

Revisitando o tema pigmentos cerâmicos com ênfase na cor amarela e aspectos ambientais**Revisiting the ceramic pigments with emphasis on yellow color and environmental aspects**

DOI:10.34117/bjdv6n10-042

Recebimento dos originais: 05/09/2020

Aceitação para publicação: 05/10/2020

Maria Gabriela Estolano Alves

Graduada em Engenharia Civil pela Universidade Estácio de Sá (UNESA)

Instituição: Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, UEZO

Endereço: Avenida Manuel Caldeiras de Alvarenga, 1203, Campo Grande, CEP: 23070-200, Rio de Janeiro – RJ, Brasil

e-mail: shirleny@uezo.rj.gov.br / lenyfontes@yahoo.com.br

Shirleny Fontes Santos

Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

Instituição: Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, UEZO

Endereço: Avenida Manuel Caldeiras de Alvarenga, 1203, Campo Grande, CEP: 23070-200, Rio de Janeiro – RJ, Brasil

e-mail: shirleny@uezo.rj.gov.br / lenyfontes@yahoo.com.br

RESUMO

O tema cor, e conseqüentemente pigmentos, continua atual e relevante graças ao constante uso de substâncias coloridas, tanto para decoração como também com propriedades especiais, na indústria cerâmica e em todos os setores industriais. Particularmente para uso em cerâmicos, apesar dos pigmentos necessitarem apresentar alta estabilidade térmica e química devido às altas temperaturas de queima aplicadas, é possível encontrar pigmentos de todas as cores. Entretanto, particularmente para cor amarela, e levando-se em conta a crescente demanda da sociedade por produtos ambientalmente amigáveis, verifica-se uma carência de pigmentos isentos de elementos tóxicos (As, Pb, Cd, etc) dentre aqueles mais frequentemente utilizados nos setores industriais. Neste contexto, o presente trabalho traz uma revisão sucinta sobre pigmentos cerâmicos (tipos, métodos de obtenção, medição de cor), com ênfase em pigmentos amarelos e aspectos ambientais relacionados à produção e uso dessas substâncias.

Palavras-chave: pigmentos cerâmicos, pigmentos amarelos, pigmentos ambientalmente amigáveis.**ABSTRACT**

The color, and consequently pigments, it still current and relevant issue due to the constant use of colored substances, both for decoration and also with special properties, in the ceramic industry and in all industrial sectors. Especially for use in ceramics, although the pigments need to have high thermal and chemical stability due to the high firing temperatures, it is possible to find pigments of all colors. However, particularly for the yellow color, and taking into account the growing demand of society for environmentally friendly products, it can be seen a lack of pigments free of toxic elements (such as As, Pb, Cd) among those most frequently used in industrial sectors. In this context, the present work provides a brief review of ceramic pigments (types, synthesis methods, color

measurement), with an emphasis on yellow pigments and environmental aspects related to the production and use of these substances.

Keywords: Ceramic pigments, yellow pigments, environmental-friendly pigments.

1 INTRODUÇÃO

Em tudo que é conhecido da história da humanidade desde seus primórdios até hoje, verifica-se a presença das cores e seu uso como forma de decoração de corpos, objetos, roupas e hoje pode-se dizer em praticamente tudo [1]. As cores podem ser obtidas por diversos mecanismos químicos e diversas fontes, como substâncias orgânicas e inorgânicas, sintéticas e naturais, minerais, etc. Uma das formas mais comuns de obter cor é por meio do uso de pigmentos [2].

Por ser tão extensivamente utilizado pelos diversos setores industriais (cosméticos, tintas, tecidos, automotivas, cerâmicas, etc.) o tema pigmentos é sempre atual e relevante. Na literatura científica podem ser encontrados registros constantes da síntese de novos pigmentos, em diversas cores, assim como surgimento de novas rotas de síntese e melhoramentos das já existentes [3-7].

No contexto de todo esse desenvolvimento e em sintonia com a crescente preocupação do mundo atual com as questões ambientais e de sustentabilidade associadas à qualidade dos produtos está também a preocupação com o nível de toxicidade dos pigmentos, que envolve não só o pigmento em si que pode conter elementos tóxicos, mas também métodos de produção que favorecem o uso de matérias-primas e processos que geram algum grau de exposição tóxica ao homem ou ao meio ambiente [8, 9, 10].

Durante muito tempo na história da humanidade pigmentos contendo elementos tóxicos (Pb, Hg, Cd, As, Co, Cr, Ni) foram utilizados por desconhecimento dos seus efeitos nocivos, como o cromato de chumbo ($PbCrO_4$), usado por Van Gogh para pintar, entre outras obras, seus famosos girassóis amarelos [11]. Atualmente, apesar do amplo conhecimento sobre a toxicidade dos elementos e substâncias, muitos desses pigmentos continuam a ser utilizados graças à qualidade e estabilidade do tom desenvolvido e que muitas vezes não é alcançada com uso de pigmentos contendo elementos menos tóxicos [12].

Focando o tema justamente no tom amarelo, é um dos tipos de cores ao qual frequentemente estão associados muitos tipos de substâncias tóxicas, como os amarelos desenvolvidos com uso de sulfeto de arsênio (As_2S_3), sulfeto de cádmio (CdS) e cromato de chumbo ($PbCrO_4$), atualmente já menos utilizados devido sua elevada toxicidade, e metais pesados como cromo, cobalto e níquel. Muitos elementos que são tóxicos não apresentam tão elevada toxicidade quando presentes na composição de pigmentos cerâmicos, que são bastantes estáveis, porém os sais precursores utilizados

para sua obtenção podem ser fonte de contaminação do homem e do meio ambiente se não forem corretamente manejados durante todo processo de produção [8, 12, 13, 14].

Além disso, o método mais tradicional de obtenção dos pigmentos industrialmente, que é o método cerâmico tradicional de mistura de pós e calcinação, também contribui para diminuição do caráter ambiental dos pigmentos, pois inclui o uso mineralizadores e de procedimentos como de moagem e lavagem que podem expor os operadores a condições insalubres e requerem rigorosos processos de tratamento dos resíduos gerados [8, 15].

Por outro lado, a literatura já registra um grande número de novas rotas químicas e pigmentos em tons amarelos ambientalmente amigáveis que podem vir a ser mais utilizados no decorrer dos anos graças à demanda crescente por produtos “amigos do planeta” [3, 12, 16, 17, 18].

Neste contexto, o presente trabalho traz uma revisão sucinta sobre pigmentos cerâmicos (tipos, métodos de obtenção, medição de cor), com ênfase em pigmentos amarelos e aspectos ambientais relacionados à produção e uso dessas substâncias.

2 PIGMENTOS CERÂMICOS, ÊNFASE NOS AMARELOS

Tecnicamente, pigmentos são substâncias orgânicas ou inorgânicas que são insolúveis ao serem dispersas em dado substrato e não reagem química ou fisicamente com estes, enquanto que corantes tendem a se solubilizar na matriz ao qual foi adicionado alterando muitas vezes sua característica estrutural [3, 8, 19].

Os pigmentos cerâmicos, particularmente, apresentam entre outras propriedades, como mostrado na Figura 1, a capacidade de se manterem estáveis frente às elevadas temperaturas de calcinação utilizadas para sua aplicação em substratos cerâmicos [8, 20].

Figura 1- Esquema das principais características dos pigmentos cerâmicos.



A maioria dos pigmentos cerâmicos apresenta estrutura cristalina, são formados por uma rede hospedeira, contendo o elemento cromóforo, que é normalmente um cátion de transição ou transição interna, como vanádio, cromo, ferro, níquel, cobalto, terras-raras, etc, e os possíveis componentes modificadores, que estabilizam as propriedades pigmentantes [21, 22].

A presença de íons cromóforos nos pigmentos cerâmicos é o meio pelo qual a cor é produzida, pois esses elementos absorvem e refletem 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 [21, 22].

Os pigmentos inorgânicos (cerâmicos) podem ser classificados de diversas formas, por exemplo, de acordo com sua origem (naturais e sintéticos), estrutura química (pigmento estrutural, pigmento encapsulado, soluções sólidas), cor, método de obtenção (método cerâmico convencional, métodos sol-gel, reação de combustão, etc), uso final (vidrados, revestimentos, plásticos, cosméticos, etc), entre outros [19].

A forma talvez mais ampla de classificação consiste na distinção entre naturais e sintéticos. Os primeiros são também chamados de pigmentos minerais já que em sua maioria são encontrados na natureza na forma de minerais que devidamente moídos e beneficiados podem ser utilizados como pigmentos. Os sintéticos são obtidos por métodos químicos e graças ao alto grau de pureza, uniformidade, controle de tamanho, entre outras propriedades, com as quais podem ser obtidos são os mais utilizados industrialmente [2, 8, 19].

Dentre os pigmentos naturais que ainda são muito utilizados industrialmente como pigmentos podem se citar os óxidos simples de metais de transição, como o óxido de cromo (Cr_2O_3 - verde), os óxidos de ferro (α - Fe_2O_3 , α - FeOOH , Fe_3O_4) que podem apresentar diversas colorações (amarelo, vermelho, marrom, etc), e os espinélios contendo metais de transição (CuFe_2O_4 - marron). As maiores dificuldades relacionadas ao uso desses materiais são a questão de pureza e reprodutibilidade do tom obtido em produção seriada, já que por serem naturais frequentemente contém impurezas que afetam de diferentes formas os tons obtidos [2, 8].

Outra forma de classificação digna de nota diz respeito a forma como o elemento cromóforo é incorporado na estrutura cristalina: pigmento estrutural, pigmento encapsulado, soluções sólidas [2, 8].

Pigmento cerâmico propriamente dito é um composto de íon cromóforo estável frente a temperatura e a agressão dos esmaltes cerâmicos, como o CoAl_2O_4 que apresenta estrutura de espinélio e cor verde [23].

Pigmentos encapsulados (ou pigmento de absorção) são aqueles onde o elemento cromóforo é ocluído numa substância termicamente estável, o cromóforo não faz parte da estrutura cristalina da substância, atuando esta última como um involucro protetor, como acontece na estrutura do pigmento obtido pelo encapsulamento do Fe_2O_3 numa matriz de sílica amorfa [24].

Em soluções sólidas, o íon cromóforo faz parte da estrutura cristalina da matriz, que é também termicamente estável, substituindo algum íon da rede como ocorre na estrutura do zircão quando

formando solução sólida com praseodímio ((Zr, Pr)SiO₄ – amarelo) ou com vanádio ((Zr, V)SiO₄ – turquesa) [12, 25].

Ao se pensar em classificação baseada no critério de cor, verifica-se que graças ao avanço tecnológico, praticamente todas as cores podem ser encontradas entre os pigmentos cerâmicos, cada cor se trata particularmente trará suas questões individuais [8].

Ao se pensar particularmente na cor amarela e seus subtons, verifica-se que muitos compostos nos quais ela está presente, principalmente os de mais amplos usos industriais incluem a presença direta ou indireta de elementos como, chumbo (Pb), cádmio (Cd), antimônio (Sb), vanádio (V), praseodímio (Pr) e Titânio (Ti), entre outros atualmente menos comuns como arsênio (As) e mercúrio (Hg), o que implica em certas dificuldades em relação ao seu uso e/ou produção, como alguns exemplos mostrado na Tabela I [8, 13, 14, 25, 26, 27, 28].

Tabela I- Elementos comuns em pigmentos amarelos e algumas de suas principais desvantagens.

Elementos	Desvantagens	Exemplos
Pb	Toxicidade	Pb ₂ Sb ₂ O ₂ , PbCrO ₄
Sb	Toxicidade; volatiliza >1050°C; substratos com Pb	(Ti, Ni, Nb)O ₂
V	Necessita de substratos com Pb	(Sn, V)O ₂
Cd	Toxicidade	(Cd, Zn)S
Pr	Alto custo	(Zn, Pr)SiO ₄
Ti	Alto custo quando associado a terras-raras	TiO ₂ , TiO ₂ -CeO ₂

O chumbo que está presente em alguns pigmentos amarelos ou é necessário na composição dos substratos para que a cor de certos pigmentos seja desenvolvida é conhecido por sua elevada toxicidade. Os compostos contendo cádmio também têm sido evitados pela mesma razão [13].

Aqueles pigmentos contendo o elemento antimônio apresentam a limitação de uso em matrizes queimadas em temperaturas inferiores a 1050°C, pois acima desse valor o elemento e seus compostos tendem a volatilizar e seu uso também é restrito devido a questões de toxicidade [28]. Vanádio também está usualmente presente nos pigmentos amarelos, porém para muitos substratos sua cor somente é desenvolvida em vidrados contendo chumbo [8].

Ainda cabe ressaltar que para os elementos Pb, Sb, Cd e outros considerados tóxicos, como os metais pesados (Cr, Ni, Co, etc), a questão de toxicidade está relacionada também aos sais precursores dos pigmentos, que são menos estáveis e por isso com maior poder de contaminação e que podem vim a expor pessoas que trabalham diretamente com os materiais e/ou gerar contaminação do meio ambiente caso ocorra má gestão dos resíduos gerados durante o processo de produção [8, 29].

Os pigmentos de silicato de zinco dopado com praseodímio [12] e aqueles com base em titânio contendo na estrutura terra-raras e outros elementos não-tóxicos, parecem ser alternativas mais ambientalmente viáveis, dentre os mais utilizados pela indústria [3, 30, 31]. Esses pigmentos também se destacam por alta estabilidade térmica (1200°C) e química. No entanto cabe ressaltar a questão do custo de obtenção de substâncias fontes do elemento praseodímio e outros terras-raras que é relativamente alta [26], além disso a cor amarela obtida pelo zircão ((Zn, Pr)SiO₄) pelo método cerâmico tradicional é de obtenção demorada e para usos que necessitam de material fino (menor que 1 µm) a remoagem ocasiona perda da intensidade do tom amarelo [12, 32].

Desde modo, pensando em critérios de cuidados com meio ambiente, a faixa de pigmentos amarelos utilizados pela indústria que atendem a requisitos de sustentabilidade e ao mesmo tempo de qualidade está estreita. Entretanto diversos tipos de novos pigmentos amarelos têm sido relatados na literatura, obtidos por diversos tipos de rotas químicas, inclusive pelo método cerâmico convencional, que ainda é o mais utilizado pela indústria [33, 34].

Nesse sentido, um sucinto levantamento bibliográfico (2010-2020) realizado sobre novos tipos de pigmentos amarelos ambientalmente amigáveis ou com algum enfoque sustentável mostrou a presença constante de elementos terras-raras, já muito conhecidos pela baixa toxicidade e importância para o desenvolvimento de tecnologia de ponta, como mostrado na Tabela II, que exhibe alguns exemplos representativos da pesquisa realizada destacando vantagens dos novos pigmentos [3, 26, 35].

Esse levantamento relevou ainda o uso frequente do método cerâmico tradicional (reação no estado sólido) e uma significativa quantidade de trabalhos com foco na síntese de pigmentos com capacidade de reflexão da radiação infravermelha para serem usados como “recobrimentos frios” para telhados e paredes com objetivo de diminuir o calor dos ambientes. Esse fato é atribuído a elevação da temperatura do planeta devido entre outros ao efeito estufa e que segue portanto também a tendência de desenvolvimento de novos materiais sustentáveis [36].

Tabela II – Novos tipos de pigmentos amarelos (2010-2020) seus métodos de síntese e algumas vantagens.

Pigmento	Método de Obtenção	Vantagens	Referência
Sr _{1-x} Ce _x MoO ₄	Método hidrotérmico	Eco-friendly, baixa temperatura de síntese, pigmento refletor de infravermelho.	[37]
BaTi ₅ O ₁₁ dopado com Ni	Reação no estado sólido	Granulometria nanométrica, baixa temperatura de síntese, pigmento refletor de infravermelho.	[7]
TiO ₂ dopado com Nb	Spray Pirólise	Absorção de luz visível e inibição de atividade fotocatalítica.	[31]

LaPO_4 dopado com V	Método hidrotérmico	Pigmento refletor de infravermelho, propriedade de antienvhecimento em plásticos.	[38]
$\text{Bi}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ dopado com Tb e Y	Reação no estado sólido	Eco-friendly, pigmento refletor de infravermelho.	[39]
$[(\text{LiRE})_{0.125}\text{Bi}_{0.75}][\text{W}_{0.25}\text{V}_{0.75}]\text{O}_4$ (RE = La–Yb)	Reação no estado sólido	Pigmento refletor de infravermelho, cor intensa e brilhante.	[40]
$\text{Y}_{4-x}\text{A}_x\text{MoO}_{9+\delta}$ (A =Ta, Tb)	Reação no estado sólido	Eco-friendly, alta refletância, coloração intensa.	[18]
$\text{Pr}_x\text{Zr}_{1-x}\text{SiO}_4$ (x = 0-0,08)	Sol-Gel não hidrolítico	Eco-friendly, baixa temperatura de síntese.	[6]
TiO_2 co-dopado com Ni e Sb	Reação no estado sólido assistida por ativação mecânica	Eco-friendly, baixa temperatura de síntese, simplicidade do processo.	[5]
NaCeMoO_4 dopado com Y ou Gd	Novo método de precipitação em poliol	Eco-friendly, pigmento adequado para impressão digital.	[41]
$\text{Sr}_2\text{M}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_4$	Reação no estado sólido	Eco-friendly, pigmento refletor de infravermelho	[42]
$\text{RE}_6\text{Mo}_2\text{O}_{15}$ (R = Tb, Dy, Ho, Er)	Reação no estado sólido	Pigmento refletor de infravermelho, variação de cor de acordo com elemento dopante.	[43]
$\text{Y}_{4-x}\text{Zr}_x\text{MoO}_{9+\delta}$	Reação no estado sólido	Eco-friendly, pigmento refletor de infravermelho.	[16]
Pr_2MoO_6 dopado com Ti	Reação no estado sólido	Eco-friendly, coloração de cerâmica e plásticos.	[44]
$\text{Y}_{6-x}\text{Nd}_x\text{MoO}_{12}$	Método Sol-Gel	Pigmento refletor de infravermelho	[45]
$\text{TiO}_2 - \text{CeO}_2$	Método Pechini	Uso como pigmento em restaurações dentárias.	[3]
$\text{Y}_{1.86-x}\text{M}_x\text{Tb}_{0.14}\text{O}_{3-x/2}$ (M = Ca e/ou Zn)	Método Pechini	Eco-friendly, pigmento adequado para impressão digital.	[12]
$\text{TiO}_2 - \text{MoO}_3$ dopado com Ce	Reação no estado sólido	Intensidade do tom amarelo	[46]

Ainda no contexto geral de pigmentos é imprescindível se falar em critérios para caracterização da cor. Os equipamentos mais usados para esse fim ainda são os colorímetros e os espectrofotômetros.

Embora existam diversos métodos para medição de cor, o método CIELab continua sendo um dos mais utilizados, tanto em trabalhos científicos quanto na prática industrial [8, 47].

O método CIELab recomendado pela CIE (Commission Internationale de L'Eclairage) permite medir a intensidade de absorção na região visível para obtenção dos parâmetros L^* , referente à luminosidade que varia do negro (0) ao branco (100), a^* que é intensidade de cor vermelho (+)/verde (-) e b^* a intensidade de cor amarelo (+)/azul (-) [19, 48].

A medição de cor é usualmente realizada para os pós de pigmentos e também para as matrizes aos quais eles são aplicados permitindo caracterizar o efeito de características da matriz sobre o tom desenvolvido [47].

3 ASPECTOS AMBIENTAIS DOS MÉTODOS MAIS COMUNS DE SÍNTESE DE PIGMENTOS

Ainda no contexto da relação pigmentos e sustentabilidade, cabe ressaltar que o caráter ambientalmente amigável dos materiais também consiste em se adotar métodos de síntese e/ou processamento cada vez menos poluentes, com nenhuma ou menores possibilidades de exposição e tratamentos adequados dos resíduos [49]. Nesse sentido vale a pena lançar um olhar em alguns dos principais métodos de síntese de pigmentos.

A maioria dos métodos para síntese de pós em geral também têm sido usados para obter pigmentos, focando o tema em alguns dos métodos mais encontrados na literatura, destacam-se o método cerâmico tradicional, reação de precipitação, sol-gel, método Pechini e reação de combustão [50, 51]. Muitos métodos novos têm sido elaborados também com base principalmente em modificações e/ou melhoramentos dos métodos mais comuns, inclusive com vistas ao desenvolvimento de métodos mais eco-friendly [5, 6, 15, 52].

Cada método apresenta suas particularidades, vantagens e desvantagens. O método cerâmico tradicional, também chamado de reação no estado sólido, por exemplo, embora não seja o que promove obtenção de pós com mais elevada qualidade de forma simples ainda é o mais usado industrialmente, pois favorece o processamento da matéria-prima em larga escala com mais facilidade e podem ser utilizadas matérias-primas naturais no processo [8, 33, 53].

Os métodos chamados de “químicos” (sol-gel, Pechini, combustão, hidrotérmico, etc), em geral, promovem obtenção de material mais puro, homogêneo, fino, em temperaturas relativamente baixas e com processo mais simples [19]. Entretanto a implementação desses métodos em larga escala ainda é um desafio já que comparativamente ao método cerâmico convencional são mais caros e exigem ferramental mais elaborado [54].

Em termos de cuidado com o meio ambiente e sustentabilidade, o desafio é ainda maior, o método cerâmico apresenta características que são ambientalmente não amigáveis, como o uso de mineralizadores (fluoretos, cloretos, sulfatos, boratos, etc) que são substâncias utilizadas para aumentar a velocidade da reação e diminuir a temperatura de síntese. Essas substâncias necessitam ser retiradas dos pigmentos por lavagem ao final do processo e a água residual requer tratamento adequado antes de ser descartada para evitar contaminação do meio ambiente, além da possibilidade de emissão de gases do efeito estufa e/ou tóxicos devido a queima de resíduos dessas moléculas nas etapas de calcinação [8, 15, 33, 53, 55].

Muitos métodos químicos, se implantados em escala industrial sem significativos melhoramentos no sentido *eco-friendly*, também não poderão ser considerados completamente amigáveis ao ambiente dado que só num primeiro olhar já há a questão da necessidade de uso como reagentes de partida de sais dos íons cromóforos, que além do custo, em muitos casos são menos estáveis que os óxidos correspondentes e, particularmente para aqueles que contém elementos tóxicos e metais pesados, podem provocar contaminação se não houver um rigoroso controle de resíduos [29, 54].

Além disso, uma sucinta revisão sobre alguns dos principais métodos de síntese, sumarizado na Tabela III, permite lembrar alguns detalhes de cada método com exemplos de vantagens e algumas desvantagens no sentido de propriedades, mas também levando em conta aspectos ambientais que mereceriam um olhar caso as rotas que ainda não são amplamente utilizadas em escala industrial venham a ser no futuro [8, 19, 20, 21, 33, 56, 57].

Tabela III – Vantagens e desvantagens de alguns dos principais métodos de síntese de pigmentos.

Reação no Estado Sólido

Resumo do método: Mistura de óxidos (ou sais) e mineralizadores por moagem a seco ou a úmido, seguida de calcinação (700-1400°C) e lavagem e moagem dos pós.

Vantagens: Menor custo (escala industrial), podem ser utilizados óxidos (inclusive naturais), processamento em larga escala. **Desvantagens:** Lenta difusão, elevados tamanhos de partículas, altas temperatura de processamento, uso de mineralizadores.

Reação de combustão

Resumo do método: obtenção de pós a partir de uma solução saturada de sais metálicos (oxidante) e um combustível orgânico (reduzidor), como ureia, glicina, etc. Mediante aquecimento ocorre uma reação exotérmica autossustentável que gera os pós.

Vantagens: Pureza, homogeneidade, baixo tamanho de partícula e baixas temperaturas de processamento, tempo curto (poucas etapas). **Desvantagens:** Geração de calor de combustão, liberação de gases que podem ser do efeito estufa e/ou tóxicos.

Método de precipitação:

Resumo do método: Um sólido (comumente hidróxidos) é lentamente precipitado a partir de uma solução homogênea, seguida de filtração, lavagem, calcinação e moagem se necessário.

Vantagens: Pós homogêneos, fácil processamento, relativamente baixo custo. **Desvantagens:** Elevados tamanhos de partícula, rigoroso controle de parâmetros, necessita de lavagem dos precipitados.

Método sol-gel

Resumo do método: Hidrólise de alcóxissilanos, com formação de silanóis que polimerizam via condensação até formação do gel. Após secagem, o xerogel obtido pode ser calcinado.

Vantagens: Pureza, homogeneidade, baixo tamanho de partícula e baixas temperaturas de processamento **Desvantagens:** Alto custo dos reagentes, tempo longo de processamento (secagem).

Método Pechini

Resumo do método: reação entre ácidos carboxílicos (ácido cítrico, etc.) e cátions (na forma de sais) de interesse, formando quelatos que são poliesterificados e aquecidos em álcool polihidroxilado (etilenglicol) que formam uma resina que ao ser termicamente tratada gera os óxidos desejados

Vantagens: Pureza, homogeneidade, baixo tamanho de partícula, baixas temperaturas de processamento. **Desvantagens:** Baixo rendimento do produto final, necessidade de queima de material orgânico.

O método Pechini, por exemplo, se destaca pela relativa simplicidade e possibilidade de obtenção de pós finos ou até nanométricos, entretanto apresenta uma ou duas etapas de queima envolvendo a degradação de material orgânico cujo subprodutos necessitam ser controlados para não serem enviados indiscriminadamente ao meio ambiente [20, 55].

O método sol-gel tem sido referido como alternativa ambientalmente amigável quando os reagentes utilizados favorecem a geração de subprodutos de reação com baixo caráter poluidor, como o álcool etílico, embora os alcóxidos precursores e outros reagentes possam ter um custo elevado. As temperaturas de calcinação são geralmente mais baixas [57, 58].

A reação de combustão também tem sido citada como método sem danos ao meio ambiente, contudo apresenta o inconveniente da autoignição que promove liberação de gases que dependendo dos tipos de reagentes utilizados podem ser danosos ao meio ambiente [55, 56].

O método de precipitação é de execução relativamente simples, entretanto emprega altas temperaturas de calcinação e obtenção de partículas em tamanhos relativamente elevados e além do uso de sais como precursores que podem ser tóxicos, como já mencionado, também requer etapa de lavagem dos precipitados o que exige rigoroso controle de resíduos [21, 29, 54].

4 CONSIDERAÇÕES E CONCLUSÕES

Neste último século, paralelamente ao incrível avanço da tecnologia vem crescendo também a preocupação com o meio ambiente e, conseqüentemente, a procura por alternativas que permitam aliar o desenvolvimento tecnológico à práticas sustentáveis, de modo a se poder usufruir melhor da tecnologia de forma mais responsável. Todos os setores da sociedade, inclusive os industriais, estão sendo intuitivamente convocados a incluir práticas de sustentabilidade em sua vida rotineira e é possível notar o crescimento dessa tendência também no que diz respeito a síntese e uso de pigmentos.

A própria busca por artigos científicos sobre pigmentos ambientalmente amigáveis (com foco nos amarelos), realizada para o período de 2010-2020, pôde revelar um pouco da evolução do tema, já que para os anos de 2010-2012 a quantidade de artigos encontrados focando no assunto não foi tão significativa, porém nos anos seguintes e particularmente a partir de 2015 a quantidade de trabalhos publicados sobre o assunto cresceu muito.

Sabe-se que muitos pigmentos contendo elementos tóxicos ainda são utilizados e os métodos tradicionais de síntese ainda carecem de melhoria no sentido ambiental. Os métodos químicos por si só enfrentam o grande entrave de necessitarem de reagentes químicos que trazem questões ambientais no próprio processo de produção. Entretanto, a pesquisa realizada mostrou que há uma tendência crescente de desenvolvimento de pigmentos e métodos de síntese novos ou melhorados com vista a obtenção de materiais “amigos do planeta”.

Com relação especificamente aos pigmentos, se destacou a presença constante dos elementos terras-raras nos pigmentos amarelos (e outras cores também) considerados ambientalmente amigáveis, ressaltando assim a importância desses elementos para os materiais atuais e os do futuro e uma iniciativa constante de produzir pigmentos que tragam não só o aspecto de desenvolvimento da cor mas também características que agreguem valor ao material ao qual serão incorporados, destacando-se nesse sentido a aplicação em telhados e paredes frias que também apresenta uma pegada sustentável.

No que diz respeito aos métodos de produção foi possível notar a presença constante do método cerâmico tradicional embora não seja o melhor nem em critérios de propriedades nem em aspectos ambientais, e em termos de volume a quantidade de relatos científicos sobre novos pigmentos ambientalmente amigáveis é maior do que a quantidade de trabalhos focando em melhoramento dos métodos ou desenvolvimento de novos métodos com vista a incorporar processos menos agressivos ao meio ambiente. Esse fato, se olhado de um ponto de vista mais amplo é compreensível, dado que a implantação de novos métodos de síntese, que seriam altamente custoso para empresas e indústrias que já possuem todo ferramental e profissionais com formação técnica direcionados aos métodos atuais, deve ocorrer de forma mais lenta, sendo talvez um meio termo mais eficaz a implementação

de alterações nos processos (como um tratamento mais eficiente dos resíduos) com vistas a torná-los mais próximo do caráter *eco-friendly*, algo também muito encontrado nas pesquisas realizadas.

Nesse sentido, o presente trabalho teve por objetivo final junto à revisão de conceitos relacionados aos pigmentos, trazer uma pequena reflexão sobre o tema, baseado em dados disponíveis na literatura científica especializada, e quem sabe servir como mais um elemento incentivador dessa tendência *eco-friendly* que toda a humanidade está sendo conclamada a seguir.

AGRADECIMENTO

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica (PIBIC) concedida.

REFERÊNCIAS

- [1] Í.F. CURCIO, *Religião, linguagem e confessionalidade* **1**, 1 (2019) 11.
- [2] A.R.P. PEREIRA, M.J.S.F SILVA, J. A. S. OLIVEIRA, *Cerâmica* **53**, 325 (2007) 35.
- [3] S.F. SANTOS, M.C. ANDRADE, J.A. SAMPAIO, A.B. LUZ, T. OGASAWARA, *Materials Research* **17**, 2 (2014) 289.
- [4] R. GALINDO, C. GARGORI, N. FAS, M. LLUSAR, G. MONROS, *Ceramics International* **41**, 5 (2015) 6364.
- [5] S. ZHANG, Z. PAN, Y. WANG, *Particuology* **41**, (2018) 20.
- [6] T. CHEN, J. ZHA, X. ZHANG, X. HU, W. JIANG, Z. XIE, W. JIANG, *Journal of the European Ceramic Society* **38**, 13 (2018) 4568.
- [7] J. ZOU, P. ZHANG, *Ceramics International* **46**, 3 (2020) 3490.
- [8] SOCIETÀ CERAMICA ITALIANA, *Colore, Pigmenti e Colorazione in Ceramica*, SALA, Modena, Italia (2003) 295.
- [9] C.A. ARULDASS, L. DUFOSSÉ, W.A AHMAD, *Journal of Cleaner Production* **180**, 10 (2018) 168.
- [10] A.E.C.S. RITA, W. N. GOIS, R.H.A. BARBOSA, V.S. MONTEIRO, A.M. GOES, A.P. OLIVEIRA, L.M.S.R. OLIVEIRA, *Brazilian Journal of Development* **6**, 2 (2020) 8205.
- [11] A. BROWN, *Science in School* **19**, (2011) 19.
- [12] V.D.L. LUZ, M. PRADES, H. BELTRAN, E. CORDONCILLO, *Journal of the European Ceramic Society* **33**, 15-16 (2013) 3359.

- [13] M.T. WENDUSU, N. IMANAKA, *Journal of Asian Ceramic Societies* **2**, 3 (2014) 195.
- [14] A. TURNER, *Science of the Total Environment* **657**, (2019) 1409.
- [15] M. LLUSAR, J.A. BADENES, J. CALBO, M.A. TENA, G. MONRÓS, *British Ceramic Transactions* **99**, 1 (2000) 14.
- [16] S. CHEN, M. CAI, X. MA, *Journal of Alloys and Compounds* **689** (2016) 340.
- [17] X. WANG, B. MU, A. HUI, Q. WANG, A. WANG, *Dyes and Pigments* **149**, (2018) 521.
- [18] M. CAI, S. CHEN, X. MA, J. CHEN, *Journal of Rare Earths* **37**, 7 (2019) 741.
- [19] R.G. CASQUEIRA, S.F. SANTOS, *Pigmentos Inorgânicos: Propriedades, Métodos de Síntese e Aplicações, Série Rochas e Minerais Industriais, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, Brasil* (2008) 45. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/411/1/srmi-12.pdf>.
- [20] E.V. SENATORE, S.F. SANTOS, T. OGASAWARA, *Cerâmica* **60**, 354 (2014) 187.
- [21] R.N. ALMEIDA, S.F. SANTOS, J. A. SAMPAIO, A. B. LUZ, T. OGASAWARA, M. C. ANDRADE, *Cerâmica* **53**, 325 (2007) 57.
- [22] J.H.G. RANGEL, J.S. SILVA, M.M. OLIVEIRA, E. AZEVEDO, M.G.S. COSTA, E. LONGO, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* **9**, 3 (2014) 162.
- [23] A.F. COSTA, D.M.A. MELO, M.A.F. MELO, R.L.B.A. MEDEIROS, P.M. PIMENTEL, M.S.C. CÂMARA, L. CHANTELE, *Cerâmica* **62**, 362 (2016) 179.
- [24] A. SPINELLI, P.N. OLIVEIRA, A.C. PASKOCIMAS, *Cerâmica industrial* **8**, 1 (2003) 46.
- [25] L.M. SCHABBACH, F. BONDIOLI, M. C. FREDEL, *Journal of the European Ceramic Society* **31**, 5 (2011) 659.
- [26] P.C.S. FILHO, O.A. SERRA, *Química Nova* **37**, 4 (2014) 753.
- [27] F. ROSI, C. GRAZIA, F. GABRIELI, A. ROMANI, M. PAOLANTONI, R. VIVANI, B. G. BRUNETTI, P. COLOBAN, C. MILIANI, *Microchemical Journal* **124**, (2016) 856.
- [28] A. TURNER, M. FILELLA, *Science of the Total Environment* **713**, (2020) 136588.
- [29] V.F. LIMA, F. MERÇON, *Química Nova na Escola* **33**, 4 (2011) 199.
- [30] S.F. SANTOS, M.C. ANDRADE, J. A. SAMPAIO, A.B. LUZ, T. OGASAWARA, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **87**, 3 (2007) 743.
- [31] K. SAITO, E. YI, R.M. LAINE, Y. SUGAHARA, *Ceramics International* **46**, 2 (2020) 1314.

- [32] D. GUO, Q. YANG, P. CHEN, Y. CHU, Y. ZHANG, P. RAO, *Dyes and Pigments* **153**, (2018) 74.
- [33] G.B. ALBUQUERQUE, T.J.S. BALLMANN, M.V. FOLGUERAS, S. R. PRIM, *Matéria* **21**, 2 (2016) 355.
- [34] C. GARGORI, R. GALINDO, S. CERRO, A. GARCÍA, M. LLUSAR, G. MONRÓS, *Physics procedia* **8**, (2010) 84.
- [35] T.S. MARTINS, P.C. ISOLANI, *Química Nova* **28**, 1 (2005) 111.
- [36] V.N. SHEEMOL, P. MOHAMED, A.S. ANANTHAKUMAR, *Materials Today: Proceedings* **9**, 1 (2019) 32.
- [37] V. ELAKKIYA, S. SUMATHI, *Materials Letters* **263**, (2020) 127246.
- [38] C. DING, M. TIAN, A. HAN, M. YE, X. CHEN, *Solar Energy* **195**, (2020) 660.
- [39] A.K.V. RAJ, P.P. RAO, T.S. SREENA, T.R.A. THARA, *Dyes and Pigments* **160**, (2019) 177.
- [40] T.R.A. THARA, P.P. RAO, A.K.V. RAJ, T. S. SREENA, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **200**, (2019) 110015.
- [41] M. LAGUNA, N.O. NUNÉZ, M. FERNANDEZ, M. OCANA, *Journal of Alloys and compounds* **739**, (2018) 542.
- [42] A.K.V. RAJ, P.P. RAO, S. DIVYA, T.R. AJUTHARA, *Power Technology* **311**, (2017) 52.
- [43] D. SCHILDHAMMER, G. FUHRMANN, L. PETSCHNIG, H. SCHOTTENBERGER, H. HUPPETZ, *Dyes and Pigments* **140**, (2017) 22.
- [44] G. GEORGE, *Dyes and Pigments* **112**, (2015) 81.
- [45] X. ZHAO, Y. ZHANG, Y. HUANG, H. GONG, J. ZHAO, *Dyes and Pigments* **116**, (2015) 119.
- [46] S. SILVESTRI, E.T. KUBASKI, R.A.P. RIBEIRO, S.R. LAZARO, S.A. PIANARO, S.M. TEBCHERANI, *Ceramics International* **38**, 1 (2012) 847.
- [47] L. CORREA, S. S. BIANCHINI, *Cerâmica industrial* **25**, 1 (2020) 30.
- [48] S. F. SANTOS, S. C. A. FRANÇA, T. OGASAWARA, *Coloration technology* **127**, (2011) 310.
- [49] M.S.G. LOPES, *Revista Brasileira de Engenharia Química* **32**, 1 (2016) 14.
Disponível: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4318065/mod_resource/content/1/rebeq2016_JULHO_01L.pdf.

- [50] A.N. SIMÕES, D.A. VIEIRA, M. SILVA, L. GAMA, A.C.F.M. COSTA, R.H.G.A. KIMINAMI, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* **4**, 2 (2009) 26.
- [51] A.C.F.M. COSTA, P.S. JUNIOR, D.A. VIEIRA, V.J. SILVA, T.S. BARROS, D.R. CORNEJO, R.H.G.A. KIMINAMI, *Cerâmica* **55**, 333 (2009) 78
- [52] M. LLUSAR, E. GARCIA, M.T. GARCIA, J.A. GARGORI, G. MONRÓS, *Journal of the European Ceramic Society* **35**, 1 (2015) 357.
- [53] V.L.O. BRITO, *Cerâmica* **52**, 324 (2006) 221.
- [54] F. WILLIAM, *Revista Brasileira de Engenharia Química* **30**, 1 (2014) 6. Disponível em: https://www.abeq.org.br/comunicacao/rebeq/REBEQ_30_1_2014/Completo/REBEQ_v30n1.pdf.
- [55] A. GIODA, *Química Nova* **41**, 8 (2018) 839.
- [56] M.B.M. COELHO, M.M. OLIVEIRA, I.C. NOGUEIRA, J.H.G. RANGEL, J.S. VASCONCELOS, E. AZEVEDO, A.P. MACIEL, E. LONGO, *Cerâmica* **64**, 369 (2018) 49.
- [57] D.G. SILVA, W.L. VASCONCELOS, *Cerâmica* **65**, 1 (2019) 17.
- [58] S.R. KUNST, M. LONGHI, L.V.R. BELTRAMI, L.P. ZINI, R. BONIATTI, H.R.P. CARDOSO, M.R.O VEJA, C.F. MALFATTI, *Polímeros* **27**, 4 (2017) 346.