cor, indicando que os pigmentos são estáveis termicamente. A cor em tons avermelhados ocorre devido as bandas de reflexão características do Cr<sup>3+</sup>. No que concerne à aplicação nos substratos cerâmicos, a coloração do pigmento permanece praticamente inalterada no esmalte transparente brilhante, revelando que há compatibilidade química entre os pigmentos e o esmalte.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPQ pelo suporte financeiro à pesquisa, a empresa VITTRA pelo fornecimento dos esmaltes e a BQMIL pelo fornecimento dos substratos cerâmicos utilizados nesse trabalho.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] TANAKA, H., MISONO, M., “Advances in Designing Perovskite Catalysts”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v.5, n.5, pp.381-387, 2001.
- [2] LUCENA, G.L., SOUZA, J.J.N., MAIA, A.S., *et al.*, “New methodology for a faster synthesis of SrSnO<sub>3</sub> by the modified Pechini method”, *Cerâmica*, v.59, n.350, pp.249-253, 2013.
- [3] PIMENTEL, P.M., LIMA, S.V.M., COSTA, A.F., *et al.*, “Gelatin synthesis and color properties of (La, Pr, Nd) lanthanide aluminates”, *Ceramics International*, v.43, n.8, pp.6592–6596, 2017.
- [4] RIBEIRO, J.P., BORGES, F.M.M., PIMENTEL, P.M., *et al.*, “Síntese e estudo microestrutural de perovskitas tipo La<sub>0,8</sub>Ca<sub>0,2</sub>MO<sub>3</sub> (M: Co e Mn) para aplicação em catalise automotiva”, *Cerâmica*, v.57, n.343, pp.348-351, 2011.
- [5] FURUKAWA, S., MASUI, T., IMANAKA, N., “Synthesis of new environment-friendly yellow pigments”, *Journal of Alloys and Compounds*, v.418, n.1-2, pp.255-258, 2006.
- [6] HARILAL, M., NAIR, V.M., WARIAR, P.R.S., *et al.*, “Electrical and optical properties of NdAlO<sub>3</sub> synthesized by an optimized combustion process”, *Materials Characterization*, v.90, pp.7-12, 2014.
- [7] BOUDALI, A., SAADAoui, F., ZEMOULI, M., *et al.*, “Recalculate structural, elastic, electronic, and thermal properties in LaAlO<sub>3</sub> rhombohedral perovskite”, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, v.3, n.2, pp.146-152, 2013.
- [8] BUHBUT, S., CLIFFORD, J.N., KOSA, M., ANDERSON, A.Y., *et al.*, “Controlling dye aggregation, injection energetics and catalytic recombination in organic sensitizer based dye cells using a single electrolyte additive”, *Energy & Environmental Science*, v.6, pp.3046-3053, 2013.
- [9] VILLAS-BÔAS, L.A., SOUZA, D.P.F., “Efeito da co-dopagem com Pr e Mn nas propriedades elétricas de Sr-LaAlO<sub>3</sub>”, *Matéria*, v.15, n.1, pp.1-11, 2010.
- [10] OLIVEIRA, V.H., KHAIDUKOV, N.M., SILVA, E.C., *et al.*, “Study of TL properties of LaAlO<sub>3</sub>: Ce, Dy crystals for UV dosimetry”, *Radiation Measurements*, v.46, n.10, pp. 1173-1175, 2011.
- [11] GEORGE, G., “The structural and optical studies of titanium doped rare earth pigments and coloring applications”, *Dyes Pigments*, v.112, pp.81-85, 2015.
- [12] JOLEGÁRIO, R.C., SOUZA, E.C.F., BORGES, J.F.M., *et al.*, “Synthesis and characterization of Fe<sup>3+</sup> doped cerium-praseodymium oxide pigments”, *Dyes Pigments*, v.97, n.1, pp.113-117, 2013.
- [13] PECHINI, M.P., “Method of preparing lead and alkaline earth titanites and niobates and coating methods using the same to form a capacitor”, *U.S. Patent 3.330.697*, 1967.
- [14] NOGUEIRA, N.A.S., UTUNI, V.H.S., SILVA, Y.C., *et al.*, “X-ray diffraction and Mossbauer studies on superparamagnetic nickel ferrite (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) obtained by the proteic sol gel method”, *Materials Chemistry and Physics*, v.163, pp.402-406, 2015.
- [15] ZHAO, S., GUO, J., LI, W., GUO, H., *et al.*, “Fabrication of cobalt aluminate nanopigments by coprecipitation method in threonine waterborne solution”, *Dyes and Pigments*, v.151, pp.130–139, 2018.
- [16] HARILALA, M., NAIRA, V. M., WARIARA, P.R.S., *et al.*, “Electrical and optical properties of NdAlO<sub>3</sub> synthesized by an optimized combustion process”, *Materials Characterization*, v.90, pp.7–12, 2014.
- [17] DUTRA, J.L.S., DANTAS, G. C. B., PIMENTEL, P. M., *et al.*, “Caracterização óptica e estrutural de ortoferritas de lantânio dopadas com cromo e alumínio”, *Cerâmica*, v.64, n.371, pp.413-417, 2018.
- [18] OLIVEIRA, R.M.P.B., PIMENTEL, P.M., ARAÚJO, J.H., *et al.*, “Microstructural study of neodymium nickelate doped with strontium synthesized by gelatin method”, *Advances in Materials Science and Engineering*, v.4-5, pp.1-5, 2013.
- [19] DUCONSEILLE, A., GAILLARD, C., SANTÉ-LHOUTELLIER, V., *et al.*, “Molecular and structural changes in gelatin evidenced by Raman microspectroscopy”, *Food Hydrocolloids*, v.77, pp.777-786, 2018.
- [20] VIJAYARAGHAVAN, R., THOMPSON, B.C., MACFARLANE, B.C., *et al.*, “Biocompatibility of choline salts as crosslinking agents for collagen based biomaterials”, *Chemical Communications*, v.46, pp.294–296, 2010.
- [21] GRAND VIEW RESEARCH, I Gelatin Market Analysis by Raw Material, Function, Application and Segment Forecasts to 2024, (June 2016 ed.) Grand View Research, Inc. 2016, <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/gelatin-market-analysis>, acessado em 17 de março de 2018.

- [22] RIETVELD, H.M., “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures”, *Journal of Applied Crystallography*, v.2, pp.65-71, 1969.
- [23] LUTTEROTTI, L., MAUD, Version 2.046/2006”, <http://www.ing.unitn.it/wmaud/>, acessado em dezembro de 2018.
- [24] WILSON, H.M., JUAN, S.R., JUAN, M.S., “Synthesis of lanthanum aluminate by reverse chemical precipitation using pseudoboehmite as alumina precursor”, *Applied Radiation and Isotopes*, v.117, pp.96–99, 2016.
- [25] ZHANG, P., CHOY, K.L., “The synthesis of thermochemically stable single phase lanthanum titanium aluminium oxide”, *Ceramics International*, v.42, pp.3261–3267, 2016.
- [26] RIVERA-MONTALVO, T., MORALES-HERNANDEZA, A., BARRERA-ANGELES, A.A., *et al.*, “Modified Pechini's method to prepare LaAlO<sub>3</sub>:RE thermoluminescent materials”, *Radiation Physics and Chemistry*, v.140, pp.68-73, 2017.
- [27] PIMENTEL, P.M., BARBOSA, K.M.B., GOMES, D.K.S., *et al.*, “Optical and structural properties of lanthanum chromite synthesized by microwave assisted self-combustion method”. *Materials Science Forum*, v.881, pp.7-11, 2016.
- [28] DONDI, M., GRUCIANE, G., GUARANI, G., *et al.*, “The role of counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr, Mn, Ni- and V doped rutile ceramic pigments Part 2. Colour and technological properties”, *Ceramics International*, v.32, pp.393-405, 2006.
- [29] LEGODI, M.A., WAAL, D., “The preparation of magnetite goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste”, *Dyes and Pigments*, v.74, pp.161–168, 2007.
- [30] OZEL, E., TURAN, S., “Production and characterization of iron–chromium pigments and their interactions with transparent glazes”, *Journal of the European Ceramic Society*, v.23, pp.2097–2104, 2003.
- [31] PEREIRA, O.C., BERNARDIN, A.M., “Ceramic colorant from untreated iron ore residue”, *Journal of Hazardous Materials*, v.233–234, pp.103–111, 2012.
- [32] AHMADI, S., AGHAEI, A., YEKTA, B.E., “Synthesis of Y(Al,Cr)O<sub>3</sub> red pigments by co-precipitation method and their interactions with glazes”, *Ceramics International*, v.35, pp.3485–3488, 2009.

**ORCID**

Gerbeson Carlos Batista Dantas

<https://orcid.org/0000-0002-6662-5789>

Patrícia Mendonça Pimentel

<https://orcid.org/0000-0002-3080-0688>

Jussier de Oliveira Vitoriano

<https://orcid.org/0000-0002-9357-2088>

Sâmea Valensca Alves Barros

<https://orcid.org/0000-0002-9035-486X>