
UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
PPGQ/UNICENTRO



MARIANE DALPASQUALE

**PIGMENTOS INORGÂNICOS SINTÉTICOS À BASE DE ALUMÍNIO E
PECTINA PREPARADOS VIA MÉTODO DE MISTURA SÓLIDA PARA
APLICAÇÕES EM TINTAS IMOBILIÁRIAS**

GUARAPUAVA-PR

2018

MARIANE DALPASQUALE

**PIGMENTOS INORGÂNICOS SINTÉTICOS À BASE DE ALUMÍNIO E
PECTINA PREPARADOS VIA MÉTODO DE MISTURA SÓLIDA PARA
APLICAÇÕES EM TINTAS IMOBILIÁRIAS**

Tese apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste como requisito do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Inorgânica, para obtenção do título de Doutor.

Orientador: Dr. Fauze Jacó Anaissi

Co-orientadora: Dra. Cristiane Regina
Budziak Parabocz

GUARAPUAVA-PR

2018

Catálogo na Publicação
Biblioteca Central da Unicentro, Campus Cedeteg

D149p Dalpasquale, Mariane
Pigmentos inorgânicos sintéticos à base de alumínio e pectina preparados via método de mistura sólida para aplicações em tintas imobiliárias / Mariane Dalpasquale. -- Guarapuava, 2018
xxii, 161 f. : il. ; 28 cm

Tese (doutorado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, em ampla associação com UEL e UEPG, Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Inorgânica, 2018

Orientador: Fauze Jacó Anaissi
Coorientadora: Cristiane Regina Budziak Parabocz
Banca examinadora: Fauze Jacó Anaissi, Cristiane Regina Budziak Parabocz, Andrelson Wellington Rinaldi, Ornella Porcu, Mariana Gava Segatelli, Karen Wohnrath

Bibliografia

1. Química. 2. Aluminatos. 3. Atividade antioxidante. 4. Atividade antimicrobiana. 5. Colorimetria. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química.

CDD 540

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à memória dos meus avós, Waldemiro Gaúcho Dalpasquale, Romilda Dalpasquale, Eleutério Piccinin e Dalir Piccinin, pelo exemplo de coragem, dedicação, determinação, força e honestidade.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus orientadores, Professor Fauze e Professora Cristiane por todo apoio, confiança e pelas discussões científicas na orientação desse trabalho que contribuíram para o meu crescimento profissional e pessoal. Ao professor Fauze, principalmente, pelas oportunidades, pelos conselhos, por ter me acolhido em seu laboratório, acreditado em meu trabalho e principalmente pelo exemplo de perseverança e positividade. A professora Cristiane, sobretudo, que acompanha minha trajetória acadêmica desde a graduação, pelo exemplo de profissional que sempre foi em minha vida.

À minha mãe, Indiamara, pela motivação e incentivo de sempre na continuação dos meus estudos e principalmente pelo esforço em auxiliar para que esse objetivo fosse concluído. Sei que ao terminar essa etapa, o seu sonho também foi realizado. Agradeço imensamente, pelo exemplo de pessoa que é em minha vida, meu maior exemplo de bondade, caridade e fortaleza, e por sempre ter me oferecido o seu melhor. Tenho muito orgulho em ser sua filha.

À minha irmã Maitê, pelo apoio e paciência nesse período.

Com carinho e amor, às minhas tias e mães “postiças” Iara, Clair, Dione e Ivone, por todo apoio desde o início dos meus estudos, por nunca ter medido esforços para ajudar. Sou muito grata pela oportunidade de ter pessoas como vocês em minha vida, sempre cuidando e apoiando, com o mesmo amor de mãe. Também agradeço ao meu tio Adair pelo auxílio no início do meu doutorado.

As grandes amigas Andréia Stadnik, Andressa Caroline Sasaki e Priscila Sabino da Silva pelo apoio, companheirismo e pela amizade sincera ao longo desses anos.

À Dona Maria Lúcia Stadnik por ter sido a minha companhia durante o período do doutorado, pelo apoio, pelos conselhos, por tudo. A sua presença tornou os meus dias muito mais fáceis e melhores em Guarapuava.

Aos companheiros de pesquisa Felipe Quadros Mariani e Marcelo Muller por todo auxílio e discussões diárias que contribuíram para que o meu trabalho fosse sempre melhor.

Às alunas de iniciação científica Dienifer Horsth e Ketlyn Borth pela ajuda, pelas discussões e amizade. Também agradeço aos integrantes do LabMat, principalmente ao Aldo Przybysz, Angélica Sousa Hrysyk, Jamille Correa, Jéssica Daiane Trentini, Julia de Oliveira Primo, Marins Danczuk, Milena Zvolinski Lemos e Rafaella Ribeiro pelas conversas diárias e auxílios em alguns momentos.

Ao pós – doutorando Paulo Sérgio da Silva pela paciência, amizade e ensinamentos de eletroquímica.

Aos Professores da UTFPR – Pato Branco, Marina Leite Mitterer Daltoe e Mário Antônio Alves da Cunha pelo auxílio nas medidas colorimétricas e biológicas e por permitir a utilização dos laboratórios de pesquisa.

Aos amigos da UTFPR – Pato Branco, Vidiany Aparecida Queiroz Santos, Gabrielle Cristina Calegari, Thais Vanessa Teis e Michel da Silva Fonseca pela ajuda na realização das caracterizações biológicas, as quais foram fundamentais nos resultados desta tese, pela amizade e paciência em muitos momentos.

À Professora Eryza Guimarães de Castro pela ajuda nos momentos de dificuldade e por todo auxílio e considerações importantes ao longo deste e de outros trabalhos realizados.

À Professora Yohandra Reyes Torres e a doutoranda Cristiane Schineider Machado Kolc pelo auxílio inicial nas medidas de atividade antioxidante.

À Central de Análises da UTFPR – Pato Branco.

À Capes pela bolsa de estudos concedida.

Ao CNPq, FINEP e Fundação Araucária pelo suporte financeiro.

Aos professores membros da banca, Andrelson Wellington Rinaldi, Karen Wohnrath Mariana Gava Segatelli e Ornella Porcu pelas contribuições que engrandeceram esse estudo.

À Deus, que renova a minha fé e esperança a cada dia e me permite crescer, amadurecer e aprender com essa experiência única chamada vida.

“Nasceste no lar que precisavas, vestiste o corpo físico que merecias, moras onde melhor Deus te proporcionou, de acordo com teu adiantamento.

Possuis os recursos financeiros coerentes com as tuas necessidades, nem mais, nem menos, mas o justo para as tuas lutas terrenas.

Teu ambiente de trabalho é o que elegeste espontaneamente para a tua realização. Teus parentes, amigos são as almas que atraíste, com tua própria afinidade. Portanto, teu destino está constantemente sob teu controle.

Tu escolhes, recolhes, eleges, atraís, buscas, expulsas, modificas tudo aquilo que te rodeia a existência. Teus pensamentos e vontade são a chave de teus atos e atitudes. São as fontes de atração e repulsão na tua jornada vivencial.

Não reclames nem te faças de vítima. Antes de tudo, analisa e observa. A mudança está em tuas mãos. Reprograma tua meta, busca o bem e viverás melhor. Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim.”

(Francisco Cândido Xavier)

RESUMO

Este trabalho consiste na obtenção de pigmentos inorgânicos sintéticos, visando à aplicação em tintas comerciais. Pigmentos brancos foram preparados pela mistura física de um sal inorgânico de alumínio com um polissacarídeo – pectina cítrica e pigmentos coloridos foram preparados pela adição de sais inorgânicos de cobalto, ferro e níquel em menor quantidade à mistura anterior, passando pelas etapas de mistura, calcinação (600 °C) e maceração. Para efeitos de comparação, pigmentos inorgânicos sintéticos foram preparados sem a parte orgânica, pelo mesmo processo de síntese. Todos os pigmentos tiveram suas propriedades térmicas, estruturais, morfológicas, espectroscópicas, texturais e colorimétricas avaliadas e visando buscar novas propriedades para os pigmentos, a atividade antioxidante e antimicrobiana também foi estudada. Os precursores orgânico e inorgânico utilizados na síntese foram caracterizados em termos de suas propriedades térmicas, estruturais e morfológicas. Foi observado que eles podem influenciar no pigmento obtido ao final. O precursor orgânico tem maior influência nas propriedades morfológicas e o precursor inorgânico, permite escolher maiores ou menores temperaturas de calcinação. Os pigmentos preparados com pectina cítrica e calcinados a 600 °C apresentaram propriedades texturais totalmente modificadas obtendo pigmentos com menor volume de poro e área superficial e maior tamanho de poro. O estudo colorimétrico mostrou forte influência do uso da pectina na síntese tanto para os pigmentos na forma de pó quanto na forma aplicada, devido à diferença total de cor (ΔE) obtida para cada par de pigmento avaliado. Além disso, esses pigmentos mostraram maior facilidade na dispersão em tinta branca do que aqueles sem a parte orgânica. Os maiores percentuais de atividade antioxidante foram obtidos para os pigmentos preparados com pectina cítrica e a atividade antimicrobiana também foi influenciada pelo polissacarídeo, porém a maior influência foi proveniente dos metais de transição empregados. Ao aumentar a temperatura de calcinação (800 °C e 1000 °C) dos pigmentos preparados com pectina cítrica, novas colorações ou tonalidades foram obtidas. Essas mudanças ocorreram devido às transformações estruturais ocorridas nos pigmentos. A obtenção de fases cristalinas com o aumento da temperatura de calcinação gerou materiais com menores quantidades de resíduos ou interferentes, melhorando também o grau de refletividade na região do infravermelho próximo (NIR).

Palavras – chave: aluminatos, atividade antioxidante, atividade antimicrobiana, colorimetria.

ABSTRACT

This work consists in obtaining synthetic inorganic pigments, aiming at the application in commercial paints. White pigments were prepared by physically mixing an inorganic aluminum salt with a polysaccharide - citrus pectin and colored pigments were prepared by the addition of inorganic salts of cobalt, iron and nickel in a lesser amount to the previous mixture, through the stages of mixing, calcination (600 °C) and maceration. For comparison purposes, synthetic inorganic pigments were prepared without the organic part by the same synthesis process. All the pigments had their thermal, structural, morphological, spectroscopic, textural and colorimetric properties evaluated and in order to seek new properties for the pigments, antioxidant and antimicrobial activity was also studied. The organic and inorganic precursors used in the synthesis were characterized in terms of their thermal, structural and morphological properties. It has been observed that they may influence the pigment obtained at the end. The organic precursor has greater influence on the morphological properties and the inorganic precursor, allows to choose higher or lower calcination temperatures. The pigments prepared with citrus pectin and calcined at 600 °C showed totally modified texture properties obtaining pigments with lower pore volume and surface area and larger pore size. The colorimetric study showed strong influence of the use of pectin in the synthesis for both the pigments in powder form and in the applied form, due to the total color difference (ΔE) obtained for each pigment pair evaluated. In addition, these pigments showed greater ease in dispersion in white paint than those without the organic part. The highest percentages of antioxidant activity were obtained for the pigments prepared with citrus pectin and the antimicrobial activity was also influenced by the polysaccharide, but the greatest influence came from the transition metals used. By increasing the calcination temperature (800 °C and 1000 °C) of the pigments prepared with citrus pectin, new coloring or shades were obtained. These changes occurred due to structural changes in the pigments. Obtaining crystalline phases with increasing calcination temperature generated materials with smaller amounts of residues or interferers, improving the degree of reflectivity in the near infrared region (NIR).

Keywords: aluminates, antioxidant activity, antimicrobial activity, colorimetry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Classificação dos pigmentos inorgânicos segundo a Associação de Fabricantes de Cores Secas dos Estados Unidos	26
Figura 2 – Classificação dos pigmentos cerâmicos	27
Figura 3 - Pectina de alto teor de metoxilação (a) e de baixo teor de metoxilação (b).....	42
Figura 4 – Transformações de fase da alumina em função da temperatura de calcinação.	44
Figura 5 – Grupos aluminatos na forma pura (a) e de óxidos mistos (b).....	46
Figura 6 – Espaço de cor CIELAB.	51
Figura 7 – Espectro de radiações eletromagnéticas.....	53
Figura 8 – Energia solar em função do comprimento de onda.....	54
Figura 9 – Estrutura química do DPPH na forma radical (1) e não radicalar (2).....	57
Figura 10 - Pectina Cítrica.	63
Figura 11 – Fluxograma de síntese pelo método de mistura sólida da Etapa 1: a) pigmento branco, e b) pigmentos coloridos.....	64
Figura 12 – Fluxograma de síntese pelo método de mistura sólida da Etapa 2: a) pigmento branco e b) pigmentos coloridos.....	65
Figura 13 - Método de pigmentação das placas de vidro.....	77
Figura 14 – Curvas termogravimétricas para a pectina cítrica com razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e vazão de ar sintético 100 mL min^{-1}	79
Figura 15 – Imagens de MEV (a) e Difratoograma de raios X (b) do pó da pectina cítrica.	80
Figura 16 – Curvas termogravimétricas para: a) $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; b) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e c) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14-18)\text{H}_2\text{O}$ com razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e vazão de ar sintético 100 mL min^{-1}	84
Figura 17 – Imagens de MEV do resíduo para: a) $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; b) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e c) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14-18)\text{H}_2\text{O}$	85
Figura 18 - Difratoogramas de raios X dos resíduos de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14-18)\text{H}_2\text{O}$ obtidos a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$	86
Figura 19 – Difratoogramas de raios X dos resíduos de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14-18)\text{H}_2\text{O}$ obtidos a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$	87
Figura 20 – Curvas termogravimétricas dos pigmentos preparados de acordo com a Etapa 1, com razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e vazão de ar sintético 100 mL min^{-1}	88

Figura 21 – Curvas termogravimétricas dos pigmentos preparados de acordo com a Etapa 2, com razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e vazão de ar sintético 100 mL min^{-1} .	89
Figura 22 - Difratoogramas de raios X dos pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 (a) e 2 (b).	91
Figura 23 – Imagens dos pigmentos preparados de acordo com a Etapa 1: a) $\text{Al}_{(\text{pec})}$; b) $\text{Fe-Al}_{(\text{pec})}$; c) $\text{Co-Al}_{(\text{pec})}$ e d) $\text{Ni-Al}_{(\text{pec})}$.	93
Figura 24 – Imagens dos pigmentos preparados de acordo com a Etapa 2: a) Al ; b) Fe-Al ; c) Co-Al e d) Ni-Al .	94
Figura 25 – Imagens de mapeamento dos pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 e 2 .	95
Figura 26 – Espectros vibracionais (FTIR) dos pigmentos preparados - Etapas 1 (a) e 2 (b).	96
Figura 27 – Fotografias dos pigmentos obtidos na forma de pó preparados de acordo com a Etapa 1 (a, c, e e g) e a Etapa 2 (b, d, f e h).	98
Figura 28 – Espectros de refletância na região do UV-Vis dos pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 (a) e 2 (b).	100
Figura 29 – Espectros de absorvância na região do UV-Vis dos pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 (a) e 2 (b).	100
Figura 30 - Gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ para amostras do pigmento $\text{Ni-Al}_{(\text{pec})}$.	101
Figura 31 - Espectros de refletância na região do NIR dos pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 (a) e 2 (b).	104
Figura 32 – Fotografias dos pigmentos obtidos na forma de pó preparados de acordo com as Etapas 1 e 2.	105
Figura 33 – Coordenadas colorimétricas no plano a^*b^* dos pigmentos sintetizados pelas Etapas 1 e 2.	106
Figura 34 – Fotografias dos pigmentos na forma aplicada sintetizados pelas Etapas 1 (a) e 2 (b).	108
Figura 35 - Espectros de refletância na região do NIR dos pigmentos coloridos preparados de acordo com as Etapas 1 e 2 na forma aplicada.	109
Figura 36 – Atividade antioxidante pelo método DPPH dos pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 e 2, na concentração de 25 mg.	114
Figura 37 – Atividade antioxidante obtida pelo Método Sequestro do Radical Hidroxila dos pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 e 2, na concentração de 25 mg.	115

Figura 38 - Fotografias dos pigmentos preparados com pectina cítrica, calcinados a 600 °C, 800 °C e 1000 °C e obtidos na forma de pó.....	119
Figura 39 - Gráfico da intensidade da luminosidade (L^*) em função da temperatura de calcinação dos pigmentos na forma de pó.....	121
Figura 40 - Gráfico da intensidade de cor verde-vermelha (a^*) em função da temperatura de calcinação dos pigmentos na forma de pó.....	122
Figura 41 - Gráfico da intensidade de cor azul-amarela (b^*) em função da temperatura de calcinação dos pigmentos na forma de pó.....	123
Figura 42 - Fotografias dos pigmentos coloridos preparados com pectina cítrica e calcinados: a) 600 °C; b) 800 °C e c) 1000 °C e aplicados em tinta branca.	124
Figura 43 - Espectros de refletância na região do Visível dos pigmentos calcinados em diferentes temperaturas.	126
Figura 44 - Espectros de absorbância na região do Visível dos pigmentos calcinados em diferentes temperaturas.	128
Figura 45 - Espectros de refletância na região na região do NIR dos pigmentos calcinados em diferentes temperaturas.	129
Figura 46 - Difratoogramas de raios X dos pigmentos preparados com pectina cítrica, calcinados a 600 °C, 800 °C e 1000 °C e obtidos na forma de pó.	132
Figura 47 - Curvas termogravimétricas para os pigmentos preparados com pectina cítrica, calcinados a 800 °C, na forma de pó, com razão de aquecimento 10 °C min^{-1} e vazão de ar sintético 100 mL min^{-1}	133
Figura 48 - Curvas termogravimétricas para os pigmentos preparados com pectina cítrica, calcinados a 1000 °C, na forma de pó, com razão de aquecimento 10 °C min^{-1} e vazão de ar sintético 100 mL min^{-1}	134

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos pigmentos inorgânicos baseada na cor e propriedades químicas	27
Tabela 2 - Reagentes utilizados na preparação dos pigmentos inorgânicos sintéticos.	62
Tabela 3 - Nomenclatura dos pigmentos formados	66
Tabela 4 - Porcentagem de metais cobalto, ferro e níquel nos pigmentos preparados (Etapas 1 e 2).	94
Tabela 5 – Propriedades texturais para os pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 e 2	97
Tabela 6 – Valores de <i>bandgap</i> para os pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 e 2.	102
Tabela 7 – Valores de refletância para os pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 e 2.	104
Tabela 8 - Parâmetros colorimétricos dos pigmentos na forma de pó preparados de acordo com as Etapas 1 e 2.....	105
Tabela 9 – Parâmetros colorimétricos dos pigmentos na forma de pó preparados de acordo com as Etapas 1 e 2 após 24 meses de armazenamento.....	107
Tabela 10 – Dados colorimétricos dos pigmentos coloridos na forma aplicada	108
Tabela 11 – Rendimento das sínteses realizadas e custos com reagentes para a preparação dos pigmentos.	110
Tabela 12 – Resultados obtidos da atividade antioxidante pelo método DPPH dos pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 e 2 no tempo de 60 minutos.....	111
Tabela 13 – Resultados obtidos da atividade antioxidante pelo método DPPH dos pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 e 2 no tempo de 120 minutos.....	112
Tabela 14 – Resultados obtidos da atividade antioxidante pelo Método Sequestro do Radical Hidroxila dos pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 e 2 no tempo de 60 minutos	115
Tabela 15 – Atividade antimicrobiana do precursor orgânico e dos pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 e 2 frente o <i>Staphylococcus aureus</i> . *	116
Tabela 16 – Atividade antimicrobiana do precursor orgânico e dos pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 e 2 frente a <i>Escherichia coli</i> *.....	117

Tabela 17 – Atividade antimicrobiana do precursor orgânico e dos pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 e 2 frente à <i>Candida albicans</i> *.....	118
Tabela 18 - Parâmetros colorimétricos dos pigmentos preparados com pectina cítrica, calcinados a 600 °C, 800 °C e 1000 °C e obtidos na forma de pó.	120
Tabela 19 - Parâmetros colorimétricos dos pigmentos preparados com pectina cítrica, calcinados a 600 °C, 800 °C e 1000 °C na forma aplicada.	125
Tabela 20 – Valores de refletância para os pigmentos preparados com pectina cítrica, calcinados a 600 °C, 800 °C e 1000 °C e obtidos na forma de pó.	130

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al – Alumínio

Al_(pec) – Mistura alumínio com pectina

ASTM - American Society for Testing and Materials

ATCC - American Type Culture Collection

BET - Teoria de Adsorção Multimolecular

CFC – Cúbica de face centrada

CIE – Comissão Internacional de Iluminação

CIELAB - Colorimetria CIELAB

CLSI - Clinical and Laboratory Standards Institute

CPMA - Color Pigments Manufacturers Association

Co - Cobalto

CoAl₂O₄ – Aluminato de cobalto

Co – Al_(pec) – Mistura alumínio, cobalto e pectina

Co – Al – Mistura alumínio e cobalto

C_x(H₂O)_y – Notação geral de hidrato de carbono

DCMA - Dry Colors Manufacturers Association

DLS - Medidas de Tamanho de Partícula

DPPH – Sequestro do radical 2,2-difenil-1-picril-hidrazil (método para determinar a atividade antioxidante)

DRX - Difração de Raios X

DTA – Análise térmica diferencial

DTG – Termogravimetria derivada

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

Endo – Endotérmica

Exo – Exotérmica

Fe - Ferro

Fe – Al_(pec) – Mistura alumínio ferro, e pectina

Fe – Al – Mistura alumínio e ferro

FeAl₂O₄ – Aluminato de ferro

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

HMP – Alto teor de metoxilação

HSV – Sistema colorimétrico matiz/croma/valor
IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada
ISO - International Standard Organization
LMP – Baixo teor de metoxilação
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
Ni - Níquel
NiAl₂O₄ – Aluminato de níquel
Ni – Al_(pec) – Mistura alumínio, níquel e pectina
Ni – Al – Mistura alumínio e níquel
NIR - Espectroscopia na Região do Infravermelho Próximo
PIS - Pigmentos inorgânicos sintéticos
RGB – Sistema de cores (red, green and blue)
TG - Análise Termogravimétrica
UV – Região do ultravioleta
UV – VIS - Espectroscopia na Região do Ultravioleta – Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

a* - coordenada que indica cromaticidade (verde – vermelho)

a.C. – antes de Cristo

α – alfa

Å – Angstrom

b* - coordenada que indica cromaticidade (azul – amarelo)

C* - intensidade ou saturação da cor

°C – graus Celsius (unidade de temperatura)

cm – centímetro

δ – delta

ΔE ou ΔE^* - diferença total de cor

° - graus

g – o grama

h* - tonalidade

K – Kelvin (unidade de temperatura)

κ – kapa

kV – quilovolts

L* - coordenada que indica luminosidade

mesh – mesh (granulometria)

m -metros

mW – megawatt

mA – miliAmpere

mg – miligrama

mL – mililitro

min – minuto

mol – moles

η – eta

nm – nanômetro

S – área específica

s – segundos

T – temperatura

θ – teta

γ – gama

λ – comprimento de onda da radiação eletromagnética

μg - micrograma

μm – micrometro

μV – microvolts

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 OBJETIVOS	23
2.1 OBJETIVO GERAL	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
3.1 PIGMENTOS.....	24
3.1.1 Definição e Histórico	24
3.1.2 Classificação	25
3.1.3 Propriedades	29
3.1.3.1 Propriedades Físicas e Morfológicas.....	29
3.1.3.2 Propriedades Óticas	30
3.1.3.3 Propriedades Químicas	30
3.1.4 Utilização Industrial	31
3.2 PRODUÇÃO DE PIGMENTOS INORGÂNICOS SINTÉTICOS	31
3.2.1 Seleção da Matéria-Prima e Estabilidade	31
3.2.2 Mistura e Homogeneização	32
3.2.3 Calcinação	32
3.2.4 Trituração ou Moagem	33
3.2.5 Pulverização (Desintegração)	33
3.3 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE PIGMENTOS INORGÂNICOS SINTÉTICOS	34
3.3.1 Reação no Estado Sólido (Método Convencional/Método Cerâmico)	34
3.3.2 Reação de Precipitação	35
3.3.3 Método Sol-Gel	36
3.3.4 Reação de Combustão	37
3.3.5 Método dos Precursores Poliméricos ou Método Pechini	38
3.3.6 Método de Mistura Sólida	39
3.4 POLISSACARÍDEOS – PRECURSOR ORGÂNICO	40
3.4.1 Pectina Cítrica	41
3.5 NITRATOS – PRECURSOR INORGÂNICO	42
3.6 ÓXIDOS – PRODUTO FINAL.....	43
3.6.1 Óxido de alumínio	43
3.6.2 Aluminatos	46

3.6.2.1 Aluminato de Cobalto.....	46
3.6.2.2 Aluminato de Ferro	47
3.6.2.3 Aluminato de Níquel	47
3.7 A ORIGEM DAS CORES.....	48
3.8 PIGMENTOS COM MÚLTIPLAS FUNÇÕES: REFLETÂNCIA À RADIAÇÃO SOLAR E APLICAÇÕES BIOLÓGICAS	52
3.8.1 Reflexão na Região do Infravermelho Próximo (NIR).....	52
3.8.2 Atividade Antioxidante	55
3.8.3 Atividade Antimicrobiana.....	58
4 METODOLOGIA	62
4.1 LOCAL DO EXPERIMENTO	62
4.2 REAGENTES	62
4.3 SÍNTESE DOS PIGMENTOS INORGÂNICOS SINTÉTICOS (PIS).....	63
4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	66
4.4.1 Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)	66
4.4.2 Difração de Raios X (DRX).....	67
4.4.3 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)	67
4.4.4 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-Visível (UV-Vis).....	68
4.4.5 Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)	69
4.4.6 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR).....	69
4.4.7 Medidas de Área Superficial (BET).....	70
4.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)	71
4.4.9 Medidas Colorimétricas (CIELAB).....	72
4.5 CARACTERIZAÇÃO BIOLÓGICA	73
4.5.1 Determinação da Atividade Antioxidante <i>In Vitro</i>.....	73
4.5.2 Determinação da Atividade Antimicrobiana.....	74
4.6 TESTES APLICADOS	76
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
5.1 ESTUDO DOS PRECURSORES ORGÂNICOS E INORGÂNICOS DA SÍNTESE.....	78
5.2 PIGMENTOS INORGÂNICOS SINTÉTICOS À BASE DE ALUMÍNIO E PECTINA CÍTRICA – CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO COMPARATIVO	87
5.2.1 Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)	87

5.2.2 Difração de Raios X (DRX)	90
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)	92
5.2.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)	95
5.2.5 Medidas de Área Específica (BET) e Tamanho de Partícula (DLS)	96
5.2.6 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-Visível (UV-Vis)	99
5.2.7 Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)	103
5.2.8 Medidas Colorimétricas (CIELAB)	104
5.2.9 Testes Aplicados	107
5.2.10 Rendimento da Síntese e Custos com Reagentes	110
5.2.11 Determinação da Atividade Antioxidante	111
5.2.11.1 Análise Pelo Método DPPH.....	111
5.2.11.2 Análise Pelo Método Sequestro do Radical Hidroxila (OH•).....	114
5.2.12 Atividade Antimicrobiana	116
5.3 PIGMENTOS INORGÂNICOS SINTÉTICOS À BASE DE ALUMÍNIO E PECTINA CÍTRICA – ESTUDO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO	118
5.3.1 Estudo Colorimétrico (CIELAB)	118
5.3.2 Estudo Espectroscópico (VIS-NIR)	125
5.3.3 Estudo Estrutural (DRX)	130
5.3.4 Estudo Térmico (TG/DTA)	133
6 CONCLUSÕES	135
REFERÊNCIAS	137
PRODUÇÃO CIENTÍFICA (PERÍODO DE 2014 – 2018)	160

1 INTRODUÇÃO

Pigmentos são particulados sólidos, de origem orgânica ou inorgânica, naturais ou sintéticos, insolúveis no meio em que são aplicados, não podendo interagir química ou fisicamente com esse meio [1]. Também é um termo para designar um material colorido, cujo objetivo ao ser aplicado, além de colorir, é o de oferecer consistência e facilitar a secagem [2].

Há uma necessidade perene de obter pigmentos de alta qualidade, com economia de tempo e recursos financeiros, surgindo como alternativa o uso de pigmentos sintéticos que possuem como vantagens quando comparado a pigmentos naturais: a facilidade de obtenção, a reprodutibilidade, a homogeneidade e o baixo grau de impurezas, fatores que permitem que seja obtido ao final do processo um pigmento de boa qualidade [2].

Pigmentos inorgânicos sintéticos (PIS) têm ampla aplicação em indústrias de plásticos, cerâmica e principalmente no setor de tintas. Por essa ampla utilização, constantemente se torna necessária a busca por novos PIS e novas propriedades, visando sempre métodos simples, de baixo custo e principalmente processos ambientalmente sustentáveis. Dentre os PIS utilizados, estão os derivados de sais inorgânicos de alumínio, pois apresenta baixo custo, abundância, alta dureza, resistência à abrasão e a corrosão [3], baixa toxicidade [4], propriedades que os tornam tecnologicamente importantes [5].

Como forma de inovação, PIS podem ser preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos, constituindo uma alternativa para produzir materiais com propriedades superiores às apresentadas por aqueles já conhecidos e comercializados [6]. Como parte orgânica na preparação de novos materiais, polímeros orgânicos, como a pectina cítrica, passaram a ser utilizados com maior frequência devido à sua processabilidade e flexibilidade [7].

Buscando novas propriedades para os pigmentos, principalmente aquelas relacionadas à função de proteção, a atividade antioxidante e antimicrobiana têm despertado o interesse das indústrias de tintas, na busca por produtos para competir no mercado, pois os pigmentos disponíveis para a indústria com essas funções, em sua maioria, são caros, tóxicos e limitados.

A atividade antioxidante desempenha um papel importante no funcionamento de todos os biosistemas e, além disso, seu papel tem sido investigado para inibir reações de oxidação [8], porém, ainda não foi explorada suficientemente para compostos contendo

alumínio, apenas o trabalho de Nawaz et al. (2012) [9] apresenta dados relacionando esse metal com a atividade antioxidante.

Além da atividade antioxidante, a atividade antimicrobiana tem despertado o interesse devido à preocupação sobre a saúde pública [10]. Em tintas, materiais antimicrobianos são aplicados com o intuito de proteção contra microrganismos, desde o momento da fabricação até a aplicação em superfícies, porém a atividade antimicrobiana de materiais a base de alumínio conforme cita Sadiq et al. (2009) [11], ainda é pouco explorada e em geral os principais materiais utilizados com esse propósito são à base de óxidos de prata e cobre [12, 13].

Outra característica importante para os pigmentos está relacionada ao seu percentual de reflexão [14], o qual acarretará maior durabilidade à tinta quando aplicada, por criar uma barreira à radiação solar na região do infravermelho próximo (NIR) de 780 nm – 2500 nm, sem alterar a cor percebida pelo observador, minimizando o aquecimento da superfície.

O objetivo deste trabalho foi produzir pigmentos através de uma síntese rápida e simplificada, denominada reação via método de mistura sólida, a partir de um sal inorgânico de alumínio e outros sais inorgânicos de metais colorantes (Fe, Co e Ni), adicionando também um precursor orgânico - pectina cítrica, polissacarídeo heterogêneo obtido a partir de fontes vegetais [15] ou de rejeitos industriais (cascas de limão, laranja, etc.) [16, 17]. Com o objetivo de realizar comparações e avaliar a importância da utilização da pectina cítrica na síntese, foram preparados os mesmos pigmentos sem a adição do precursor orgânico.

Todas as misturas foram calcinadas a 600 °C, e os PIS obtidos foram caracterizados quanto à morfologia (MEV), comportamento estrutural (DRX), espectroscópico (EDS, UV-Vis, FTIR e NIR), térmico (TG/DTA), colorimétrico (CIELAB) e propriedades texturais (BET e DLS). Foi quantificado ainda o rendimento de cada mistura. Os PIS foram aplicados em tinta branca, num processo simples de dispersão para avaliar o poder de coloração, e testados quanto à atividade antioxidante e antimicrobiana. Os precursores utilizados neste projeto também foram caracterizados e o estudo colorimétrico adicional foi realizado para os PIS contendo pectina cítrica, e calcinados em outras temperaturas de calcinação (800 e 1000 °C).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir pigmentos inorgânicos sintéticos/aluminatos pela mistura física de pectina cítrica, nitrato de alumínio e c nitratos de íons colorantes (Co, Fe e Ni).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimizar a obtenção de PIS por um método simples, rápido, de baixo custo e ambientalmente correto, denominado método de mistura sólida;
 - Obter PIS que possam ser aplicados no ramo industrial, principalmente no setor de tintas;
 - Caracterizar os precursores orgânico e inorgânico utilizados na preparação dos PIS;
 - Preparar PIS apenas com o nitrato de alumínio nonahidratado e nitratos de íons colorantes (Co, Fe e Ni), sem o componente orgânico (pectina cítrica), para efeitos de comparação;
 - Caracterizar todos os PIS produzidos quanto as suas propriedades térmicas, estruturais, morfológicas, espectroscópicas, colorimétricas e texturais;
 - Realizar testes aplicados em tintas imobiliárias;
 - Estimar o rendimento das sínteses empregadas e os custos com matéria-prima utilizadas na produção dos PIS;
 - Verificar a atividade antioxidante e antimicrobiana dos PIS;
 - Realizar um estudo colorimétrico dos PIS na forma de pó e na forma aplicada, em função da temperatura de calcinação.
-

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 PIGMENTOS

3.1.1 Definição e Histórico

Pigmento pode ser definido como um particulado sólido, de origem inorgânica ou orgânica, natural ou sintético, preto, branco, colorido ou fluorescente, que é insolúvel no meio ao qual venha a ser aplicado e que não reaja quimicamente ou fisicamente com o meio [18]. O pigmento fornece a cor através da simples dispersão mecânica no meio a ser colorido ou aplicado e difere neste ponto dos corantes inorgânicos, pois estes são solúveis no meio em que são incorporados, perdendo suas características cristalinas e estruturais iniciais [1].

A origem da palavra pigmento é latina (*pigmentum*) e era aplicada para demonstrar a cor em um material colorido ou denotar cor, até ser estendida para designar um material colorido [19]. A maior utilização atual dos pigmentos é nas indústrias de tintas, plásticos, vernizes, papéis e cerâmica [20]

Os primeiros pigmentos foram obtidos diretamente da natureza, de origens mineral (rochas) e orgânica (vegetal e animal) e datam de 100.000-10.000 a.C. (era pré-histórica), com desenhos feitos em cavernas e gravuras sobre rochas, com a utilização de pigmentos à base de óxidos de ferro [21]. Posteriormente, os egípcios, entre 8.000-5.800 a.C. utilizaram pigmentos em pinturas de parede, papiros manuscritos e artes decorativas [22]. Nesse período surgiram os primeiros pigmentos sintéticos (produzidos de modo artificial), como o azul do Egito, que era composto de óxido de cálcio, sílica, óxidos de cobre e areia, tornando-se mais tarde um item importante de exportação [21, 22]

Os gregos e romanos continuaram utilizando pigmentos semelhantes aos utilizados pelos egípcios, incrementando na composição cola e albumina de ovo como ligantes [22]. Especificamente os gregos fabricaram o pigmento branco mais utilizado até o século XIX a base de chumbo e os romanos introduziram o Tyrian roxo, pigmento obtido de uma espécie específica de moluscos [21]. Chineses e japoneses também utilizaram vários pigmentos para realizar pinturas em porcelanas finas, como a azurita, azul ultramarino, malaquita, entre outros [22].

Durante esse período antigo, para obter a cor preta eram utilizados o negro de fumo natural, grafite ou lignita em pó [22]; para a cor branca usavam diatomita retirada do fundo de

lagos ou de ossos calcinados de animais [22]; os vermelhos eram obtidos da calcinação do ocre amarelo e até mesmo da torrefação de fungos das pináceas, ambos os materiais também forneciam pigmentos amarelos [23]; os azuis e verdes eram preparados a partir de carbonato de cobre [22]. No século XIX, outros pigmentos foram descobertos, como o azul de cobalto e no século XX diversos pigmentos orgânicos como a alizarina foram adicionados à nova gama de descobertas [21].

Atualmente, os pigmentos tradicionais utilizados em indústrias diversas são de origem inorgânica e têm como base um óxido principal, denominado matriz hospedeira, por ser o formador da estrutura cristalina e os hospedeiros principais são óxidos simples, como: dióxido de estanho (SnO_2), dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de alumínio (Al_2O_3) [24]. Essa matriz hospedeira possui cor própria, mas pode também receber um íon cromóforo em sua estrutura, como os metais de transição, obtendo novas cores ou tonalidades, modificando as características estruturais iniciais da rede cristalina, da morfologia, entre outras propriedades [24].

3.1.2 Classificação

Existem várias tentativas para classificar os pigmentos e buscando compreender melhor e classificar de maneira geral todos os tipos de pigmentos, foi dividido o grande grupo “Pigmentos”, em dois subgrupos: pigmentos orgânicos e pigmentos inorgânicos [1, 25, 26], podendo estes ser subdivididos em naturais ou sintéticos [1, 26].

Ambos os grupos de pigmentos apresentam grande e crescente importância econômica e qualquer que seja o emprego deles, se tornam concorrentes, porém, as propriedades gerais são bastante diferentes entre os grupos, sugerindo o emprego deles em aplicações específicas [1]. Os pigmentos orgânicos apresentam vasta gama de tons brilhantes e alto poder de coloração, por outro lado, os pigmentos inorgânicos mostram excelente estabilidade química e térmica e em geral possuem menor toxicidade para o ambiente e para o homem [1].

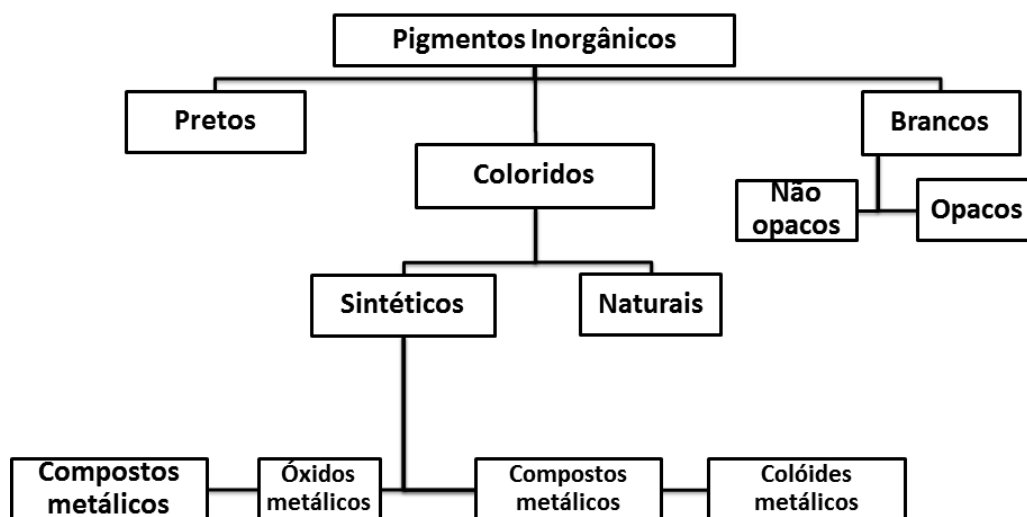
Os pigmentos utilizados nas indústrias de cerâmicas, tintas e plásticos, por exemplo, são geralmente inorgânicos, de origem natural ou sintética [1, 26]. Um pigmento inorgânico natural pode ser encontrado na natureza e durante muito tempo foi o único tipo conhecido e utilizado pelas indústrias em geral, como por exemplo, os óxidos de ferro [1, 28]. Um dos maiores inconvenientes para a utilização desse tipo de pigmento em larga escala é a difícil

reprodutibilidade das cores, principalmente se forem originárias de locais diferentes, podendo por esse motivo apresentar composição diferente [1]. Podem também ser pouco homogêneos e conter impurezas, dificultando o emprego adequado dessas substâncias por questões de segurança para a obtenção de parâmetros colorimétricos constantes e, portanto, aceitáveis [1].

Os pigmentos inorgânicos sintéticos são compostos de estrutura geralmente cristalina e são preparados pelo homem mediante processos químicos [1, 29]. O método mais aplicado pela indústria utiliza a calcinação de precursores inorgânicos que contém metais de transição, empregando elevadas temperaturas de síntese, conforme o sistema considerado [1]. Estes pigmentos apresentam maior pureza química, uniformidade, variedade de coloração, estabilidade química e térmica e maior valor agregado, por envolver maiores custos devido à produção sintética [1, 30].

Dentre as classificações existentes, a mais utilizada (Figura 1) foi estabelecida pela Associação de Fabricantes de Cores Secas dos Estados Unidos (“Color Pigments Manufacturers Association - CPMA”), mas não é totalmente satisfatória, pois está baseada apenas na cor dos pigmentos [31].

Figura 1- Classificação dos pigmentos inorgânicos segundo a Associação de Fabricantes de Cores Secas dos Estados Unidos



Fonte: CPMA, 2013 (adaptado) [31].

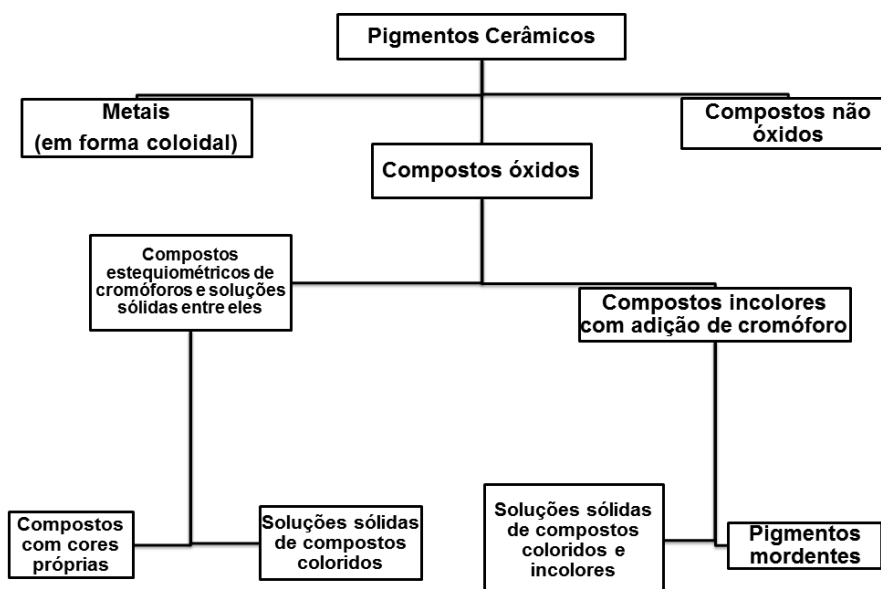
Outro tipo de classificação é apresentado na Tabela 1, seguindo o sistema recomendado pela ISO (International Standard Organization), estando baseado em considerações de cor e propriedades químicas dos pigmentos [32].

Tabela 1 – Classificação dos pigmentos inorgânicos baseada na cor e propriedades químicas

Classificação	Definição
<i>Pigmentos brancos</i>	O efeito ótico é causado pela não seletividade da dispersão da luz. Exemplo: dióxido de titânio, etc.
<i>Pigmentos coloridos</i>	O efeito ótico é causado pela absorção seletiva da luz pela grande seletividade de dispersão da luz. Exemplo: óxidos de ferro (amarelo e vermelho), etc.
<i>Pigmentos pretos</i>	O efeito ótico é causado pela não seletividade de absorção da luz. Exemplo: pigmentos a base de carbono.
<i>Pigmentos de brilho (metalizados, nacarados e de interferência)</i>	O efeito ótico é causado pela reflexão regular e interferência. Exemplo: laranja de molibdênio.
<i>Pigmentos luminescentes (fluorescentes e fosforescentes)</i>	Fluorescentes são aqueles onde a luz de longo comprimento de onda é emitida depois da excitação, em um tempo rápido. Exemplo: hidrocloreto de quinina. Fosforescentes são aqueles pigmentos onde a luz de longo comprimento de onda é emitida por um longo tempo depois da excitação. Exemplo: sulfeto de zinco.

Fonte: Buxbaum, 1998 (adaptado) [32].

A classificação elaborada por Evans (1968) [33] está baseada em pigmentos cerâmicos e na estrutura cristalina desse material conforme é apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Classificação dos pigmentos cerâmicos

Fonte: Evans, 1968 (adaptado) [33].

Pela forma física como se produz a coloração no esmalte, também é possível dividi-los em cores solúveis e insolúveis, onde as cores solúveis são produzidas pelos íons de elementos de transição e fornecem esmaltes coloridos transparentes [33]. As cores insolúveis,

por outro lado, são obtidas através de compostos que apresentam grande resistência à dissolução dentro do esmalte, ficando, portanto em suspensão ou de forma dispersa [33]. As cores insolúveis são divididas em cores produzidas por metais, óxidos e não óxidos [33].

Os pigmentos também foram classificados pela Associação dos Fabricantes de Cores Secas nos Estados Unidos (“Dry Colors Manufacturers Association – DCMA”) e pela Associação dos Fabricantes de Pigmentos Coloridos de outra forma, classificando diversos sistemas de pigmentos de acordo com as exigências da legislação sanitária americana [31, 34].

Essa classificação considera quatorze (14) estruturas cristalinas em função de diferentes estabilidades e características cromáticas [31, 34]. Ela identifica numericamente cada uma das categorias através de um código contendo três (3) dígitos, sendo o primeiro dígito, de um (1) a quatorze (14), identifica o grupo estrutural ou mineralógico, o segundo dígito de um (01) a quarenta e quatro (44), especifica os elementos químicos que contém a estrutura e o terceiro, de um (1) a nove (9), indica a cor que produz o colorante [31, 34]. Embora seja uma das classificações mais completas, não estão incluídos na classificação dos pigmentos, os óxidos simples (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , etc), os sistemas não óxidos (sulfetos) e os pigmentos denominados de protegidos que podem ser chamados, dependendo do caso, de inclusão ou mordentes [35].

Os pigmentos ainda podem ser classificados de acordo com a maneira que o cromóforo é incorporado a matriz. Segundo Bondioli et al. (2000) [36] quatro categorias principais podem ser distinguidas:

- soluções sólidas: o cromóforo está incorporado na matriz cristalina substituindo alguns dos cátions formadores de rede;
- pigmentos mordentes ou de adsorção: o cromóforo está incorporado superficialmente na estrutura da matriz como uma partícula coloidal adsorvida;
- pigmentos heteromórficos, encapsulados ou de oclusão: o cromóforo está encapsulado dentro de uma matriz cerâmica altamente estável que o protegerá da agressão dos componentes do esmalte, ou seja, o íon cromóforo não faz parte da estrutura cristalina da matriz, mas fica limitado no interior dela, que age como partícula que o envolve e protege.

Buscando classificar corretamente os pigmentos, várias tentativas foram realizadas, porém nenhuma deve ser avaliada como correta e sim como apropriada de acordo com a aplicação desejada, pois sempre surgem inovações nas classificações à medida que os processos de síntese e caracterização evoluem, proporcionando o desenvolvimento e/ou aprimoramento de novos pigmentos [37].

3.1.3 Propriedades

Os pigmentos inorgânicos em geral são óxidos, sulfatos, sulfetos, hidróxidos, silicatos ou carbonatos, consistindo normalmente de partículas de um simples componente, com estrutura cristalina definida, porém, ao ser misturado consistem de partículas não uniformes ou com multicomponentes [38, 39].

As propriedades que identificam um bom pigmento são: alta estabilidade térmica; resistência ao ataque físico e químico de abrasivos, ácidos e bases; capacidade de desenvolvimento da cor; opacidade; distribuição granulométrica homogênea e adequadamente baixa; uniformidade; elevada pureza e ausência de emissões gasosas no interior do produto em que for aplicado, evitando a formação de defeitos e alto poder de coloração [1, 40].

A qualidade de um pigmento depende de suas propriedades físicas, químicas, óticas e morfológicas, as quais estão diretamente ligadas a sua estrutura cristalina, composição química, pureza, estabilidade, granulometria, formato da partícula e área superficial [1, 41]. A propriedade mais importante a ser considerada na qualidade de um pigmento é a capacidade em desenvolver a cor e tornar a matriz no qual está disperso opaca [1]

3.1.3.1 Propriedades Físicas e Morfológicas

As partículas que formam os pigmentos utilizados na indústria possuem várias formas (esférica, cilíndrica ou irregular), tamanhos e estados de aglomeração (aglomerados ou agregados) [19]. Dados físicos são importantes para a caracterização dos pigmentos inorgânicos e abrangem além das constantes óticas, dados geométricos como tamanho de partícula e distribuição granulométrica [37].

Para muitas aplicações industriais as partículas do pigmento devem possuir dimensões compreendidas entre 0,1 μm e 10 μm , sem a presença de resíduos na peneira de malha 325 mesh (45 μm) [1, 42]. Para determinar a distribuição das partículas adequada é preciso levar em conta a velocidade de dispersão, a capacidade de pigmentar e o grau de aglomeração das partículas [1, 42]. Embora quanto mais fino seja o pigmento, maior seja a sua tendência a solubilizar-se na matriz, nem sempre, o pigmento mais fino será aquele que mostrará melhores resultados, pois isso depende da matriz no qual é aplicado [43].

Para Bondioli et al. (1999) [44], o tamanho das partículas do pigmento deve ser pequeno o suficiente para que não seja visível na camada da matriz, gerando uma dispersão

adequada. Além disso, a solubilização do pigmento na matriz depende da sua área superficial específica e, portanto da sua morfologia [1]. A determinação de uma distribuição de tamanho de partícula adequada deve levar em consideração a dissolução e aglomeração das partículas e está relacionada, por exemplo, com as propriedades magnéticas dos pigmentos [44].

3.1.3.2 Propriedades Óticas

De maneira geral, existem algumas propriedades óticas importantes para obter uma boa aplicação dos pigmentos em uma matriz e entre elas se destaca a opacidade que é a capacidade de impedir a transmissão de luz através do meio e depende das dimensões das suas partículas e da diferença entre o índice de refração do pigmento e da matriz na qual o pigmento está disperso [1]. O pigmento cujas partículas tenham dimensões compreendidas entre 0,16 μm e 0,28 μm produz a máxima dispersão da luz visível [1].

A cor de um pigmento se deve ao fato de que as partículas absorvem ou refletem apenas em determinados comprimentos de onda do espectro de luz visível, dispersando o restante [1]. Por exemplo, os pigmentos brancos difratam todo o espectro da luz visível de forma mais eficiente do que o absorvem, ao contrário dos pigmentos pretos, que se comportam absorvendo todo o espectro de luz visível [1].

De acordo com Stefani (1997) [45] é apropriado que o pigmento possua um alto índice de refração para aumentar a opacidade da matriz no qual foi aplicado e assim evitar que o meio de suporte se torne visível. Alguns exemplos de opacificantes são o dióxido de titânio (TiO_2), dióxido de zircônio (ZrO_2) e óxido de zinco (ZnO) [45].

3.1.3.3 Propriedades Químicas

O pigmento inorgânico deve ser compatível com a matriz ou meio de suporte e não pode interagir quimicamente com ela, para que tenha utilidade industrial [37]. Muitos sistemas pigmentados mostram mudanças estruturais e de coloração quando submetidos à intensa radiação ou água e a resistência de um pigmento a esses dois fatores depende da composição química que apresenta, da estrutura e da forma e tamanho das partículas, bem como da concentração do pigmento e todas essas propriedades dependem do meio em que o pigmento será empregado [43].

3.1.4 Utilização Industrial

Pigmentos naturais e sintéticos tem sua importância para o setor industrial facilmente constatada pela gama de cores que pode ser encontrada no dia a dia [30]. Os setores da indústria em que os pigmentos inorgânicos encontram maiores aplicações são: plásticos, cosméticos, tintas, vernizes, papel, tecido, decoração, materiais de construção e cerâmicos em geral [46].

O setor de aplicação de cada pigmento depende essencialmente das propriedades apresentadas por estes materiais colorantes [30]. Tecnologias atuais têm permitido o desenvolvimento e/ou aprimoramento de materiais que além de fornecerem cor, apresentam características importantes para melhorar o desempenho de um material, por exemplo, pigmentos anticorrosivos [47], condutores [48] e magnéticos [49].

3.2 PRODUÇÃO DE PIGMENTOS INORGÂNICOS SINTÉTICOS

3.2.1 Seleção da Matéria-Prima e Estabilidade

A seleção da matéria-prima que irá constituir um pigmento é de primordial importância para obter produtos de alta qualidade [30]. A presença de impurezas pode gerar a alteração da composição básica do pigmento e até mesmo promover a formação de produtos indesejáveis [30].

Para a utilização como pigmento, obtido de maneira natural, os minerais na forma como são encontrados na natureza não podem ser empregados na produção de pigmentos, pois eles possuem impurezas em sua composição [30]. Para que um material proveniente de um minério atenda as condições para aplicação como pigmento ou matéria-prima para a formação de um pigmento, algumas etapas precisam ser seguidas para a obtenção da amostra com massa e granulometria adequadas, como a amostragem, cominuição, homogeneização e quartejamento [50]:

- amostragem: equivale na retirada de pequenas quantidades do material em questão, de forma que ela seja representativa de toda a amostragem;

- cominuição: significa a trituração do material, para fragmentá-lo em menores partes e deve ser repetida até a obtenção de um material que atenda as especificações granulométricas industriais;

- homogeneização e quarteamento: esse procedimento deve ser realizado para a obtenção de frações para diferentes ensaios e análises.

Segundo Milanez (2003) [51] existem muitos materiais que podem ser utilizados na produção de pigmentos inorgânicos e existem várias técnicas para auxiliar no controle de qualidade das matérias-primas como a Difração de raios X, a Microscopia Eletrônica, entre outras. A mesma autora relata que a produção de pigmentos inorgânicos pode ser resumida nas seguintes etapas [51]:

1 – Escolha da matéria-prima: envolve as etapas de inspeção e qualificação (umidade, granulometria); controle de peso; controle da mistura (homogeneidade) e controle físico e químico (pressão e atmosfera);

2 – Pulverização: controle do tamanho de partícula;

3 – Armazenamento.

3.2.2 Mistura e Homogeneização

A mistura de matérias-primas para a formação de um pigmento pode ser feita via seca ou via úmida (utiliza algum tipo de líquido) até chegar a uma mistura ou homogeneidade ideal, porém, a mistura de partículas na forma sólida (via seca) pode não gerar um produto homogêneo quando observado em escala macroscópica [50, 52]. A granulometria da partícula utilizada na mistura pode facilitar ou dificultar o procedimento de mistura, pois as partículas de tamanho pequeno produzem uma mistura mais homogênea, mas se a partícula for muito fina pode gerar problemas como agregação/junção de partículas [53, 54].

Ao misturar partículas de tamanho, forma, densidade, propriedades superficiais, elétricas ou magnéticas diferentes, pode ocorrer outro tipo de problema denominado de segregação, que ao contrário da agregação, é quando ocorre a separação das partículas. Porém ela pode ser evitada através da diminuição das diferenças entre os tamanhos de partículas utilizadas, evitando aquelas muito grandes, ou efetuando menos transportes depois de realizar a mistura ou misturando apenas as quantidades necessárias [52, 45].

3.2.3 Calcinação

A calcinação é um processo térmico de remoção de água e outros interferentes voláteis de um precursor, é através dela que ocorrerão reações no estado sólido que levarão a

formação de pigmentos e ela se faz necessária a fim de proporcionar ao pigmento a obtenção de fases cristalinas estáveis [55, 51]. Cada pigmento necessita de um processo de calcinação diferenciado para produzir a cor desejada [51].

A calcinação é realizada em fornos cerâmicos ou a gás, onde o futuro pigmento é colocado no forno dentro de materiais refratários [51]. Os fornos utilizados operam com temperaturas até 1400 °C, sendo possível a utilização de diversas atmosferas (oxidante, inerte ou redutora), a qual tem influência direta sobre o produto formado [1, 51].

3.2.4 Trituração ou Moagem

Antes da etapa de aplicação, os pigmentos devem passar por um processo denominado moagem, que segundo Luz et al. (2004) [50] é o procedimento de fragmentação fina, onde a partir dela se obtém um produto adequado a qualquer outro processo industrial.

Os pigmentos após passarem por processo de calcinação podem não estar na forma de pó, sendo necessário realizar uma trituração que pode ocorrer em britadores ou moinhos, até deixar as partículas em tamanho adequado [51]. Para os pigmentos na forma de pó existem vários tipos de moinhos para distribuições granulométricas específicas, como o moinho de bolas, vibratórios, de microesferas ou micronizadores [51].

A moagem ou trituração dos pigmentos é uma das etapas mais importantes na preparação de pigmentos, pois de acordo com Pesseri (1999) [56], o tamanho e o diâmetro médio das partículas juntamente com a sua composição química e mineralógica são as propriedades mais importantes de um pigmento.

3.2.5 Pulverização (Desintegração)

Os pigmentos em pó, após passarem por processo de secagem, apresentam pouca resistência à desintegração, porém essa facilidade em desintegrar está relacionada à natureza de cada pigmento e em alguns casos pode acontecer a formação de agregados, sendo necessário desintegrá-los no momento da preparação da mistura do pigmento com o esmalte ou a massa, entre outros [51]. Para facilitar esse processo, a adição do pigmento pode ser feita mediante agitação [51].

3.3 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE PIGMENTOS INORGÂNICOS SINTÉTICOS

Há muito tempo, os pigmentos inorgânicos eram obtidos essencialmente através do tratamento e purificação de minerais naturais que produziam cores. Porém, a obtenção de pigmentos a partir desse método não permitia a produção de pigmentos com características adequadas para aplicações sofisticadas a nível industrial [30].

Aplicações desse tipo requerem pigmentos com alta estabilidade química e térmica, melhor capacidade de pigmentação, desenvolvimento de cores em menores períodos de queima, obtenção de cor ou tons que sejam reproduzíveis, entre outras características importantes [1]. Por esse motivo, vários métodos químicos foram desenvolvidos, entre os principais e mais utilizados temos, por exemplo: reação no estado sólido, reação de precipitação, método dos precursores poliméricos, método sol-gel, método reação de combustão, entre outros. O objetivo é sempre produzir pigmentos com propriedades superiores, sendo possível através de cada método obter pigmentos com propriedades (cor, tamanho, morfologia, estrutura, entre outras) que variam com a rota de síntese escolhida [57]. Entre os métodos não usuais para a produção de pigmentos é possível citar a síntese via gelatina [58] e o método de decomposição térmica [59].

3.3.1 Reação no Estado Sólido (Método Convencional/Método Cerâmico)

Esse método é conhecido também como método cerâmico convencional e está baseado na mistura de óxidos e tratamento térmico, usualmente empregando temperaturas elevadas, sendo um método simples, barato e é o processo mais utilizado pela indústria [30]. Porém, devido ao lento processo de difusão e as temperaturas elevadas que são empregadas, é necessário adicionar ao sistema substâncias denominadas de mineralizadores, na quantidade máxima de 10 %, estas substâncias atuam diminuindo a temperatura de calcinação necessária para obter o produto final, a qual geralmente varia de 500 °C a 1400 °C [1, 60].

Existem duas classes de mineralizadores chamadas de promotores e estruturais [30]. Os mineralizadores promotores têm por função aumentar a reatividade do estado sólido, através da formação de uma fase fluida, ou pelo desenvolvimento de uma fase volátil, pela estabilização das condições de oxidação ou pela ativação da superfície [30]. Os mineralizadores estruturais contêm íons capazes de se integrar na estrutura dos cristais do

pigmento promovendo uma alteração que pode estar relacionada a um aumento de solubilidade do íon cromóforo ou a uma modificação da estabilidade do campo cristalino [30].

A rota usual para a produção de pigmentos partindo desse método envolve as fases de seleção e caracterização do material bruto; medidas dos componentes e adição de mineralizadores; homogeneização a seco; calcinação, moagem (por via seca ou úmida) e caracterização [29]. Durante a etapa de calcinação dos reagentes que levam a formação dos pigmentos, as reações que ocorrem durante a calcinação são controladas pela difusão dos componentes químicos presentes no sistema e esse procedimento é influenciado pelo controle específico de cada etapa [30].

Geralmente os pigmentos inorgânicos utilizados para colorir materiais contêm metais de transição tais como cromo, vanádio, cobalto, níquel, ferro, manganês, entre outros, e alguns deles podem ser encontrados em diferentes estados de oxidação [53]. Existe uma relação teórica entre a coloração de um pigmento inorgânico e o estado de oxidação do metal de transição e essa relação é descrita pela Equação 1, onde C é a coloração do pigmento; Mn^+ é o estado de oxidação dos metais; K é o número de coordenação do metal de transição; Δ é a forma do campo ligante em torno do metal de transição [29]. Essa equação indica que uma mudança na valência dos metais de transição provoca a formação de diferentes cores nos pigmentos [29].

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

O método Reação no Estado Sólido ainda é o mais utilizado pela indústria para produzir pigmentos inorgânicos, devido à facilidade do método, mas ela apresenta algumas desvantagens como, por exemplo, a obtenção de partículas de tamanhos grandes e não homogêneos; utilização de elevadas temperaturas de calcinação; necessidade de lavagem dos produtos para eliminar possíveis íons que não reagiram [61].

3.3.2 Reação de Precipitação

O método da Reação de Precipitação ou Precipitação Química em solução homogênea é uma das técnicas de preparação de pigmentos cerâmicos mais antigas, sendo ainda largamente utilizada, por empregar equipamentos simples de laboratório e obter ao final produtos na forma de pó com características adequadas, com menor consumo de energia e

calor que o método convencional Reação no Estado Sólido [62]. Além disso, o produto obtido apresenta um alto grau de homogeneidade química e estequiométrica, elevados valores dos parâmetros óticos e podem ser finamente divididos dependendo das condições escolhidas para realizar a precipitação [62].

Nesse tipo de reação alguns fatores devem ser controlados como: pH, temperatura e natureza dos íons que estão presentes na solução onde a precipitação será efetuada [51]. O fator limitante dessa técnica é a lenta taxa em que ocorre a reação de precipitação de forma a garantir o equilíbrio de solubilidade, pois a tentativa de acelerar a reação de precipitação, adicionando mais reagente, pode gerar a formação de complexos solúveis e a obtenção de partículas com tamanho homogêneo [51].

Em geral, essa técnica permite que substâncias solúveis se incorporem aos precipitados durante a sua formação e podem ocorrer pela formação de soluções sólidas ou por adsorção na superfície [63]. Frequentemente, são obtidos materiais na forma de hidróxidos que necessitam de calcinação a altas temperaturas para chegar aos óxidos/pigmentos desejados [63]. Em resumo as etapas envolvidas na preparação de um pigmento por esse método são: precipitação; filtração; lavagem; secagem; calcinação e moagem [30].

3.3.3 Método Sol-Gel

O método sol-gel é fundamentalmente uma síntese de uma rede inorgânica e obtida via solução química à baixa temperatura [64]. A conversão de um líquido (sol: solução ou suspensão) para um sólido (gel) origina a expressão sol-gel [64].

Através do método sol-gel são obtidos géis baseados em precursores alcóxidos ou sais (cloretos, nitratos, etc.), gerados por reações de hidrólise e policondensação em baixas temperaturas, transformados em pó através de calcinação ou tratamento térmico em temperaturas relativamente baixa [65]. É considerado um método caro de produção de pigmentos devido aos reagentes empregados na síntese, embora esse processo necessite de menores temperaturas de calcinação e tenha um processo de moagem mais rápido e, portanto, envolve menor consumo de energia [65].

Esse método apresenta como vantagens a capacidade de gerar soluções de alta pureza e, além disso, esse processo utiliza reagentes líquidos de baixa viscosidade e uma homogeneização adequada da solução pode ser alcançada em um curto espaço de tempo [65].

Pela boa homogeneidade das soluções alcançada no estágio inicial do processo, baixas temperaturas para a produção dos pigmentos são requeridas [65].

Geralmente, são utilizados nessa síntese alcóxidos metálicos (de silício, alumínio, zircônio ou titânio), os quais são membros da família dos compostos metalorgânicos, que possuem ligantes orgânicos ligados a átomos de metais por sua fácil reação com a água [66]. Vários fatores físicos e químicos, como por exemplo, pH, temperatura, pressão, catalisadores, entre outros, influenciam o processo sol-gel e conseqüentemente as propriedades dos produtos finais [67].

A etapa de produção de géis é dividida em duas fases: hidrólise e condensação, as quais conduzem a transformação dos precursores em produtos finais, que são óxidos ou pigmentos [67, 68]. Porém, apenas a etapa de hidrólise é bem conhecida, pois as reações de condensação começam antes das reações de hidrólise terminarem, tornando então o mecanismo complexo por envolver reações de hidrólise e condensação ao mesmo tempo [67, 68]

O processo de preparação de um pigmento por um processo sol-gel envolve os seguintes passos: 1) formação de uma dispersão estável; 2) evaporação do excesso de solvente e adição de um eletrófilo para produzir um polímero; 3) evaporação do líquido remanescente do gel e 4) aumento da temperatura para conversão do gel desidratado na composição cerâmica [69]. Esse tem sido utilizado também na preparação de vidros, vitro-cerâmicas e pós cerâmicos e podem ser formados materiais cristalinos ou amorfos dependendo dos reagentes e do tratamento térmico empregado [70].

3.3.4 Reação de Combustão

Esse método utiliza reações exotérmicas e autossustentáveis entre um agente oxidante (geralmente sais inorgânicos contendo o cátion de interesse) e um combustível redutor como um ácido policarboxílico (ácido cítrico, glicina, entre outros) [71]. O combustível também atua como complexante na solução aquosa dos sais de nitrato [72]. Esse processo precisa de aquecimento para então ser formado um gel, como produto intermediário, antes da reação de combustão ser iniciada, então, após a combustão ser iniciada, o gás liberado ajuda a limitar o contato entre as partículas, gerando pós ultrafinos [72].

Os pigmentos obtidos por esse método apresentam pureza elevada, menores tamanhos de partícula (em escala manométrica), alta porosidade e cristalinidade,

homogeneidade química e composição/proporção estequiométrica controlada [61, 72]. A vantagem da síntese por combustão é a eliminação da etapa de calcinação na rota de preparação de materiais/pigmentos. Porém, o excesso de combustível utilizado pode diminuir a reatividade dos pós, prejudicando a etapa de sinterização das cerâmicas e a concentração estequiométrica abaixo desta resultam em pós amorfos [73].

Vários parâmetros podem influenciar as características do produto final obtido por essa síntese, como o tipo de recipiente utilizado na reação, o agente redutor ou combustível, o tipo de precursor e a forma de aquecimento utilizada [74]. O aquecimento na síntese por reação de combustão mais empregado faz uso de um forno mufla convencional, mas ultimamente tem sido empregado placas quentes e energia de micro-ondas como fonte de aquecimento externo para promover o processo de combustão [74, 75].

3.3.5 Método dos Precursores Poliméricos ou Método Pechini

Esse método baseia-se na formação de quelatos entre os cátions metálicos, que estão na forma de sais em solução aquosa, com um ácido hidrocarboxílico, como o ácido cítrico [76]. Na sequência é adicionado um poliálcool, como o etilenoglicol, para gerar a polimerização pela reação de poliesterificação entre o citrato do íon metálico e o etilenoglicol e os cátions são distribuídos em nível molecular na estrutura polimérica [76].

As temperaturas de calcinação utilizadas são elevadas, em torno de 1000 °C e ocorrem em atmosfera de ar, causando uma reação de condensação onde moléculas de água são geradas [77]. Em altas temperaturas ocorre a poliesterificação e a maior parte da água que está em excesso é removida, gerando uma resina polimérica sólida, que poderá ser usada para preparar filmes finos ou pós [77].

Para a obtenção de filmes finos ou pós, a matriz polimerizada deverá passar por tratamento térmico para eliminar o material orgânico e obter o material desejado [57]. Esse método fornece pigmentos ou pós de boa homogeneidade, com pequenos tamanhos de partícula, alta pureza, baixo custo e temperatura de processamento relativamente baixa [57].

Nos últimos anos, esse método tem sido amplamente empregado na preparação de óxidos mistos com composição homogênea, materiais dielétricos com estequiometria definida e filmes finos e vem se tornando popular [78]. Além disso, essa rota de síntese não é agressiva ao meio ambiente e consome menores quantidades de energia em comparação com as técnicas convencionais como a reação no estado sólido [79].

A primeira etapa do processo ocorre com a elaboração de complexos de metal quelatos estáveis, através da dissolução de sais metálicos em uma mistura de ácidos orgânicos α -hidrocarboxílicos [78]. A segunda etapa ocorre sob agitação e aquecimento em temperaturas moderadas sendo misturados o etileno glicol (álcool monohidroxílico) e o quelato para formação de um éster, o qual é convertido a óxido depois de calcinado. Com a remoção do solvente por evaporação, ao invés de ocorrer à cristalização uma reserva polimérica é formada [78]. Por fim, como última etapa a ser realizada, a calcinação ocorre para eliminar os constituintes orgânicos [80].

A principal desvantagem desse método é a dificuldade no controle do tamanho e morfologia das partículas, além disso, pode ocorrer a formação de aglomerados durante a calcinação, pois a decomposição do material orgânico nesse processo pode produzir um aquecimento adicional devido à combustão, levando a formação de aglomerados [78].

3.3.6 Método de Mistura Sólida

O processo de síntese proposto neste trabalho é um método inovador e é uma variação dos métodos “Reação no Estado Sólido” e “Método Pechini ou Método dos Precursores Polimérico”, pois a reação é realizada através de uma mistura simples entre sólidos. Foram utilizados sais inorgânicos na forma de nitrato em substituição aos óxidos, comumente empregados no método Reação no Estado Sólido, além disso, é utilizado na síntese um polissacarídeo para promover uma reação de polimerização, em substituição do poliálcool no Método Pechini.

Esse método apresenta a vantagem de não utilizar água para realizar a síntese. O tempo de síntese é inferior ao utilizado em outros métodos, aproximadamente 30 minutos de maceração para homogeneização da cor, e o procedimento é simples, realizado em duas etapas e não necessita de aparatos sofisticados de laboratório. O procedimento, de maneira geral, como primeira etapa, consiste em misturar nitratos metálicos e um polissacarídeo em proporções adequadas, sendo a mistura feita através de um agitador mecânico até obter homogeneidade da cor da mistura formada. Esse material, então, como segunda etapa, passa por processo de calcinação, obtendo ao final o óxido ou pigmento de interesse.

A utilização do polissacarídeo pectina cítrica em sínteses de pigmentos foi estudada anteriormente [4, 81], porém as sínteses utilizavam água e maior tempo de reação. Segundo Mariani et al. [81] e Dalpasquale et al. [4], a molécula de pectina cítrica é responsável pela

complexação dos íons através da formação de emaranhados moleculares, chamados caixa de ovos. Segundo os autores [4, 81], ao ser aplicado aquecimento, até 100 °C ocorre à quebra das ligações mais fracas do polissacarídeo, fazendo com que os metais se liguem na estrutura do polissacarídeo. Entre 400 °C e 500 °C, o polissacarídeo é totalmente decomposto, e gera alta quantidade de calor/energia faz com que ocorra a quebra do grupo OH das carboxilas presentes no polissacarídeo, fazendo com que o oxigênio se ligue ao metal e inicie a formação do óxido, nessa etapa o grupo nitrato também é decomposto.

3.4 POLISSACARÍDEOS – PRECURSOR ORGÂNICO

Os polissacarídeos são polímeros naturais compostos por monossacarídeos, sendo formados pela condensação de dez ou mais unidades, que fazem ligações glicosídicas para formá-lo, portanto polissacarídeos são formados por imensas cadeias poliméricas de monossacarídeos, tendo por esse motivo elevado peso molecular, gerando moléculas ramificadas ou lineares, contendo átomos de oxigênio ao longo de sua cadeia, sendo considerados carboidratos complexos [82 - 84].

É a forma predominante de carboidratos na natureza, sua fórmula molecular constitui-se de carbono, hidrogênio e oxigênio, representando um hidrato de carbono $C_x(H_2O)_y$, onde x é um número entre 200 e 2500 [85, 86]. As propriedades funcionais e biológicas dos polissacarídeos são determinadas pelas características estruturais dos monômeros que o constituem, grau de ramificações, tipos e configuração das ligações e tamanho da cadeia [85]. Se o polissacarídeo contiver apenas um tipo de monossacarídeo é chamado de homopolissacarídeo, se for composto de dois ou mais tipos de monossacarídeos são denominados heteropolissacarídeos [85].

Polissacarídeos são classificados também como biopolímeros, podendo ser encontrados na natureza, em diferentes formas e com diversas aplicações [87, 88]. Podem ser obtidos através da extração de diferentes partes da planta (caule, raízes, sementes, etc.), como é o caso do amido que atua como reserva energética. Podem também ser encontrados nos tecidos vegetais, onde auxiliam na manutenção da integridade estrutural, tendo como exemplo a pectina em plantas terrestres e o ágar e o alginato em plantas marinhas [87, 88].

Quando comparados a polímeros sintéticos ou semi-sintéticos que são produzidos através de modificação química ou enzimática a partir de uma molécula parental [86, 89], como por exemplo, plásticos, tecidos, silicones, entre outros materiais, os polissacarídeos

apresentam inúmeras vantagens: abundância na natureza; obtenção através de fontes renováveis; menor custo e biodegradabilidade [90, 91, 92].

Existe uma grande aplicabilidade dos polissacarídeos na indústria alimentícia, biomédica e farmacêutica, devido a sua capacidade de estabilizar, espessar e gelificar soluções, além de formar géis quando em solução [84]. Além disso, podem atuar também na preparação de novos materiais na área farmacêutica, devido às propriedades adsorventes do material ou em atividades biológicas [84]. Devido à variedade de composições, propriedades e estruturas desses materiais, é crescente o interesse do mercado na expansão de seu uso [93].

3.4.1 Pectina Cítrica

Do ponto de vista estrutural, as substâncias pécticas são polissacarídeos ácidos, que formam um grupo complexo de polissacarídeos que são encontrados na parede celular primária e nas camadas intercelulares de plantas terrestres [94]. Estão associadas à celulose, hemicelulose e lignina, sendo encontradas em tecidos vegetais, principalmente em tecidos de frutos por serem macios [95, 96, 97].

Em sua composição encontram-se unidades de α -D-ácidos galacturônicos vinculados por ligações glicosídicas α -1,4 com graus variáveis de grupos carboxila metil esterificados, de cadeia linear, sendo uma molécula complexa por variar com a metodologia de extração, a matéria prima de onde provem, e da localização desse material [98, 99]. Quimicamente a pectina é um polímero heterogêneo, com composição que pode variar em todos os níveis, sendo possível que diferentes regiões de uma mesma molécula tenham composições diferentes, e entre lotes de amostras a composição estimada também pode variar [100].

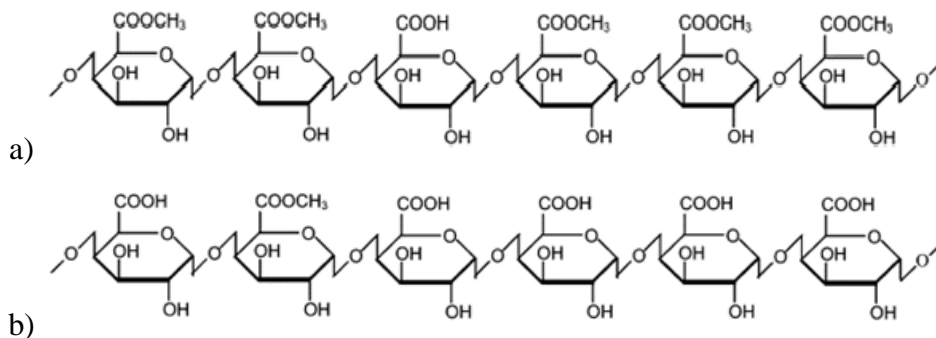
As pectinas são produzidas principalmente através de cascas de frutas cítricas (laranja, limão e lima) e da polpa da maçã, devido à alta concentração encontrada, sendo extraídas em condições levemente ácidas e em altas temperaturas, apresentando elevado peso molecular: 20.000 a 360.000 g/mol [101, 102].

Entre suas principais propriedades destacam-se a viscosidade, a capacidade de formar géis ou soluções altamente viscosas e o poder estabilizante [94, 98, 100]. Em relação à capacidade formar géis, a pectina depende diretamente do número de grupos polares livres e do pH da solução [98, 100].

A razão entre a quantidade de ácidos galacturônicos esterificados e os grupamentos metílicos é chamado de grau de metoxilação, que tem influência importante nas propriedades

da pectina [103, 104]. Pectinas comerciais geralmente apresentam um grau de esterificação de 50 %, podendo ser divididas em duas classificações: alto teor de metoxilação (HMP) e baixo teor de metoxilação (LMP), conforme Figura 3 (a e b) [101, 103, 104].

Figura 3 - Pectina de alto teor de metoxilação (a) e de baixo teor de metoxilação (b).



Fonte: Tharanathan, 2003 (adaptado) [106].

Pectinas de alto teor de metoxilação apresentam teores na faixa de 55 - 75 %, formam géis em pH baixo, em torno de 3,0 ou menos, já pectinas de baixo teor de metoxilação apresentam teores entre 15 - 45 %, precisam de uma quantidade controlada de cálcio ou outros cátions divalentes para ocorrer a formação de géis [101,103,105].

Como aplicações principais, pectinas são utilizadas, sobretudo na indústria alimentícia para aumentar a viscosidade e maciez de alguns alimentos, como estabilizante, protetor, prevenindo à flotação, com aplicações em doces, geleias de frutas e produtos lácteos [101, 102]. Também é utilizada na indústria farmacêutica devido a sua capacidade de formar géis, além de propriedades de promoção à saúde ou como excipientes na liberação de fármacos [101, 102]. Como outros usos industriais, a pectina pode ser empregada na formação de filmes biodegradáveis, adesivos, espumas, plastificantes, entre outros [101].

3.5 NITRATOS – PRECURSOR INORGÂNICO

Sais inorgânicos de alumínio como cloretos, nitratos e sulfatos, são importantes precursores utilizados na preparação de materiais como hidróxidos ou óxidos de alumínio que têm como principais aplicações: catálise, suporte catalítico, material adsorvente e cerâmica estrutural [107, 108].

Embora os precursores apresentem aplicações semelhantes, suas características químicas e físicas podem ser bastante diferenciadas e ao final de um processo (após uma reação ou um tratamento térmico) embora o objetivo final seja formar o mesmo material

como, por exemplo, o hidróxido ou óxido de alumínio, o comportamento térmico, morfológico, espectroscópico, etc., pode ser bastante distinto, tendo influência direta de seus precursores, pois as propriedades gerais (elétrica, mecânica e química) de um composto, dependem da pureza e composição dos reagentes [109].

Nesse contexto, o nitrato de alumínio nonahidratado vem sendo largamente utilizado em sínteses, devido ao seu baixo custo frente a outros sais de alumínio e a necessidade de empregar menores temperaturas de calcinação em sínteses diversas, buscando suprir limitações de materiais convencionais através das infinitas possibilidades de combinação de precursores como citam respectivamente, Zhang et al. (2014) [110] que utilizou a síntese hidrotérmica para obter ao final um material poroso com aplicações em catálise, troca iônica e adsorção e Wang et al. (2007) [111], que através do método sol-gel, obteve nanofibras de alumina partindo apenas de dois reagentes: um orgânico e outro inorgânico, que tem importância na área de óxidos nanoestruturados.

3.6 ÓXIDOS – PRODUTO FINAL

3.6.1 Óxido de alumínio

O óxido de alumínio (Al_2O_3) ou alumina comercial é um óxido cerâmico, composto apenas por alumínio e oxigênio, de cor branca, com propriedades anfóteras e inúmeras aplicações por ter propriedades físicas variadas que derivam de sua cristalinidade e pureza, as quais variam em função do material de partida e em função da temperatura de calcinação [112, 113].

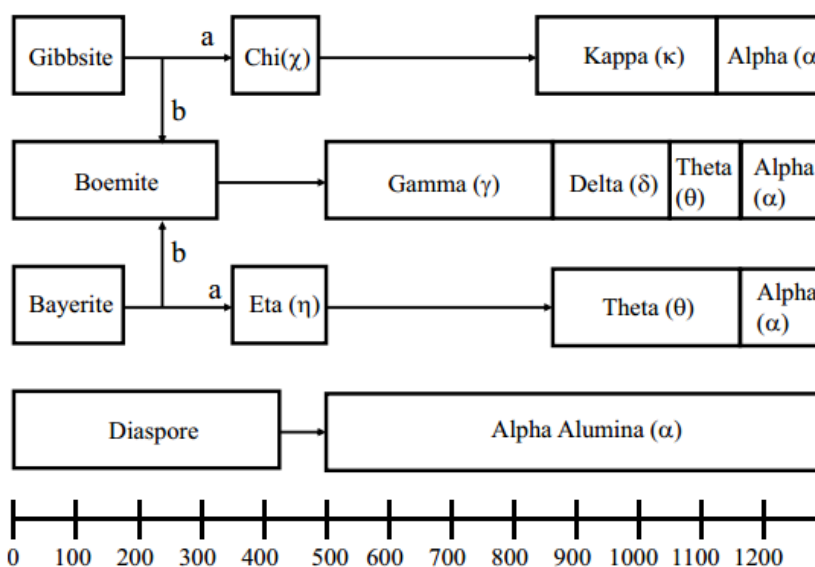
Comercialmente, a alumina é produzida a partir da bauxita, mineral heterogêneo, formado pela mistura de hidróxidos de alumínio hidratados: gibbsita [$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$] e os polimorfos boehmita [$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$] e diaspório [$\alpha\text{-AlO}(\text{OH})_3$] [114]. A alumina pura é produzida através do processo Bayer, que consiste em dissolver a bauxita com solução de hidróxido de sódio a quente, gerando uma solução de aluminato de sódio, obtendo-se o óxido de alumínio após sua calcinação [114, 115], Porém esse processo nem sempre fornece partículas com morfologia e pureza adequadas para certos tipos de aplicações [114].

Visando compreender as diferentes fases da alumina até a formação de uma fase estável ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) a temperatura e pressão ambiente, pesquisas tem se voltado para esse propósito [116, 117]. Geralmente, tratamentos térmicos em temperaturas baixas geram

aluminas de transição, como, κ , δ , η , θ ; ao utilizar temperaturas entre 500°C e 800°C, as aluminas são denominadas como fases de transição de baixa temperatura, como por exemplo, as fases γ -Al₂O₃ (gama) e η -Al₂O₃ (eta). Se a temperatura for superior a 800°C são denominadas como fases de transição de elevada temperatura, como a fase δ -Al₂O₃ (delta), θ -Al₂O₃ (teta) e α -Al₂O₃ (alfa) [115, 116,118,119]. Na Figura 4 são apresentadas as temperaturas de transição de fase da alumina.

A formação de fases é dependente da pureza dos materiais de partida e do tratamento térmico empregado [116, 119]. À temperatura ambiente, todas as aluminas de transição são reprodutíveis, mas não é possível reverter à sequência de transformação com a diminuição da temperatura [116, 119]. A característica geral dos padrões de difração da alumina em pó são reflexos do elevado grau de desordem de estrutura de transição, existindo uma semelhança entre os padrões indicando aspectos estruturais que estão presentes em todas as fases [120].

Figura 4 – Transformações de fase da alumina em função da temperatura de calcinação.



Fonte: Shirai et al., 2009 [112].

Entre as aluminas de transição, a γ -alumina é a mais utilizada devido à alta estabilidade mecânica, elevada área específica, resistência à sinterização em uma ampla faixa de temperatura, com destaque para a utilização como suporte catalítico e quando comparada com as fases da alumina de baixa temperatura, é a fase com maior estabilidade térmica [49, 121, 122]. A base dessas propriedades é a natureza desordenada da γ -alumina, que possui estrutura tipo espinélio, que é um óxido ternário de fórmula AB₂O₄, onde A é um cátion metálico divalente, que geralmente ocupa um sítio tetraédrico e B representa um cátion

metálico trivalente, que irá ocupar um sítio octaédrico em um cristal com estrutura cúbica [49, 122]. Na estrutura tipo espinélio da γ -alumina, os íons O^{2-} formam uma estrutura do tipo cúbica de face centrada (CFC), enquanto os íons Al^{3+} estão desordenados ocupando ambos os sítios octaédricos e tetraédricos [123, 124].

De forma comparativa, a forma estável da alumina, a α -alumina, que pode ser representada por M_2O_3 (em que M representa um metal qualquer), onde óxidos metálicos com essa fórmula apresentam uma estrutura denominada “coríndon/corundum”, cristaliza-se no sistema hexagonal-romboédrico, com cada átomo de alumínio circundado por seis átomos de oxigênio, sendo, portanto, formada por um empacotamento hexagonal compacto de íons O^{2-} , com íons Al^{3+} ocupando sítios octaédricos [125, 126].

Estruturas do tipo espinélio têm aplicações como pigmentos, materiais refratários e sensores, por serem estáveis, com altos pontos de fusão e elevada área específica [49,127]. Em relação à aplicação como pigmentos, os espinélios possuem propriedades estáveis sobre a ação de vários fatores, além de grande capacidade de coloração e por isso constituem um grupo de materiais de uso comum na indústria cerâmica [49,127].

Os pigmentos que pertencem ao grupo dos espinélios são formados pela associação entre óxidos trivalentes e bivalentes, com estrutura cristalina bastante complexa [49, 62]. Algumas estruturas servem de redes hospedeiras para alojar os cátions cromóforos, que são responsáveis pela cor, como exemplos de cátions cromóforos temos: $Fe^{3+,2+}$, $Co^{3+,2+}$, Cr^{3+} , $Mn^{4+,3+}$ e V^{2+} [49, 62]. A adição do íon cromóforo na rede cristalina pode gerar alterações nas propriedades na rede hospedeira utilizada, como por exemplo, na morfologia e na reatividade do material [128].

Pesquisas atuais estão em busca da obtenção de novas estruturas ou matrizes, que possam alojar os cátions, melhorando a estabilidade dos pigmentos, com um processo a baixo custo, ampliando a gama de cores dos mesmos [129], pois as tonalidades e cores dos pigmentos variam de acordo com a matriz utilizada, com o tipo e quantidade de material utilizado, com o método de síntese empregado, entre outros [119].

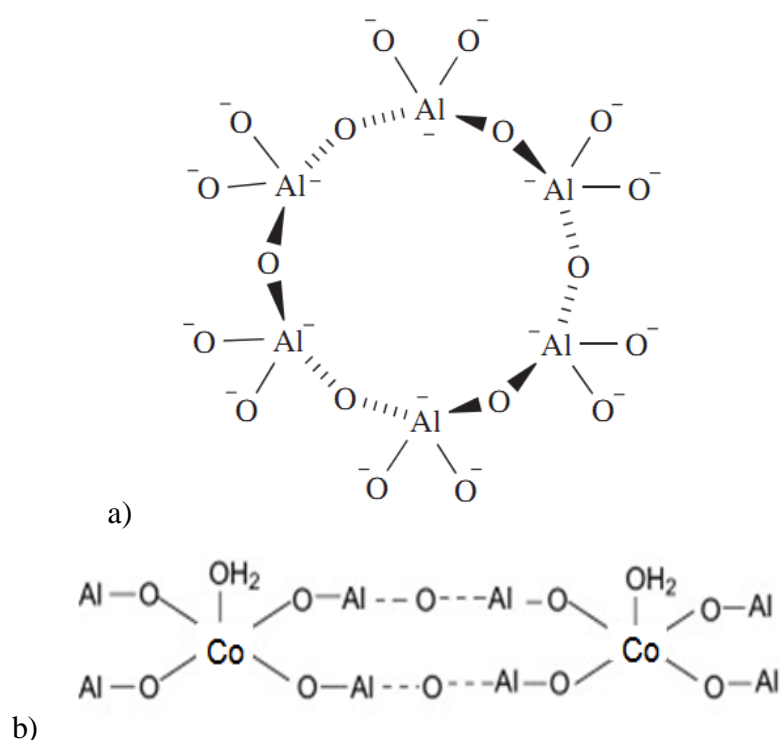
Para atuar como estruturas de pigmentos, algumas condições principais precisam ser satisfeitas, como por exemplo: baixa solubilidade; temperatura de fusão elevada; empacotamento compacto ou quase compacto dos oxigênios estrutural; o estado de oxidação deve se manter inalterado e distribuição granulométrica homogênea [1]. Nesse panorama, o óxido de alumínio (Al_2O_3) é o mais utilizado industrialmente nas aplicações cerâmicas, como rede hospedeira de cátions, devido ao baixo custo do material, já que a matéria-prima do qual

provém também é de baixo custo e por ser um material refratário, com alto ponto de fusão; suportar altas temperaturas; grande reserva de material no ambiente alta dureza, resistência à abrasão e a corrosão; alta condutividade térmica, superior até mesmo a outros óxidos cerâmicos [3].

3.6.2 Aluminatos

Aluminatos são compostos que contêm um grupo oxianion (AlO_2^-) e quando combinados na forma de óxidos mistos apresentam estrutura de espinélio de fórmula geral $[\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4^{-2}]$, contendo alumínio como Al^{3+} [130]. A Figura 5 (a) apresenta a estrutura geral do grupo aluminato e a Figura 5 (b) a estrutura do aluminato combinado com um metal de transição.

Figura 5 – Grupos aluminatos na forma pura (a) e de óxidos mistos (b).



Fonte: a) Housecroft, 2005 [130] e b) Alfenas et al. 2011 (adaptado) [131].

3.6.2.1 Aluminato de Cobalto

A adição de cobalto no óxido de alumínio ou a mistura de sais de cobalto e alumínio seguidos de queima a elevadas temperaturas gera pós de aluminato de cobalto (CoAl_2O_4),

utilizados como pigmentos azuis cerâmicos inorgânicos, tendo aplicações também em catálise [132,133]. Esse material possui estrutura tipo espinélio normal (sítios tetraédricos são ocupados por cátions A^{2+} e os sítios octaédricos pelos cátions B^{3+}), onde, portanto íons Co^{2+} ocupam posições tetraédricas e Al^{3+} posições octaédricas [134,135,136].

A cor azul intensa, característica desse tipo de aluminato é consequência do seu tipo de estrutura e também da existência para o íon metálico de um sítio tetraédrico [137]. A estabilidade do aluminato de cobalto deve-se a localização do íon Co^{2+} dentro de um empacotamento compacto de íons óxidos [137].

Esse material já foi preparado por vários métodos distintos [20, 138 - 142]: 1) através da mistura de pós de Co e Al, calcinados a 800 °C, resultando em um pigmento de coloração azul clara; 2) pela coprecipitação de solução aquosas de alumínio e cobalto com calcinações a 400 °C e 800 °C, produzindo sólidos de cor azul esverdeado ou 3) mistura de pó de alumina dissolvida em solução de nitrato de cobalto hexahidratado, calcinado a 1200 °C, produzindo um material de cor azul; e dependendo do precursor utilizado, da temperatura de calcinação empregada e do método de síntese escolhido, a coloração e/ou tonalidade obtida pode ser diferente [57].

3.6.2.2 Aluminato de Ferro

O aluminato de ferro ($FeAl_2O_4$) ou hercinita é um óxido com estrutura do tipo espinélio, onde 1/8 dos sítios tetraédricos são ocupados por cátions Fe^{2+} e metade dos sítios octaédricos são ocupados por cátion Al^{3+} [143]. Dependendo do processo de formação, o aluminato de ferro pode ter cátions Fe^{3+} em posições octaédricas [143]. As principais aplicações desse material são como componentes de materiais refratários da indústria de cimento, empregados com a função de melhorar a estabilidade química [144], como pigmentos aplicados para colorir porcelanas [145] ou como materiais magnéticos [146].

3.6.2.3 Aluminato de Níquel

O aluminato de níquel, de fórmula $NiAl_2O_4$, é um óxido composto por cátions mistos, assim também como os aluminatos de cobalto e ferro, possui estrutura do tipo espinélio normal, com íons alumínio ocupando sítios octaédricos e íons níquel ocupando sítios tetraédricos [147]. Na forma cristalina apresenta coloração verde azulada, sendo estável

em altas temperaturas, possuindo importantes aplicações na área de catálise por apresentar elevada área superficial, cerâmica e também é empregado como pigmento [148].

Estudos demonstram que a adição de níquel a uma matriz dá reforço ao material, tornando-o mais resistente [149]. Outras pesquisas fazendo uso de diferentes pressões mostraram que pressões elevadas geram mudanças na estrutura do aluminato de níquel, sendo possível até mesmo ocorrer à inversão do espinélio $B(AB)O_4$, ou seja, em que todos os sítios tetraédricos são ocupados por cátion B^{3+} enquanto um número igual de cátions A^{2+} e B^{3+} compartilham sítios octaédricos [140,150].

O aluminato de níquel pode ser obtido por vários processos: reação no estado sólido, onde os óxidos de alumínio e níquel são misturados e calcinados a altas temperaturas e por longo tempo, gerando óxidos com pequena área específica [151]; método sol-gel, obtendo uma área superficial maior [152]; além de métodos de coprecipitação e também reações usando o método dos precursores poliméricos [153], porém dependendo do método de síntese empregado a área superficial obtida pode ser diferente [147, 154].

3.7 A ORIGEM DAS CORES

A cor de um objeto ou material é resultado das absorções eletromagnéticas na faixa da luz do visível e estão relacionadas com comprimentos de onda específicos. É dependente da composição do espectro da luz que incide sobre amostra, da refletância ou transmitância do material, da resposta do observador e da geometria ótica de visualização. Ou seja, a cor pode ser definida em função da interação de três variáveis distintas: fonte de luz, objeto iluminado e observador [155, 156].

Quando uma fonte de luz incide sobre um objeto podem ocorrer três fenômenos distintos: reflexão, absorção ou transmissão [155]. A transmissão tem relação com a translucidez de um objeto, enquanto que a absorção e a reflexão são os mais relevantes do ponto de vista da percepção da cor, devido à capacidade de absorver ou refletir determinados comprimentos de onda, que são característicos de cada material [155].

A propagação da luz ocorre através das ondas eletromagnéticas e o olho humano é sensível à radiação eletromagnética dentro da faixa do visível (aproximadamente 380 nm – 780 nm). Esta faixa delinea as sete cores visíveis, que diferem umas das outras pelo seu comprimento de onda: violeta (380 – 440 nm); azul (440 – 485 nm); ciano/anil (480 – 500

nm); verde (500 – 565 nm); amarelo (565 – 590 nm); laranja (590 – 625 nm) e vermelho (625 – 780 nm) [157].

As cores em um objeto atuam de forma diferente das cores dos feixes de luz, pois a superfície do objeto onde a luz incide absorve certos comprimentos de onda e refletem outros e são os comprimentos de onda refletidos nos objetos que formam as cores observadas [155]. A cor de um objeto decorre dos comprimentos de onda que ele absorve e conseqüentemente daqueles que ele reflete. Portanto, um objeto é visto como vermelho porque reflete apenas a parte do espectro correspondente ao comprimento de onda da cor vermelha [155].

A percepção da luz pelo ser humano pode ser explicada pela teoria de Young – Helmholtz, a qual propõe que o olho humano contém três tipos de receptores de cor, que respondem mais fortemente aos comprimentos de onda do vermelho (Longo – L), verde (Médio M) e violeta/azul (Curto – C), que seriam as cores primárias fisiológicas, que através de combinações originariam todas as outras cores [157, 158]. Segundo essa teoria cada receptor possui grande sensibilidade à luz, porém com diferentes pontos máximos e, portanto a percepção da cor é determinada pela média dessas três respostas, entretanto essa teoria era falha ao tentar explicar como algumas combinações de cores cancelavam umas às outras e em outros casos esse efeito não ocorria [155, 157].

Para sanar essas dúvidas foi proposta a teoria de oponência das cores, que leva em consideração a existência de três canais de cores oponentes e mutuamente inibitórios: vermelho - verde, azul – amarelo e branco – preto [159, 160]. Ela está baseada na hipótese da ativação de um membro de cada par, ou seja, a luz amarela não só ativaria os fotorreceptores para o amarelo, mas também inibiria a percepção do azul [159, 160].

As duas teorias juntas formam a base atual do entendimento da visão das cores, levando em consideração que a percepção da cor é alterada de observador para observador, pois são resultantes das respostas psicológicas e fisiológicas ao estímulo de energia radiante e qualquer fator como fadiga, stress ou até mesmo as condições de iluminação, comprometem o resultado de uma avaliação de cor [155, 158].

As variações que existem entre as cores estão associadas a três propriedades diferentes: tonalidade, luminosidade e saturação. A **tonalidade** corresponde à longitude de onda particular da cor; a **saturação** mede a pureza ou intensidade de uma cor e a **luminosidade** diz respeito à claridade ou obscuridade de uma cor [155, 161]. Deve-se considerar que a cor não é uma característica absoluta de um objeto, mas sim uma percepção humana [155].

Na tentativa de minimizar problemas relacionados com a percepção e a comunicação da cor foram criados alguns sistemas de cores e para que seja possível obter um método objetivo de avaliação das cores é preciso também de um sistema de classificação ordenado das cores e equipamentos que consigam quantificar essas diferenças [162].

É possível especificar a cor em termos físicos e de percepção, sendo a cor física estudada através da espectrofotometria e a cor percebida pela colorimetria [155]. O sistema atualmente aceito e baseado em princípios perceptuais é chamado de HSV, proposto por Albert Munsell, é uma coleção de amostras criadas para representar intervalos iguais de percepção entre amostras adjacentes, as quais são apresentadas em termos de três coordenadas H (hue - matiz), S (chroma - croma) e V (*value* - valor) [158]. O matiz (H) define a cor (vermelho, amarelo, etc.) e é o comprimento de onda observado; croma (S) é o grau de pureza da cor ou o grau de saturação (exemplo: vermelho claro médio e escuro) e valor (V) é uma propriedade acromática, corresponde à variação de brilho ou a luminosidade de uma amostra [158].

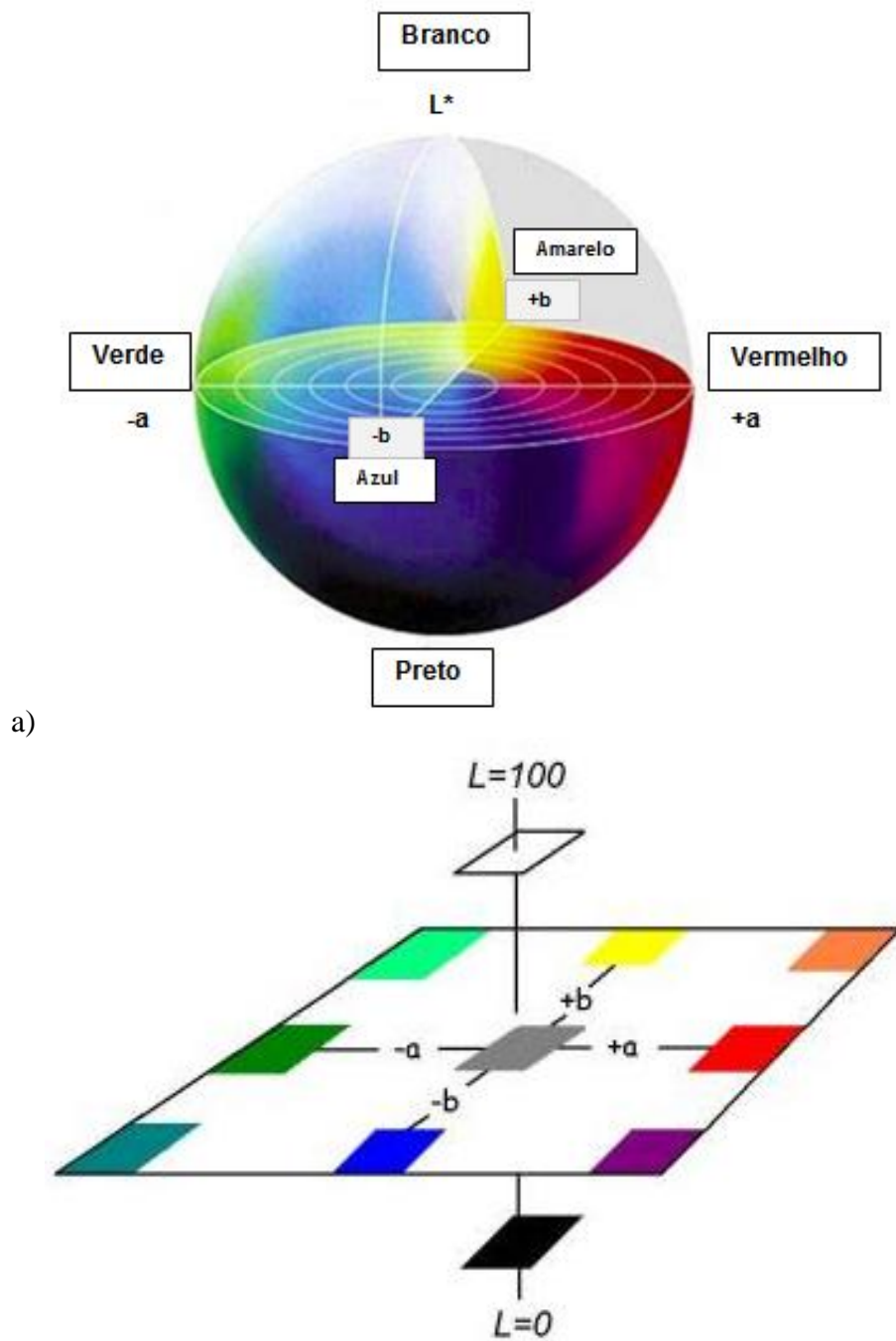
O sistema mais utilizado para classificar as cores foi desenvolvido em 1976 pela CIE – Commission Internationale de l’Eclairage (Comissão Internacional de Iluminação) que padronizou matematicamente as cores apresentando-as em gráficos inicialmente em 1931 com o CIE-RGB (R = red; G = green e B = blue), posteriormente o método foi modificado para evitar a existência de coordenadas negativas existentes no método anterior e recebeu o nome de CIE X, Y, Z (valores tristímulos) [155, 158].

A CIE padronizou tanto o observador quanto a fonte iluminante, sendo o iluminante a distribuição da energia espectral da fonte de luz e o observador padrão a representação da média da população com visão de cor normal [158, 163]. O iluminante padrão mais utilizado é o D65, que representa uma fase de luz do dia, com temperatura de cor de 6504 K. Os dados do observador padrão consideram padrões diferentes de 2° e 10°, sendo 10° o mais utilizado por corresponder a as condições de visualização frequentemente utilizadas nas indústrias de pigmentos [158, 163].

A falta de uniformidade visual do diagrama da CIE de 1931 fez com que ele fosse modificado para facilitar os cálculos de interpretação das cores e o sistema foi renomeado para CIEL*a*b* ou CIELAB [163]. Os valores de X, Y e Z foram transformados em L*, a* e b* (Figura 6), permitindo especificações de percepções de cores em termos de um espaço tridimensional [155]. O eixo L ou L* é denominado luminosidade, sendo proporcional ao valor no sistema Munsell de cor, variando de 0 (preto) a 100 (branco) [155].

As coordenadas a^* e b^* representam a cromaticidade, onde a^* corresponde ao eixo verde-vermelho e b^* ao eixo azul-amarelo (Figura 6), e não apresentam limites específicos em termos numéricos [155].

Figura 6 – Espaço de cor CIELAB.



b)
Fonte: a) InfoSign, 2013 (adaptado) [167] e b) Alfenas et al. 2011 (adaptado) [131].

Um dos aspectos mais importantes deste sistema de cor é a sua forma de organização em um espaço tridimensional uniforme, com elementos igualmente espaçados com base na percepção de cor visual [161]. De forma alternativa, podem ser utilizadas as coordenadas L^* , C^* e h^* , onde L^* representa a luminosidade, C^* representa a intensidade ou saturação da cor e h^* corresponde à tonalidade [155].

A mudança total de uma cor no sistema CIELAB é fornecida pelo ΔE ou ΔE^* que é utilizado para expressar qualquer diferença de cor e é calculado através das coordenadas colorimétricas L^* , a^* e b^* [163]. O ΔE pode ser calculado através da Equação 2, onde L_1 , a_1 e b_1 representam a leitura final da amostra e L_0 , a_0 e b_0 representam a leitura inicial da amostra [163]. A representação gráfica do sistema CIELAB e das cores através do sistema de coordenadas L , a e b pode ser observada de acordo com a Figura 6.

$$\Delta E = [(L_1 - L_0)^2 + (a_1 - a_0)^2 + (b_1 - b_0)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

A cor em um pigmento inorgânico é derivada de um íon cromóforo, que geralmente é um metal de transição que devido às transições eletrônicas, responsáveis pelas bandas geradas no espectro, geram as cores nos pigmentos [164]. De maneira geral, a cor pode ser definida pela posição que o cátion ocupa nos sítios octaédricos ou tetraédricos e outras propriedades de um pigmento como a difusividade e a susceptibilidade magnética são influenciadas pela ocupação dos cátions [165].

Elementos de transição como vanádio, cobalto, níquel, manganês, entre outros, caracterizados pelo subnível “d” incompleto são geralmente adicionados a materiais brancos, para produção da cor [166]. Para esses elementos, os níveis eletrônicos de energia contribuem para a formação da cor e essas cores estão suscetíveis a mudanças nos números de coordenação e na natureza dos íons adjacentes [166].

3.8 PIGMENTOS COM MÚLTIPLAS FUNÇÕES: REFLETÂNCIA À RADIAÇÃO SOLAR E APLICAÇÕES BIOLÓGICAS

3.8.1 Reflexão na Região do Infravermelho Próximo (NIR)

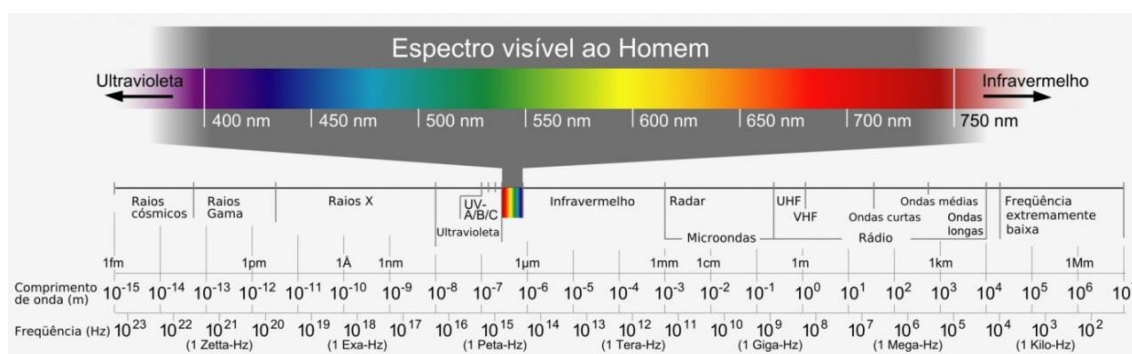
Alguns fenômenos climáticos como o calor extremo, chuvas torrenciais ou secas têm se tornado comuns no Brasil e no mundo nos últimos anos [168, 169]. Dados do Instituto

Nacional de Meteorologia e do National Oceanic Atmospheric Administration evidenciam que os verões brasileiros tem se tornado cada vez mais quentes e que a temperatura média da terra e dos oceanos tem aumentado, respectivamente [168, 169].

O calor extremo favorece a formação de ilhas de calor que são aumentos de temperatura que ocorrem nas zonas urbanas em relação às zonas rurais [170]. As ilhas de calor nos centros urbanos são mais intensas nos dias de verão, com céu aberto e pouco vento, podendo nessa situação a temperatura de diversas superfícies se tornar mais quente que a temperatura do ar [171].

O espectro eletromagnético é composto por diferentes comprimentos de onda, que vão desde os raios gama, que possuem menor comprimento de onda até as ondas de rádio e televisão que possuem maior comprimento de onda, conforme mostra a Figura 7 [172].

Figura 7 – Espectro de radiações eletromagnéticas.



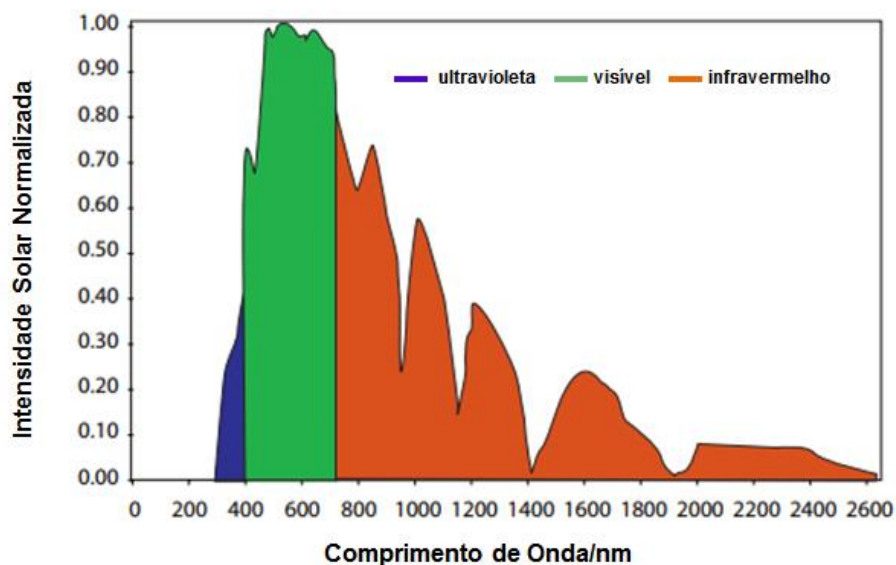
Fonte: Rozzo, 2015 [173]; Massuia, 2013 [174].

A radiação oriunda do sol que chega até a superfície terrestre tem comprimentos de onda que variam de 295 nm (33.900 cm^{-1}) a 2500 nm (4000 cm^{-1}), compreendendo as regiões ultravioleta, visível e infravermelho próximo do espectro eletromagnético [175]. A região do ultravioleta (UV) corresponde a comprimentos de onda entre 295 nm – 400 nm aproximadamente, estando localizada na região invisível do espectro eletromagnético e correspondendo apenas a 5 % da energia solar que chega a superfície da Terra [175, 176]

A região do visível (400 nm – 780 nm) é formada por ondas eletromagnéticas visíveis para o ser humano, como na decomposição da luz branca nas cores do arco-íris [175]. Cada cor possui um comprimento de onda específico, sendo a luz branca a mistura de todas as cores do espectro [175]. Cerca de 46 % - 50 % da energia solar está situada nessa região e os pigmentos absorvem parte da luz visível, refletindo o restante, sendo o comprimento de onda refletido que dá a sensação da cor do pigmento [175, 176].

A região do infravermelho próximo (NIR) corresponde à região do espectro em que os comprimentos de onda são maiores do que os comprimentos de onda da região do visível, compreendendo a faixa entre 780 nm – 2500 nm, sendo que essa região não é visível ao olho humano, mas pode ser sentida na forma de calor, correspondendo entre 45 % - 49 % da energia solar, conforme Figura 8 [175, 176]. A geração de calor está concentrada de 780 nm a 1100 nm, região que ao ser absorvida causa o aquecimento da superfície [175].

Figura 8 – Energia solar em função do comprimento de onda.



Fonte: Wong et al., 2008 (adaptado) [171].

Ao incidir um feixe de luz sobre uma amostra podem ocorrer três fenômenos diferentes: absorção, reflexão e transmissão, sendo a transmissão da luz desprezada se a amostra possuir uma espessura óptica suficiente ou caso a amostra não absorva ou absorva fracamente em alguma região, somente a reflexão da luz deve ser considerada [176]. A reflexão pode ser difusa ou especular, onde a especular ocorre em amostras de superfície lisa, em que a luz incidente é refletida no mesmo ângulo, sendo percebida pelo brilho e a difusa está relacionada com amostras onde a radiação incidente consegue penetrá-la, sendo refletida pelos contornos das partículas em pó presentes na amostra [176].

A reflexão difusa depende do tamanho da partícula, pois quanto menor o tamanho da partícula maior será o número de reflexões no contorno dos grãos, além disso, a profundidade de penetração da radiação incidente é menor, acarretando a diminuição da absorção e aumento da refletância [176]. As radiações não refletidas pelo do espectro solar são absorvidas pela superfície de um material, levando a um aumento da temperatura [176]. A refletância em

diferentes comprimentos de onda é medida segundo a norma ASTM G173-03, obtendo-se um valor único de Refletância Solar Total, de forma geral as cores escuras tendem a tornar a temperatura das superfícies mais elevadas em decorrência da maior absorção na região do visível do que as cores mais claras com o mesmo nível de refletância na região do infravermelho próximo [177, 178].

Para diminuir a temperatura das superfícies são usadas tintas reflexivas/refletivas, que são materiais frios que visam refletir a radiação solar que gera calor, não alterando a cor inicial da tinta, apenas formam uma barreira de proteção à radiação solar na região do infravermelho próximo, minimizando o aquecimento da superfície [179]. Para serem classificadas como materiais seletivos frios, as tintas precisam apresentar elevada emissividade e alta refletância à radiação solar, sendo as tintas de cores claras as que apresentam o melhor desempenho do que as tintas escuras [179].

Para melhorar esse percentual de refletância em qualquer tinta é possível incorporar pigmentos que tenham moderada ou alta refletância na região do infravermelho próximo e nesse sentido, pigmentos reflexivos coloridos ou pigmentos frios são materiais que absorvem parcialmente ou totalmente a radiação na região do visível e refletem uma quantidade significativa da radiação infravermelha [180]. Esse tipo de pigmento pode ser de origem orgânica ou inorgânica, porém os inorgânicos são maioria [180]. Pigmentos inorgânicos são em sua maioria óxidos, com boa resistência a intemperismos e alta estabilidade da cor, favorecendo a sua aplicação em partes externas de construções, por exemplo [180].

A refletância de um pigmento inorgânico está relacionada com o tamanho, formato e porosidade das partículas, distribuição do tamanho de partícula, textura da superfície, composição química, entre outros [175, 176]. Ao ser aplicado, a refletividade das partículas do pigmento depende do meio em que foi inserida, da sua quantidade, da concentração da resina e comprimento de luz incidente [175]. Outro fator que afeta a refletância é a espessura da tinta, pois camadas mais espessas aumentam a quantidade de partículas reflexivas, porém é importante obter uma película de tinta com distribuição uniforme das partículas de pigmento, para que a refletância ocorra de maneira igual em qualquer parte [175].

3.8.2 Atividade Antioxidante

Antioxidantes são substâncias que impedem ou retardam a velocidade de uma reação de oxidação por meio de alguns mecanismos, podendo inativar radicais livres através da

doação de átomos de hidrogênio ou de elétrons, transformando esses radicais em substâncias estáveis [181]. Também podem ser definidos como substâncias que diminuem ou previnem a oxidação de outra substância, presente em menor concentração quando comparada a substância oxidável de interesse [182].

Os radicais livres podem ser definidos como espécies que contém um ou mais elétrons desemparelhados, sendo altamente reativos devido à instabilidade estrutural decorrentes de elétrons que não estão emparelhados [182]. A definição mais utilizada trata os radicais livres como espécies reativas, que inclui além dos radicais livres, outros tipos de espécies que não possuem elétrons desemparelhados, mas são reativas devido a sua instabilidade [183].

Várias técnicas têm sido empregadas para determinar o potencial antioxidante *in vitro* de diversos materiais, permitindo uma seleção prática, rápida e barata de substâncias que possuem acentuada capacidade biológica [184]. Porém, não existe apenas um método de avaliação para determinado composto ou substância, pois existem diversos tipos de radicais livres e várias formas de ação em materiais, ou seja, quanto mais métodos forem utilizados para caracterizar uma substância, melhor será a avaliação realizada, pois cada técnica apresenta uma matriz com reações e princípios diferentes, podendo se comportar de maneira diferenciada para cada substância [184].

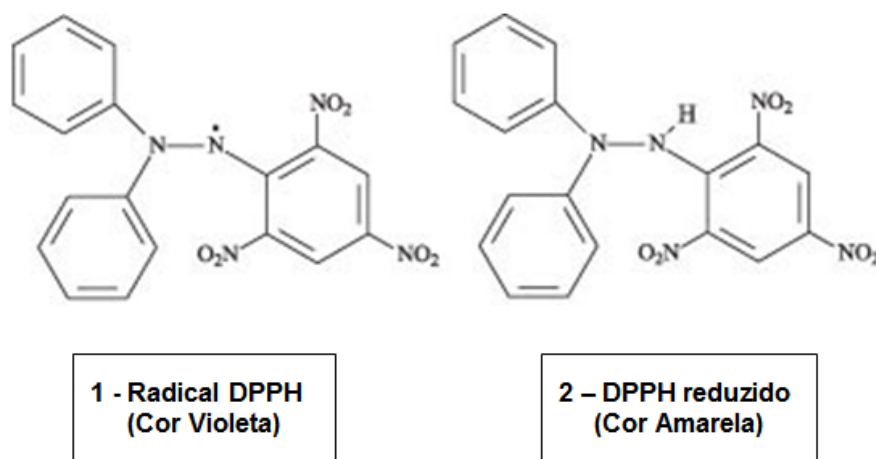
Entre os métodos mais utilizados destacam-se o DPPH (sequestro do radical 2,2-difenil-1-picril-hidrazil), ABTS (sequestro do radical 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolin) 6-ácido sulfônico), FRAP (capacidade de reduzir o ferro) e atividade de sequestro do radical hidroxila (HO•), por serem métodos fáceis, rápidos e sensíveis [181, 184, 185]. Porém, para realizar essa análise em pigmentos inorgânicos é necessário escolher métodos em que a cor do pigmento não dificulte a observação da reação e entre esses métodos é possível citar o DPPH e a atividade de sequestro do radical hidroxila (HO•).

O método DPPH consiste na inibição dos radicais DPPH, baseando-se na transferência de elétrons de um composto antioxidante para um oxidante [181, 186]. Através da estrutura do DPPH (Figura 9) é possível verificar que o composto pode aceitar um elétron ou radical hidrogênio para então se transformar em uma molécula estável [184]. Esse radical apresenta absorção característica no comprimento de onda de 517 nm e em solução orgânica mostra coloração violeta [187, 188].

Um material que apresente propriedades antioxidantes pode doar um átomo de hidrogênio ou transferir um elétron para a molécula de DPPH, transformando-a em uma

molécula estável e, causando assim a alteração da cor violeta escura para amarelo claro [184, 189]. A mudança de cor (violeta para amarelo) resulta na diminuição da absorbância do radical DPPH, pode ser monitorada por um espectrofotômetro UV/VIS para a determinação da capacidade antioxidante combinado com um padrão geralmente sintético [184].

Figura 9 – Estrutura química do DPPH na forma radical (1) e não radicalar (2).



Fonte: Alves et al., 2010 (adaptado) [184].

O método do sequestro do radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$) trata do radical hidroxila que é o radical mais reativo dentre as espécies reativas de oxigênio [190, 191]. Este radical geralmente ataca as moléculas por abstração de hidrogênio e pode ser gerado através de reações de peróxido de hidrogênio com metais de transição, pela homólise da água [190, 191]. Esse teste é considerado simples e barato, porém é necessário que o material a ser testado não tenha reação com o precursor do radical hidroxila, pois se isso ocorrer impedirá a formação dos radicais livres; e a reação do material antioxidante com o radical hidroxila não deve gerar produtos que apresentem coloração [184, 190, 191].

Um produto que pode sofrer alterações devido à formação de radicais livres são as tintas, que quando expostas a condições extremas e adversas podem sofrer mudanças nas propriedades mecânicas, na resistência química, de adesão, na redução de brilho, na descoloração, trincas e fissuras, entre outras do filme já curado ou seco, afetando a sua durabilidade que é uma característica importante para determinar a qualidade do produto [192, 193].

Os principais processos fotoquímicos de degradação da tinta são a foto-oxidação e a hidrólise quando expostos à radiação solar, ao ar, à umidade e à temperatura [194]. A radiação

solar é uma fração da radiação eletromagnética a qual a terra está exposta e algumas radiações de alta energia ($\lambda < 290$ nm) são absorvidas pela camada de ozônio, e aproximadamente 5 % da radiação ultravioleta (UV) alcança a superfície terrestre, sendo responsável, principalmente, pelas degradações ocasionadas nos polímeros (constituintes das tintas) expostos aos ambientes externos, conduzindo a rupturas na cadeia polimérica, diminuindo o grau de polimerização e promovendo a fragilização das propriedades [194].

A tinta curada ou seca absorve a radiação ultravioleta, ocasionando a alteração do módulo de vibração das moléculas, produzindo um estado excitado de alta energia, podendo ocasionar a ruptura homolítica de ligações levando à geração dos radicais livres [193]. Na propagação, os radicais livres reagem com o oxigênio, ocasionando a auto-oxidação, formando hidroperóxidos e peróxidos [193]. Posteriormente, são formados produtos instáveis que, quando expostos à radiação solar, se dissociam, formando radicais alcóxi (PO·) e hidroxil (HO·) [193]. Esses radicais são altamente reativos para a abstração do hidrogênio, com formação de radicais poliméricos ocasionando a auto degradação do polímero [193].

A radiação pode causar a quebra da estrutura das resinas gerando desgaste da cor e do brilho, oxidação das duplas ligações e cisão dos segmentos dos polímeros [22, 195]. Além disso, o vapor de água, o oxigênio, os gases corrosivos como o SO₂, HCl, H₂S, NO₂ e NO₃ também contribuem para essa degradação ([196].

Para evitar esse efeito nas tintas, são utilizados estabilizadores ou absorvedores de radiação ultravioleta, adicionados durante o processo de fabricação desse produto, o qual é composto por aditivos, solventes, pigmentos e resina [196]. Caso o pigmento a ser adicionado na tinta apresente esse tipo de propriedade se faz necessária à adição de menores quantidades de aditivos, diminuindo os custos relacionados à produção [196].

3.8.3 Atividade Antimicrobiana

A resistência dos microrganismos (fungos e bactérias) contra agentes antibacterianos tem se tornado um problema mundial [197]. Em resposta a essa resistência, a procura por novos materiais com propriedades antibacterianas tem chamado a atenção das indústrias farmacêuticas, juntamente com estudos em Universidades para isolar e identificar esses compostos [198].

Compostos antimicrobianos podem ser definidos como materiais procedentes de seres vivos, microrganismos ou vegetais, como também aquelas sintetizadas em laboratório,

que em pequenas concentrações apresentarem atividade letal ou inibitória contra espécies de fungos ou bactérias [199, 200]. A ação de um material antimicrobiano está relacionada à inativação das enzimas celulares, além de mudanças na permeabilidade das membranas celulares [201, 202].

O modo de ação dos agentes antimicrobianos é estabelecido por diversas formas, sendo classificados de acordo com seu local de atuação, assim, existem antimicrobianos que atuam na parede celular, na síntese de DNA, na síntese proteica celular e outros que afetam a atividade enzimática intracelular [203]. No entanto, independentemente do mecanismo de ação, é preciso que todos os antimicrobianos tenham amplo espectro de ação, toxicidade seletiva e mecanismo de ação específico, atuando particularmente nas células-alvo [204]. Caso a substância provoque a eliminação do agente bacteriano, é denominada bactericida e se a substância somente inibir o crescimento e a reprodução bacteriana sem provocar sua morte imediata, será denominada de bacteriostática [205].

Vários métodos de laboratório podem ser empregados para testar a sensibilidade de bactérias e fungos frente aos agentes antimicrobianos [206]. Entre os mais utilizados é possível citar os métodos do disco - difusão em ágar e microdiluição em caldo [206, 207]. Todavia, a análise da concentração inibitória mínima (CIM ou MIC) ou microdiluição seriada em caldo, tem sido uma das metodologias mais aplicadas, pois este teste, além de avaliar a atividade antimicrobiana, possibilita a determinação da concentração mínima necessária para inibir o crescimento dos microrganismos [207].

A determinação da Concentração Inibitória Mínima (CIM) pelo método da microdiluição é um ensaio tanto quantitativo e qualitativo *in vitro* aplicado para avaliar o potencial da atividade antibacteriana [206, 207]. Este método apresenta como vantagens a alta sensibilidade e a necessidade de uma quantidade mínima de reagentes, possibilitando um maior número de réplicas e, então, um aumento na confiabilidade dos resultados [206, 207]. Outra vantagem deste método é a avaliação do comportamento de diferentes microrganismos frente a diferentes concentrações dos compostos analisados [206, 207]. O crescimento antibacteriano e a concentração mínima inibitória podem ser observados visualmente nas placas, sendo que as culturas que não apresentam crescimento são usadas para inocular placas com meio sólido, de forma a determinar a concentração bactericida mínima (CBM) [207, 208].

Entre os microrganismos mais comuns é possível citar as bactérias e fungos. As bactérias são microrganismos unicelulares, procariotos (desprovidos de envoltório nuclear e

organelas membranosas), encontrados em todos os ambientes, que podem possuir patogenicidade e provocar infecções [209].

As bactérias possuem uma organização celular simples, formadas basicamente por uma membrana plasmática recoberta por uma parede celular, com seu material genético localizado normalmente em uma região do nucleóide, existindo, em alguns casos, moléculas menores de DNA chamadas de plasmídeos [210]. Existe também nas bactérias o processo de recombinação genética, que permite que elas se transformem em microrganismos capazes de degradar determinadas substâncias, como, por exemplo, alguns fármacos, tornando-as resistentes aos mesmos [211].

A maioria das bactérias possuem formas que podem ser descritas como bacilos, esferas ou espirais, porém, algumas delas possuem o formato de estrela ou de quadrado [210]. As bactérias podem ser encontradas na forma isolada ou formando pares, grupos, cadeias ou outros agrupamentos e podem ser classificadas a partir das características da parede celular que possuem em Gram - positivas e Gram - negativas [210, 212]. As bactérias Gram - positivas têm parede celular mais simples, compostas de peptidoglicanos (90 %), diferindo das Gram - negativas, que possuem uma quantidade menor de peptidoglicanos, com estrutura mais complexa por ter uma parede externa de lipopolissacarídeos, tornando os microrganismos pertencentes a essa família mais resistentes [210, 212]. De acordo com a estrutura da parede celular da bactéria, elas apresentarão colorações distintas segundo a técnica de Gram, sendo classificadas em Gram - positivas as bactérias que tiverem coloração violeta e Gram - negativas com a cor avermelhada [210, 212].

Os fungos são microrganismos eucariontes, podendo ser unicelular ou multicelular, onde os unicelulares normalmente são chamados de bolores, produzindo uma estrutura filamentosa em nível microscópico e os fungos multicelulares são chamados de leveduras, apresentando uma morfologia de diferentes formas, de esférica a ovóide e de elpsóide a filamentosa [209]. Em algumas situações os fungos podem ser prejudiciais à saúde humana, animal, de plantas e podem ocasionar a deterioração de materiais [209]. Os fungos obtêm seu alimento através da absorção de material orgânico disponível no ambiente [210].

Nesse sentido, as tintas são sistemas complexos, que apresentam em sua composição básica tanto compostos inorgânicos como orgânicos, que são fontes de nutrientes para fungos e bactérias, compreendendo uma fase líquida, que pode ser água ou solvente, uma resina polimérica formadora do filme, além de pigmentos e aditivos [213]. O ataque por

microrganismos pode causar tanto a biodeterioração, quanto danos estéticos pela formação de biofilmes pigmentados [213]

Os fungos são os principais formadores de biofilmes em superfícies pintadas, promovendo a biodeterioração através da formação de alguns ácidos orgânicos, permitindo o enfraquecimento do filme seco e possibilitando a penetração de hifas [214]. A formação de biofilmes sobre o filme seco compromete as principais propriedades do mesmo, ou seja, embelezar e proteger as superfícies [214].

Para que ela seja evitada, um dos meios mais eficazes é a utilização de aditivos biocidas, que são compostos orgânicos ou inorgânicos que tem como finalidade proteger as tintas tanto no seu estado líquido quanto seco, contra a ação de microrganismos, eficientes nas formulações das tintas, os quais não permitirão o crescimento de colônias de microrganismos [213].

Existem vários tipos de biocidas e os mais comuns são os bactericidas e os fungicidas [213]. Os biocidas do tipo bactericidas agem sobre as bactérias desenvolvidas no estado líquido da tinta ou na superfície da tinta já seca e os fungicidas agem sobre os fungos, que normalmente se desenvolvem no filme de tinta já curado [213]. Como muitos biocidas são à base de produtos orgânicos como organoclorados, organomercuriais, isotiazolinonas e hidrocarbonetos em geral, existe a necessidade de encontrar produtos que substituam os biocidas atuais devido à elevada toxidez que apresentam, mantendo o efeito de proteção que eles têm sobre a tinta [215].

4 METODOLOGIA

4.1 LOCAL DO EXPERIMENTO

Os pigmentos inorgânicos sintéticos (PIS) foram preparados no Laboratório de Materiais e Compostos Inorgânicos da Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná (LabMat/UNICENTRO). Para caracterizá-los foram feitas análises de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS), Espectroscopia Eletrônica de Refletância Difusa na Região do UV-Visível (UV-Vis), Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR), Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) e Testes Aplicados em Tinta Branca Comercial e Testes de Atividade Antioxidante.

Medidas de Área Superficial (BET) foram realizadas na Universidade Federal do Paraná – Campus Palotina e medidas de Análise Térmica Simultânea (TG/DTA), Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR), Colorimetria (CIELAB) e Testes de Atividade Antibacteriana e Antifúngica foram realizados na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Pato Branco.

4.2 REAGENTES

O presente trabalho foi realizado utilizando-se reagentes de elevado grau de pureza (Vetec, Brasil) para evitar interferência de possíveis contaminantes. A Tabela 2 descreve os reagentes utilizados no preparo dos PIS.

Tabela 2 - Reagentes utilizados na preparação dos pigmentos inorgânicos sintéticos.

Produto	Fórmula	Pureza	MM (g/mol)
Pectina Cítrica	-	-	-
Nitrato de Alumínio Nonahidratado	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98%	375,14
Nitrato de Cobalto Hexahidratado	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	291,03
Nitrato de Ferro Nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98%	404,00
Nitrato de Níquel Hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97%	290,81

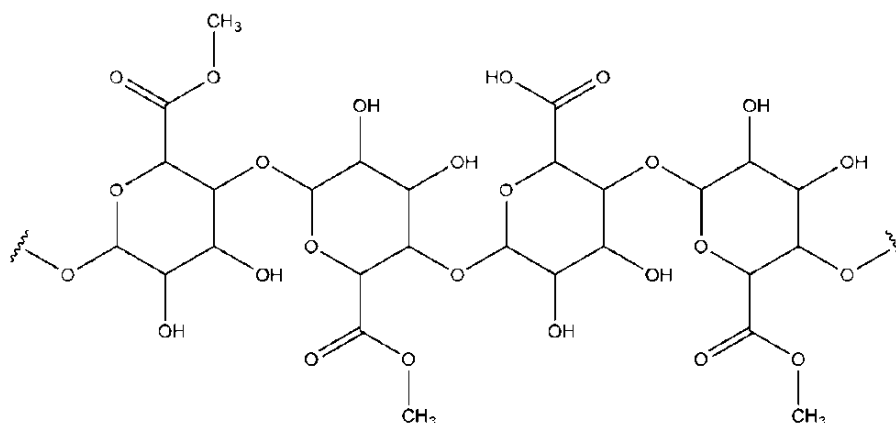
Fonte A autora, 2018.

A pectina cítrica utilizada no trabalho é de alto teor de metoxilação, por gelificar facilmente em pH baixo, não necessitando da presença de íons Ca^{2+} [83], por exemplo, para ocorrer esse processo. Embora o precursor orgânico não apresente uma fórmula molecular

definida, considerando o teor de metoxilação do composto é possível chegar a uma estimativa dessa fórmula. O padrão de decomposição e a fórmula estrutural estabelecidos para a pectina cítrica, considerando uma unidade do polissacarídeo estão expostos respectivamente na Equação 3 e na Figura 10.



Figura 10 - Pectina Cítrica.



Fonte Tharanathan, 2003 (adaptado)[106].

4.3 SÍNTESE DOS PIGMENTOS INORGÂNICOS SINTÉTICOS (PIS)

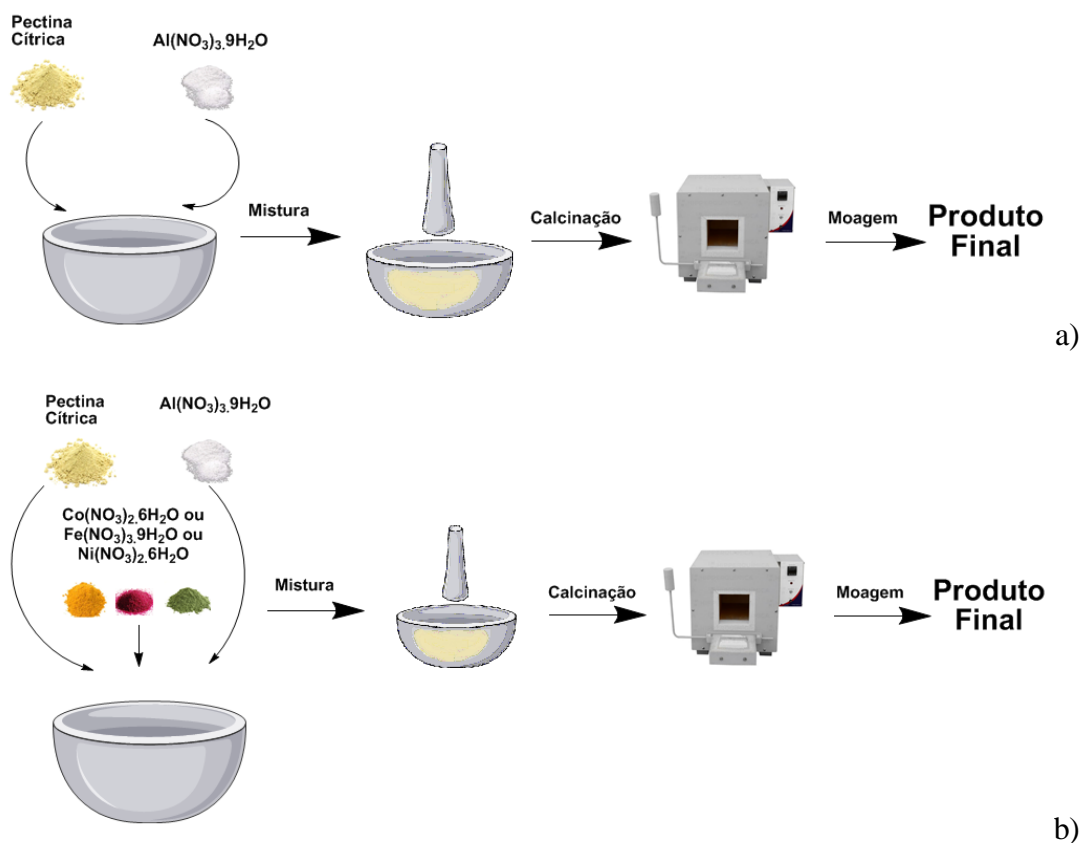
Os pigmentos foram sintetizados a partir do método de mistura sólida, no qual os reagentes foram misturados em proporções adequadas. O experimento ocorreu em duas etapas distintas, sendo a primeira realizada com o polissacarídeo pectina cítrica e na segunda etapa a mistura foi realizada apenas com os reagentes inorgânicos, sem a presença do polissacarídeo, para efeitos de comparação. O experimento ocorreu da seguinte maneira:

Etapa 1 – Pigmentos *com* pectina cítrica

a) preparação do pigmento branco: nessa etapa ocorreu a mistura da parte orgânica - pectina cítrica com a parte inorgânica – nitrato de alumínio nonahidratado, na proporção 1:1 (m/m) (1 g de pectina cítrica para 1g de alumínio, onde foram utilizados 13,90 g de nitrato de alumínio nonahidratado para obter 1 g de alumínio), misturando-se os sólidos por aproximadamente 30 minutos em um misturador mecânico, seguido de calcinação a 600 °C e moagem. Para efeitos de comparação colorimétrica, os pigmentos foram calcinados a 800 °C e 1000 °C.

b) preparação dos pigmentos coloridos: nessa etapa ocorreu a mistura da parte orgânica - pectina cítrica com a parte inorgânica – nitrato de alumínio nonahidratado, adicionando também um íon colorante de cobalto, ferro ou níquel, também na forma de nitrato hidratado, na proporção 1:1:0,2 (m/m) (1 g de pectina cítrica, 13,90 g de nitrato de alumínio nonahidratado (para obter 1 g de alumínio) e 0,99 g de nitrato de cobalto hexahidratado ou 1,45 g de nitrato de ferro nonahidratado ou 0,99 g de nitrato de níquel hexahidratado (para obter 0,2 g de ferro, cobalto ou níquel), misturando-se os sólidos por aproximadamente 30 minutos em um misturador mecânico, seguido de calcinação a 600 °C e moagem. Para efeitos de comparação em termos de cor, os pigmentos foram calcinados a 800 °C e 1000 °C. O fluxograma da Etapa 1 encontra-se apresentado na Figura 11. Os pigmentos foram nomeados de acordo com a Tabela 3.

Figura 11 – Fluxograma de síntese pelo método de mistura sólida da Etapa 1: a) pigmento branco, e b) pigmentos coloridos.



Fonte: A autora, 2018*

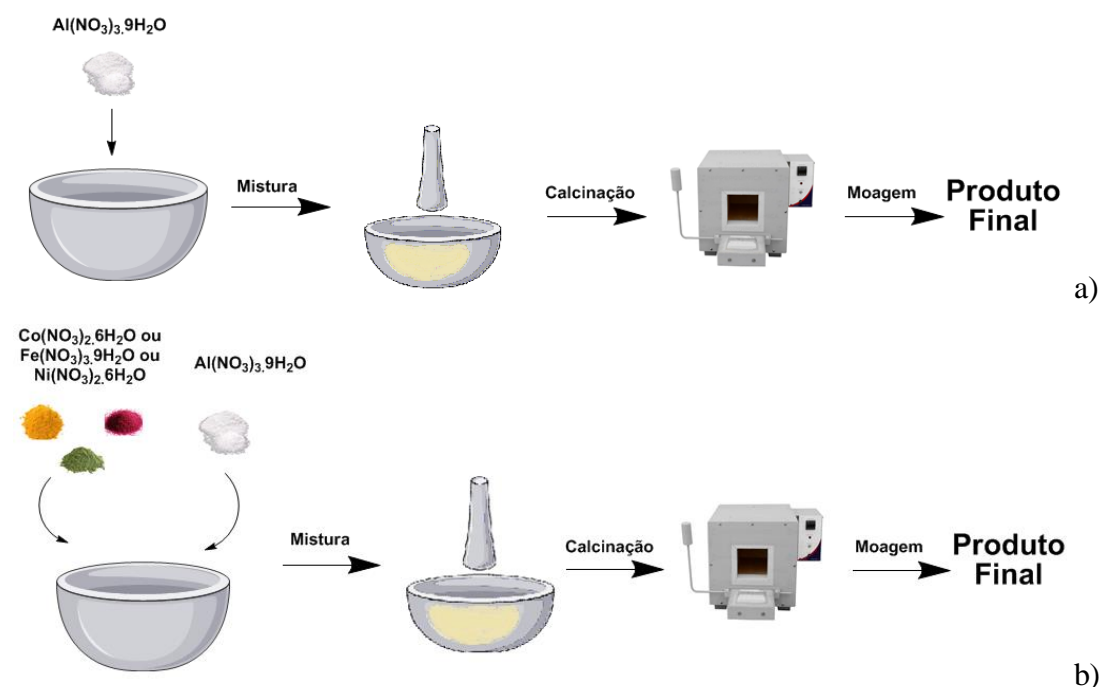
* Imagens almofariz e pistilo, disponíveis em: <<http://www.euquerobiologia.com.br>>. Acesso em: 09/05/2017.
Imagem forno mufla, disponível em: <<https://www.hipperquimica.com.br/forno-mufla-digital-16-l>>. Acesso em 09/05/2017.

Etapa 2 - Pigmentos *sem* pectina cítrica

a) preparação do pigmento branco: nessa etapa foi apenas homogeneizado por trituração a parte inorgânica – nitrato de alumínio nonahidratado, na proporção 1:1 (m/m) (13,90 g de nitrato de alumínio nonahidratado contém 1 g de alumínio), por aproximadamente 30 minutos em um misturador mecânico, seguido de calcinação a 600 °C e pulverização do sólido.

b) preparação dos pigmentos coloridos: nessa etapa ocorreu a mistura da parte inorgânica – nitrato de alumínio nonahidratado com o íon colorante de ferro, cobalto ou níquel, também na forma de nitrato hidratado, na proporção 1:0,2 (m/m) (13,90 g de nitrato de alumínio nonahidratado para obter 1 g de alumínio e 0,99 g de nitrato de cobalto hexahidratado ou 1,45 g de nitrato de ferro nonahidratado ou 0,99 g de nitrato de níquel hexahidratado para obter 0,2 g de ferro, cobalto ou níquel), misturando-se os sólidos por aproximadamente 30 minutos em um misturador mecânico, seguido de calcinação a 600 °C e pulverização dos sólidos. O fluxograma da Etapa 2 encontra-se apresentada na Figura 12. Os pigmentos foram nomeados de acordo com a Tabela 3.

Figura 12 – Fluxograma de síntese pelo método de mistura sólida da Etapa 2: a) pigmento branco e b) pigmentos coloridos.



Fonte: A autora, 2018*.

* Imagens almofariz e pistilo, disponíveis em: <<http://www.euquerobiologia.com.br>>. Acesso em: 09/05/2017. Imagem forno mufla, disponível em: <<https://www.hipperquimica.com.br/forno-mufla-digital-16-l>>. Acesso em 09/05/2017.

Tabela 3 - Nomenclatura dos pigmentos formados

Materiais	Composição Inicial	Temperatura de Calcinação (°C)	Etapa
Al _(pec)	Pectina e alumínio	600/800/1000	1-a
Fe-Al _(pec)	Pectina, alumínio e ferro	600/800/1000	1-b
Co-Al _(pec)	Pectina, alumínio e cobalto	600/800/1000	1-b
Ni-Al _(pec)	Pectina, alumínio e níquel	600/800/1000	1-b
Al	Alumínio	600	2-a
Fe-Al	Alumínio e ferro	600	2-b
Co-Al	Alumínio e cobalto	600	2-b
Ni-Al	Alumínio e níquel	600	2-b

Fonte A autora, 2018.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.4.1 Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

A termogravimetria ou análise termogravimétrica permite acompanhar a variação de massa de uma amostra, em função da programação de temperatura, ou seja, está baseada no estudo da variação da massa, em decorrência de uma transformação física ou química, em função da temperatura ou do tempo [216]. Com esta análise é possível avaliar o caminho das mudanças de massa que o aquecimento pode provocar, estabelecendo faixas de temperatura onde se iniciam processos de decomposição, mudança cristalina ou sinterização, possibilitando a obtenção de resultados sobre a composição, estabilidade dos compostos intermediários, bem como sobre a composição do composto formado após o aquecimento [217].

A análise térmica diferencial (DTA) permite determinar de forma contínua a diferença de temperatura de um material e uma substância termicamente inerte no intervalo de temperatura estudado, quando as duas são submetidas a um programa controlado de temperatura [216]. As curvas de DTA devem mostrar que as áreas delimitadas pelos picos são proporcionais à entalpia da reação por unidade de massa de substância presente na amostra [216].

Para este estudo foi utilizado o analisador termogravimétrico TG/DTA da TA Instruments, modelo SQT Q600, operando na taxa de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de

temperatura de 30 °C até 1100 °C, com suporte de amostras de alumina, em atmosfera de ar comprimido com fluxo de 100 mL/min.

4.4.2 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X permite obter informações sobre a estrutura cristalina de um material, definindo as fases formadas nos processos de síntese [218]. O difratômetro trabalha com a produção de raios X através do bombardeamento de elétrons em um alvo metálico, com a consequente ejeção dos elétrons mais internos do metal e subsequente a isso ocorre o decaimento de elétrons das camadas mais externas, emitindo os raios X, os quais atingem a amostra sendo espalhados coerentemente, fornecendo informações sobre a cristalinidade do material [218].

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro de raios X, modelo D2 Phaser da Bruker, que utiliza cátodo de cobre com emissão $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), equipado com detector de alta performance LynxEye, potência de 30 kv e corrente de 10 mA. Os dados foram coletados de 10° a 80° 2θ , passo de varredura de $0,2^\circ/s$. Os resultados da análise foram comparados e analisados com as fichas cristalográficas JCPDS-ICDD (International Centre for Diffraction Data) [87].

4.4.3 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

Em muitas operações de produção e processamento envolvendo sistemas de materiais particulados é importante saber o tamanho da partícula, sendo que a sua distribuição de tamanho influencia significativamente em etapas de compactação ou sinterização. Por esse motivo, a determinação do seu tamanho é uma etapa necessária em todos os processos que envolvam materiais na forma de pó [219, 220]. O princípio desse método consiste na passagem de um feixe de raio laser através de uma suspensão de partículas sem haver interação, ocorrendo o espalhamento de luz em todas as direções, sendo possível avaliar as dimensões das partículas [221].

O tamanho das partículas foi obtido através de dispersão dinâmica de luz (DLS) a 25 °C, utilizando o equipamento MalverZetasizerNano, modelo ZS90, com um intervalo de detecção de 0,3 nm a 6 μm , com água ultrapura como dispersante. As medidas foram feitas

em triplicata e a dispersão foi realizada de maneira direta, ou seja, sem preparo de amostra, com 0,01 g de amostra para 10 mL de água, coletadas logo após a dispersão.

4.4.4 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-Visível (UV-Vis)

A espectroscopia eletrônica na região ultravioleta-visível é usada para identificar e determinar espécies moleculares inorgânicas ou orgânicas em diferentes tipos de materiais [222, 223]. Essa técnica baseia-se no fenômeno gerado por medidas de absorção molecular que passam por transições eletrônicas em decorrência da absorção de energia quantizada na região UV-Visível que promove a passagem de elétrons de orbitais do estado fundamental para orbitais de maior energia, dando origem a um estado excitado [222, 223]. A absorção na região do UV-Vis está relacionada com a estrutura eletrônica molecular [222, 223].

A relação entre a absorção e o número de espécies moleculares que sofrem absorção é dada pela lei de Lambert-Beer, a qual afirma que “quantitativamente a grandeza da atenuação depende da concentração das moléculas absorventes e da extensão do caminho sobre o qual ocorre a absorção” [222]. Sendo um espectro ultravioleta-visível um gráfico de absorbância versus comprimento de onda na faixa do visível, ou seja, quando um feixe de radiação monocromática passa por uma solução que contém uma espécie absorvente, uma parte da energia é absorvida e a outra é transmitida [223]. A lei de Lambert-Beer estabelece a relação entre a absorbância ou transmitância com a concentração de uma espécie absorvente quando o feixe de radiação incide sobre um recipiente contendo a espécie absorvente [223].

Um espectro de UV-Vis corresponde aos gráficos de absorbância (radiação absorvida) ou transmitância versus o comprimento de onda [221]. Nesse tipo de espectro, as transições apresentam picos de absorção, pois além da transição eletrônica, também existem transições vibracionais e rotacionais que geram o alargamento dos picos [221].

Os espectros eletrônicos foram obtidos em um espectrofotômetro de fibra ótica da Ocean Optics, modelo USB 2000, entre 380 e 780 nm, equipado com lâmpada de tungstênio-halogênio com detectores de silício e de germânio e com acessório para medidas de refletância difusa.

4.4.5 Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)

A espectroscopia no infravermelho próximo é um tipo de espectroscopia de absorção que corresponde à região mais próxima da região do visível (380 – 780 nm) do espectro eletromagnético, situada acima de 780 nm [224]. As principais interações ocorrem principalmente de combinações de transições fundamentais que estão associadas a níveis energéticos vibracionais de grupos de átomos [225].

O princípio desta técnica consiste na aplicação da radiação com vários comprimentos de onda nas diferentes características de absorção e dispersão da luz, avaliando de forma quantitativa e qualitativa os compostos presentes em uma amostra, sendo a intensidade das bandas de absorção proporcionais às concentrações desses componentes [224].

Além de apresentar informações químicas a respeito de uma amostra, os espectros de infravermelho próximo, que podem ser representados através de espectros de absorção ou reflexão, trazem informações físicas a respeito das mesmas, como por exemplo, o tamanho de partícula, pois quanto maiores elas forem, maior será a penetração da luz e maior será a absorbância apresentada [226].

As bandas de absorção/reflexão na região do infravermelho próximo são largas, sobrepostas e em geral mais fracas do que as suas bandas fundamentais na região do infravermelho médio ou distante [227]. Como vantagens, essa técnica se mostra rápida, não destrutiva e requer mínima ou nenhuma preparação de amostra e como desvantagens não é sensível e apresenta baixa seletividade [222].

As medidas foram realizadas no espectrofotômetro da Perkin Elmer, modelo Frontier 400 FT-IR/NIR, no modo refletância, com resolução espectral de 8 cm^{-1} e acumulações de 64 varreduras, no intervalo de 1000 nm a 2500 nm para os pigmentos tratados termicamente a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para o estudo de cores apresentado no tópico (5.3.2) as medidas foram realizadas no espectrofotômetro da Bruker, modelo MPA FIT-NIR, no modo refletância, com resolução espectral de 8 cm^{-1} e 64 acumulações de varredura, no intervalo de 800 nm a 2500 nm (12500 cm^{-1} - 4000 cm^{-1}).

4.4.6 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia vibracional no infravermelho envolve a absorção da radiação, a qual ocorre devido a movimentos vibracionais e rotacionais dos grupos moleculares e ligações

químicas de uma molécula [228]. A radiação infravermelha corresponde à faixa do espectro eletromagnético entre as regiões do visível e micro-ondas. Basicamente, duas vibrações podem ser ditas fundamentais: o estiramento das ligações e a deformação angular, onde a primeira ocorre quando os átomos ficam no mesmo eixo da ligação, mudando apenas a distância entre os átomos que pode aumentar ou diminuir e a segunda ocorre quando as posições dos átomos mudam em relação ao eixo original de ligação [228].

A frequência de vibração de uma ligação química depende diretamente da força de ligação e de forma inversa das massas relativas dos átomos envolvidos na ligação [229,230]. Quando ocorre a incidência da radiação sobre uma molécula, ocorrerá a absorção somente se a radiação tiver energia suficiente para promover a mudança de estado correspondente [229, 230]. Porém, somente as ligações que possuem um momento de dipolo são capazes de absorver radiação no infravermelho e este dipolo elétrico deve variar na mesma frequência da radiação que está sendo absorvida [229].

Um espectro de infravermelho é composto por várias medidas individuais de transmitância, em frequências ou intervalos de comprimentos de onda igualmente espaçados, chamados de elementos de resolução e a quantidade de detalhes espectrais irá depender do número de elementos de resolução ou de intervalos de frequência entre as medidas [222]. Nesse tipo de espectroscopia todos os elementos de resolução para um determinado espectro são medidos de maneira simultânea, com redução de tempo para a obtenção de um espectro, seja qual for a relação sinal-ruído escolhida, apresentando maior velocidade e sensibilidade do que um instrumento dispersivo [222, 230].

Os espectros vibracionais foram obtidos, utilizando-se um espectrofotômetro da Perkin Elmer, modelo Frontier, na região de $4000-400\text{ cm}^{-1}$, em modo transmissão, com 64 acumulações, resolução de 4 cm^{-1} , utilizando-se amostra na forma de pastilhas de brometo de potássio (KBr), obtidas por prensagem de misturas preparadas com aproximadamente 1,0 mg de amostra e 99,0 mg de KBr de grau espectroscópico.

4.4.7 Medidas de Área Superficial (BET)

A determinação da área superficial específica de um sólido por unidade de massa pode ser obtido pelo método BET, nome derivado de uma homenagem aos cientistas Brunauer, Emmett e Teller [231, 232]. Esse método consiste, de maneira resumida, na determinação do volume de gás adsorvido em uma monocamada, a partir de sua isoterma de

adsorção física, obtido à temperatura de ebulição do gás [231]. A isoterma relaciona a quantidade do gás adsorvido em equilíbrio com sua pressão de vapor ou concentração na fase gasosa [231].

A teoria das multicamadas explica a determinação da área superficial através do equilíbrio que se estabelece entre a fase gasosa e a fase adsorvida, que conduz a uma distribuição de porções da superfície cobertas por um número de moléculas que pode variar de zero a infinito, com essa distribuição sendo uma função da pressão de equilíbrio [231, 232]. A adsorção de nitrogênio (N_2) é recomendada também para a determinação da distribuição do tamanho e volume de poros em materiais porosos e os dados são obtidos também a partir de isotermas de adsorção-dessorção do gás [231, 232].

As isotermas de adsorção de nitrogênio foram obtidas em um analisador de sorção de gás Quantachrome, modelo NOVA-2000, em que as amostras foram pré-tratadas com aquecimento a 180 °C sob vácuo por duas horas. As áreas superficiais específicas das amostras foram calculadas através do método com pontos múltiplos Brunauer-Emmet-Teller (BET).

4.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada para analisar superfícies e morfologias, operando em um sistema de alto vácuo, permitindo a obtenção de imagens da superfície de uma amostra, com alta resolução e profundidade de foco [233]. Seu princípio consiste em utilizar um feixe de elétrons de diâmetro pequeno para explorar a superfície da amostra, transmitindo o sinal do detector a uma tela catódica, que tem varredura sincronizada perfeitamente com a do feixe incidente [233]. Esse sinal é dependente da interação do feixe incidente com a superfície da amostra e então, o sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, possibilitando a observação [233].

Uma única amostra é capaz de emitir diferentes sinais, sendo que uma imagem formada a partir do sinal captado pode apresentar diferentes características e os sinais mais utilizados para a obtenção de imagens são derivados de elétrons secundários e/ou elétrons retroespalhados [233]. A interação do feixe de elétrons com a amostra provoca a liberação de elétrons secundários, com raios X característicos dos elementos químicos que estão presentes

na amostra e outros tipos de radiação, que é analisado pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva [233].

A espectroscopia de energia dispersiva parte do princípio de que a energia de um fóton relaciona-se com a frequência eletromagnética, segundo a relação $E = h \cdot \nu$, onde h é a constante de Planck [234]. Fótons com energias correspondentes a todo o espectro atingem o detector de raios X quase que simultaneamente, sendo o processo de medida veloz, permitindo analisar os comprimentos de onda de forma simultânea [234]. Para a interpretação dos espectros existe um banco de dados que contém para cada elemento as intensidades das raias que as produziu e as energias correspondentes. É possível localizar para cada energia do espectro, a lista dos elementos que possuem uma raia neste domínio energético [234]. Um espectro da energia versus contagens relativas dos raios X detectados é obtido e pode ser utilizado para estudos qualitativos e quantitativos dos elementos presentes na amostra estudada [233].

A caracterização morfológica foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), Hitachi TM-3000, com espectroscopia de energia dispersiva (EDS), Swift ED-3000, com filamento de tungstênio, baixo vácuo e 15 kV.

4.4.9 Medidas Colorimétricas (CIELAB)

A colorimetria descreve cada um dos elementos que compõe a cor, de forma numérica, por meio de aparelhos apropriados, como os espectrofotômetros e colorímetros, os quais medem a luz refletida pelos objetos em cada comprimento de onda ou em faixas específicas, quantificando os dados obtidos em termos numéricos [235]. Os espaços de cores são representações geométricas, tridimensionais e são utilizados para expressar a cor de um objeto, alguns exemplos são a CIE XYZ, CIE L*a*b* e CIE L*u*v*, sendo o último espaço um dos mais utilizados para a medição de cores, pois relaciona de maneira consistente os valores de cor com a percepção visual [236].

As medidas de CIELAB foram realizadas no equipamento Chroma Meters, da Konica Minolta, modelo CR-400/CR-410, sob ação da fonte iluminante D65, em um ângulo 2°. A diferença de cor entre os pigmentos foi avaliada de acordo com as normas da CIE (*Commission Internationale de L'Eclairage*), usando a Equação 4.

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (4)$$

A coordenada L^* varia do preto (0) – luminosidade mínima ao branco (100) – luminosidade máxima em uma escala de cinza, a coordenada a^* varia do eixo vermelho (a^* positivo) ao verde (a^* negativo) e a coordenada b^* varia do eixo amarelo (b^* positivo) ao azul (b^* negativo), onde as coordenadas a^* e b^* não apresentam limites numéricos específicos [237]. Os valores de ΔL , Δa e Δb representam as diferenças entre dois valores principais.

4.5 CARACTERIZAÇÃO BIOLÓGICA

4.5.1 Determinação da Atividade Antioxidante *In Vitro*

Para avaliação do potencial antioxidante dos pigmentos foram testados os métodos DPPH e Sequestro do Radical Hidroxila ($OH\bullet$). A capacidade sequestrante do radical DPPH (2,2 difenil – 1 picrilhidrazil, Sigma-Aldrich®, Estados Unidos da América) foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Brand-Williams et al.(1995) [186] e modificada por Das et al. (2013) [8], produzindo um decréscimo da absorvância a 517 nm. A capacidade antioxidante total foi determinada em relação à porcentagem de remoção do radical DPPH [189].

Nesse teste 10,0 mg de DPPH foram dissolvidos em 10,0 mL de etanol (C_2H_6O , Enerquímica, grau P.A., Brasil) para formar a solução padrão, posteriormente 1,7 mL da solução padrão foi adicionado em 50,0 mL de solução de etanol formando a solução de trabalho. Como controle nesse teste foi utilizado o etanol. Em tubos de ensaio foram acondicionados 25,0 mg de cada pigmento e adicionados em cada tubo 3,2 mL da solução trabalho. A concentração usada no ensaio foi determinada com base em experimentos – pilotos (os dados não são apresentados), pois não existem valores padrões para esses materiais. Os testes foram feitos em duplicata. Cada solução contendo a mistura (DPPH/pigmento) foi agitada por 60 segundos no Vortex e mantida em local escuro. Para realizar as leituras de absorvância as soluções DPPH/pigmento foram filtradas em um filtro para seringa (tamanho de poro de 0,2 μm) e as medidas realizadas no tempo de 60 minutos e 120 minutos no comprimento de onda 517 nm, no espectrofotômetro Cary 50 Scan, da Varian. A capacidade de remoção do radical DPPH foi calculada utilizando a Equação 5 [189], onde A_0 é a absorvância do controle (mistura reacional sem amostra) e A_1 é a absorvância na presença de amostra.

$$\text{Remoção do radical DPPH (\%)} = \left(\frac{A_0 - A_1}{A_0} \right) * 100 \quad (5)$$

Para a análise da atividade antioxidante pelo método da atividade de sequestro do radical hidroxila (HO•), foi utilizado o procedimento de Liu et al. (2010) [191] e Smirnoff e Cumbes (1989) [190] com modificações. Os radicais hidroxilas foram gerados a partir do sulfato de ferro heptahidratado (FeSO₄.7H₂O, Anidrol, grau P.A., Brasil) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂, Enerquímica, grau P.A., Brasil) e detectados pela capacidade de hidroxilar o salicilato de sódio (C₇H₅NaO₃, Sigma-Aldrich®, Estados Unidos da América). Para esse teste a mistura reacional (2 mL) foi formada a partir de 0,5 mL de sulfato de ferro heptahidratado (1,5 x 10⁻³ mol/L), 0,35 mL de peróxido de hidrogênio (6,0 x 10⁻³ mol/L), 0,15 mL de salicilato de sódio (20,0 x 10⁻³ mol/L) e 1 mL de solução de água contendo 25,0 mg de cada pigmento (concentração igual a utilizada no teste pelo método DPPH). O ácido ascórbico (C₆H₈O₆, Isofar, Brasil) na mesma concentração dos pigmentos foi utilizado como controle positivo. Após incubação por 1 hora em 37 °C, a absorvância do complexo salicilato – hidroxilado foi medido no espectrofotômetro Cary 50 Scan, da Varian, no comprimento de onda de 562 nm. A porcentagem de remoção foi calculada de acordo com a Equação 6 [190, 191] onde A₀ é a absorvância do controle (mistura reacional sem amostra) e A₁ é a absorvância na presença de amostra e A₂ é a absorvância do branco reagente com salicilato de sódio.

$$\text{Remoção de OH}\cdot(\%) = \left[1 - \frac{(A_1 - A_2)}{A_0} \right] \times 100\% \quad (6)$$

4.5.2 Determinação da Atividade Antimicrobiana

A atividade antimicrobiana dos pigmentos foi investigada frente a bactérias e fungos. As bactérias testadas foram a *Escherichia coli* ATCC 25922 e o *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, representantes dos grandes grupos Gram negativas e Gram positivas respectivamente, os testes também foram realizados com o fungo/levedura *Candida albicans* ATCC 18804. Os microrganismos utilizados nesse estudo são provenientes da *American Type Culture Collection* (ATCC®). Todos os testes foram realizados em quadruplicata.

A determinação da atividade antimicrobiana fez-se pelo método da concentração mínima inibitória (CIM ou MIC) que corresponde à menor diluição ou quantidade na qual se verifica ausência de crescimento microbiano viável. A realização dos testes foi baseada no

protocolo padrão CLSI [238] (*Clinical and Laboratory Standards Institute*) e nos documentos M27-A3 [239] (Método de Referência para Testes de Diluição em Caldo para a Determinação da Sensibilidade de Leveduras à Terapia Antifúngica) e M7-A6 [207, 208, 240] (Metodologia do Teste de Sensibilidade a Agentes Antimicrobianos por Diluição para Bactéria de Crescimento Aeróbico) com algumas modificações.

Para o teste de concentração mínima inibitória inicialmente as bactérias foram inoculadas em ágar Mueller Hinton (Sigma-Aldrich®, Estados Unidos da América) e a levedura em ágar Sabouraud Dextrose (Sigma-Aldrich®, Estados Unidos da América) e preparados conforme orientação do fabricante e mantidos sob refrigeração. O procedimento foi realizado com repiques de culturas inoculadas nos mesmos meios de cultura e incubadas por 24 horas na temperatura de 35 °C, a fim de se obter culturas ativas. Após o tempo de incubação as cepas foram repicadas em tubos de ensaio contendo solução salina estéril 0,9 % (NaCl, Synth, Brasil) até atingir a turbidez na concentração 0,5 da escala McFarland ($\cong 1,5 \times 10^8$ UFC/mL), solução padrão de BaSO₄. Na sequência, um *swab* foi mergulhado no tubo com suspensão microbiana e semeado de forma uniforme na placa de petri contendo o ágar. Esse teste inicial é necessário para a padronização dos microrganismos que serão utilizados.

Os testes foram realizados em tubos de eppendorf® contendo as quantidades de 2 mg, 5 mg, 10 mg e 25 mg de cada pigmento. As concentrações testadas foram determinadas com base em experimentos-pilotos (dados não apresentados neste trabalho), uma vez que não existem valores padronizados para essas substâncias. O mesmo teste foi realizado com o precursor orgânico pectina cítrica. Todos os tubos de eppendorf® contendo os materiais foram esterilizados em autoclave vertical a 121 °C, 1,1 atm de pressão, durante quinze minutos.

Primeiramente, cada tubo contendo os materiais recebeu 200 µL de solução salina estéril 0,9 %, formando uma suspensão. Posteriormente, adicionou-se em cada tubo 200 µL de caldo Sabouraud Dextrose quando o teste foi realizado com a levedura e 200 µL de caldo Mueller Hinton quando bactérias foram utilizadas e na sequência adicionou-se 10 µL do microrganismo padronizado. Também foram preparados tubos para os controles, sendo o controle negativo – meio de cultura sem a adição de microrganismo, controle positivo – meio de cultura com a adição do microrganismo e controle com antimicrobianos padrões. Os antimicrobianos comerciais padrão foram diluídos a concentração de 1 mg/mL, sendo utilizados o Norfloxacino e Tetraciclina para os testes com bactérias e Fluconazol e Natamicina para os testes com fungos.

Após o procedimento, os tubos permaneceram em estufa bacteriológica por um período de 24 horas a temperatura de 35 °C – 37 °C para bactérias e 24 horas a temperatura de 25 °C – 27 °C para fungos. Após o período de 24 horas, foram acrescentados 20 µL a 0,01 % de resazurina (7-hidroxi-3H-phenoxazin-3-ona 10-óxido, Sigma-Aldrich®, Estados Unidos da América) e no decorrer de duas horas foram realizadas a leitura dos resultados.

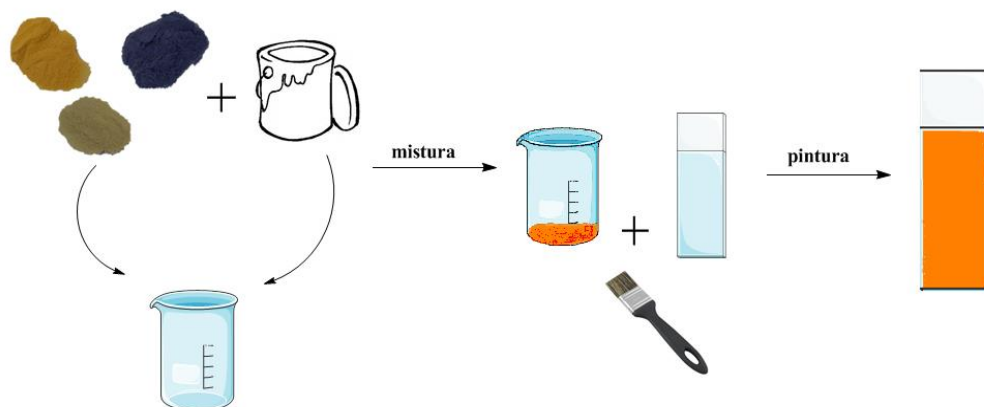
Os tubos em que algum material apresentou atividade contra os microrganismos permaneceram azuis, já quando houve desenvolvimento microbiano ocorreu à predominância da coloração rosa. A resazurina é avaliada como o indicador mais utilizado em condições de redução em meios de cultura e o mecanismo baseia-se na redução da resazurina de cor azul em resarifina de cor rósea [241].

Após a primeira análise, todos os tubos que apresentaram coloração azulada passaram para os testes em placa de petri contendo ágar BHI - Brain Heart Infusion (Sigma-Aldrich®, Estados Unidos da América) preparados conforme orientação do fabricante, onde inicialmente foi feito o repique, molhando um *swab* no tubo em questão, fazendo estrias na placa com ele. As placas foram acondicionadas em estufa a 35 °C – 37 °C para bactérias e 25 °C – 27 °C para fungos por 24 horas.

4.6 TESTES APLICADOS

Para verificar a capacidade de coloração dos pigmentos, um teste simples de pintura em placas de vidro para microscopia foi realizado, utilizando-se tinta branca comercial (Lukscolor®, Brasil) como dispersante, conforme apresentado na Figura 13. Os testes foram realizados por adição de 10% de pigmento em relação ao volume total de tinta de 1,0 g. As placas foram caracterizadas por colorimetria (CIELAB). O teste de dispersão foi realizado apenas com os pigmentos coloridos.

Figura 13 - Método de pigmentação das placas de vidro.



Fonte: A autora, 2018*.

*Imagem pincel, disponível em: <<http://www.lojadomecanico.com.br>>. Acesso em 09/05/2017.

Imagens béquer e lâmina de vidro, disponíveis em:<<http://www.euquerobiologia.com.br>>. Acesso em: 09/05/2017

Imagem lata de tinta, disponível em: <<http://twitter.com/parapintar>>. Acesso em: 09/05/2017.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussões estão divididos em três partes principais:

- A primeira parte (seção 5.1) aborda o estudo dos precursores orgânicos e inorgânicos;
- A segunda parte (seção 5.2) aborda a caracterização dos PIS preparados e calcinados a 600 °C;
- A terceira parte (seção 5.3) trata da caracterização em termos colorimétricos dos PIS calcinados em temperaturas superiores a 600 °C.

A caracterização dos precursores inorgânicos e orgânicos (seção 5.1) e a síntese e caracterização dos pigmentos preparados a 600 °C (seção 5.2) são continuações do estudo desenvolvido no trabalho de Mestrado desta mesma autora [242]. Na primeira seção será justificada a escolha dos precursores da síntese e na segunda seção será abordada a caracterização completa, o estudo da atividade antioxidante e antimicrobiana e testes aplicados em tintas comerciais dos pigmentos preparados pela mistura da parte orgânica com a inorgânica e calcinados a 600 °C. Será ainda discutido em termos comparação dos PIS (600 °C), com outros PIS preparados sem a parte orgânica, para verificar a importância desse precursor nas propriedades e características dos pigmentos.

Na última seção (5.3) será apresentado o estudo em termos de cor dos PIS obtidos pela mistura entre parte orgânica e inorgânica e calcinados em temperaturas superiores a 600 °C, visando verificar a possibilidade de obtenção de novas cores ou tonalidades com o aumento da temperatura de calcinação.

5.1 ESTUDO DOS PRECURSORES ORGÂNICOS E INORGÂNICOS DA SÍNTESE

Em estudos anteriores [242] foram avaliados três precursores orgânicos diferentes na preparação de pigmentos: ágar-ágar, alginato de sódio e pectina cítrica. O único polissacarídeo que levou a formação de um gel consistente ao realizar a mistura com um sal inorgânico de alumínio foi à pectina cítrica, fator esse importante na formação de materiais porosos, além disso, esse polissacarídeo é abundante e barato justificando o seu uso na síntese.

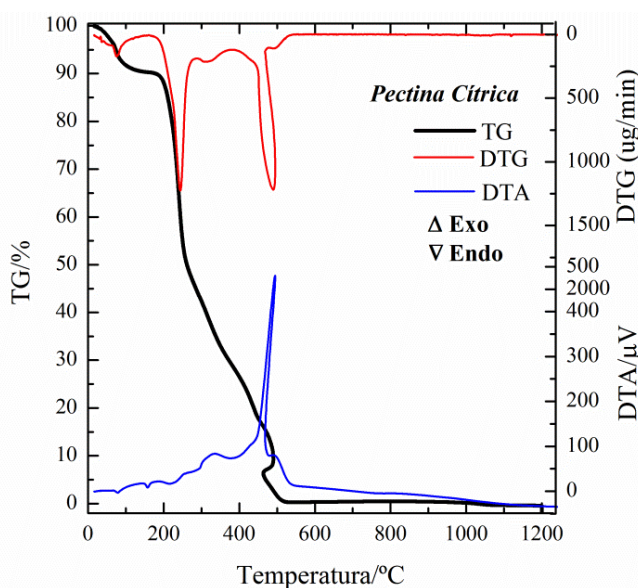
Foram realizadas caracterizações da pectina cítrica para verificar o seu comportamento térmico, estrutural e morfológico. Através das curvas termogravimétricas

obtidas por análise térmica, conforme Figura 14, foi possível verificar que o seu percentual de decomposição é de 100 % com um pico exotérmico segundo a curva DTA em 489 °C, característico de polissacarídeos e açúcares, relacionados à decomposição da matéria orgânica.

Detalhadamente, entre 40 °C e 150 °C ocorreu a evaporação de água residual, conforme é relatado em estudos de polissacarídeos [243,244]. O segundo e principal estágio de degradação dos polímeros pode ser observado entre 200 °C e 400 °C, atribuídos à decomposição das cadeias da pectina [245]. Acima de 450 °C, os picos também estão relacionados à decomposição das cadeias da pectina, indicados na curva DTA por picos exotérmicos.

O deslocamento na curva TG em aproximadamente 470 °C é decorrente de uma reação altamente exotérmica (pirólise do material, comprovado pelo pico levemente inclinado da curva DTA em 489 °C) que provoca uma mudança brusca de temperatura da amostra, fazendo com que sua temperatura fique superior a da referência. Após o material inflamar sua temperatura volta a estar em equilíbrio com a temperatura da referência e esse fenômeno desaparece. Caso a unidade do eixo “x” da curva termogravimétrica seja trocada de “temperatura” para “tempo” esse efeito não aparece de forma pronunciada, comprovando que não é um fenômeno experimental ocorrido durante a análise.

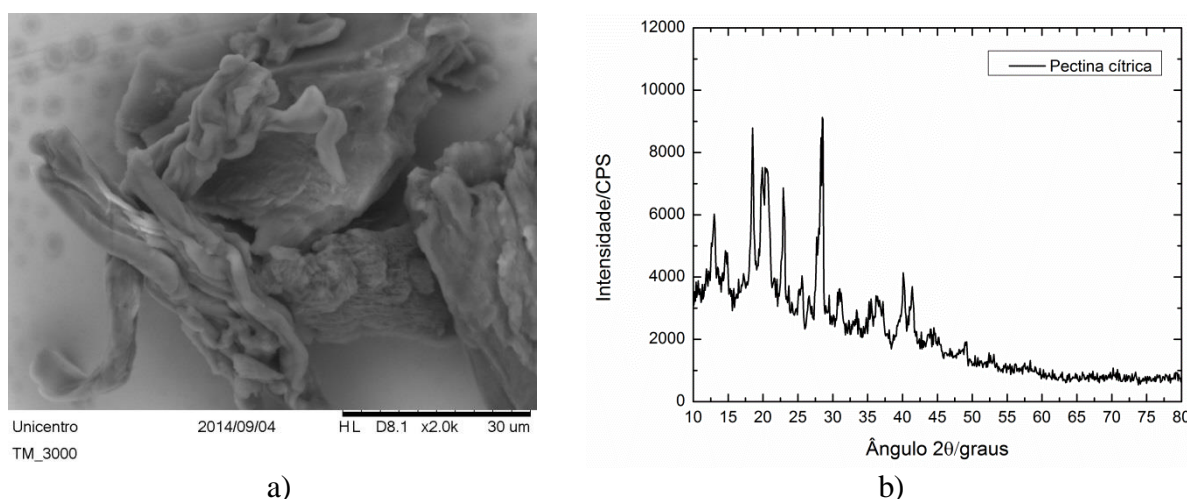
Figura 14 – Curvas termogravimétricas para a pectina cítrica com razão de aquecimento 10 °C min⁻¹ e vazão de ar sintético 100 mL min⁻¹.



Fonte: A autora, 2018.

Nas Figuras 15 (a e b) são mostradas a imagem de microscopia do pó da pectina cítrica e o difratograma dessa mesma amostra, respectivamente. Analisando a imagem da pectina cítrica pode-se observar que o material apresenta um aspecto fibroso ou lamelar com agregados compactos, sendo um material de morfologia irregular [245,247]. O difratograma da pectina mostrou resultados similares aos obtidos por Lutz et al. (2009) [247], com picos intensos em $2\theta = 9,3^\circ$, $18,5^\circ$ e $28,6^\circ$. Esse material apresenta como características principais um halo amorfo entre $2\theta = 10^\circ$ até 38° , podendo ser classificado como um polímero semicristalino [247].

Figura 15 – Imagens de MEV (a) e Difratograma de raios X (b) do pó da pectina cítrica.



Fonte: A autora, 2018.

Para a escolha do precursor inorgânico algumas caracterizações foram necessárias, sendo realizado o estudo térmico, morfológico e estrutural de três sais de alumínio diferentes: cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e sulfato de alumínio hidratado ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14-18)\text{H}_2\text{O}$), com o objetivo de otimizar a preparação dos pigmentos, buscando um material que necessitasse de menor temperatura de calcinação para se decompor.

A Figura 16 (a) mostra as curvas térmicas (TG/DTA) para o cloreto de alumínio hexahidratado. Entre 106°C e 320°C ocorreu perda de massa relacionada com a saída de águas de hidratação e decomposição do cloreto, aproximadamente 75 % do material foi decomposto em uma única etapa (evento endotérmico) segundo a curva DTA. Acima da temperatura de 320°C , um único evento (exotérmico) ocorreu em aproximadamente 860°C e está relacionado com transformações de fase do óxido formado, levando a formação de fases mais estáveis. Porém segundo Miller e McSweeney (1983) [248] a primeira etapa de

decomposição deveria ocorrer entre 200 °C - 400 °C, com um percentual de decomposição entre 90 % - 95 %, fato que não foi observado nesse trabalho, mas de acordo com Hartman, Trnka e Solcová (2005) [249] a reação de decomposição do cloreto de alumínio hexahidratado se inicia em 90 °C, a partir de 150 °C a decomposição é considerada mais rápida do ponto de vista de perda de massa, cessando essa primeira etapa próximo a 350 °C, este fato foi observado na curva TG (Figura 16 (a)).

Ainda segundo Hartman, Trnka e Solcová (2005) [249] a decomposição do cloreto de alumínio hexahidratado ocorre em mais de uma etapa, ou seja, não é direta, porém a decomposição exata desse material ainda não é totalmente compreendida e estima-se que na primeira etapa de decomposição, que se inicia em torno de 100 °C, ocorra a formação de $Al_2(OH)_4Cl_2 \cdot H_2O$ ou $Al_2O_3 \cdot 2HCl \cdot 2H_2O$. Para efeitos de comparação com os outros precursores inorgânicos, escolheu-se o padrão de decomposição realizado em uma etapa apenas, conforme é evidenciado por Miller e McSweeney (1983) [248]. O padrão de decomposição do cloreto de alumínio hexahidratado é mostrado na Equação 7.

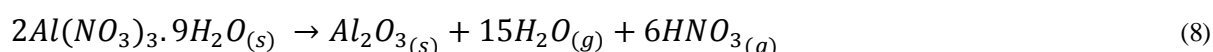


A Figura 16 (b) apresenta as curvas térmicas para o nitrato de alumínio nonahidratado. Entre 70 °C - 250 °C dois eventos de perda de massa relativos à saída de águas de hidratação e decomposição do grupo nitrato [250] podem ser evidenciados na curva DTA, caracterizados como dois eventos endotérmicos (máximos em 83 °C e 143 °C). Especificamente o evento com máximo em 83 °C na curva DTA está relacionado com perda de massa devido à dessorção de água de hidratação e o máximo em 143 °C na curva DTA representa a remoção de água e ácido com formação de estruturas oligoméricas, conforme cita Myronyuk et al. (2016) [251]. Nessa etapa aproximadamente 75 % do material foi decomposto. O pequeno evento observado na curva DTG em torno de 200 °C é devido à remoção de HNO_3 [251].

Segundo Adams e Romans (1987) [252] quando o nitrato de alumínio nonahidratado é decomposto até 500 °C, grandes quantidades de H_2O e HNO_3 são liberadas, embora o nitrogênio seja liberado predominantemente como HNO_3 , pequenas quantidades de NO_2 , NO e N_2O também estão envolvidas nessa reação de decomposição.

Até 200 °C, aproximadamente 70 % do material foi decomposto e até 500 °C, 85 % do sal inorgânico sofreu decomposição, adquirindo estabilidade térmica a partir dessa

temperatura. Acima de 800 °C podem ocorrer dois processos exotérmicos (886 °C e 1088 °C) relacionados às transições de fases relacionadas aos polimorfos da alumina. Segundo Myronyuk et al. (2016) [251], a decomposição do nitrato de alumínio nonahidratado envolve quatro fases (1 – $\text{Al}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (150 °C – 180 °C); 2 – $\text{Al}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (200 °C – 250 °C); 3 – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (350 °C- 450 °C); 4 - Al_2O_3) até a formação do polimorfo $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. A proposta de decomposição em apenas uma etapa do nitrato de alumínio nonahidratado é mostrada na Equação 8.

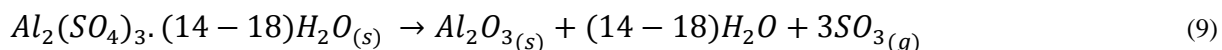


Para as curvas termogravimétricas do sulfato de alumínio mostrado na Figura 16 (c), entre 68 °C e 133 °C existem dois eventos relacionados à desidratação do material, sendo o primeiro referente à saída de águas de cristalização e o segundo a desidratação completa do sal, seguidos por dois eventos endotérmicos na curva DTA (69 °C e 134 °C), nessa etapa aproximadamente 30% do material foi decomposto.

A partir de 133 °C continua o processo de desidratação do sal, evidenciado por um evento na curva DTG relacionado a esse fenômeno (355 °C), com o correspondente evento endotérmico na curva DTA em 349 °C. O último evento de perda de massa ocorreu após 800 °C estando relacionado à saída do grupo sulfato do sal.

De maneira resumida, a decomposição do sulfato de alumínio (14-18) hidratado envolve quatro eventos principais de perda de massa e todos são endotérmicos segundo a curva DTA (69 °C, 134 °C, 349 °C e 815 °C), fato evidenciado também no trabalho de Çilgi e Cetisli (2009) [253]. Segundo os autores, os dois primeiros eventos de decomposição estão relacionados com a desidratação do material (Etapa 1 – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$; Etapa 2 – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{H}_2\text{O}$) e o terceiro evento, a partir de 350 °C pode ser resumido em uma única etapa com a eliminação sucessiva de moléculas de água: Etapa 1: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$.

A forma anidra ocorre a partir de 700 °C e corresponde a última etapa de decomposição, levando a formação do óxido de alumínio: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$. As informações contidas nas especificações do fornecedor, como reagente P.A., indicam que a quantidade água presente no composto está entre 14 e 18 moléculas, por isso o padrão de decomposição para esse material é estimado pela Equação 9, considerando essa informação.

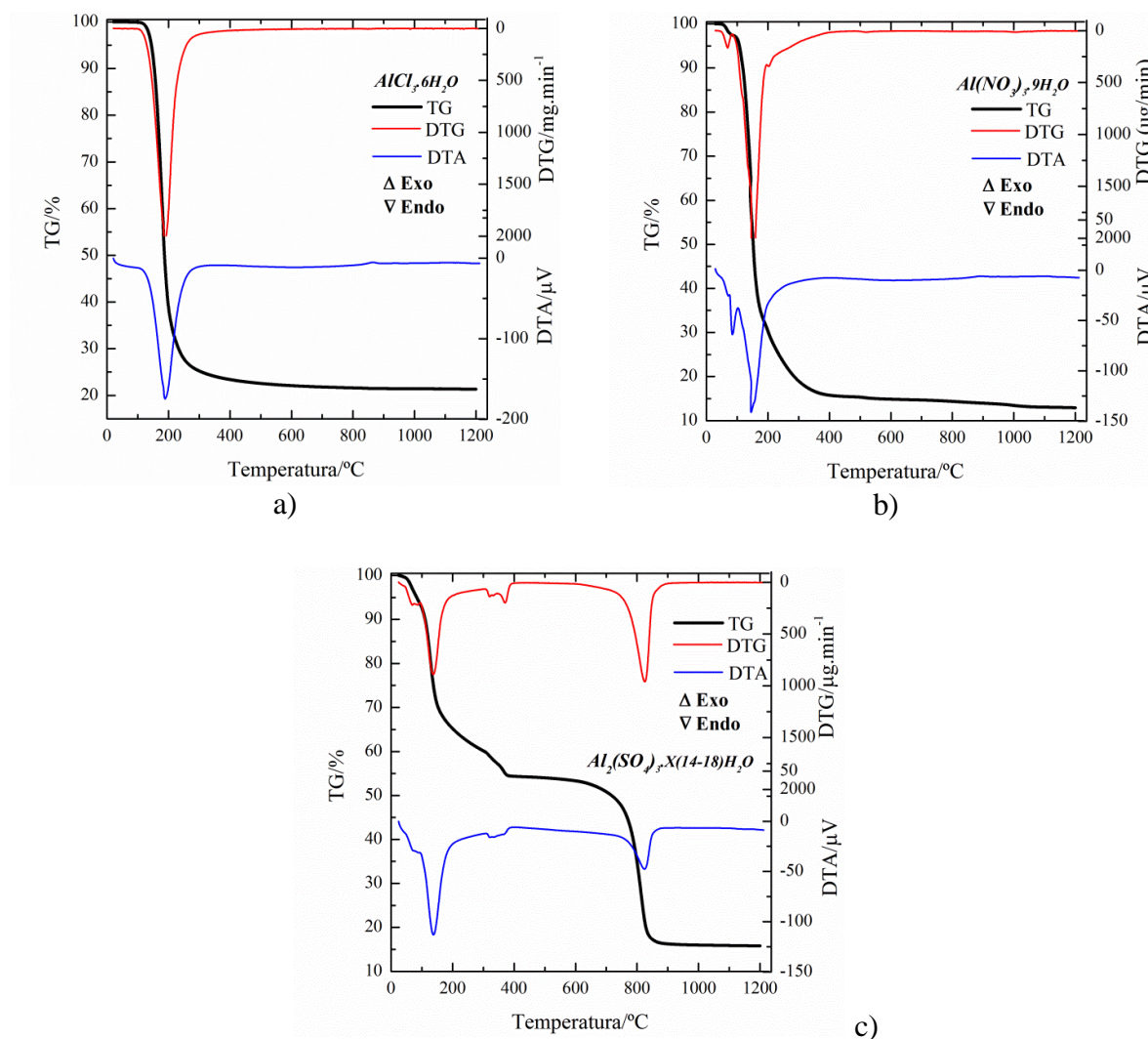


Foram estimadas teoricamente as perdas de massa para cada sal de alumínio, considerando em todos os casos a formação do resíduo Al_2O_3 . O sal cloreto [$AlCl_3 \cdot 6H_2O$] apresentou um percentual teórico de quantidade de água de 44,7 %; para o sal nitrato [$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$] o percentual encontrado foi de 43,2 % de água; e para o sal sulfato [$Al_2(SO_4)_3 \cdot (14-18)H_2O$] o percentual encontrado foi de 45,0 % de água. Esses percentuais correspondem aos primeiros eventos de perda de massa dos sais de alumínio (curvas TG/DTA). Os valores obtidos teoricamente podem ser comparados com os valores experimentais de perda de massa, a partir das curvas termogravimétricas. Os percentuais estimados experimentalmente foram de 41,3 % para o sal cloreto, 44,2 % para o sal nitrato, e 45,6 % para o sal sulfato. As pequenas discrepâncias entre os valores teóricos e experimentais são atribuídas a erros de cálculo e/ou absorção de água do ambiente.

Teoricamente para $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ocorreu a formação de resíduo com 21,1 % em massa, portanto a possível saída de 34,2 % de Cl_2 . Para $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ o resíduo formado possui massa de 13,6 % e 43,2 % representa a saída de dióxido de nitrogênio (NO_2). Para o sal $Al_2(SO_4)_3 \cdot (14-18)H_2O$ o resíduo final formado, teoricamente, foi de 16,2% e a saída de trióxido de enxofre (SO_3) foi de 38,1 %. Os valores obtidos experimentalmente variaram em todos os casos, comparado aos valores teóricos: para sal cloreto o resíduo final obtido (Al_2O_3) foi de 21,3 % e 34,7 % de Cl_2 . Para sal nitrato o resíduo formado teve massa de 13,1 % e 42,7 % correspondendo à perda de massa de dióxido de nitrogênio. Para sal sulfato, a massa obtida de resíduo foi de 15,8 % e 31,1 % atribuída à saída de massa de trióxido de enxofre.

Os cálculos foram realizados considerando a massa inicial de 11,08 mg e o percentual experimental de 45,0 %, apresentado anteriormente, correspondendo a saída de água. Através desses valores e conforme Equação 9 estimou-se um valor aproximado de 15,5 mols.

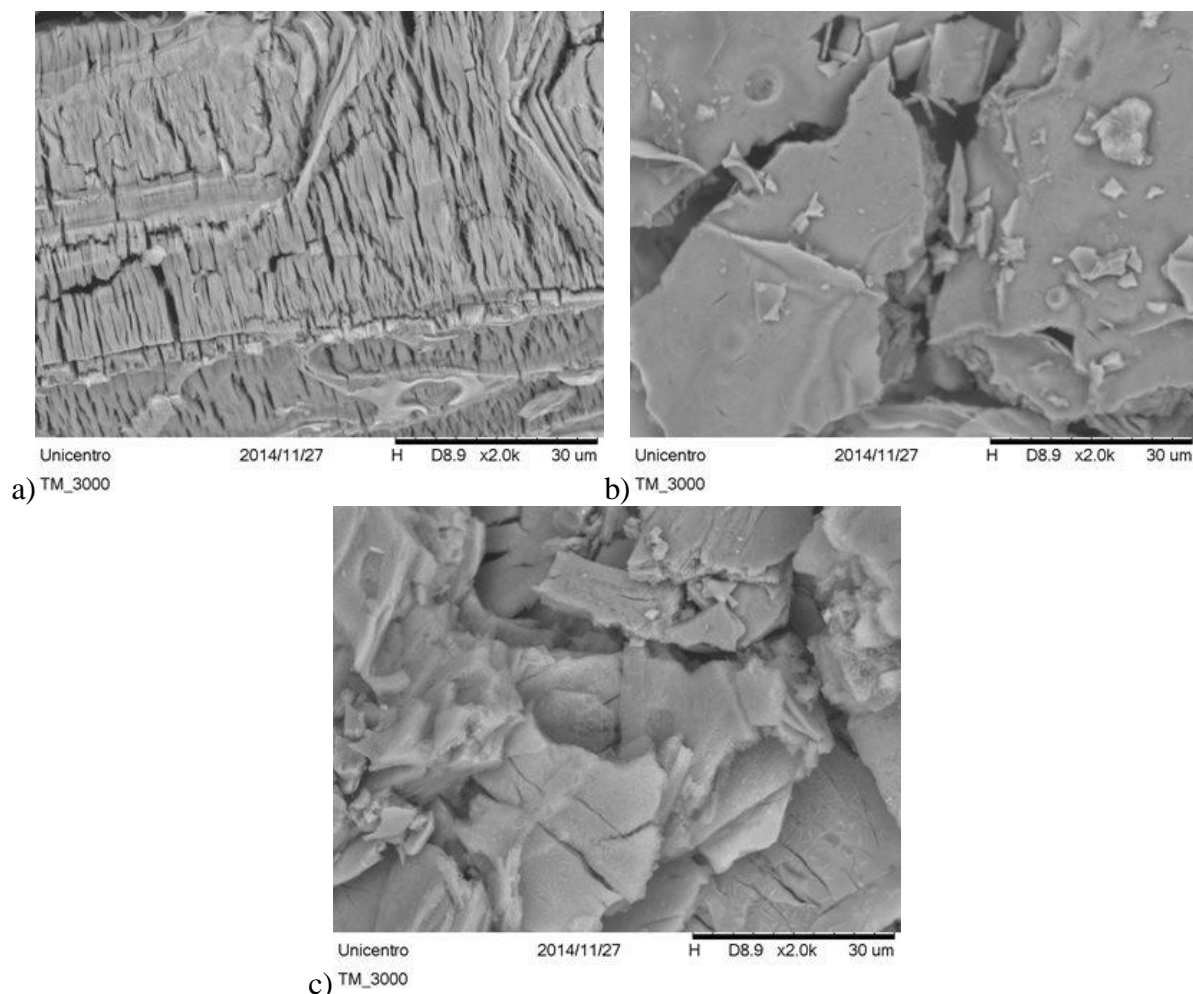
Figura 16 – Curvas termogravimétricas para: a) $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; b) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e c) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14-18)\text{H}_2\text{O}$ com razão de aquecimento $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e vazão de ar sintético 100 mL min^{-1} .



Fonte: A autora, 2018.

Na Figura 17 são apresentadas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos produtos finais da decomposição dos sais de alumínio, obtidos após o tratamento térmico (TG/DTA) a $1200\text{ }^\circ\text{C}$, formando ao final do processo óxido de alumínio ou alumina (Al_2O_3). Embora o material formado após o tratamento térmico seja o mesmo, é possível constatar que a morfologia deles é diferente, evidenciando que partindo de precursores diferentes pode-se obter materiais com morfologia diferenciada.

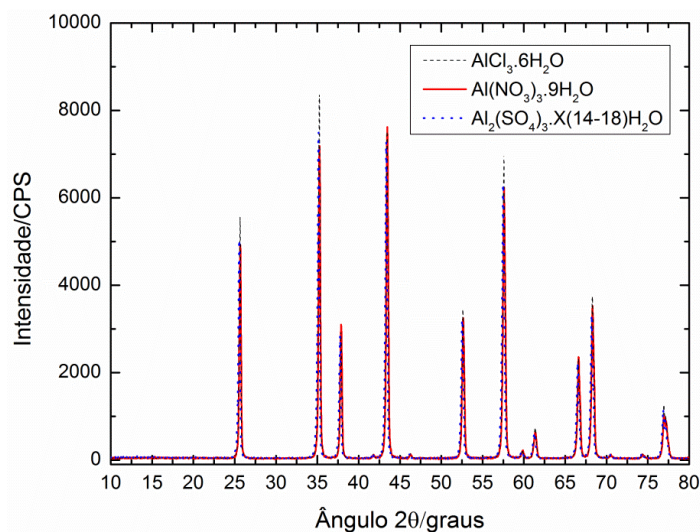
Figura 17 – Imagens de MEV do resíduo para: a) $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; b) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e c) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14-18)\text{H}_2\text{O}$.



Fonte: A autora, 2018.

A Figura 18 mostra os difratogramas de raios X dos produtos finais da decomposição dos precursores inorgânicos de alumínio (tratamento térmico a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ – TG/DTA). De acordo com os difratogramas, para todos os sais inorgânicos, após tratamento térmico a $1200\text{ }^\circ\text{C}$, os materiais formados possuem comportamento estrutural organizado e, portanto são todos cristalinos, em todos os casos ocorreu à formação da fase estável $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, segundo as cartas cristalográficas encontradas: 1) cloreto de alumínio nonahidratado: PDF 01-075-0783 e PDF 01-071-1125; 2) nitrato de alumínio nonahidratado: PDF 01-075-0783 e 3) sulfato de alumínio (14-18) hidratado: PDF 01-080-0786.

Figura 18 - Difratoogramas de raios X dos resíduos de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14-18)\text{H}_2\text{O}$ obtidos a $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

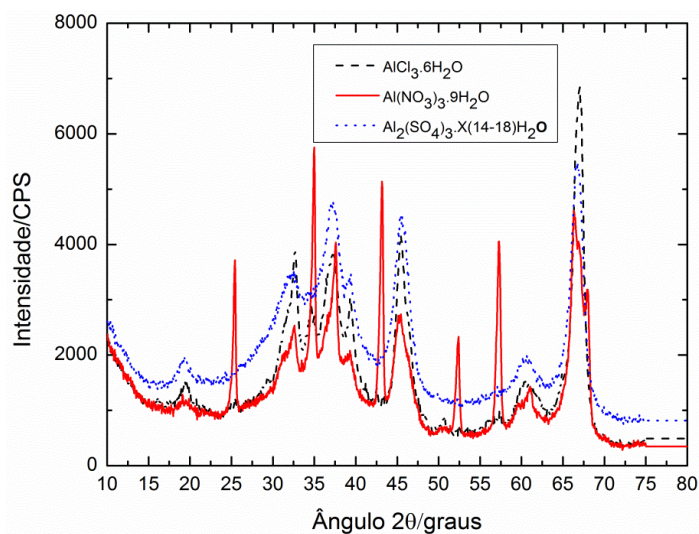


Fonte: A autora, 2018.

Com o intuito de verificar a formação da fase estável em menores temperaturas, foram realizados testes com os sais inorgânicos de alumínio, passando por tratamento térmico a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Os difratogramas desse teste são apresentados na Figura 19 e não indicaram em nenhum dos casos a formação da fase estável denominada “corundum” ou α -alumina. No caso do material obtido a partir do nitrato de alumínio nonahidratado, na temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ houve a formação de uma mistura de fases (α , δ e γ) segundo as cartas cristalográficas encontradas (PDF 00-011-0661; PDF 00-046-1131 e PDF 01-080-0956). Para os materiais obtidos a partir do cloreto de alumínio hexahidratado e do sulfato de alumínio (14-18) hidratado, foram identificadas as fases δ (PDF 00-046-1131) e δ/γ (PDF 00-046-1131 e PDF 00-048-0367) respectivamente. Segundo Brand, Troschke e Weigelt (1989) [254] esse resultado já era esperado, pois a formação da fase estável α - Al_2O_3 ocorre em temperaturas superiores a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Embora as estruturas dos sais inorgânicos que passaram por tratamento térmico a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ sejam semelhantes, a morfologia e o comportamento térmico se mostraram distintos, sendo possível constatar através das curvas termogravimétricas que os sais na forma de sulfato e cloreto necessitam de maior temperatura de queima para a eliminação de voláteis, como SO_2 e NO_2 , para levar a formação de óxido de alumínio. Por isso, neste trabalho o sal inorgânico escolhido para ser utilizado na síntese de pigmentos foi o nitrato e alumínio nonahidratado.

Figura 19– Difratomogramas de raios X dos resíduos de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14-18)\text{H}_2\text{O}$ obtidos a 1000°C .



Fonte: A autora, 2018.

5.2 PIGMENTOS INORGÂNICOS SINTÉTICOS À BASE DE ALUMÍNIO E PECTINA CÍTRICA – CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO COMPARATIVO

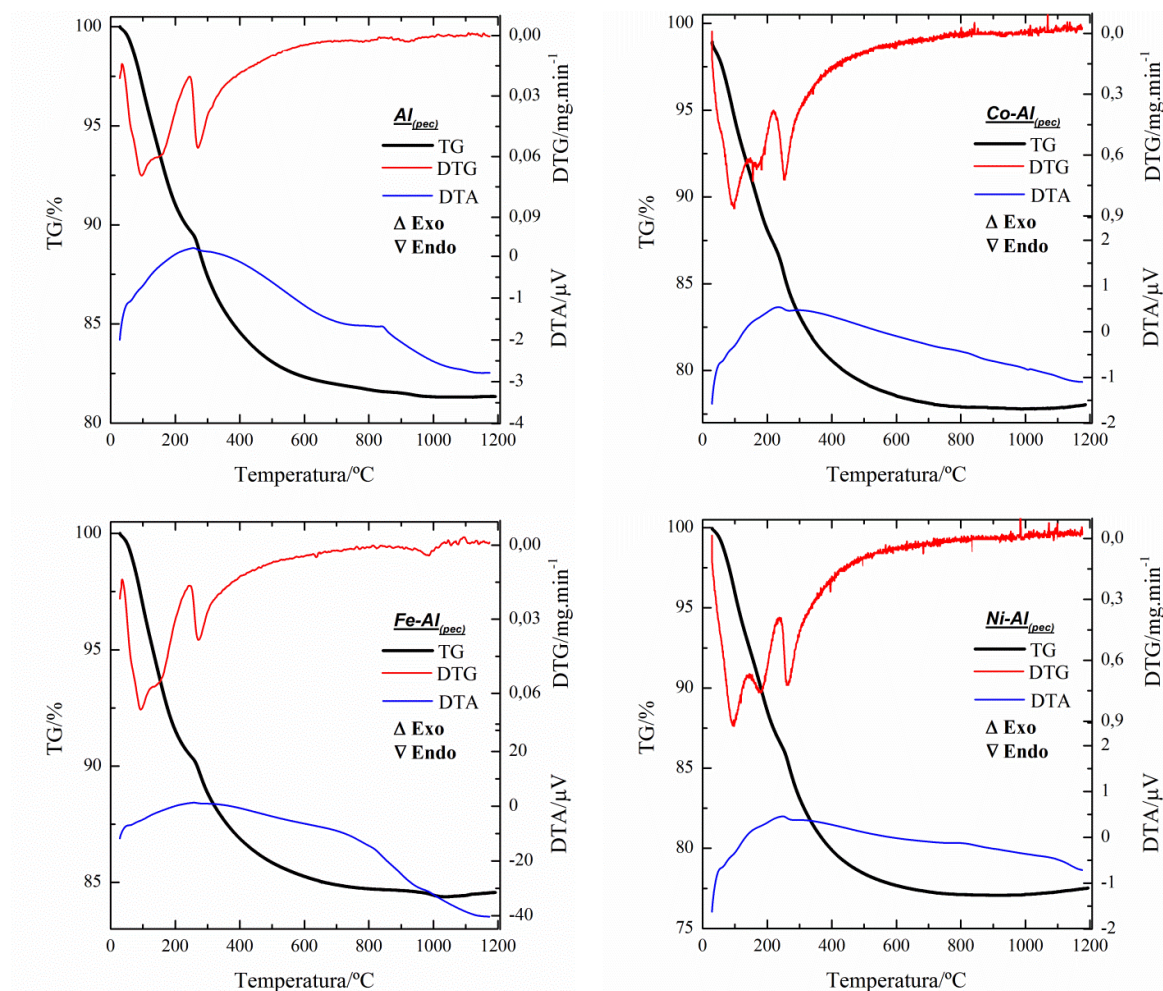
Em testes anteriores [242] foi estimada a melhor proporção entre polissacarídeo e alumínio para a síntese de pigmentos. A escolha da proporção 1:1 m/m (pectina: alumínio) justifica-se, pois quando a pectina está em maiores concentrações a coloração do pigmento é alterada, pelo excesso de matéria orgânica ocorre a formação de fuligem, porém, quando o alumínio está em maiores concentrações o pigmento formado ao final possui maior rigidez, dificultando a desaglomeração das partículas. A condição 1:1 foi a que forneceu pigmentos macios e, portanto com menores gastos envolvendo a etapa de maceração do produto final e que não alterou a cor do pigmento.

5.2.1 Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

A Figura 20 ilustra as curvas termogravimétricas dos pigmentos obtidos de acordo com a Etapa 1 após a calcinação a 600°C . É possível observar que o perfil de perda de massa para todas as amostras é semelhante e a decomposição térmica estimada está em torno de 23 % - 15 % e de acordo com as curvas DTG dos quatro materiais, as principais perdas ocorreram em aproximadamente 100°C relacionadas à saída de água adsorvida e entre 250°C

- 450 °C ocorre à saída de grupos nitrato e/ou decomposição de material orgânico remanescente [99, 100].

Figura 20 – Curvas termogravimétricas dos pigmentos preparados de acordo com a Etapa 1, com razão de aquecimento 10 °C min^{-1} e vazão de ar sintético 100 mL min^{-1} .



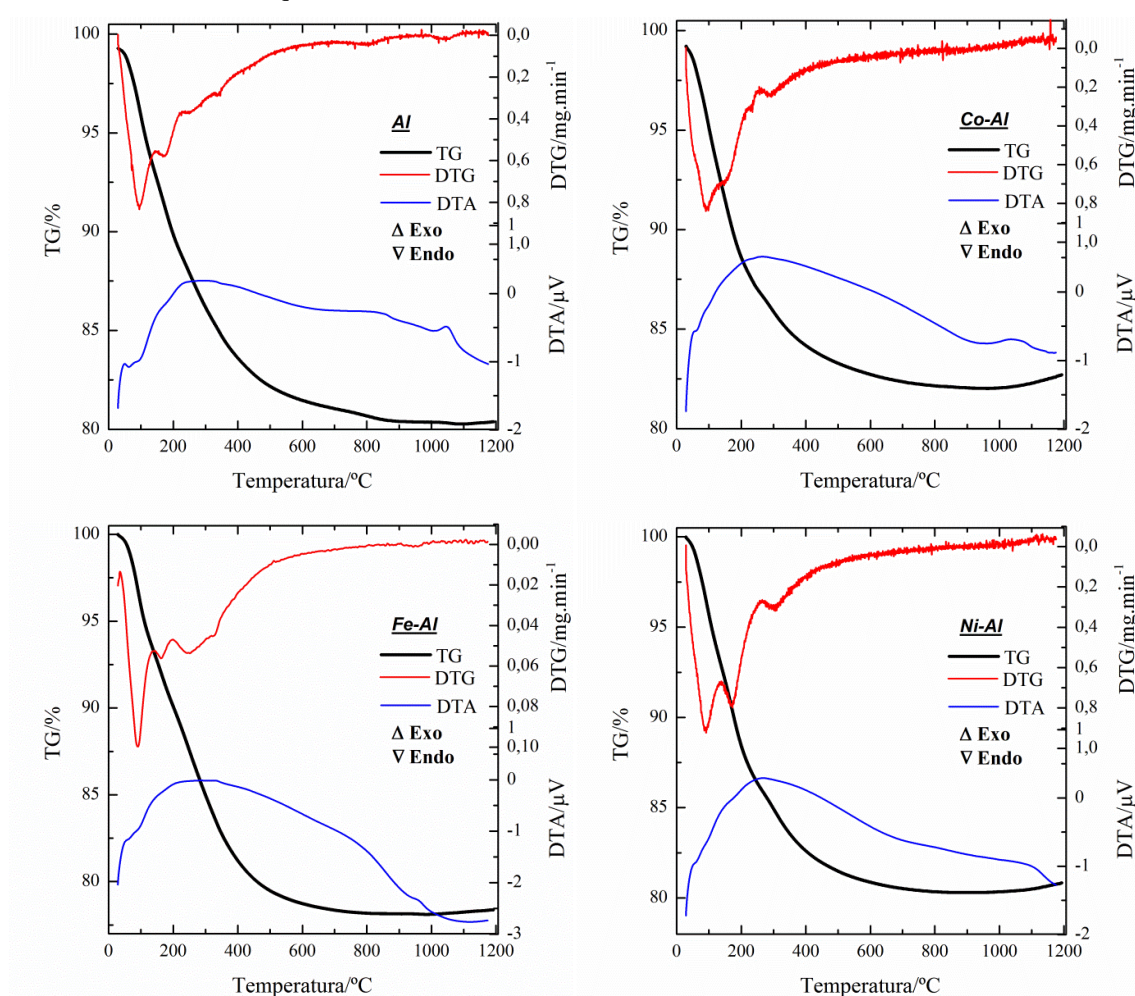
Fonte: A autora, 2018.

Dois eventos exotérmicos nas curvas DTA para os materiais $Co-Al_{(pec)}$ e $Ni-Al_{(pec)}$ nas temperaturas de aproximadamente 830 °C e 1000 °C podem ser observados, estando atrelados a perdas de massa não mensuráveis, podendo indicar transformações de fase do sólido, ou mesmo a quebra de algumas cadeias orgânicas ainda presentes, pois conforme Duran et al. (2001) [255] a eliminação de toda a matéria orgânica pode ocorrer em temperaturas elevadas, tais como 750 °C ou 800 °C. Porém, para o pigmento $Al_{(pec)}$ apenas um evento exotérmico na curva DTA pode ser observado na temperatura de 860 °C estando relacionado a alguma transformação de fase do material. De acordo com Castro e Gouvêa (2005) [256] que utilizaram o método dos precursores poliméricos para obter alumina, o

evento exotérmico em aproximadamente 870 °C pode ser atribuído à transformação da fase amorfa da alumina para a fase γ -Al₂O₃. Para o pigmento Fe-Al_(pec) o evento exotérmico ocorreu em 990 °C e possivelmente está relacionado à transição de fase do material FeAl₂O₄.

A Figura 21 apresenta as curvas termogravimétricas dos pigmentos obtidos de acordo com a Etapa 2 após a calcinação a 600 °C. O perfil de perda de massa para todas as amostras é análogo e a decomposição térmica estimada está em torno de 17 % - 22 %.

Figura 21 – Curvas termogravimétricas dos pigmentos preparados de acordo com a Etapa 2, com razão de aquecimento 10 °C min⁻¹ e vazão de ar sintético 100 mL min⁻¹.



Fonte: A autora, 2018.

Segundo as curvas DTG dos quatro pigmentos as principais perdas ocorreram em aproximadamente 100 °C e 400 °C relacionadas à saída de água de hidratação e saída de grupos nitrato, respectivamente [100]. Dois eventos exotérmicos nas curvas DTA ocorreram para o material Al em 860 °C (superficial) e 1066 °C. Segundo Li e Sun (2000) [257] os dois picos exotérmicos na curva DTA da alumina entre 900 °C e 1200 °C formada a partir de

métodos de precipitação são atribuídos primeiramente à transformação da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e o segundo a mesma transformação de fase de alguns cristalitos que ocorre em temperaturas mais altas, entretanto para Castro e Gouvêa (2005) [256] o segundo evento é relativo à transformação da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para os materiais Fe-Al, Co-Al e Ni-Al foram encontrados apenas um evento em 970 °C, 1060 °C e 1088 °C respectivamente, relacionados a transformações de fase, possivelmente formação da espécie aluminato.

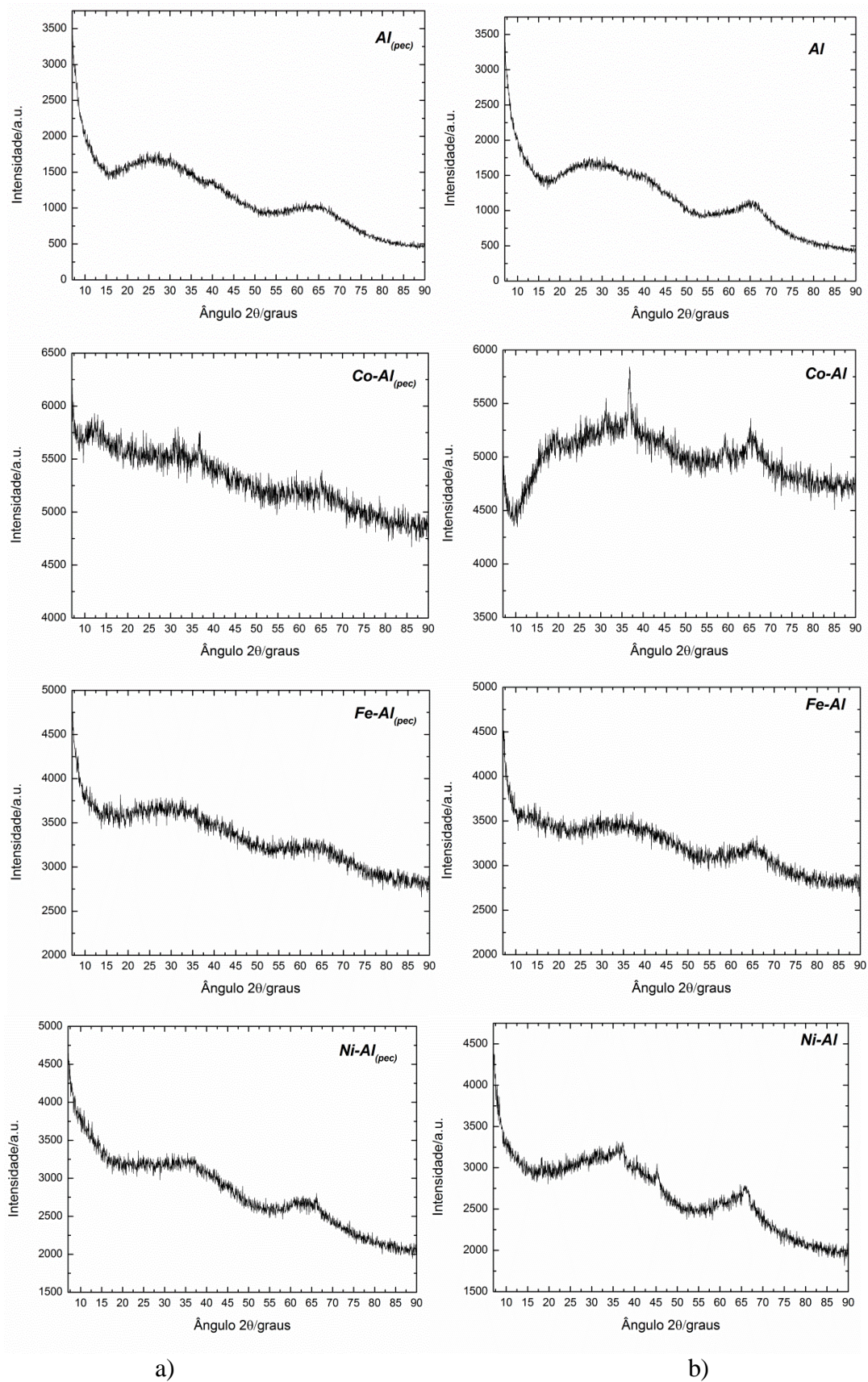
A principal diferença entre os pigmentos preparados com pectina cítrica daqueles preparados sem a parte orgânica ocorreu nas curvas DTG, especificamente no segundo evento de saída de massa, que é mais pronunciado para os pigmentos com pectina e ocorrem na temperatura de 275 °C, já os pigmentos preparados sem a parte orgânica, o segundo evento é menos evidente e ocorre em torno de 300 °C- 340 °C. Esse evento envolveu perdas de massas entre 6%-10%, sendo a maior perda para o pigmento Fe-Al e a menor perda para o Fe-Al_(pec).

Embora os pigmentos já tenham passado por tratamento térmico prévio a 600 °C, ao passar novamente por uma queima ocorreram novas perdas de massa, indicando que essa temperatura de queima não é eficiente para remover todos os interferentes. Analisado as curvas apresentadas nas Figuras 20 e 21 é possível verificar que a utilização da pectina cítrica na síntese influenciou o comportamento térmico dos pigmentos.

5.2.2 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 22 apresenta os difratogramas de raios X dos pigmentos preparados segundo as Etapas 1 e 2. É possível constatar que os pigmentos apresentam comportamento estrutural semelhante e predominantemente amorfo, independente do uso do polissacarídeo na síntese.

Segundo Sharma et al. (2003) [258] para os pigmentos Al_(pec) e Al o comportamento amorfo já era esperado, pois até a temperatura de 700 °C os difratogramas de derivados do alumínio, como a alumina, apresentam predominantemente fase amorfa. Após essa temperatura, a desidratação progressiva e dessorção dos grupos hidroxila conduzem a formação da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e posteriormente a formação de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para os aluminatos o mesmo acontece, conforme cita Cava et al. (2006) [259] que encontraram respectivamente para os aluminatos de ferro, cobalto e níquel, materiais com características amorfas calcinando-os em temperaturas inferiores a 700 °C.

Figura 22 - Difratomogramas de raios X dos pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 (a) e 2 (b).

Fonte: A autora, 2018.

Existe a possibilidade de formação de picos entre $20^\circ - 40^\circ$ e $55^\circ - 70^\circ$ para os pigmentos $\text{Al}_{(\text{pec})}$ e Al ; $\text{Fe-Al}_{(\text{pec})}$ e Fe-Al e $\text{Ni-Al}_{(\text{pec})}$ e Ni-Al , porém não foram encontradas cartas cristalográficas correspondentes através do banco de dados ICDD - *software* Bruker EVA® [260]. Para os pigmentos $\text{Co-Al}_{(\text{pec})}$ e Co-Al que possuem picos evidentes em aproximadamente 35° e 65° foram encontradas respectivamente as cartas cristalográficas PDF 000030896 (78 %) e PDF 010771515 (94 %) que indicaram a formação de aluminato de cobalto.

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

Na Figura 23 são apresentadas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pigmentos preparados segundo a Etapa 1. Todos esses pigmentos apresentam morfologia com aspecto de materiais quebradiços.

Na Figura 24 são mostradas as imagens obtidas por MEV dos pigmentos preparados segundo a Etapa 2. Os pigmentos sem a parte orgânica presente na síntese têm comportamento morfológico menos quebradiço do que aqueles preparados com pectina cítrica. Entre eles, o pigmento Al apresenta-se o mais quebradiço entre todos, Fe-Al não apresenta poros ou ranhuras, sua morfologia se assemelha a de cascas levemente quebradiças, Co-Al tem a morfologia determinada pela presença de ranhuras e para o Ni-Al é possível evidenciar uma morfologia anômala.

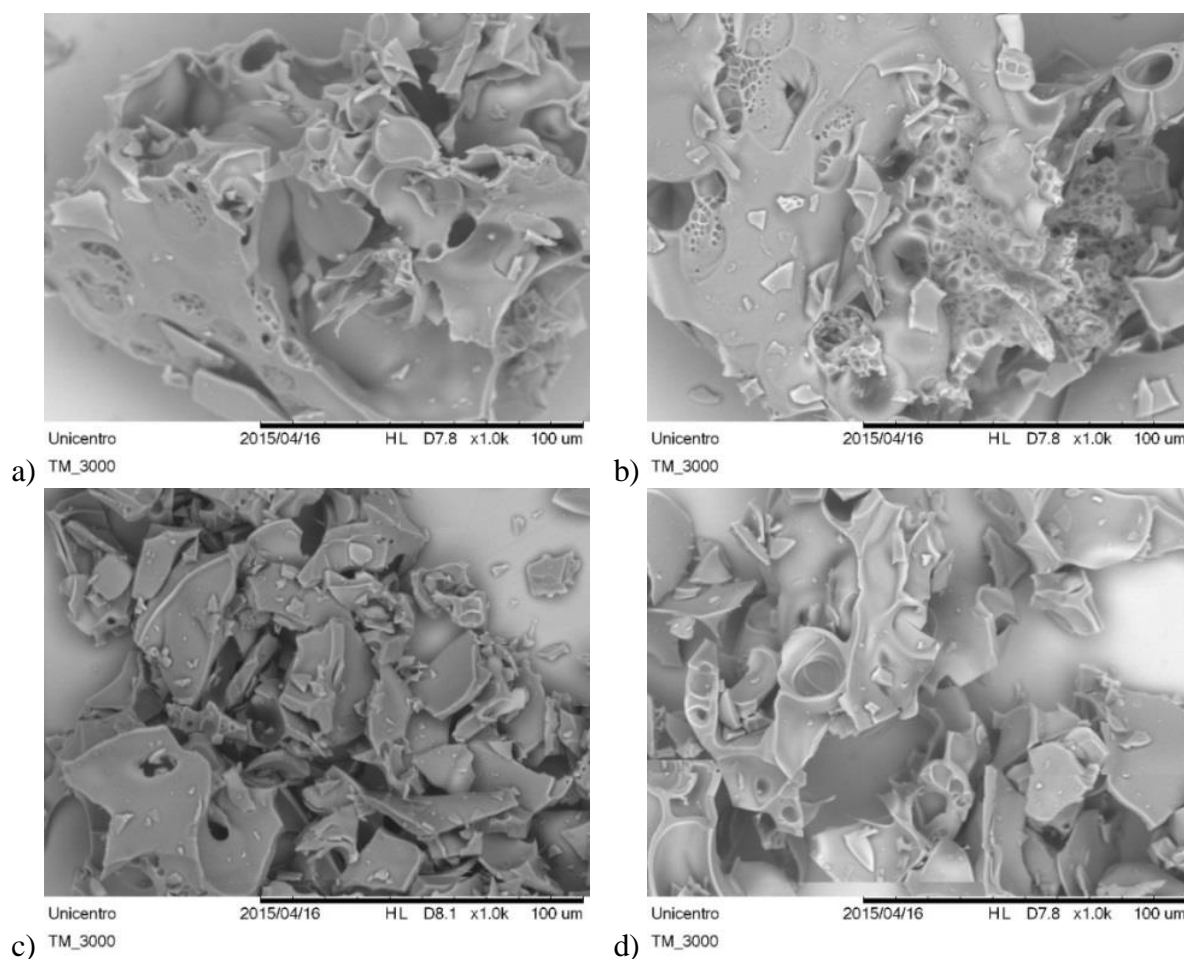
Comparando as imagens dos pigmentos obtidos pela Etapa 1 com as imagens dos pigmentos obtidos através da Etapa 2, é possível evidenciar que a pectina cítrica teve influencia na morfologia, tornando os pigmentos com aspecto quebradiço, com a presença de maior quantidade de poros, diminuindo a característica morfológica de plaquetas.

Foram realizadas medidas de espectroscopia de energia dispersiva para todos os pigmentos preparados com o objetivo de verificar a quantidade de metal cobalto, ferro e níquel adicionada e a distribuição deles na amostra. Embora seja uma técnica para avaliar a composição de um material, ela é uma técnica de caráter qualitativo, por ser uma análise pontual. A Tabela 4 apresenta os dados relativos a esta análise e a Figura 25 o mapeamento das amostras.

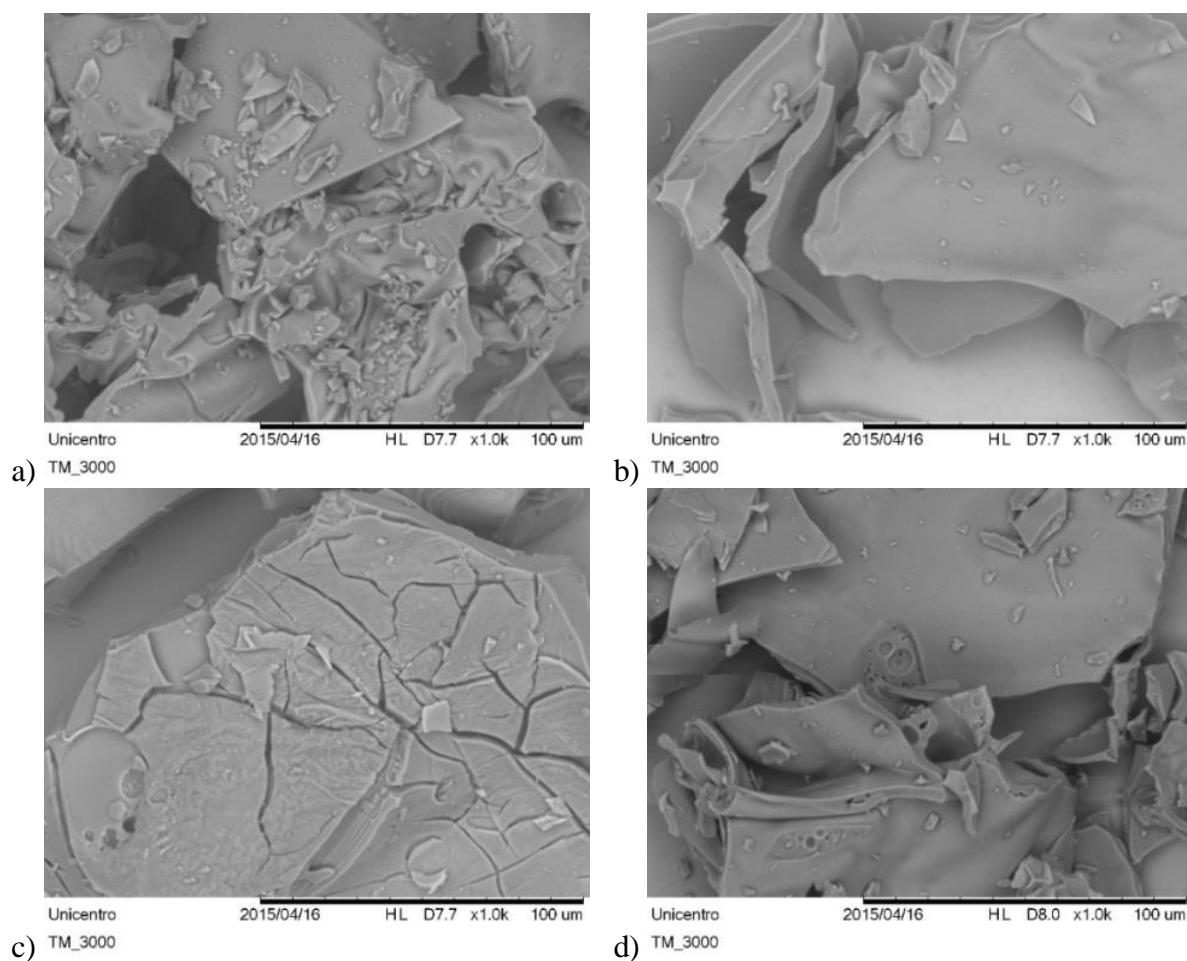
Para a maioria dos pigmentos (Co-Al , Fe-Al , $\text{Ni-Al}_{(\text{pec})}$ e Ni-Al) a quantidade de metal encontrada foi muito próxima dos valores adicionados (20 %) em relação ao alumínio. Para

Co-Al_(pec) e Fe-Al_(pec) os valores encontrados foram maiores do que o realmente adicionado. Um fator que pode ter afetado a quantidade de metal além de erros experimentais durante a síntese é que para a realização das análises utilizou-se apenas uma fração da massa do composto, podendo a parte fracionada não representar o todo, pois o material pode não estar totalmente homogêneo, apresentando pontos de maior e de menor concentração de metal, porém esse fator não influenciou na uniformidade da cor dos pigmentos. De acordo com as imagens de mapeamento, de maneira geral, os metais estão distribuídos de forma regular pela superfície da amostra.

Figura 23 – Imagens dos pigmentos preparados de acordo com a Etapa 1: a) Al_(pec); b) Fe-Al_(pec); c) Co-Al_(pec) e d) Ni-Al_(pec)



Fonte: A autora, 2018.

Figura 24 – Imagens dos pigmentos preparados de acordo com a Etapa 2: a) Al; b) Fe-Al; c) Co-Al e d) Ni-Al

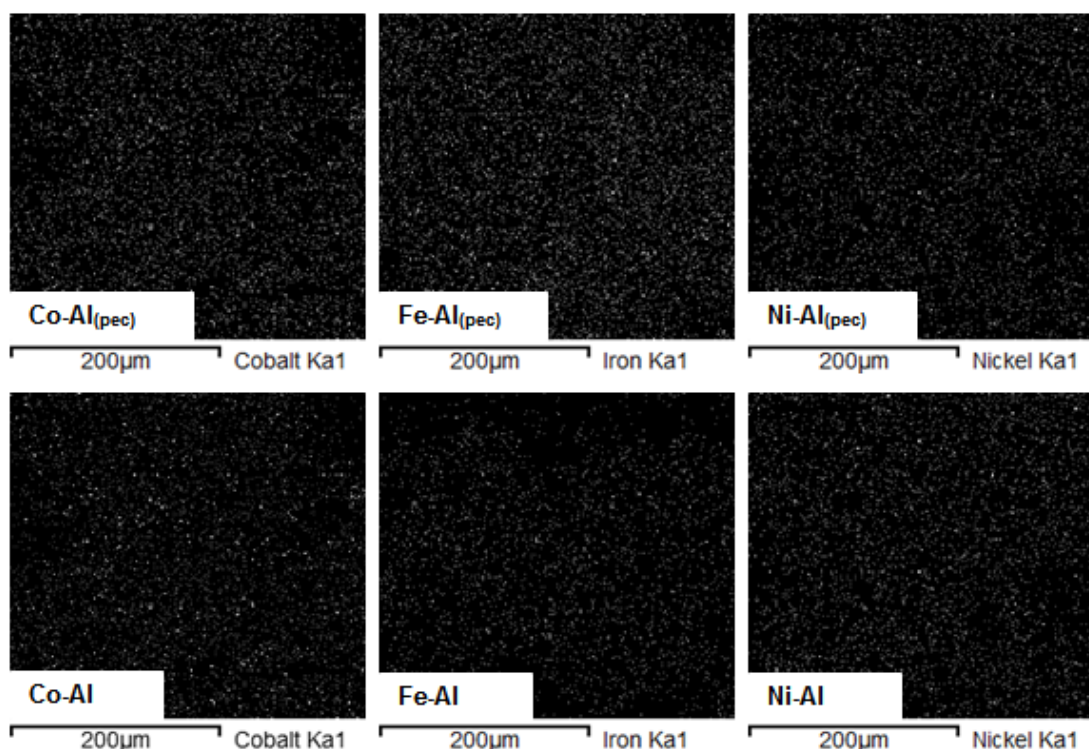
Fonte: A autora, 2018.

Tabela 4 - Porcentagem de metais cobalto, ferro e níquel nos pigmentos preparados (Etapas 1 e 2).

Pigmento	Co (%)	Fe (%)	Ni (%)
Co-Al _(pec)	31,64	-	-
Co-Al	19,69	-	-
Fe-Al _(pec)	-	25,25	-
Fe-Al	-	22,45	-
Ni-Al _(pec)	-	-	19,06
Ni-Al	-	-	21,78

Fonte: A autora, 2018.

Figura 25 – Imagens de mapeamento dos pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 e 2



Fonte: A autora, 2018.

5.2.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR)

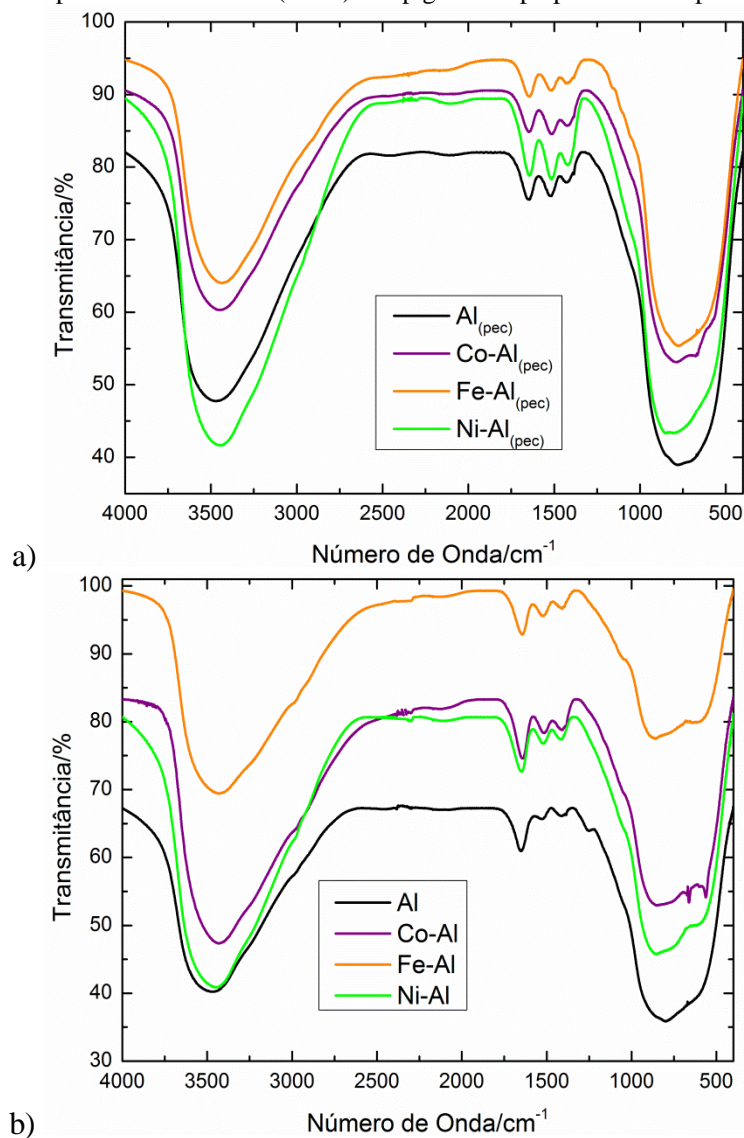
Os espectros vibracionais para os pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 e 2 são apresentados na Figura 26, sendo possível visualizar bandas em regiões semelhantes para todos os pigmentos, independente do método de preparação utilizado e dos metais empregados.

Todos os espectros apresentam bandas largas e intensas entre $3500 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ atribuídas às vibrações de estiramento da água residual adsorvida [261]. Outra banda confirmando a presença de moléculas de água ocorre entre $1650 - 1640 \text{ cm}^{-1}$ para todos os pigmentos, com frequência atribuída ao modo de deformação angular de grupos OH [261].

Para todos os pigmentos foram encontradas bandas na região de 1500 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} e $1100 \text{ cm}^{-1} - 1050 \text{ cm}^{-1}$ que correspondem, segundo Ferraro (1960) [262] e Vratny (1959) [263] à presença de nitrato, proveniente dos precursores utilizados. Na região entre $1000 \text{ cm}^{-1} - 500 \text{ cm}^{-1}$ ocorreram estiramentos relativos às ligações metal-oxigênio [264]. Os espectros de infravermelho estão em conformidade com os resultados de análise térmica (TG/DTA) que indicaram perda de massa entre $100 - 200 \text{ °C}$ relacionados com saída de

moléculas de água e entre 200 °C – 400 °C, temperatura de saída de grupos nitrato, confirmando que não existem resíduos de matéria orgânica nos pigmentos preparados pela Etapa 1.

Figura 26 – Espectros vibracionais (FTIR) dos pigmentos preparados - Etapas 1 (a) e 2 (b).



Fonte: A autora, 2018.

5.2.5 Medidas de Área Específica (BET) e Tamanho de Partícula (DLS)

Os valores de área específica, volume de poro, tamanho de poro e tamanho de partícula para todos os pigmentos (Etapas 1 e 2) são mostrados na Tabela 5. O pigmento Fe-Al apresenta a maior área superficial e o maior volume de poro entre os pigmentos analisados, já a menor área superficial foi encontrada para o material Al_(pec) e o menor volume de poro

para o material Ni-Al_(pec). De maneira geral os pigmentos preparados com pectina cítrica apresentam menor volume de poro, maior tamanho de poro e menor área superficial do que aqueles preparados sem a parte orgânica.

Todos os pigmentos podem ser classificados como materiais mesoporosos, por apresentar tamanhos de poro entre 2 Å e 50 Å ou 0,2 nm e 5 nm [265]. Todas as isotermas de adsorção obtidas são do tipo IV (não apresentadas nesse trabalho), características de materiais mesoporosos [265].

Tabela 5 – Propriedades texturais para os pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 e 2

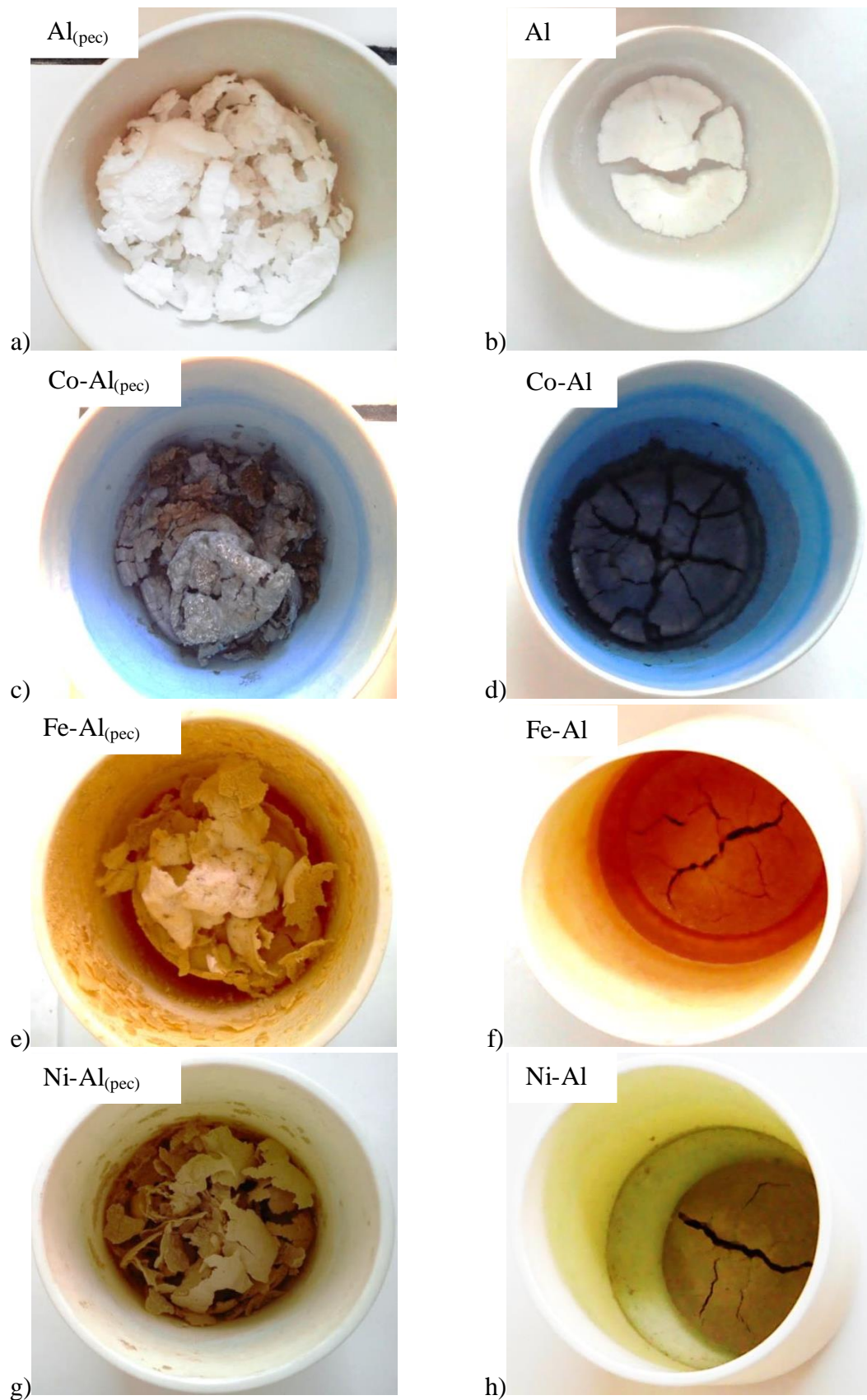
Pigmento	Volume de Poro (10⁻² cm³ g⁻¹)	Tamanho de Poro (nm)	Área Específica (m²g⁻¹)	Tamanho de Partícula (µm)
Al _(pec)	2,26	3,81	11,86	1,19 ± 0,06
,Al	4,19	2,42	34,60	1,02 ± 0,08
Co-Al _(pec)	5,04	3,12	32,30	1,45 ± 0,03
Co-Al	10,79	2,17	99,24	1,17 ± 0,04
Fe-Al _(pec)	5,57	3,11	35,75	2,39 ± 0,07
Fe-Al	13,06	2,18	119,30	1,56 ± 0,05
Ni-Al _(pec)	1,86	2,98	12,47	3,30 ± 0,10
Ni-Al	2,42	2,39	20,21	2,98 ± 0,08

Fonte: A autora, 2018.

Em relação ao tamanho de partícula, os pigmentos preparados com pectina cítrica apresentaram tamanhos maiores do que os pigmentos preparados sem a parte orgânica, devido a menor área superficial encontrada. Embora não tenha ocorrido regularidade nos tamanhos de partícula obtidos em ambas as sínteses, todos os valores estão de acordo com o tamanho médio de partícula de materiais aplicados como pigmentos inorgânicos, que estão entre 0,01 a 10 µm [32]. Ao estudar a síntese de pigmentos inorgânicos preparados com pectina cítrica, utilizando água na síntese, Dalpasquale et al. (2016) [4] encontrou tamanhos de partículas mais homogêneos para os pigmentos, sendo portanto, uma vantagem da síntese contendo água.

Os pigmentos preparados com pectina cítrica apresentam grande diferença relacionada à maciez do produto final, comparada aos pigmentos preparados sem essa parte que se mostram rígidos e compactos, conforme apresentado na Figura 27, que apresenta imagens dos pigmentos após passarem por calcinação a 600 °C.

Figura 27 – Fotografias dos pigmentos obtidos na forma de pó preparados de acordo com a Etapa 1 (a, c, e e g) e a Etapa 2 (b, d, f e h)



Fonte: A autora, 2018.

5.2.6 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-Visível (UV-Vis)

As Figuras 28 e 29 apresentam os espectros de UV-Vis nos modos refletância e absorvância, respectivamente, para os pigmentos brancos e coloridos obtidos pelas Etapas 1 e 2, destaca-se que os pigmentos $\text{Al}_{(\text{pec})}$ e Al não apresentam bandas de absorção devido a coloração branca.

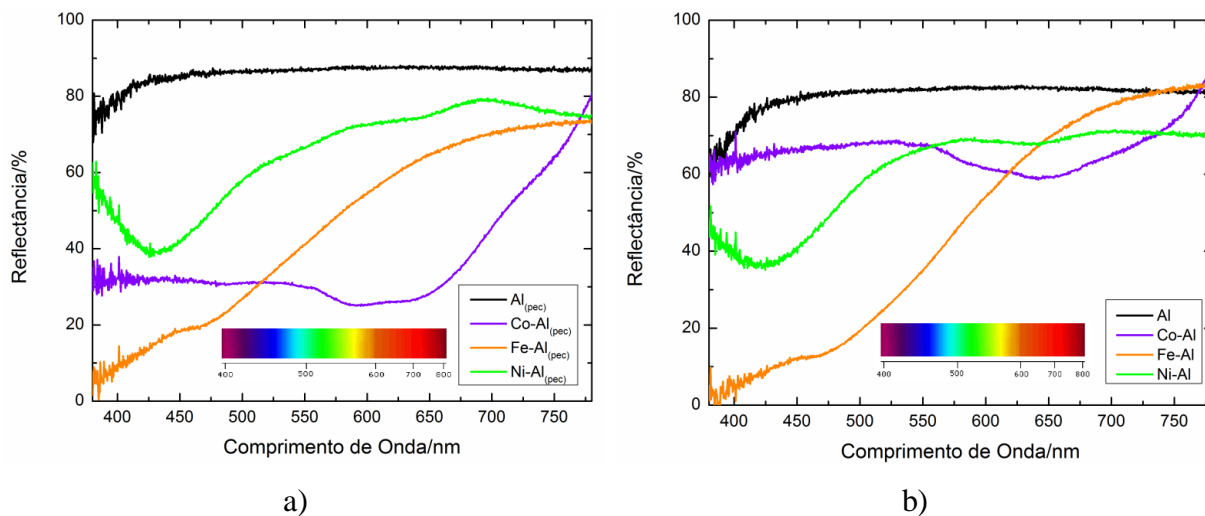
Analisando a Figura 28, os pigmentos $\text{Co-Al}_{(\text{pec})}$ e Co-Al apresentam maior refletância na região do violeta, azul e vermelho (400 nm e 800 nm) e menor na região do verde. Para os pigmentos $\text{Fe-Al}_{(\text{pec})}$ e Fe-Al a refletância na região dos comprimentos de onda vermelho e laranja é alta (600 nm – 800 nm) e nos outros comprimentos de onda a refletância é baixa, por fim, para os pigmentos $\text{Ni-Al}_{(\text{pec})}$ e Ni-Al a menor refletância encontra-se na região do azul e violeta e as maiores ocorrem na região dos comprimentos de onda verde e amarelo (500 nm e 600 nm).

Segundo Wall (2007) [266] e Kock et al. (2007) [267] aluminatos de cobalto em geral apresentam uma banda intensa de absorção entre 580 nm - 830 nm, com pico em 685 nm, atribuída na literatura como sendo transição d-d para o íon cobalto, apresentando coloração azulada, como os pigmentos preparados neste trabalho apresentam coloração roxa (mistura de cores), a banda é menos intensa e definida, como pode ser confirmado na Figura 29. Bandas intensas de absorção/reflexão na região de 600 nm também indicam coordenação tetraédrica do Co^{2+} do nível de energia permitido [266, 267].

Os aluminatos de ferro, de coloração laranja, apresentam bandas superficiais de absorção entre 300 nm – 400 nm e 500 nm - 600 nm e a cor alaranjada observada em alguns pigmentos de ferro está relacionada às transições eletrônicas de energia dentro da configuração d^5 (Fe^{3+}), bem como a transferência de cargas do ligante para o metal [268]. A presença de aluminato de níquel é caracterizada por duas bandas de absorção nas regiões de 500 nm e 635 nm [269].

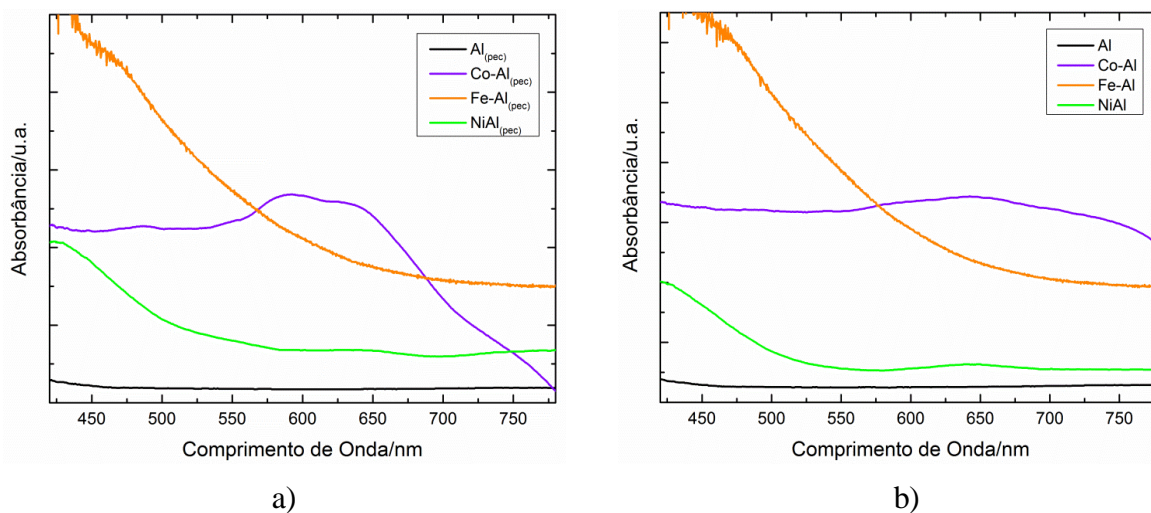
Devido à estrutura amorfa dos pigmentos coloridos, as bandas de absorção não estão definidas e intensas, dificultando a identificação da formação de aluminato. Analisando cada espectro com seu respectivo par é possível constatar que não existem grandes diferenças entre eles, pois as bandas principais ocorrem nas mesmas regiões, pois eles apresentam colorações semelhantes.

Figura 28 – Espectros de refletância na região do UV-Vis dos pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 (a) e 2 (b).



Fonte: A autora, 2018.

Figura 29 – Espectros de absorbância na região do UV-Vis dos pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 (a) e 2 (b).



Fonte: A autora, 2018.

O processo de absorção, refletância ou transmitância da luz por amostras é importante para definir as suas estruturas eletrônicas. Nesse sentido, estudos de refletância difusa desempenham papel primordial na estimativa da energia de *bandgap* (E_g) [270] que por sua vez é de grande importância para análises do potencial catalítico de diversos materiais. O *bandgap* pode ser definido como a diferença entre as bandas de condução e de valência de um material, obtida através de absorções ou reflexões óticas que ocorrem através das transições eletrônicas entre os estados eletrônicos [270].

Com o intuito de verificar outras potencialidades ou funções, foram calculados os valores de energia de *bandgap* para os pigmentos sintetizados, a partir das curvas de refletância difusa, para isso utilizou-se a relação de Tauc [270] conforme a Equação 10, onde $F(R)$ é a função Kubelka-Munk, α é o coeficiente de absorção e R a refletância observada para as diferentes energias incidentes.

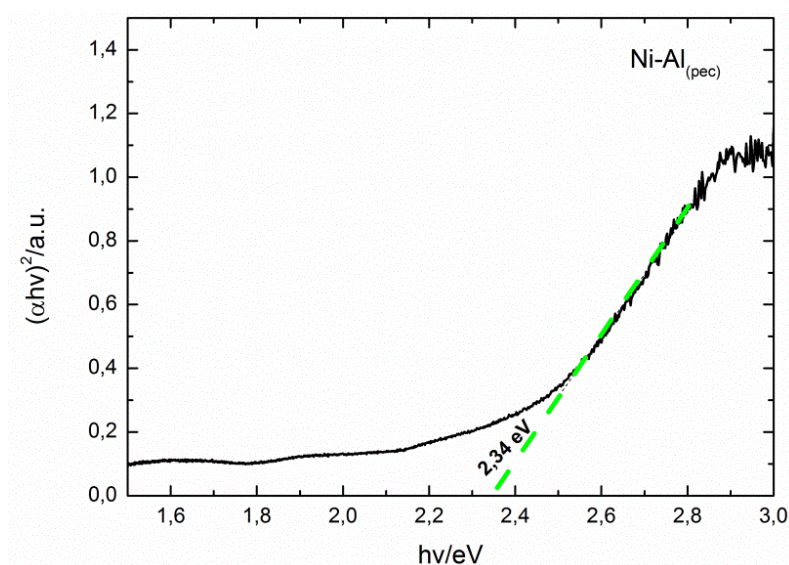
$$\alpha = F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (10)$$

A equação de Kubelka-Munk (Equação 11) [49] foi aplicada para converter os dados de refletância difusa nos equivalentes coeficientes de absorção.

$$F(R)hv = \alpha hv = A(hv - E_g)^n \quad (11)$$

Sendo hv é a energia do fóton, E_g a energia de *bandgap*, A é uma constante e R assume valores iguais a $\frac{1}{2}$ e 2 para transições direta e indireta respectivamente, permitindo obter os valores de *bandgap* direto e indireto [270]. A representação gráfica de $(\alpha hv)^2$ em função da energia do fóton incidente hv , para o pigmento Ni-Al_(pec) é mostrada, como exemplo na Figura 30. Fazendo-se a extrapolação da região linear das curvas, para $(\alpha hv)^2 = 0$ obteve-se os valores de *bandgap* indireto das amostras. Os valores estão dispostos na Tabela 6.

Figura 30 - Gráfico de $(\alpha hv)^2$ versus hv para amostras do pigmento Ni-Al_(pec).



Fonte: A autora, 2018.

Tabela 6 – Valores de *bandgap* para os pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 e 2.

Pigmento	<i>bandgap</i> (eV)
Al _(pec)	2,94
Al	2,80
Co-Al _(pec)	1,73
Co-Al	1,47
Fe-Al _(pec)	1,68
Fe-Al	2,14
Ni-Al _(pec)	2,34
Ni-Al	2,38

Fonte: A autora, 2018.

Segundo os dados da Tabela 6 o material Al_(pec) apresenta o maior valor de *bandgap* e o material Co-Al apresenta o menor valor. Analisando os pares de pigmentos segundo a coloração, observa-se que os material Al_(pec)/Al e Ni-Al_(pec)/Ni-Al apresentam poucas diferenças no valor da energia de *bandgap* e os pares Fe-Al_(pec)/Fe-Al e Co-Al_(pec)/Co-Al mostram maiores diferenças entre os valores.

Não existe linearidade nos dados obtidos levando em consideração o emprego da parte orgânica pectina cítrica na Etapa 1, pois para os pigmentos Al_(pec) e Co-Al_(pec) ocorreu um aumento da energia de *bandgap* quando comparado aos pigmentos sem essa parte orgânica e para o Fe-Al_(pec) e Ni-Al_(pec) ocorreu a diminuição dos valores de energia comparados aos valores dos pigmentos obtidos segundo a Etapa 2. Porém o emprego da pectina cítrica influenciou os valores de *bandgap* obtidos, pois os resultados se mostraram diferentes daqueles obtidos sem a parte orgânica.

Para os pigmentos brancos Al_(pec) e Al os valores de *bandgap* encontrados foram 2,94 eV e 2,80 eV respectivamente. De acordo com Filatova e Konashuk (2015) [271] óxidos de alumínio apresentam largo *bandgap* e dependendo da estrutura apresentada pelo material um *bandgap* diferente pode ser encontrado conforme evidenciam os resultados encontrados por French (1990) [51] e Ealet et al.(1994) [273].

Segundo Feng et al. (2012) [274], os valores de *bandgap* para o aluminato de cobalto com estrutura do tipo espinélio normal são em torno de 2 eV, porém, neste trabalho os valores encontrados foram 1,73 eV para o Co-Al_(pec) e 1,47 eV para o Co-Al. Essas variações podem ter ocorrido devido às condições de síntese e de temperatura de calcinação empregada conforme cita Walsh et al. (2007) [275].

Para os aluminatos de ferro Fe-Al_(pec) e Fe-Al os valores de *bandgap* encontrados foram de 1,68 eV e 2,14 eV respectivamente, porém os valores encontrados não estão de acordo com dados da literatura que citam valores mais baixos para esse tipo de pigmento [275]. Por fim, para os aluminatos de níquel os valores encontrados foram de 2,34 eV e 2,38 eV para o Ni-Al_(pec) e Ni-Al, conforme Irwin et al. (2008) [276] e Patil & Kadam (2002) [277] os valores de *bandgap* para materiais que contenham níquel, geralmente na forma de óxido de níquel ficam em torno de 3,4 eV - 4,3 eV.

5.2.7 Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)

A Figura 31 ilustra os espectros de refletância na região do infravermelho próximo (NIR) para os pigmentos obtidos pelas Etapas 1 e 2. A região do NIR corresponde aos comprimentos de onda entre 700 e 2500 nm, mas devido à limitação do equipamento, as medidas foram realizadas de 1000 nm até 2500 nm.

Para os pigmentos preparados com pectina cítrica (Etapa 1) o maior percentual de refletância foi obtido para o pigmento Al_(pec), em torno de 70 %, seguido de Fe-Al_(pec), Ni-Al_(pec) e Co-Al_(pec), porém as curvas de refletância não foram constantes durante a região analisada. Para os pigmentos preparados segundo a Etapa 2, a ordem de aumento de refletância se manteve igual a dos pigmentos preparados com pectina cítrica (Co-Al_(pec) < Ni-Al_(pec) < Fe-Al_(pec) < Al_(pec)), porém os percentuais de refletância obtidos foram menores e as curvas também não foram constantes durante a faixa estudada.

Conforme citam Jeevanandam et al. (2007) [176] a capacidade de um material como o dióxido de titânio, por exemplo, refletir na região do NIR depende de vários fatores como o tamanho de partícula, a estrutura cristalina, morfologia, entre outros fatores, portanto a diferença nos percentuais de refletância entre os métodos de preparação empregados neste trabalho está relacionada com esses fatores, visto que o uso da pectina cítrica influenciou nos valores texturais obtidos. O mesmo autor em seus estudos observou que quanto maior o valor da área superficial de um material maior será o percentual de refletância obtido, porém, neste trabalho esse efeito não foi observado.

Como a energia é considerada constante ao longo de todo o espectro avaliado, a refletância em diferentes comprimentos de onda deve ser medida de acordo com as normas ASTM E903 – 12 e G173-03 (2012) [278, 279], obtendo – se um único valor de refletância solar total, visto que a radiação solar não é constante no espectro. Então, os valores de

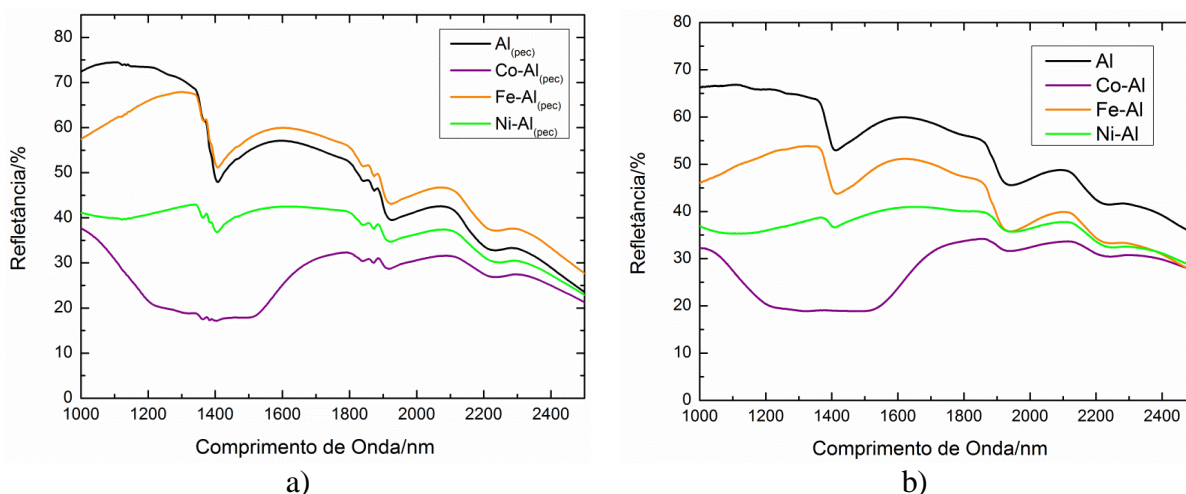
refletância espectral precisam ser corrigidos de acordo com a intensidade da radiação solar para cada comprimento de onda e integrados dentro do intervalo de medição [278, 279]. Essa correção é feita com base em dados de irradiação solar global espectral fornecida a partir de um espectro solar padrão [278, 279]. Os dados correspondentes a essa correção são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores de refletância para os pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 e 2.

Pigmento	Refletância (%)
Al _(pec)	64,10
Al	61,41
Co-Al _(pec)	25,87
Co-Al	25,73
Fe-Al _(pec)	59,40
Fe-Al	56,29
Ni-Al _(pec)	40,20
Ni-Al	38,72

Fonte: O autor, 2018.

Figura 31 - Espectros de refletância na região do NIR dos pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 (a) e 2 (b).



Fonte: A autora, 2018.

5.2.8 Medidas Colorimétricas (CIELAB)

A Figura 32 apresenta as fotografias dos pigmentos obtidos na forma de pó e a Tabela 8 mostra os dados de CIELAB obtidos para todos os pigmentos. A cor para os

pigmentos $Al_{(pec)}$ e Al é branca; para os pigmentos $Fe-Al_{(pec)}$ e $Fe-Al$ a cor apresentada é laranja; para os pigmentos $Co-Al_{(pec)}$ e $Co-Al$ a cor é roxa e para os pigmentos $Ni-Al_{(pec)}$ e $Ni-Al$ é verde. Visivelmente a maior diferença de cor ocorre entre os pigmentos $Co-Al_{(pec)}$ e $Co-Al$, porém ao analisar os dados de CIELAB as maiores diferenças ocorreram para os pigmentos $Fe-Al_{(pec)}$ e $Fe-Al$, devido à diferença total de cor encontrada (ΔE) ser maior do que cinco (5) [280]. Para os pigmentos restantes as diferenças totais de cor encontradas estão dentro dos limites normais (1-4) [280].

Figura 32 – Fotografias dos pigmentos obtidos na forma de pó preparados de acordo com as Etapas 1 e 2.



Fonte: A autora, 2018.

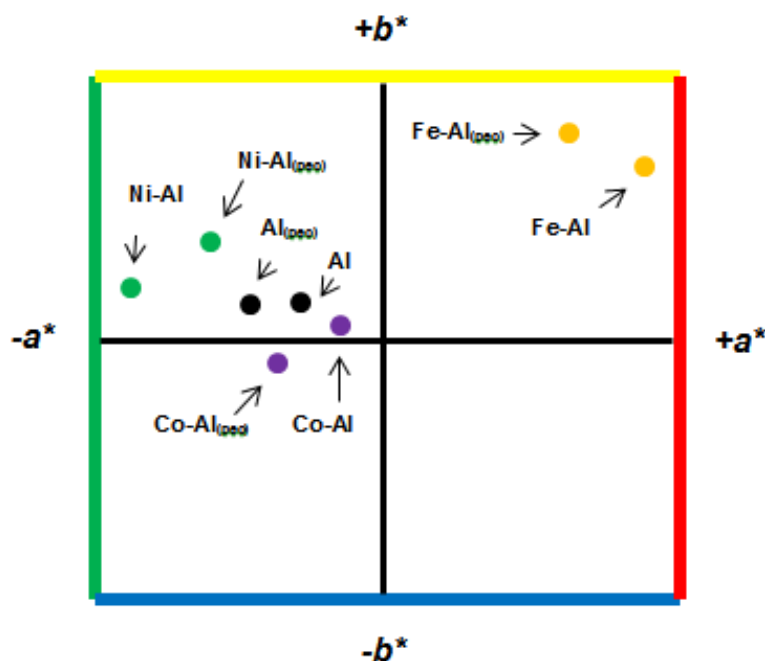
Tabela 8 - Parâmetros colorimétricos dos pigmentos na forma de pó preparados de acordo com as Etapas 1 e 2.

Pigmentos	Cores*	L*	a*	b*	ΔE
$Al_{(pec)}$		67,50	-2,27	1,13	1,06
Al		66,51	-1,95	1,30	
$Co-Al_{(pec)}$		35,87	-2,03	-0,49	2,49
$Co-Al$		33,69	-1,52	0,61	
$Fe-Al_{(pec)}$		51,91	4,04	19,14	5,34
$Fe-Al$		47,12	6,05	17,89	
$Ni-Al_{(pec)}$		52,89	-3,13	9,52	2,26
$Ni-Al$		52,36	-4,86	8,17	

Fonte: A autora, 2018* Cores reais de acordo com os parâmetros colorimétricos [281].

A partir dos dados da Tabela 8 foram determinadas as coordenadas colorimétricas no plano a^*b^* conforme ilustra a Figura 33.

Figura 33– Coordenadas colorimétricas no plano a^*b^* dos pigmentos sintetizados pelas Etapas 1 e 2.



Fonte: A autora, 2018.

É possível constatar a partir da Figura 33 que apenas o par de pigmentos $\text{Co-Al}_{(\text{pec})}$ e Co-Al não se encontra no mesmo quadrante de cor. Analisando o par de pigmentos $\text{Al}_{(\text{pec})}$ e Al , poucas diferenças relacionadas aos parâmetros a^* e b^* puderam ser encontradas, o $\text{Al}_{(\text{pec})}$ tende mais para a tonalidade verde ($-a^*$) e menos a tonalidade amarela que o pigmento Al . O par $\text{Fe-Al}_{(\text{pec})}$ e Fe-Al tende a tonalidade amarela ($+b^*$) e a tonalidade vermelha ($+a^*$), porém o pigmento Fe-Al tem tendência maior ao vermelho e menos ao amarelo comparado ao $\text{Fe-Al}_{(\text{pec})}$. O par $\text{Ni-Al}_{(\text{pec})}$ e Ni-Al mostra tendência a coordenada a^* negativa e a coordenada b^* positiva, porém o pigmento $\text{Ni-Al}_{(\text{pec})}$ tende menos ao verde e mais ao amarelo do que o pigmento Ni-Al .

Após um período de armazenamento (em local seco e arejado) de 24 meses (2 anos), todos os pigmentos foram avaliados novamente quanto as suas coordenadas colorimétricas, com o intuito de verificar a sua estabilidade. Os dados são apresentados na Tabela 9.

Comparando os valores das coordenadas colorimétricas apresentados na Tabela 8 com os valores mostrados da Tabela 9 verificou-se que nenhum pigmento apresentou grandes mudanças no valor de alguma coordenada colorimétrica. Em todos os casos analisados, as

mudanças foram pequenas (confirmadas pelos valores de ΔE obtidos), pois não alteraram a cor ou a tonalidade do pigmento, sendo um indicativo que a síntese empregada fornece pigmentos estáveis com relação a cor e isso é independente da utilização da pectina cítrica na síntese.

Tabela 9 – Parâmetros colorimétricos dos pigmentos na forma de pó preparados de acordo com as Etapas 1 e 2 após 24 meses de armazenamento.

Pigmentos	L*	a*	b*	ΔE^*
Al _(pec)	67,50	-2,29	1,12	0,02
Al	66,03	-1,93	1,31	0,48
Co-Al _(pec)	35,90	-1,98	-0,51	0,08
Co-Al	33,64	-1,52	0,63	0,06
Fe-Al _(pec)	51,47	4,12	18,90	0,51
Fe-Al	47,03	6,02	17,77	0,05
Ni-Al _(pec)	52,72	-3,10	9,01	0,54
Ni-Al	52,68	-4,76	8,15	0,34

Fonte: A autora, 2018.*Os valores de ΔE foram calculados através da diferença de cada coordenada colorimétrica apresentada na Tabela 8 e Tabela 9 para o respectivo pigmento.

5.2.9 Testes Aplicados

Os pigmentos coloridos (Co-Al_(pec); Co-Al; Fe-Al_(pec); Fe-Al; Ni-Al_(pec) e Ni-Al) foram aplicados em tinta branca, acondicionados em lâminas de vidro e avaliados quanto as propriedades colorimétricas, determinadas por CIELAB, conforme apresentado na Figura 34. A Tabela 10, a qual apresenta os dados colorimétricos obtidos e a diferença total de cor (ΔE) dos pigmentos na forma aplicada.

As coordenadas colorimétricas da tinta branca utilizada nos testes aplicados são: L* 70,44; a* -1,61; b* -3,93 e pela característica macia dos pigmentos preparados de acordo com a Etapa 1 não ocorreram dificuldades na dispersão desses pigmentos em tinta branca, sendo possível manter a homogeneidade das cores, sem a formação de aglomerados oriundos de sólidos residuais não dispersos na tinta, indicando que a maceração/trituração empregada foi suficiente. Segundo Bondioli et al. (1998) [1] a tendência de um pigmento de solubilizar-se na matriz durante uma aplicação qualquer depende da área superficial específica e da

distribuição granulométrica do pigmento. Quanto mais fino é o pigmento, maior é a sua tendência em solubilizar-se na matriz.

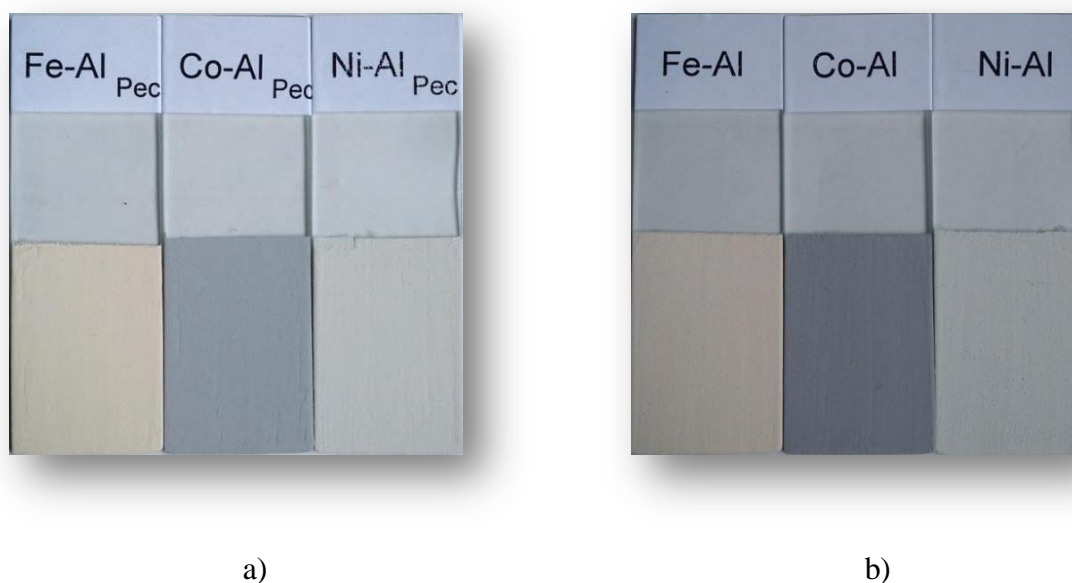
Para os pigmentos na forma aplicada a maior diferença total de cor ocorreu entre os pigmentos de coloração roxa (Co-Al_(pec) e Co-Al), obtendo o valor de 4,95, já para os outros pigmentos essa diferença foi menor: 1,56 para os pigmentos laranja (Fe-Al_(pec) e Fe-Al) e 1,39 para os pigmentos verdes (Ni-Al_(pec) e Ni-Al). Para todos os pigmentos na forma aplicada ocorreu ganho de luminosidade (aumento dos valores da coordenada L*) comparado aos pigmentos na forma de pó.

Tabela 10 – Dados colorimétricos dos pigmentos coloridos na forma aplicada

Pigmentos	L	a*	b*	ΔE
Co-Al _(pec)	59,5	-2,1	-3,0	4,95
Co-Al	54,7	-1,2	-3,8	
Fe-Al _(pec)	70,7	4,0	8,9	1,56
Fe-Al	71,1	4,1	7,4	
Ni-Al _(pec)	71,6	0,4	3,1	1,39
Ni-Al	72,3	-0,5	1,9	

Fonte: A autora, 2018.

Figura 34– Fotografias dos pigmentos na forma aplicada sintetizados pelas Etapas 1 (a) e 2 (b).



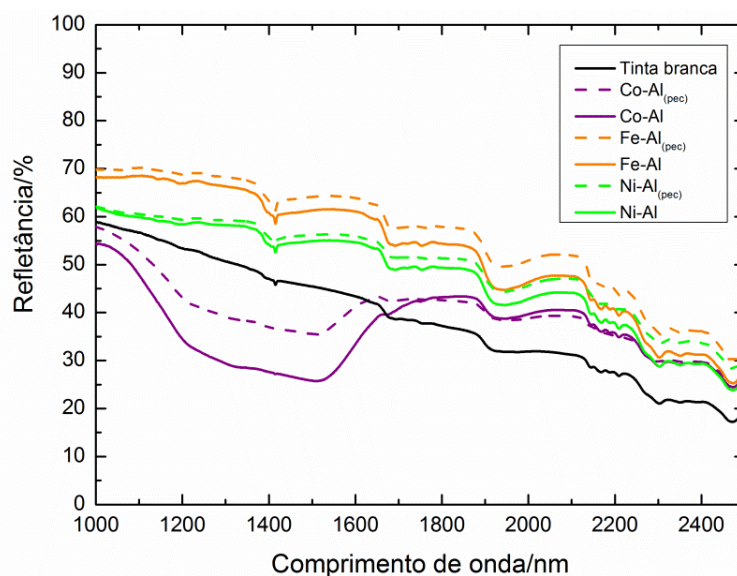
Fonte: A autora, 2018.

Analisando a Tabela 8, que apresenta os dados colorimétricos para os pigmentos na forma de pó, a maior diferença total de cor (ΔE) ocorreu entre os pigmentos laranja (valor de 5,34), porém ao aplicá-los em tinta branca essa diferença diminuiu (valor de 1,56) e para os pigmentos roxos ocorreu o inverso, na forma de pó a diferença total de cor era pequena (valor de 2,49) e na forma aplicada ela aumentou bruscamente para 4,95.

A partir dos dados de diferença total de cor mostrados na Tabela 10 para os pigmentos na forma aplicada e dos dados de diferença total de cor apresentados para os pigmentos em pó na Tabela 8 foi possível inferir que a pectina cítrica, polissacarídeo utilizado na síntese, influencia na cor do pigmento tanto na forma aplicada quanto na forma de pó, pois embora a diferença em alguns casos seja pequena, ela sempre está presente.

Os pigmentos coloridos e a tinta branca empregada nos testes foram avaliados quanto ao percentual de refletância apresentado na região do infravermelho próximo (NIR) e os dados relativos a essa análise são apresentados na Figura 35.

Figura 35 - Espectros de refletância na região do NIR dos pigmentos coloridos preparados de acordo com as Etapas 1 e 2 na forma aplicada.



Fonte: A autora, 2018.

A tinta branca comercial apresentou um percentual de refletância em torno de 60 %. Houve aumento nesse percentual ao realizar a dispersão da tinta com os pigmentos contendo ferro e níquel e diminuição do percentual ao realizar a dispersão com os pigmentos contendo cobalto, independente da síntese empregada. De maneira geral, os pigmentos preparados com pectina cítrica (Etapa 1) mostraram maior percentual de refletância, evidenciando a

importância do polissacarídeo na síntese, além disso, os pigmentos contendo ferro e níquel podem melhorar as propriedades de refletância das tintas comerciais.

5.2.10 Rendimento da Síntese e Custos com Reagentes

O rendimento obtido para cada pigmento a partir da síntese empregada e os custos com reagentes para a produção dos pigmentos são apresentados na Tabela 11. Nessa síntese os pigmentos na parte inicial são constituídos majoritariamente por água, partes que são eliminadas com a calcinação a 600 °C, justificando, portanto o baixo rendimento obtido.

Tabela 11– Rendimento das sínteses realizadas e custos com reagentes para a preparação dos pigmentos.

Pigmento	Rendimento (%)	Custos (R\$) Brasil/kg	Custos (R\$) China/kg
Al _(pec)	13,70	1860,00	20,00
Al	13,80	1740,00	15,00
Co-Al _(pec)	14,60	2275,00	30,00
Co-Al	15,50	2155,00	25,00
Fe-Al _(pec)	12,20	2000,00	25,00
Fe-Al	14,50	1880,00	15,00
Ni-Al _(pec)	14,10	2005,00	25,00
Ni-Al	12,10	1885,00	20,00

Fonte: A autora, 2016.

O custo médio de produção dos pigmentos foi estimado através da análise dos valores de reagentes gastos na síntese. Essa análise foi feita através das empresas brasileiras Control-Lab [282] para os reagentes: nitrato de alumínio nonahidratado (R\$ 125,00/ 500 g); nitrato de cobalto hexahidratado (R\$ 209,30/ 250 g); nitrato de ferro nonahidratado (R\$ 195,00/ 1000 g) e nitrato de níquel hexahidratado (R\$ 292,50/ 1000 g) e GastronomyLab ONLINE [283] para a pectina cítrica (R\$ 242,33/ 1000 g).

A mesma análise foi realizada partindo dos valores apresentados por empresas chinesas, devido à alta competitividade desse país na área de pigmentos, pela busca no site Alibaba.com [284], buscando reagentes com as mesmas propriedades daqueles utilizados na síntese: pectina cítrica – Foodchem International Corporation (R\$ 16,25/ 1000 g); nitrato de alumínio nonahidratado – Wihan Rison Tradin Co., Ltd (R\$ 2,03/ 1000 g); nitrato de cobalto

hexahidratado – Zouping Changshan Tolun Zefeng Fertilizer Factory (R\$ 20,32/ 1000 g); nitrato de ferro nonahidratado – Wihan Rison Trading Co., Ltd (R\$ 2,03/ 1000 g) e nitrato de níquel hexahidratado – Baoding Fairsky Cobalt & Nickel New Material Co., Ltd (R\$ 10,16/ 1000 g). A cotação foi realizada no dia 17/02/2016.

Através das estimativas feitas foi possível verificar a expressiva diferença de valores entre os dois países, a qual torna os pigmentos chineses mais baratos e competitivos do que os pigmentos brasileiros.

5.2.11 Determinação da Atividade Antioxidante

5.2.11.1 Análise Pelo Método DPPH

A Tabela 12 apresenta os dados obtidos da atividade antioxidante dos pigmentos segundo as Etapas 1 e 2 e também do precursor orgânico – pectina cítrica no tempo de 60 minutos.

Tabela 12 – Resultados obtidos da atividade antioxidante pelo método DPPH dos pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 e 2 no tempo de 60 minutos

Materiais\Tempo	Absorbância (60 minutos)	Percentual de Remoção do Radical DPPH (%)
Controle	0,783±0,005	-
Pectina	0,763±0,003	2,636
Al _(pec)	0,667±0,002	12,845
Co-Al _(pec)	0,638±0,036	18,565
Fe-Al _(pec)	0,698±0,014	11,335
Ni-Al _(pec)	0,698±0,040	10,939
Controle	0,819±0,001	-
Al	0,742±0,001	9,477
Co-Al _c	0,716±0,008	12,644
Fe-Al	0,741±0,000	9,514
Ni-Al	0,751±0,018	8,293

Fonte: A autora, 2018.

Entre os pigmentos preparados de acordo com a Etapa 1 o que apresentou menor absorbância e, portanto maior potencial antioxidante foi o pigmento Co-Al_(pec) (18,565 %) e o que apresentou o menor percentual de atividade antioxidante foi o Ni-Al_(pec) (10,939 %).

Comparando o valor da absorvância dos pigmentos preparados de acordo com a Etapa 1 com o valor da absorvância encontrada para a pectina cítrica é possível observar que todos os pigmentos apresentam valores menores de absorvância do que o precursor orgânico e por isso maior potencial antioxidante. Entre os pigmentos preparados de acordo com a Etapa 2, no tempo de 60 minutos, o que apresentou o menor percentual de atividade antioxidante foi o Ni-Al (8,293 %) e o maior percentual de atividade antioxidante foi encontrado para o pigmento Co-Al (12,644 %).

Os percentuais de atividade antioxidante para todos os pigmentos foram baixos no tempo de 60 minutos, diferente dos resultados encontrados por Saikia et al. (2010) [285] que estudou a atividade antioxidante do óxido de níquel e Paul et al. (2009) [286] que avaliou a atividade antioxidante do óxido de ferro. Devido à síntese empregada, a quantidade de material empregada nos testes e até mesmo ao tamanho de partícula obtido, pois conforme cita Paul et al. (2009) [286] a atividade antioxidante tende a ser melhorada quando menores partículas são empregadas.

A Tabela 13 apresenta os dados obtidos da atividade antioxidante dos pigmentos segundo as Etapas 1 e 2 e também do precursor orgânico – pectina cítrica no tempo de 120 minutos.

Tabela 13 – Resultados obtidos da atividade antioxidante pelo método DPPH dos pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 e 2 no tempo de 120 minutos

Materiais\Tempo	Absorvância (120 minutos)	Percentual de Remoção do Radical DPPH (%)
Controle	0,764±0,001	-
Pectina	0,683±0,001	10,592
Al _(pec)	0,521±0,008	31,860
Co-Al _(pec)	0,473±0,005	38,053
Fe-Al _(pec)	0,546±0,047	28,574
Ni-Al _(pec)	0,644±0,030	15,704
Controle	0,811±0,001	-
Al	0,650±0,001	19,852
Co-Al _(c)	0,646±0,001	20,382
Fe-Al	0,674±0,002	16,881
Ni-Al	0,693±0,003	14,527

Fonte: A autora, 2018.

Entre os pigmentos preparados de acordo com a Etapa 1 o que apresentou menor absorvância e, portanto maior potencial antioxidante foi o pigmento Co-Al_(pec) (38,053 %) e o

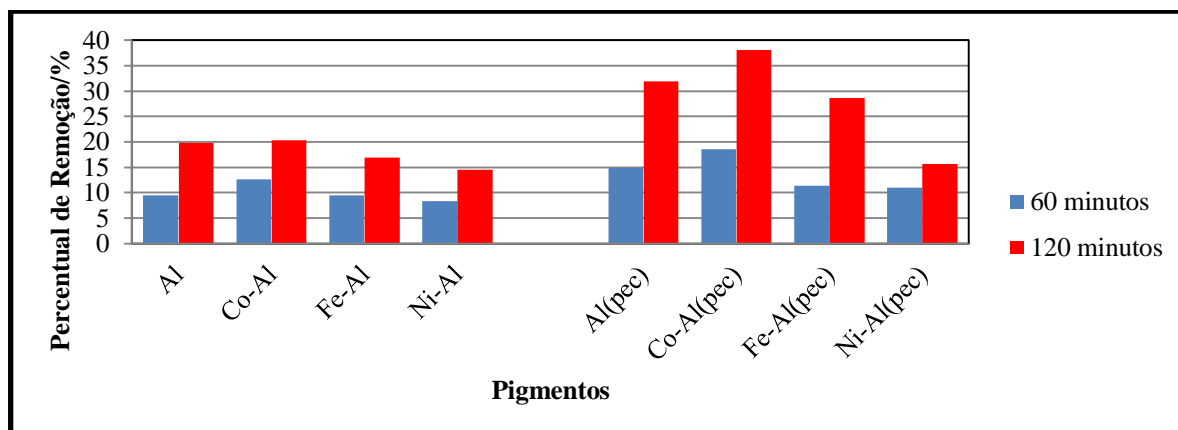
que apresentou o menor percentual foi o Ni-Al_(pec) (18,960%). Entre os pigmentos preparados de acordo com a Etapa 2, no tempo de 120 minutos, o que apresentou o menor valor de absorvância foi o Co-Al e o maior valor foi o pigmento Ni-Al.

De maneira geral, os percentuais de atividade antioxidante aumentaram com o aumento do tempo de reação e ao utilizar a pectina cítrica na síntese, pois ocorreram alterações nas propriedades morfológicas e texturais dos pigmentos, fator que tem influenciado na atividade antioxidante. Comparando os pigmentos brancos Al_(pec) e Al com os respectivos pigmentos coloridos nos tempos de 60 minutos e 120 minutos foi possível verificar que os metais de transição Fe e Ni não influenciaram positivamente na remoção do radical DPPH, pois os valores de remoção foram menores na maioria dos casos.

Os dados obtidos nesse teste possuem caráter qualitativo e por isso foram empregadas quantidades menores de pigmento. Os percentuais de atividade antioxidante para todos os pigmentos obtidos segundo as Etapas 1 e 2 foram satisfatórios no tempo de 60 minutos e 120 minutos, onde ocorreu a diminuição da banda em 517 nm fornecendo a evidência da capacidade de remoção do radical livre por pigmentos a base de alumínio. Embora os percentuais sejam menores comparados aos obtidos por Das et al. (2013) [8] que obteve um percentual de 91 % de remoção do radical DPPH no tempo de 90 minutos ao estudar a atividade antioxidante do ZnO, a quantidade utilizada em seu estudo foi de 250 mg, então os baixos percentuais obtidos nessa pesquisa tem relação com a quantidade pequena de pigmento utilizada nos testes.

Nos tempos de 60 minutos e 120 minutos, independente da utilização da pectina cítrica na síntese, os maiores valores de atividade antioxidante foram obtidos para os pigmentos que contém cobalto em sua composição, sendo um indicativo de propriedade biológica desse metal, fato não relatado na literatura. A Figura 36 apresenta os dados sumarizados da atividade antioxidante dos pigmentos, nos dois tempos avaliados.

Figura 36 – Atividade antioxidante pelo método DPPH dos pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 e 2, na concentração de 25 mg.



Fonte: A autora, 2018.

5.2.11.2 Análise Pelo Método Sequestro do Radical Hidroxila (OH•)

A Tabela 14 apresenta os dados obtidos da atividade antioxidante (método sequestro do radical hidroxila) dos pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 e 2 no tempo de 60 minutos. Nesta análise não foi possível avaliar o percentual de atividade antioxidante da pectina cítrica devido a sua interação com os componentes utilizados no teste, formando uma solução viscosa de coloração rosa, interferindo na leitura da absorbância. A avaliação da atividade antioxidante no tempo de 120 minutos não foi realizada devido aos percentuais elevados obtidos no tempo de 60 minutos.

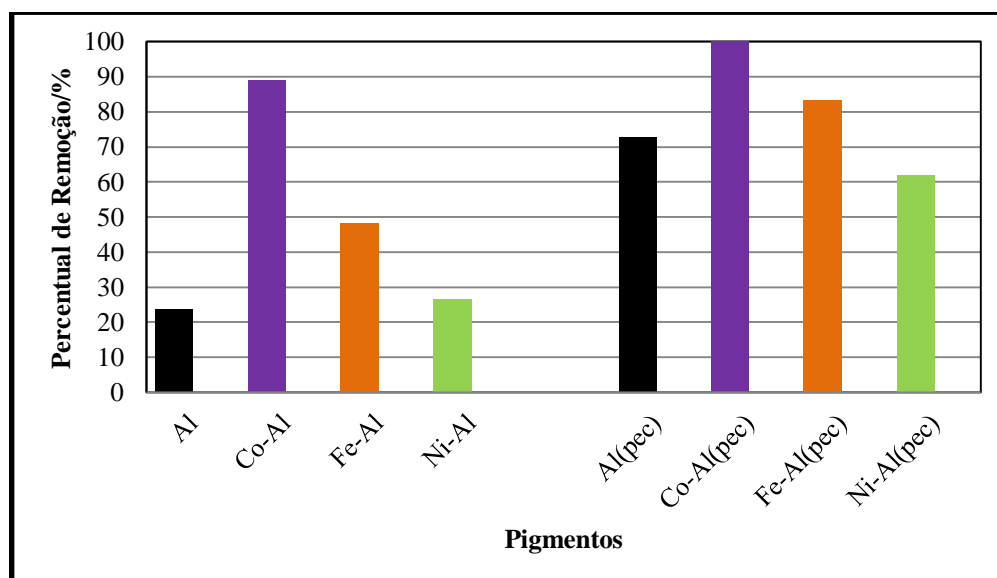
Entre os pigmentos preparados de acordo com a Etapa 1 o que apresentou menor absorbância e, portanto maior potencial antioxidante foi o pigmento Co-Al_(pec) (100 %) e o que apresentou o menor percentual de atividade antioxidante foi o Ni-Al_(pec) (61,765 %). De maneira geral, os pigmentos preparados segundo a Etapa 2 não mostraram percentuais tão elevados de atividade antioxidante quanto os pigmentos da Etapa 1, somente o pigmento Co-Al apresentou um percentual elevado, em torno de 89 %, indicando que para os pigmentos contendo cobalto, o elevado percentual de atividade antioxidante é devido à presença do cobalto e a melhora nesse percentual é obtida ao utilizar a pectina cítrica. Para os demais pigmentos o emprego da pectina cítrica na síntese é crucial para a obtenção de maiores valores para a atividade antioxidante. Os dados relativos a essa análise são apresentados na Figura 37.

Tabela 14 – Resultados obtidos da atividade antioxidante pelo Método Sequestro do Radical Hidroxila dos pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 e 2 no tempo de 60 minutos

Materiais\Tempo	Absorbância (60 minutos)	Percentual de Remoção do Radical OH• (%)
Ácido ascórbico A0 = 0,128/A2 = 0,037	0,037±0,000	100,000
Al _(pec) A0 = 0,128/A2 = 0,037	0,072±0,013	72,656
Co-Al _(pec) A0 = 0,128/A2 = 0,037	0,037±0,009	100,000
Fe-Al _(pec) A0 = 0,138/A2 = 0,044	0,067±0,018	83,333
Ni-Al _(pec) A0 = 0,136/A2 = 0,040	0,092±0,017	61,765
Al A0 = 0,266/A2 = 0,033	0,236±0,008	23,684
Co-Al _i A0 = 0,264/A2 = 0,036	0,065±0,007	89,015
Fe-Al A0 = 0,265/A2 = 0,038	0,175±0,007	48,302
Ni-Al A0 = 0,265/A2 = 0,036	0,230±0,003	26,515

Fonte: A autora, 2018.

Figura 37 – Atividade antioxidante obtida pelo Método Sequestro do Radical Hidroxila dos pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 e 2, na concentração de 25 mg.



Fonte: A autora, 2018.

5.2.12 Atividade Antimicrobiana

O efeito da atividade antimicrobiana dos pigmentos obtidos pelas Etapas 1 e 2 e da pectina cítrica contra a bactéria *Staphylococcus aureus* é mostrado na Tabela 15. Analisando os resultados, na concentração de 2 mg, 5 mg e 10 mg nenhum pigmento e nem o precursor orgânico inibiu o crescimento do micro-organismo. Na concentração de 25 mg o pigmento Co-Al_(pec) inibiu o crescimento do *S. aureus* e mostrou efeito bactericida (ocorreu morte das células) frente ao microrganismo. Na mesma concentração o pigmento Co-Al apresentou efeito de inibição no crescimento do microrganismo, porém não ocorreu a morte celular e por isso o efeito obtido foi bacteriostático. Os demais pigmentos e a pectina cítrica não inibiram o crescimento na maior concentração estudada.

De acordo com Alfenas et al. (2011) [131], que estudou a atividade antimicrobiana do óxido de alumínio comercial, utilizando nos testes apenas bactérias do tipo Gram positivas, como o *Staphylococcus aureus*, resultados de inibição frente a esse tipo de microrganismo não são comuns e efeitos de inibição podem ser obtidos apenas com a presença de outros íons da estrutura da alumina. Nesse trabalho, os pigmentos contendo apenas alumínio e cobalto (Co-Al_(pec) e Co-Al e) mostraram inibição para *S. aureus* em concentrações maiores.

Tabela 15 – Atividade antimicrobiana do precursor orgânico e dos pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 e 2 frente o *Staphylococcus aureus*. *

Amostras	2 mg	5 mg	10 mg	25 mg
Pectina	-	-	-	-
Al _(pec)	-	-	-	-
Co-Al _(pec)	-	-	-	+++
Fe-Al _(pec)	-	-	-	-
Ni-Al _(pec)	-	-	-	-
Al	-	-	-	-
Co-Al	-	-	-	++
Fe-Al	-	-	-	-
Ni-Al	-	-	-	-

Fonte: A autora, 2018. ***“+++”**: microrganismo sensível (foi inibido); **“-”**: microrganismo resistente (não morreu/inibiu); **“+++”**: efeito bactericida; **“++”**: efeito bacteriostático.

A Tabela 16 apresenta os resultados da atividade antimicrobiana dos pigmentos e da pectina cítrica contra a bactéria *Escherichia coli*. Apenas os pigmentos Co-Al_(pec) e Co-Al inibiram o crescimento da *Escherichia coli* na maior concentração de trabalho, porém o efeito

obtido foi bacteriostático, pois nenhum dos pigmentos conseguiu matar o microrganismo na segunda etapa do teste em placas. Os pigmentos Al_(pec), Al, Fe-Al_(pec), Fe-Al, Ni-Al_(pec) e Ni-Al e o precursor orgânico não apresentaram atividade antimicrobiana em nenhuma das concentrações estudadas.

Segundo Sadiq et al. (2009) [11] em estudo realizado sobre nanopartículas de alumínio e atividade antimicrobiana frente à *Escherichia coli*, o material a base de alumínio analisado mostrou apenas um efeito suave contra essa bactéria e somente em altas concentrações (1000 µg/mL), porém não citou o efeito obtido sobre o microrganismo. Nesse trabalho, os pigmentos contendo alumínio e cobalto (Co-Al_(pec) e Co-Al e) mostraram efeito de inibição para esse microrganismo.

Tabela 16 – Atividade antimicrobiana do precursor orgânico e dos pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 e 2 frente a *Escherichia coli**

Amostras	2 mg	5 mg	10 mg	25 mg
Pectina	-	-	-	-
Al _(pec)	-	-	-	-
Co-Al _(pec)	-	-	-	++
Fe-Al _(pec)	-	-	-	-
Ni-Al _(pec)	-	-	-	-
Al	-	-	-	-
Co-Al	-	-	-	++
Fe-Al	-	-	-	-
Ni-Al	-	-	-	-

Fonte: A autora, 2018.*“+”: microrganismo sensível (foi inibido); “-”: microrganismo resistente (não morre/inibiu); “+++”: bactericida; “++”: bacteriostático.

Os testes de concentração mínima inibitória (MIC) mostraram que a *Candida albicans* apresenta sensibilidade aos pigmentos Co-Al_(pec), Co-Al, Fe-Al_(pec) e Fe-Al, na maior concentração estudada, porém o efeito bactericida foi obtido apenas para o pigmento Co-Al. Os dados referentes a esse teste são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17– Atividade antimicrobiana do precursor orgânico e dos pigmentos preparados de acordo com as Etapas 1 e 2 frente à *Candida albicans**

Amostras	2 mg	5 mg	10 mg	25 mg
Pectina	-	-	-	-
Al _(pec)	-	-	-	-
Co-Al _(pec)	-	-	-	++
Fe-Al _(pec)	-	-	-	++
Ni-Al _(pec)	-	-	-	-
Al	-	-	-	-
Fe-Al	-	-	-	++
Co-Al	-	-	-	+++
Ni-Al	-	-	-	-

Fonte: A autora, 2018. ***“+”**: microrganismo sensível (foi inibido); **“-”**: microrganismo resistente (não morre/inibiu); **“+++”**: bactericida; **“++”**: bacteriostático

Analisando os três microrganismos estudados e a influência da pectina cítrica na atividade antimicrobiana dos pigmentos, é possível observar que frente o *Staphylococcus aureus* houve influência da sua presença, somada à presença do íon cobalto; no caso da *Escherichia coli* o efeito de inibição ocorreu pela presença de algum íon metálico e para a *Candida albicans* houve alteração de forma negativa no efeito obtido no caso dos pigmentos contendo cobalto.

5.3 PIGMENTOS INORGÂNICOS SINTÉTICOS À BASE DE ALUMÍNIO E PECTINA CÍTRICA – ESTUDO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO

5.3.1 Estudo Colorimétrico (CIELAB)

A Figura 38 apresenta as imagens dos pigmentos na forma de pó, preparados com pectina cítrica, calcinados a 600 °C, 800 °C e 1000 °C e a Tabela 18 mostra os dados colorimétricos desses pigmentos. De acordo com a Figura 38 os pigmentos Al_(pec) apresentaram coloração branca independente da temperatura de calcinação aplicada e o mesmo acontece com os pigmentos Fe-Al_(pec) todos de coloração laranja. Para os pigmentos contendo cobalto e níquel as colorações variaram de acordo com a temperatura de queima.

Figura 38 - Fotografias dos pigmentos preparados com pectina cítrica, calcinados a 600 °C, 800 °C e 1000 °C e obtidos na forma de pó.



Fonte: A autora, 2018.

A coloração dos pigmentos obtidos em diferentes temperaturas de calcinação foi avaliada através da colorimetria CIELAB e analisando a diferença total de cor (ΔE) apresentada na Tabela 18, entre os quatro grupos de pigmentos, os menores valores foram encontrados para o grupo de pigmentos brancos Al_(pec) que não mostraram variação de cor com o aumento da temperatura de calcinação e os maiores valores ocorreram para os grupos de pigmentos Co-Al_(pec) e Ni-Al_(pec), principalmente nas comparações entre as temperaturas de

600 °C e 800 °C e 600 °C e 1000 °C devido a mudança de coloração ocorrida para esses pigmentos nessas temperaturas.

Segundo Quindici (2013) [280] valores de ΔE em unidades CIELAB entre 1,5 – 3,0 indicam diferenças claras na avaliação da cor entre dois pigmentos (distinguíveis para o olho humano), valores que variam de 3,0 - 6,0 remetem a diferenças muito claras de cor e maiores que 6,0 as diferenças são fortes, portanto de acordo com os valores de ΔE obtidos para os pigmentos, os valores variaram de distinguíveis (caso dos pigmentos $Al_{(pec)}$ calcinados a 600 °C e 800 °C) até diferenças muito grandes (caso dos pigmentos $Co-Al_{(pec)}$ calcinados a 600 °C e 1000 °C), indicando que temperatura de calcinação tem influência sobre a coloração do pigmento obtido em todos os casos avaliados. Analisando as fotografias dos pigmentos apresentadas na Figura 38 é possível verificar que em alguns casos as variações de cores não são claramente perceptíveis, isso ocorre devido ao olho humano geralmente não poder diferenciar entre duas cores que possuam um ΔE inferior a 2,0 – 3,0 unidades CIELAB [287].

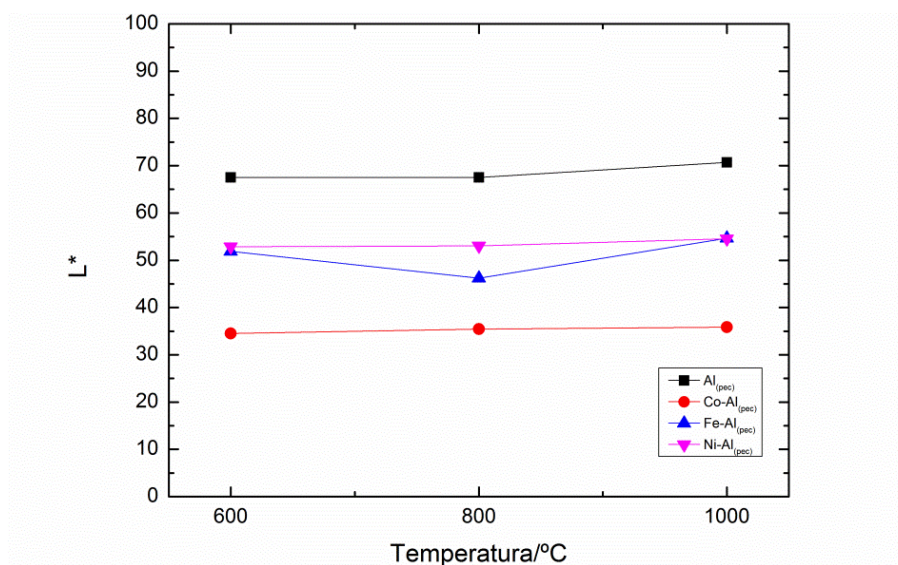
Tabela 18 - Parâmetros colorimétricos dos pigmentos preparados com pectina cítrica, calcinados a 600 °C, 800 °C e 1000 °C e obtidos na forma de pó.

Pigmento	Coordenadas Colorimétrica		
	L*	a*	b*
$Al_{(pec)} - 600\text{ °C}$	67,50	-2,27	1,13
$Al_{(pec)} - 800\text{ °C}$	67,50	-0,37	0,06
$Al_{(pec)} - 1000\text{ °C}$	70,71	-0,58	-0,12
ΔE	600 °C/800 °C 2,85	600 °C/1000 °C 4,47	800 °C/1000 °C 3,22
$Co-Al_{(pec)} - 600\text{ °C}$	35,87	-2,03	-0,49
$Co-Al_{(pec)} - 800\text{ °C}$	34,53	7,59	-22,52
$Co-Al_{(pec)} - 1000\text{ °C}$	35,43	7,97	-26,00
ΔE	600 °C/800 °C 22,76	600 °C/1000 °C 26,20	800 °C/1000 °C 3,62
$Fe-Al_{(pec)} - 600\text{ °C}$	51,91	4,04	19,14
$Fe-Al_{(pec)} - 800\text{ °C}$	46,21	7,52	16,51
$Fe-Al_{(pec)} - 1000\text{ °C}$	54,68	6,90	17,96
ΔE	600 °C/800 °C 7,18	600 °C/1000 °C 4,15	800 °C/1000 °C 8,62
$Ni -Al_{(pec)} - 600\text{ °C}$	52,89	-3,13	9,52
$Ni -Al_{(pec)} - 800\text{ °C}$	53,06	-6,27	-10,21
$Ni -Al_{(pec)} - 1000\text{ °C}$	54,55	-3,88	-11,00
ΔE	600 °C/800 °C 21,86	600 °C/1000 °C 21,75	800 °C/1000 °C 2,93

Fonte: A autora, 2018.

A Figura 39 apresenta o gráfico da luminosidade (controlada pelo parâmetro L^* que representa o eixo claro-escuro) dos pigmentos em função da temperatura de calcinação e mostra que esse parâmetro possui valores variáveis entre os grupos de pigmentos, pois a luminosidade é dependente da coloração que eles apresentam. O maior valor de luminosidade foi obtido para os pigmentos $Al_{(pec)}$ devido a sua coloração branca e os menores valores de luminosidade ocorreram para o grupo $Co-Al_{(pec)}$ por causa da sua coloração ser a mais escura entre todos os pigmentos. Para os grupos de pigmentos $Al_{(pec)}$ e $Ni-Al_{(pec)}$ houve ganho de luminosidade com o aumento da temperatura de calcinação e para os grupos $Co-Al_{(pec)}$ e $Fe-Al_{(pec)}$ os valores da luminosidade não variaram linearmente com o aumento da temperatura. As maiores variações nos valores de luminosidade ocorreram para os pigmentos do grupo $Fe-Al_{(pec)}$. A diminuição dos valores de luminosidade pode ser um indicativo da presença de poros em um material, estando relacionada com a perda de luz incidente.

Figura 39 - Gráfico da intensidade da luminosidade (L^*) em função da temperatura de calcinação dos pigmentos na forma de pó.

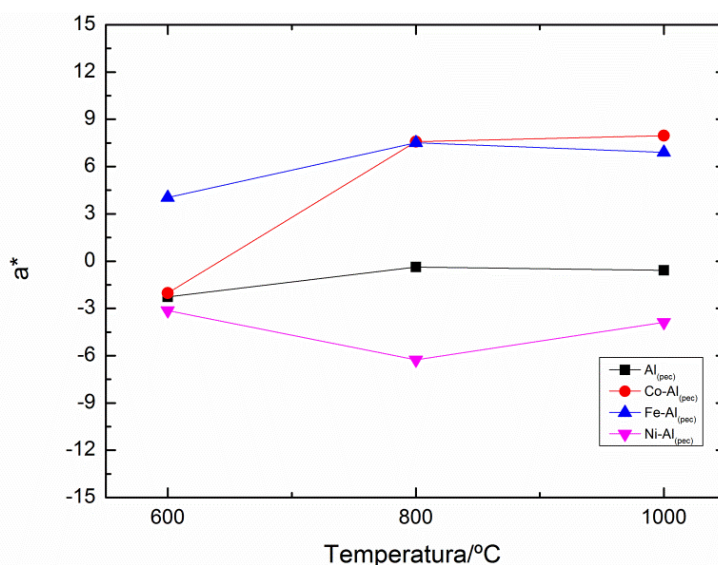


Fonte: A autora, 2018.

A Figura 40 apresenta o gráfico da intensidade da cor verde-vermelha (coordenada a^*) em função da temperatura de calcinação. Valores mais negativos desse parâmetro indicam tendência à coloração verde e valores mais positivos indicam tendência à cor vermelha. Para o grupo $Al_{(pec)}$ ocorreram pequenas variações nessa coordenada ao aumentar a temperatura de calcinação, em todos os casos a coordenada assumiu valores negativos tendendo a cor verde. Para os pigmentos $Co-Al_{(pec)}$ o aumento da temperatura gerou pigmentos com maior tendência

a coloração vermelha, obtendo valores mais positivos com o aumento da temperatura. Para os pigmentos $\text{Fe-Al}_{(\text{pec})}$ todos os valores da coordenada a^* foram positivos, com tendência ao vermelho e para os pigmentos $\text{Ni-Al}_{(\text{pec})}$ a coordenada a^* assumiu valores negativos em todos os casos com tendência ao verde. A maior mudança relacionada com essa coordenada ocorreu para o grupo $\text{Co-Al}_{(\text{pec})}$, pois ocorreu a mudança da coordenada a^* do quadrante da coloração verde (600 °C) para o quadrante da coloração vermelha (800 °C e 1000 °C) com o aumento da temperatura e a alteração nessa coordenada pode ser a responsável pela mudança brusca de coloração do pigmento de roxo (600 °C) para azul (800 °C e 1000 °C).

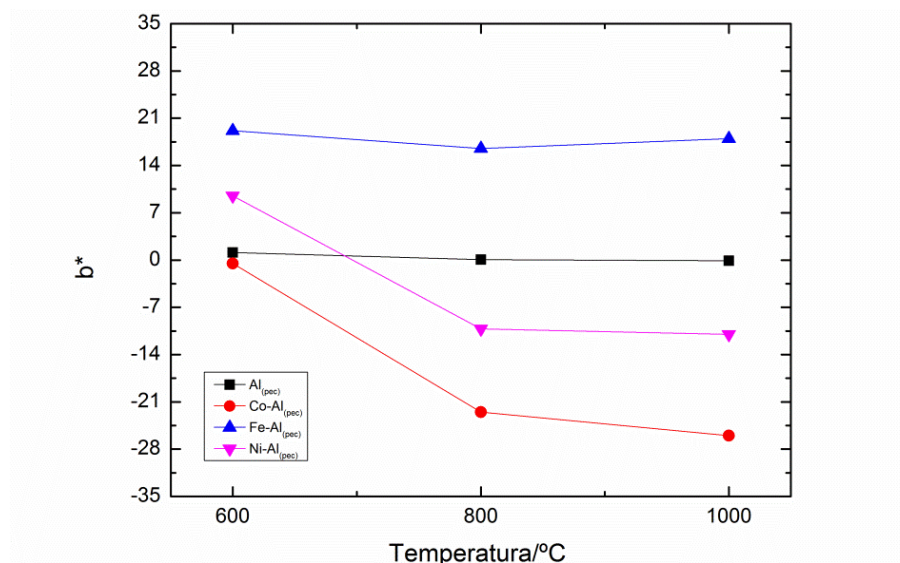
Figura 40 - Gráfico da intensidade de cor verde-vermelha (a^*) em função da temperatura de calcinação dos pigmentos na forma de pó.



Fonte: A autora, 2018.

A Figura 41 apresenta o gráfico da intensidade da cor azul-amarela (coordenada b^*) em função da temperatura de calcinação. Para os pigmentos $\text{Al}_{(\text{pec})}$ e $\text{Fe-Al}_{(\text{pec})}$ ocorreram pequenas mudanças nos valores dessa coordenada, mas isso não alterou a cor ou a tonalidade do pigmento. Para o pigmento $\text{Co-Al}_{(\text{pec})}$ houve um deslocamento brusco no sentido negativo da coordenada (tendendo ao azul) com o aumento da temperatura de calcinação. Para o grupo $\text{Ni-Al}_{(\text{pec})}$ também ocorreram mudanças nos valores da coordenada com o aumento da temperatura de queima, sendo que a 600 °C o valor obtido foi positivo, com tendência ao amarelo e nas maiores temperaturas as coordenadas apresentaram valores negativos, com tendência portanto, ao azul.

Figura 41 - Gráfico da intensidade de cor azul-amarela (b^*) em função da temperatura de calcinação dos pigmentos na forma de pó.

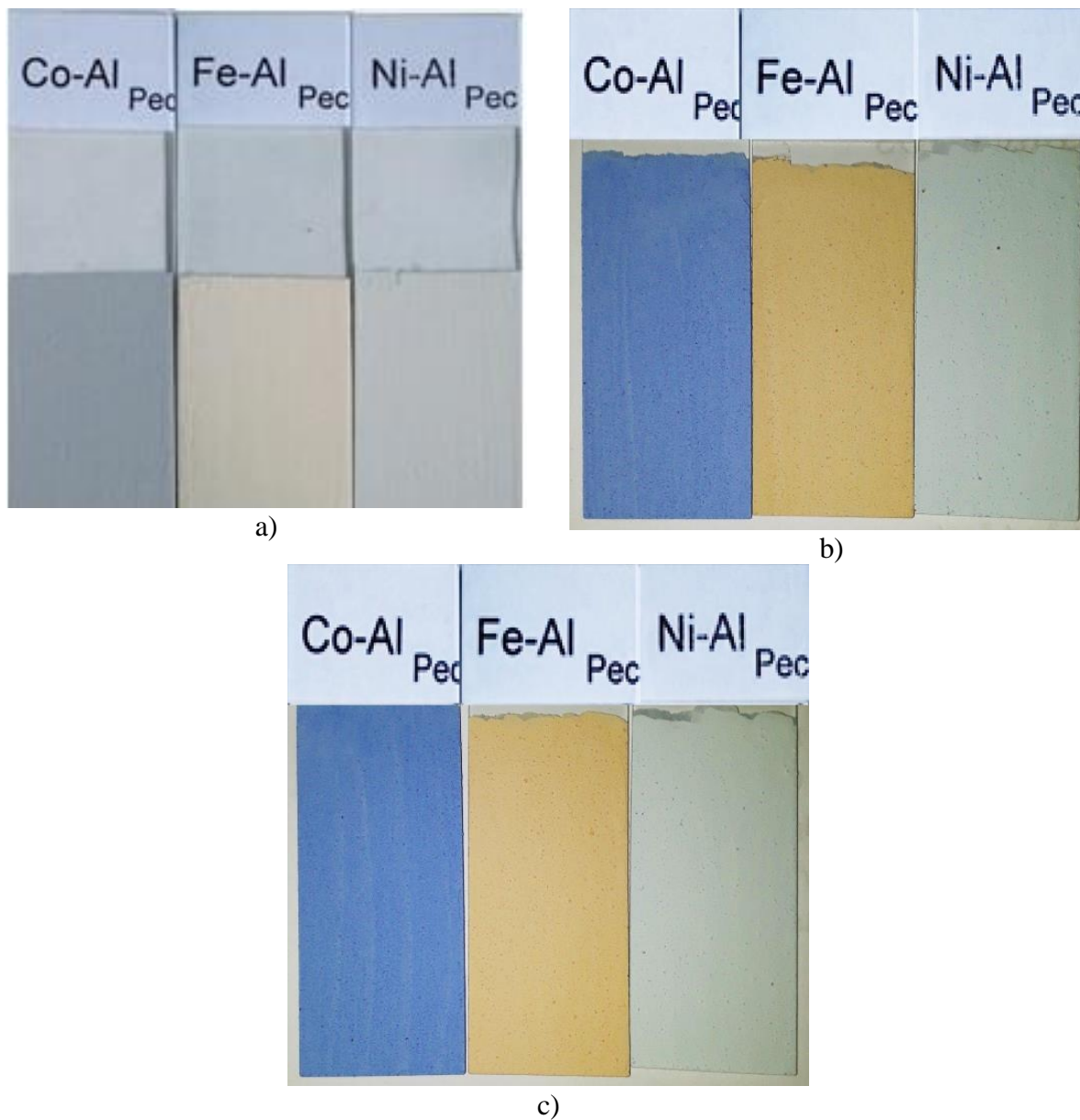


Fonte: A autora, 2018.

A Figura 42 apresenta as imagens dos pigmentos coloridos preparados com pectina cítrica, calcinados a 600 °C, 800 °C e 1000 °C e aplicados em tinta branca. A partir das imagens dos pigmentos coloridos na forma aplicada observou-se que as colorações variaram para cada grupo ao aumentar a temperatura de calcinação, obtendo cores ou tonalidades mais intensas em temperaturas maiores.

Ao comparar os pigmentos calcinados a 800 °C com os pigmentos calcinados a 1000 °C, poucas diferenças visuais foram encontradas ao aplicá-lo em tinta branca, evidenciando que dentro dessa faixa de temperatura a coloração sofreu poucas variações em todos os casos. Porém, ao comparar os pigmentos calcinados a 600 °C com aqueles calcinados a 800 °C, maiores diferenças visuais podem ser observadas, mostrando que esse intervalo de temperatura tem grande influência na coloração dos pigmentos.

Figura 42 - Fotografias dos pigmentos coloridos preparados com pectina cítrica e calcinados: a) 600 °C; b) 800 °C e c) 1000 °C e aplicados em tinta branca.



Fonte: A autora, 2018.

Para verificar as diferenças em termos de cor dentro dos grupos de pigmentos na forma aplicada, a colorimetria CIELAB foi estudada e os dados são apresentados na Tabela 19. Assim como para os pigmentos em pó, grandes diferenças totais de cor para os pigmentos na forma aplicada foram encontradas, principalmente ao comparar as temperaturas de 600 °C e 800 °C e 600 °C e 1000 °C; as diferenças de cor entre as temperaturas de 800 °C e 1000 °C podem ser desprezadas devido aos pequenos valores encontrados dentro de todos os grupos.

Tabela 19 - Parâmetros colorimétricos dos pigmentos preparados com pectina cítrica, calcinados a 600 °C, 800 °C e 1000 °C na forma aplicada.

Pigmento Aplicado	Coordenadas Colorimétrica		
	L*	a*	b*
Co-Al _(pec) – 600 °C	59,50	-2,10	-3,00
Co-Al _(pec) – 800 °C	64,52	-5,00	-23,10
Co-Al _(pec) – 1000 °C	67,13	-6,06	-23,99
ΔE	600 °C/800 °C 20,92	600 °C/1000 °C 25,62	800 °C/1000 °C 2,95
Fe-Al _(pec) – 600 °C	70,70	4,04	8,90
Fe-Al _(pec) – 800 °C	78,31	12,59	56,41
Fe-Al _(pec) – 1000 °C	80,01	13,10	58,14
ΔE	600 °C/800 °C 48,86	600 °C/1000 °C 50,92	800 °C/1000 °C 2,48
Ni -Al _(pec) – 600 °C	71,60	0,40	3,10
Ni -Al _(pec) – 800 °C	74,00	-1,09	-3,30
Ni -Al _(pec) – 1000 °C	74,43	-1,40	-3,68
ΔE	600 °C/800 °C 7,00	600 °C/1000 °C 7,56	800 °C/1000 °C 0,65

Fonte: A autora, 2018.

As coordenadas colorimétricas obtidas para a dispersão mostraram que ao misturar o pigmento com a tinta branca, em todas as temperaturas avaliadas, as coordenadas colorimétricas iniciais de ambos foram modificadas, evidenciando que para chegar à mesma coloração apresenta pelo pigmento em pó é necessário adicionar maiores quantidades de pigmento, porém sempre haverá ganho na coordenada correspondente a luminosidade devido a coloração da tinta.

5.3.2 Estudo Espectroscópico (VIS-NIR)

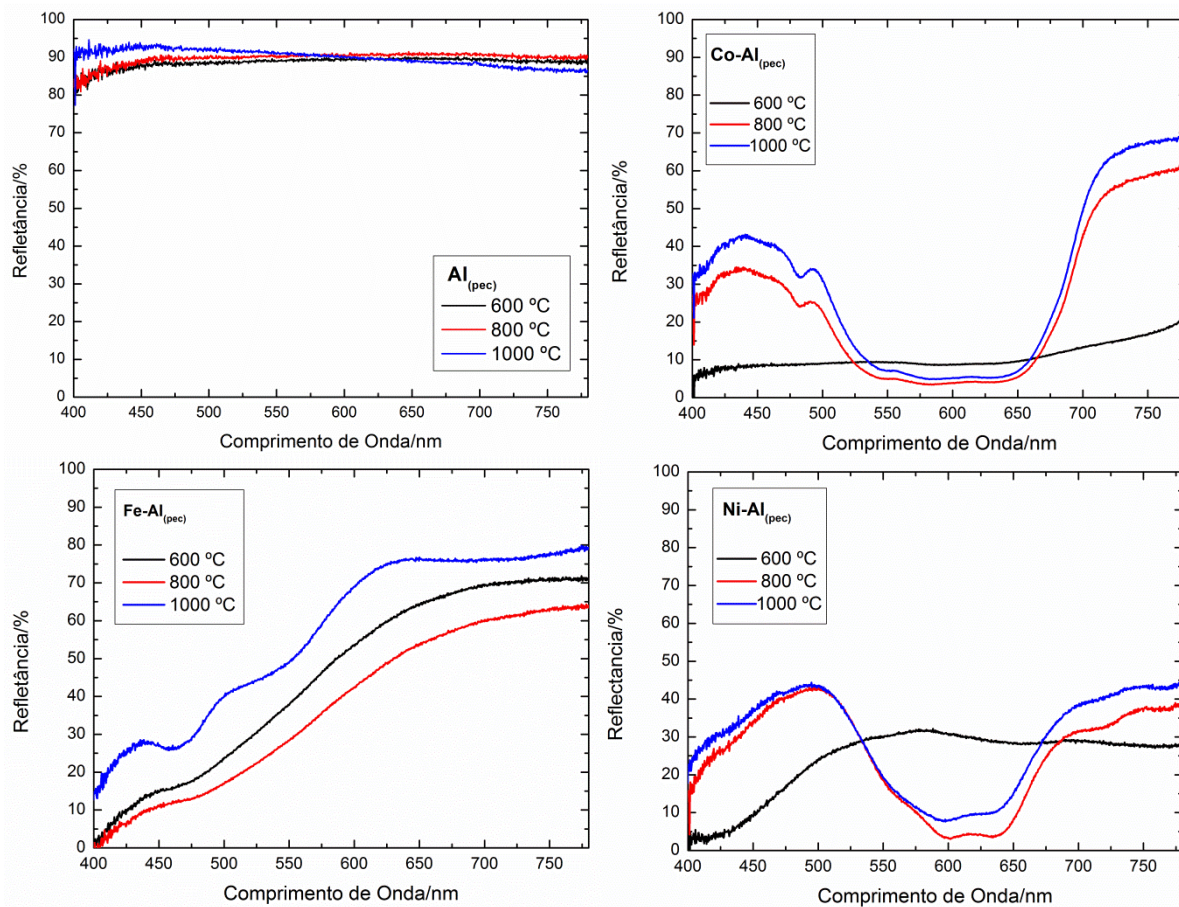
Na Figura 43 são mostrados os espectros de refletância difusa na região do visível para os pigmentos calcinados a 600 °C, 800 °C e 1000 °C, na forma de pó. Os maiores valores de refletância nessa região foram obtidos para todos os pigmentos calcinados a 1000 °C e para todos os pigmentos analisados, esse valor pode ser relacionado com a coordenada L* (luminosidade) oriunda dos dados de colorimetria, pois quanto maior o valor encontrado para a luminosidade de um pigmento, maior o percentual de refletância apresentado.

Para o grupo de pigmentos Al_(pec), os espectros de refletância não apresentaram bandas principais devido à coloração branca dos pigmentos que refletem todas as cores do espectro. Os pigmentos Co-Al_(pec) calcinados a 800 °C e 1000 °C exibiram uma maior

porcentagem de refletância na região de azul (430 - 485 nm), evidenciando a coloração azul desses pigmentos, mas há também a refletância na região verde (485 - 570 nm), embora em menor quantidade, sendo uma indicação da coexistência de sítios octaédricos e tetraédricos na estrutura do pigmento [20]; O pigmento calcinado a 600 °C mostrou a maior refletância na região verde (485 - 570 nm) e vermelho (610 - 780 nm) e mostrou uma coloração roxa, o que pode estar relacionado à presença de fases secundárias ou não estáveis de óxido de alumínio [29].

O grupo Fe-Al_(pec) apresentou maior refletância na região de laranja (570 - 610 nm) e vermelho (610 - 780 nm), independente da temperatura de calcinação, ilustrando a característica da cor laranja desses pigmentos. Os pigmentos de Ni-Al_(pec) apresentaram maior refletância na região azul quando calcinados a 800 °C e 1000 °C e na região verde quando calcinados a 600 °C.

Figura 43 - Espectros de refletância na região do Visível dos pigmentos calcinados em diferentes temperaturas.



Fonte: A autora, 2018.

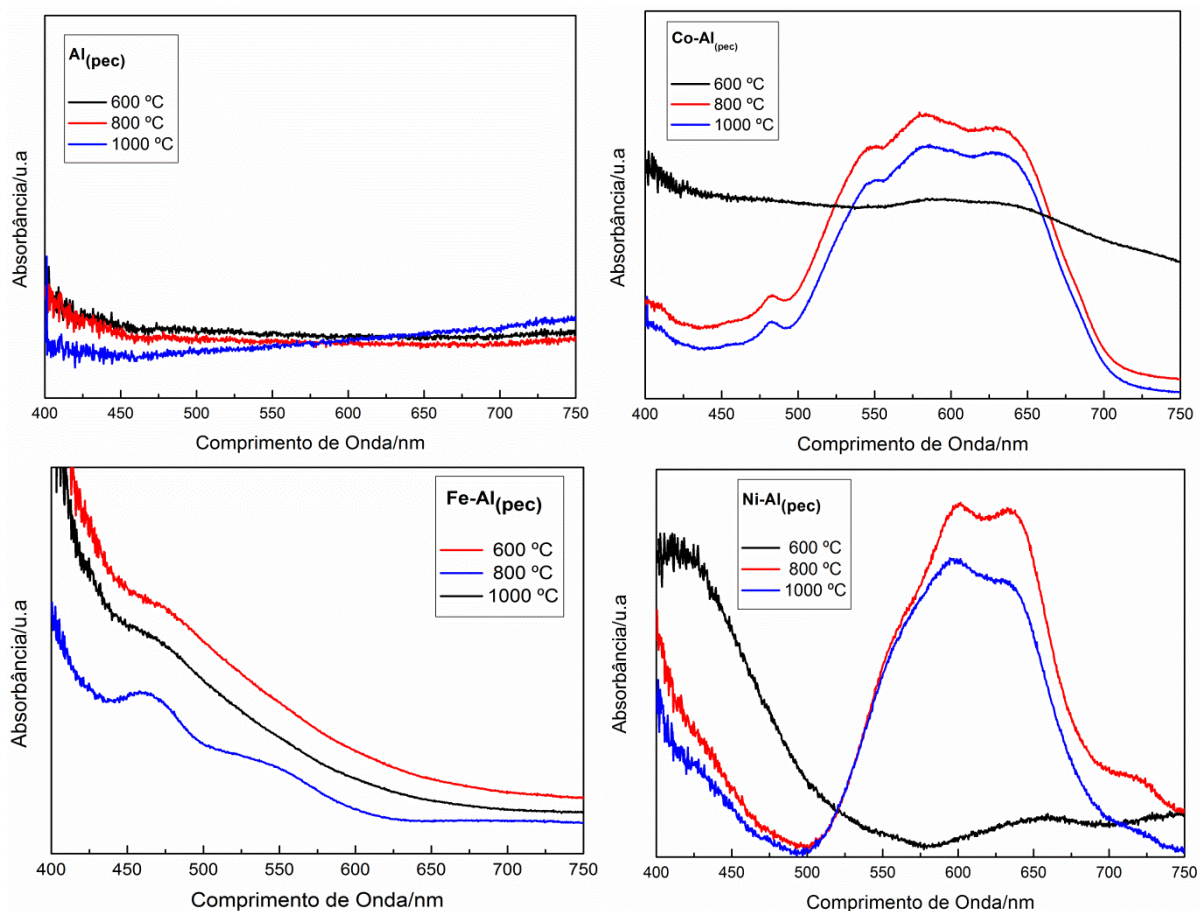
A Figura 44 apresenta as curvas de absorvência dos pigmentos na região do visível para os pigmentos calcinados a 600 °C, 800 °C e 1000 °C, na forma de pó. Não foram encontradas bandas de absorção para o grupo $\text{Al}_{(\text{pec})}$ na região analisada porque os pigmentos são brancos e absorvem todos os comprimentos de onda da luz visível.

Para o pigmento $\text{Co-Al}_{(\text{pec})}$ calcinado a 600 °C, uma ampla faixa de absorção entre 550 - 650 nm pode ser visualizada, que é mais definida para pigmentos calcinados a 800 °C e 1000 °C porque, com o aumento da temperatura de calcinação, o número de íons Co^{2+} em locais tetraédricos relacionados à transição ${}^4\text{T}_1(\text{P}) \rightarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$ também aumenta devido à formação do aluminato de cobalto de acordo com Jafari e Hassanzadeh-Tabrizi (2014) [288]. Os pigmentos $\text{Co-Al}_{(\text{pec})}$ (800 °C e 1000 °C) apresentaram bandas em 480 nm, relacionadas à ocupação de íons Co^{2+} em locais octaédricos, atribuídos à transição ${}^4\text{T}_1(\text{P}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{F})$ [289]. Nenhum dos pigmentos apresentou bandas intensas de absorção entre 400 - 500 nm, que é caracterizado pela cor verde que ocorre devido à presença de Co^{2+} em locais octaédricos, portanto, a origem da cor do pigmento azul está relacionada à ocupação de íons Co^{2+} em sítios tetraédricos [259].

Para os três pigmentos $\text{Fe-Al}_{(\text{pec})}$ foram encontradas bandas na região de 460 nm, que estão relacionadas à presença de Fe^{3+} na coordenação octaédrica, relacionada à transição ${}^6\text{A}_1(\text{G}) \rightarrow {}^4\text{A}_1(\text{G}), {}^4\text{E}(\text{G})$ [290]. $\text{Fe-Al}_{(\text{pec})}$ calcinado a 1000 °C mostrou duas outras bandas a aproximadamente 550 nm (deslocamento) e 635 nm, relacionado às transições ${}^6\text{A}_1(\text{G}) \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{G})$ e ${}^6\text{A}_1(\text{G}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{G})$, respectivamente, que representam a coordenação octaédrica do íon Fe^{3+} [291].

Os pigmentos $\text{Ni-Al}_{(\text{pec})}$ calcinados a 800 °C e 1000 °C mostraram bandas nas regiões de 500 nm (${}^3\text{T}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_2(\text{G})$) [292]), 600 nm (${}^3\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_1(\text{F})$) e 637 nm (${}^3\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_2(\text{F})$), que indicam à coordenação tetraédrica de íons Ni^{2+} [294, 295] e estão relacionados à cor azul apresentada por estes pigmentos, mas em 600 °C, as bandas são largas e não bem definidas e em aproximadamente 580 nm (deslocado) e 690 nm (${}^3\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_1(\text{F})$) indicam a presença de Ni^{2+} na coordenação tetraédrica e octaédrica, respectivamente [293, 294, 295].

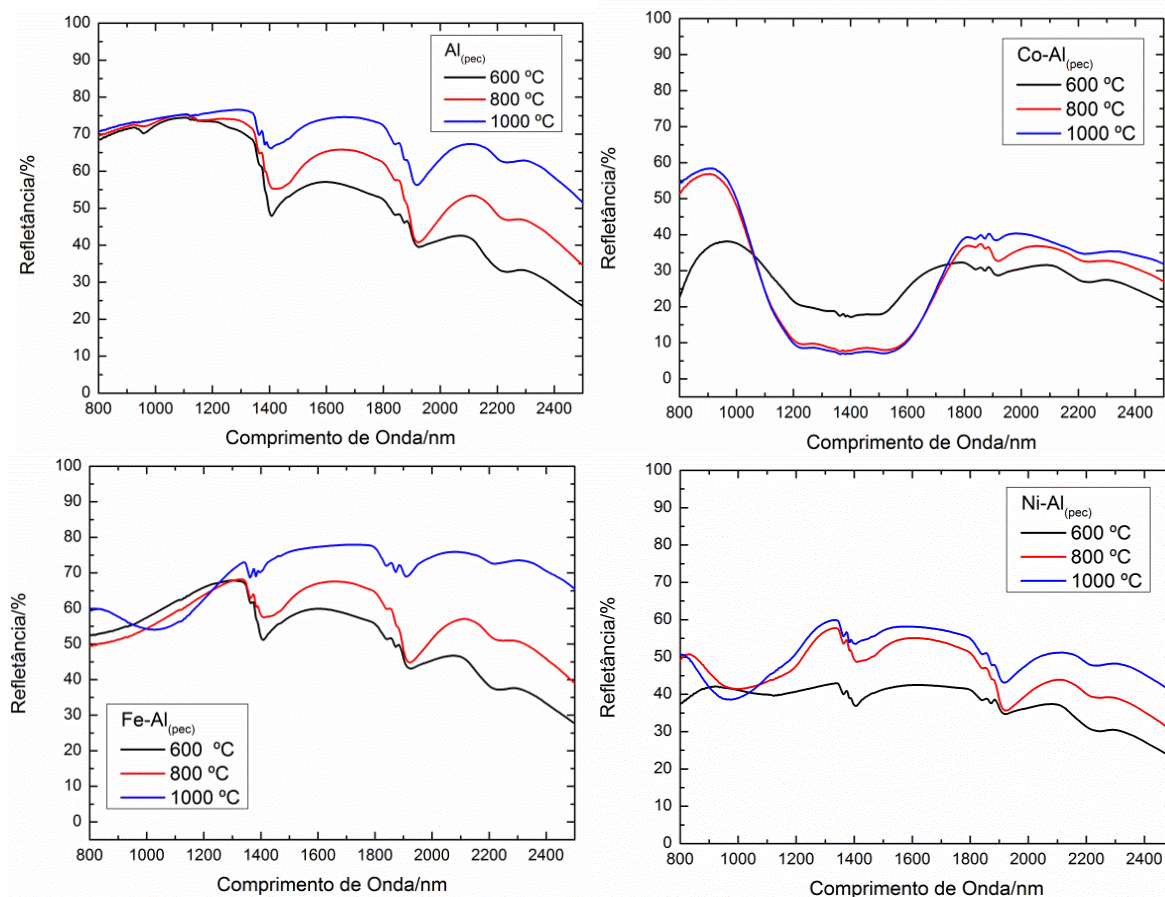
Figura 44 - Espectros de absorvância na região do Visível dos pigmentos calcinados em diferentes temperaturas.



Fonte: A autora, 2018.

Em relação aos valores de refletância na região do infravermelho próximo (NIR) apresentados pelos pigmentos calcinados em diferentes temperaturas, conforme mostra a Figura 45, os maiores percentuais foram obtidos para o grupo de pigmentos Al_(pec), seguido de Fe-Al_(pec), Co-Al_(pec) e Ni-Al_(pec) porém, as curvas de refletância não foram constantes durante a região analisada. Os percentuais de refletância em diferentes comprimentos de onda foram normalizados de acordo com as normas ASTM E903 – 12 e G173 - 03 (2012) [278, 279], obtendo – se um único valor de refletância solar total. Os valores são apresentados na Tabela 20.

Figura 45 - Espectros de refletância na região do NIR dos pigmentos calcinados em diferentes temperaturas.



Fonte: A autora, 2018.

A região observada foi de 800 nm a 2500 nm e pequenas variações comparadas aos resultados apresentados anteriormente para os pigmentos calcinados a 600 °C (seção 5.2.7 Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)) estão relacionados a erros experimentais, devido à mudança de equipamento e também a região estudada.

Analisando os percentuais de refletância como o aumento da temperatura de calcinação, é possível verificar que existe uma linearidade nesses valores para todos os grupos de pigmentos estudados, pois quanto maior a temperatura de calcinação empregada maior foi o valor de refletância obtido. Uma razão para isso acontecer é que conforme ocorre o aumento da temperatura de calcinação, os pigmentos se tornam mais cristalinos, devido à diminuição de impurezas dentro da sua estrutura, pois conforme cita Vallejo et al., (2005) [296] a propriedade de reflexão apresentada por um material depende da morfologia e da estrutura cristalina.

Tabela 20 – Valores de refletância para os pigmentos preparados com pectina cítrica, calcinados a 600 °C, 800 °C e 1000 °C e obtidos na forma de pó.

Pigmento	Temperatura	Refletância (%)
Al _(pec)	600 °C	66,59
	800 °C	69,53
	1000 °C	73,07
Co-Al _(pec)	600 °C	29,45
	800 °C	54,55
	1000 °C	55,37
Fe-Al _(pec)	600 °C	57,36
	800 °C	57,36
	1000 °C	63,01
Ni-Al _(pec)	600 °C	40,37
	800 °C	47,52
	1000 °C	48,16

Fonte: A autora, 2018.

5.3.3 Estudo Estrutural (DRX)

A Figura 46 mostra os padrões de difração de raios X dos pigmentos nas três temperaturas analisadas.

A 600 °C, conforme discutido anteriormente (Seção 5.2.2), todos os pigmentos apresentam comportamento estrutural amorfo e, portanto não ocorre a formação da estrutura espinélio (XY₂O₄, com X = Co, Fe ou Ni e Y = Al). A partir de 800 °C são observados picos de difração em todos os pigmentos e a intensidade desses picos aumentou com o aumento da temperatura de calcinação, o que está associado a um aumento de cristalinidade.

Para o pigmento Al_(pec) calcinado a 800 °C foram encontradas as fases γ (37°, 39°, 45° e 67°) e as menos intensas θ (20° e 45°), δ (32°) e α (61° e 67°) (PDF 01-079-1557) e a 1000 °C houve predominância da fase α (25°, 35°, 37°, 43°, 52°, 57° e 61°), no entanto as fases γ/θ (45°) ainda permaneceram (PDF 01-075-1862).

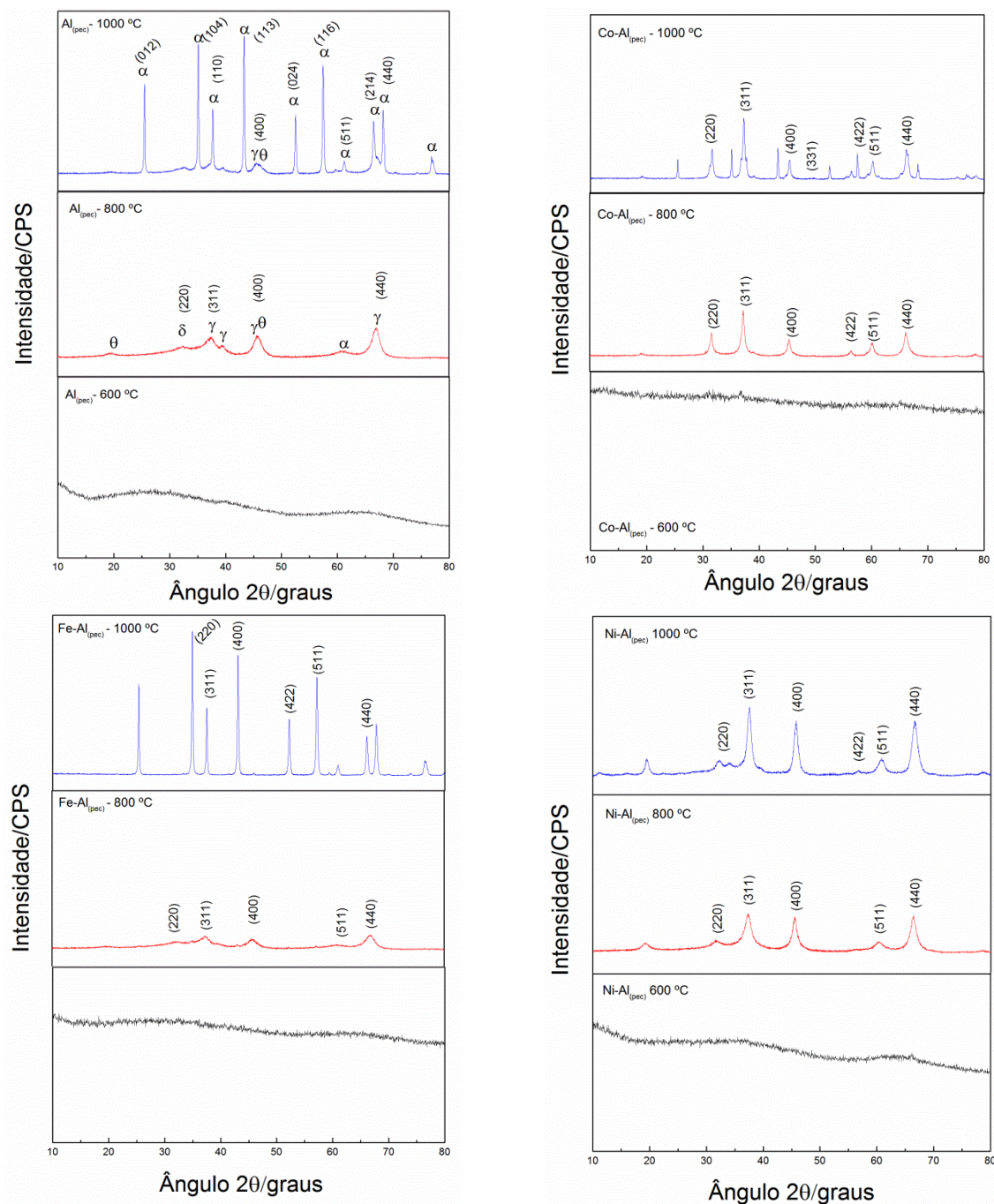
Para os pigmentos Co-Al_(pec) (800 °C e 1000 °C) a posição dos picos em 31°, 37°, 45°, 57°, 60° e 67° se assemelham ao espinélio cúbico CoAl₂O₄ (PDF 01-073-0238) indicando a formação de aluminato de cobalto. Além disso, conforme dita Duan et al. (2011) [297] a presença dessa fase também é confirmada pela aparência do pico fraco em cerca de 2 θ igual a 49 ° que é característico do CoAl₂O₄. Para o Co-Al_(pec) – 1000 °C foram identificados picos em 25°, 35°, 43°, 49°, 52° e 61° que não apareceram no pigmento calcinado a 800 °C, indicando que existe a formação de α -Al₂O₃ (PDF 01-071-1123), porém a formação de óxido

de alumínio também ocorreu no pigmento calcinado a 800 °C, embora não evidente, devido a formação de fases amorfas e não estáveis (γ) do óxido de alumínio (PDF 01-080-1385). Granados et al. (2015) [298] analisando o mesmo pigmento detectou que os picos em 36°, 43° e 61° estão relacionados com impurezas de CoO, fato não confirmado nesse trabalho, pois essa efeito não foi encontrado para o pigmento calcinado a 800 °C que foi preparado sob as mesmas condições que o pigmento calcinado a 1000 °C, evidenciando que esses picos correspondem a formação de alumina na fase estável que aparece somente em temperaturas superiores a 800 °C. A formação de CoAl_2O_4 também pode ser evidenciada pelo aumento do grau de cristalinidade do pigmento ao aumentar a temperatura de calcinação, observado pela diminuição da largura dos picos de difração e um aumento da intensidade relativa, ocorrendo a possível diminuição da quantidade de Al^{3+} da estrutura do aluminato de cobalto.

Para os pigmentos Fe- $\text{Al}_{(\text{pec})}$, a 800 °C o material apresentou picos em 31°, 37°, 45°, 60° e 66°, com características remanescentes de material amorfo e a 1000 °C foram encontrados picos principais em 25°, 34°, 37°, 43°, 52°, 57°, 59° e 67°. O aluminato de ferro também conhecido como hercinita apresenta como característica dois picos principais em 31° e 37° [299], os quais foram encontrados nos dois pigmentos desse estudo, porém para o pigmento calcinado a 1000 °C, o pico está deslocado para 34°. O parâmetro de rede a foi determinado para os dois pigmentos como 8,38 Å, mas se considerarmos o valor teórico de a para um espinélio normal de Al-Fe, o valor seria de 8,15b Å [300]. O valor do parâmetro de rede obtido nesse estudo está próximo do valor teórico e as diferenças existentes podem estar relacionadas com a distribuição dos íons entre a estrutura e até mesmo com o histórico térmico dos pigmentos.

Para os pigmentos Ni- $\text{Al}_{(\text{pec})}$ tratados a 800 °C e 1000 °C foram encontrados picos característicos nas mesmas regiões, que evidenciam a formação da estrutura cúbica de face centrada do NiAl_2O_4 . Os valores dos picos 2θ são aproximadamente 31°, 37°, 45°, 60° e 66° e para o pigmento tratado a 1000 °C foi encontrado um pico adicional em 56°.

Figura 46 - Difratomogramas de raios X dos pigmentos preparados com pectina cítrica, calcinados a 600 °C, 800 °C e 1000 °C e obtidos na forma de pó.



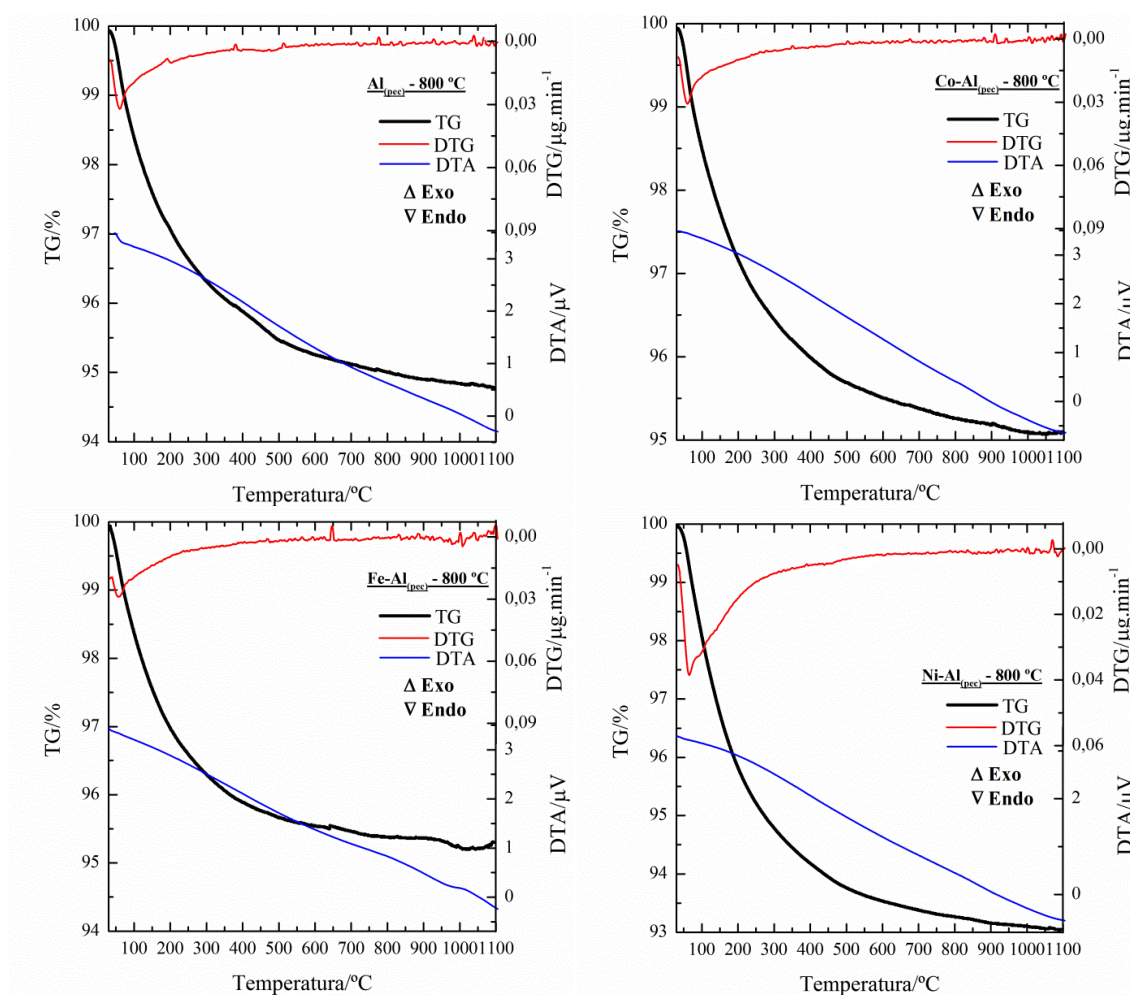
Fonte: A autora, 2018.

5.3.4 Estudo Térmico (TG/DTA)

Para verificar o percentual de perda de massa em temperaturas de calcinação superiores (800 °C e 1000 °C) foram realizadas medidas de análise térmica (TG/DTA).

A Figura 47 mostra que na temperatura de 800 °C os pigmentos apresentam pequenas perdas de massa (entre 100 °C e 200 °C), em torno de 5 %, relacionadas à saída de água, possivelmente proveniente de umidade dos pigmentos.

Figura 47 - Curvas termogravimétricas para os pigmentos preparados com pectina cítrica, calcinados a 800 °C, na forma de pó, com razão de aquecimento 10 °C min⁻¹ e vazão de ar sintético 100 mL min⁻¹.

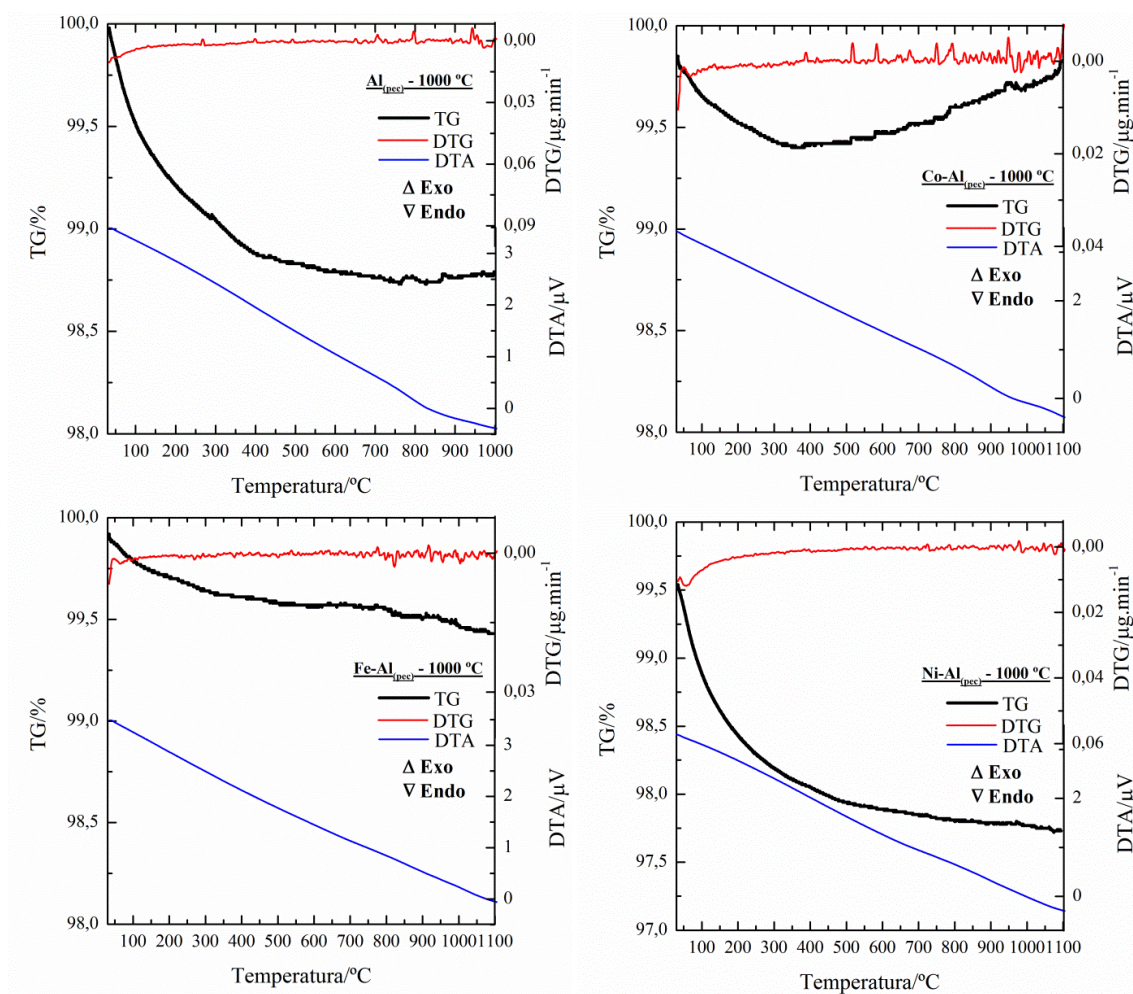


Fonte: A autora, 2018.

A 1000 °C (Figura 48) a perda de massa para todos os pigmentos é insignificante, em torno de 0,5 % - 1,0 %, indicando que nessa temperatura todo o material remanescente foi decomposto, levando a formação de fases estáveis.

Portanto, a 600 °C, temperatura de calcinação escolhida para preparar os pigmentos, não leva a formação de fases estáveis devido à quantidade de impurezas ainda presentes no material, que afetam o seu comportamento estrutural.

Figura 48 - Curvas termogravimétricas para os pigmentos preparados com pectina cítrica, calcinados a 1000 °C, na forma de pó, com razão de aquecimento 10 °C min⁻¹ e vazão de ar sintético 100 mL min⁻¹.



Fonte: A autora, 2018.

6 CONCLUSÕES

As caracterizações realizadas com os precursores orgânicos e inorgânicos da síntese mostraram que eles podem influenciar nas propriedades do pigmento obtido ao final. O precursor orgânico possui grande influência na primeira etapa da síntese, naquela onde o pigmento é preparado, pela formação de um gel consistente que irá gerar pigmentos com maior porosidade. Embora a síntese empregada neste trabalho não utilize água, estudos anteriores foram levados em consideração. Ao estudar diferentes precursores inorgânicos, o principal fator analisado foi à temperatura de decomposição do sal, pois menores temperaturas de calcinação envolvem menores custos de síntese e por isso o nitrato de alumínio nonahidratado foi escolhido como parte inorgânica, por apresentar essa característica.

A utilização da pectina cítrica na síntese dos pigmentos influenciou principalmente o comportamento térmico, morfológico e as propriedades texturais. O comportamento térmico dos pigmentos mostrou temperaturas de transições de fase menos evidentes. Os pigmentos apresentaram maior quantidade de poros e mostraram-se mais quebradiços. Após a calcinação a 600 °C não foram encontradas bandas que indicassem a presença de matéria orgânica residual nos pigmentos, segundo dados de Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR). As propriedades texturais foram totalmente modificadas ao utilizar pectina cítrica, obtendo pigmentos com menor volume de poro e área superficial e maior tamanho de poro.

De maneira geral, o percentual de refletância na região do infravermelho próximo (NIR) aumentou ao utilizar a pectina cítrica, porém as diferenças encontradas foram pequenas. O estudo colorimétrico mostrou forte influência do uso da pectina na síntese tanto para os pigmentos na forma de pó quanto na forma aplicada, devido à diferença total de cor (ΔE) obtida para cada par de pigmento estudado, embora em alguns casos, visualmente essas diferenças não sejam perceptíveis. Além disso, os pigmentos preparados com pectina cítrica mostraram maior facilidade na dispersão em tinta branca do que aqueles sem a parte orgânica.

Os maiores percentuais de atividade antioxidante foram obtidos para os pigmentos com pectina cítrica e embora esse polissacarídeo não tenha mostrado percentuais elevados de atividade antioxidante (tempo de 60 minutos) quando avaliado individualmente, ele alterou propriedades importantes dos pigmentos, como as texturais, melhorando essa característica dos materiais. A atividade antimicrobiana também foi influenciada pelo polissacarídeo, porém a maior influência foi proveniente dos metais de transição empregados.

Ao aumentar a temperatura de calcinação dos pigmentos preparados com pectina cítrica, novas colorações ou tonalidades foram obtidas, as quais ocorreram devido a transformações estruturais ocorridas nos pigmentos. Além disso, ao aumentar a temperatura de calcinação houve ganho de luminosidade (coordenada colorimétrica L*) e essa coordenada pode ser relacionada com o percentual de refletância na região do visível (VIS). A obtenção de fases cristalinas com o aumento da temperatura de calcinação gerou materiais com menores quantidades de resíduos ou interferentes, melhorando também o grau de refletividade na região do infravermelho próximo (NIR).

Portanto, a síntese empregada para a obtenção de pigmentos se mostrou adequada e eficiente, com a possibilidade de obtenção de diversas cores e/ou tonalidades, com vantagens relacionadas ao baixo custo, menor quantidade de metal de transição e facilidade de reprodução e manuseio. Além disso, pode-se citar menores dificuldades envolvidas com a aplicação devido à maciez dos pigmentos produzidos e a obtenção de pigmentos com atividade antioxidante e antimicrobiana relevantes.

Esse trabalho permite concluir que pigmentos inorgânicos sintéticos podem ser obtidos através de sínteses simplificadas, mantendo a qualidade do produto formado, ampliando as possibilidades de aplicações e obtenção de propriedades inovadoras, que em geral não são exploradas, devido à utilização de metais de transição ou do metal alumínio que não é empregado comumente para esse fim.

REFERÊNCIAS

- [1] BONDIOLI, F.; MANFREDINI T.; DE OLIVEIRA, A. P. N.; Pigmentos Inorgânicos: projeto, produção e aplicação industrial. **Cerâmica Industrial**, v. 3, n. 4 – 6, p. 13 - 17, 1998.
- [2] PEREIRA, A. R. P.; DA SILVA, M. J. de S. F.; OLIVEIRA, J. A. dos S. Análise química de pigmentos minerais naturais de Itabirito (MG). **Cerâmica**, v. 53, n. 325, p. 35 - 41, 2007.
- [3] CAO, X. Q.; VASSEN, R.; STOEVEER, D. Ceramic materials for thermal barrier coatings. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 1 - 10, 2004.
- [4] DALPASQUALE, M.; MARIANI, F. Q.; MULLER, M. ANAISSI, F. J. Citrus pectin as a template for synthesis of colorful aluminates. **Dyes and Pigments**, v. 125, p. 124 - 131, 2016.
- [5] JANEWAY, P. A. Nanotechnology – it's more than size. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 82, n. 4, p. 31 - 38, 2003.
- [6] JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. de A. Materiais híbridos orgânico-inorgânico: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281 - 288, 2005.
- [7] HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 1, n. 2, p. 171 - 180, 1995.
- [8] DAS, D.; NATH, B. C.; PHUKON, P.; KALITA, A.; DOLUI, S. K. Synthesis of ZnO nanoparticles and evaluation of antioxidant and cytotoxic activity. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 111, p. 556 - 560, 2013.
- [9] NAWAZ, S.; NORDELL, P.; HILLBORG, H.; GEDDE, U. W. Antioxidant activity in aluminum oxide – poly (ethylene-co-butyl acrylate) nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p.1017 - 1025, 2012.
- [10] YANG, D.; YUAN, P.; ZHU, J.; HE, H. Synthesis and characterization of antibacterial compounds using montmorillonite and chlorhexidine acetate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 89, n. 3, p. 847 - 852, 2007.
- [11] SADIQ, I. M.; CHOWDHURY, B.; CHANDRASEKARAN, N.; MUKHERJEE, A. Antimicrobial sensitivity of *Escherichia coli* to alumina nanoparticles. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, v.5, p.282 - 286, 2009.
- [12] PALLAVIVINI, P.; ARCIOLA, C. R.; BERTOGLIO, F.; CURTOSI, S.; DACARRO, G.; D'AGOSTINO, A.; FERRARI, F.;MERLI, D.; MILANESE, C.; ROSSI, S.; TAGLIETTI, A.; TENCI, M.; VISAI, L. Silver nanoparticles synthesized and coated with pectin: an ideal compromise for anti-bacterial and anti-biofilm action combined with wound – healing properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 498, p. 271 - 281, 2017.
- [13] SINGH, U.; MALLA, A. M.; BHAT, I. A.; AHMAD, A.; BUKHARI, M. N.; BHAT, S.; ANAYUTULLAH, S.; HASHMI, A. A. Synthesis, molecular docking and evaluation of antifungal activity of Ni (II), Co (II) and Cu (II) complexes of porphyrin core macromolecular ligand. **Microbial Pathogenesis**, v. 93, p. 172 - 179, 2016.
-

-
- [14] THONGKANLUANG, T.; CHIRAKANPHAISARN, N.; LIMSUWAN, P. Preparation of NIR reflective brown pigment. **Procedia Engineering**, v. 32, p.895 – 901, 2012.
- [15] SUTAR, P. B.; MISHA, R. K., PAL, K.; BANTHIA, A. K. Development of pH sensitive polyacrylamide grafted pectin hydrogel for controlled drug delivery system. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 19, p. 2247 - 2253, 2008.
- [16] THAKUR, B. R.; SINGH, R. K.; HANDA, A. K; RAO, M. A. Chemistry and uses of pectin- A review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 37, n. 1, p. 47 - 73, 1997.
- [17] YOSHIMURA, T.; SENGOKU, K.; FUJIOKA, R. Pectin-based superabsorbent hydrogels crosslinked by some chemical: synthesis and characterization. **Polymer Bulletin**, v. 52, p. 123 - 129, 2005.
- [18] HERBST, W.; HUNGER, K. **Industrial Organic Pigments: production, properties, applications**. 3. ed. Weinheim: Wiley, 2004. 672p.
- [19] HEINE, G. **Industrial Inorganic Pigments**. 2. ed. New York: Wiley, 1998. 285p.
- [20] COSTA, A. F.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; MEDEIROS, R. L. B. A.; PIMENTEL, P. M.; CÂMARA, M. S. C.; CHANTELE, L. Preparação de pigmentos de aluminato de cobalto para aplicação em vidrados cerâmicos. **Cerâmica**, v. 62, n. 362, p. 179-185, 2016.
- [21] BARNETT, J. R.; MILLER, S.; PEARCE, E.; Colour and art: a brief history of pigments. **Optics & Laser Technology**, v. 38, n. 4-6, p. 445-453, 2006.
- [22] FAZENDA, J. M. R. **Tintas e vernizes: ciência e tecnologia**. 3. ed. São Paulo: Blucher, 2005. 1044p.
- [23] FAZANO, C. A. T. V. **Tintas, métodos de controle de pinturas e superfícies**. 4. ed. São Paulo: Hemus, 1995. 321p.
- [24] JUNIOR, P. R. G. G.; RANGEL, J. H. G.; OLIVEIRA, M. M.; AZEVEDO, E.; DOS SANTOS, L. P. S.; LONGO, E. Síntese de pigmentos pretos a base de Fe, Co e Cr pela rota dos precursores poliméricos. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 293-297, 2006.
- [25] LEWIS, P. A. Colorants: organic and inorganic pigments. In: Nassau, I. **Color for science, art and technology**. Amsterdam: Elsevier Science B. V., 1998. Cap 10, p. 283-313.
- [26] SPINELLI, A.; DE OLIVEIRA, A. P. N.; PASKOCIMAS, C. A. Síntese de pigmento de óxido de ferro encapsulado em sílica amorfa para aplicações cerâmicas a altas temperaturas (1000 – 1200 °C). **Cerâmica Industrial**, v. 8, n. 1, p. 46-50, 2003.
- [27] SARON, C.; FELISBERTI, M. I. Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 124-128, 2006.
-

- [28] PEREIRA, A. R. P.; DA SILVA, M. J. DE S. F.; OLIVEIRA, J. A. DOS S. Análise química de pigmentos minerais naturais de Itabirito (MG). **Cerâmica**, v. 53, n. 325, p. 35-41, 2007.
- [29] ZANNINI, P.; **Colore, Pigmenti e Colorazione in Ceramica**. 1. ed. Modena: S.A.L.A, 2003. 295p.
- [30] CASQUEIRA, R. DE G.; SANTOS, S. F. **Pigmentos inorgânicos: propriedades, métodos de síntese e aplicações**. 1. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. 45p.
- [31] CPMA. **Classification and chemical descriptions of the complex inorganic color pigments**. 4. ed. Alexandria: Color Pigments Manufactures Association, Inc. 2013. 72p.
- [32] BUXBAUM, G. **Industrial Inorganic Pigments**. 2. ed. Weinhein: Wiley – VCH, 1998. 302p.
- [33] EVANS, W.D.J. Ceramic pigments. a structural approach. **British Ceramic Society Bulletin**, v. 67, p. 399 - 419, 1968.
- [34] DCMA. **Classification and chemical description of the mixed metal oxide inorganic colored pigments**. 2. ed. Washington: Dry Colors Manufactures Association, Inc. 1982. 68p.
- [35] BURGYAN, A.; EPPLER, R. A. Classification of mixed – metal - oxide inorganic pigments. **Ceramic Bulletin**, v. 62, n. 9, p. 1001 – 1003, 1983.
- [36] BONDIOLI, F.; BARBIERE, L.; MANFREDINI, T. Grey ceramic pigment (Fe, Zn) Cr₂O₄ obtained from industrial fly-ash. **Tile & Brick International**, v.16, n.4, p.246-248, 2000.
- [37] DELLA, V. P. *Síntese e caracterização do pigmento cerâmico de hematita, obtida a partir de carepa de aço, encapsulado em sílica amorfa obtida a partir de casca de arroz*. 2005. 146f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2005.
- [38] MILANEZ, K. W.; KNISS, C. T.; BERNARDIN, A. M.; RIELLA, H. G.; KUHNEN, N. C. Caracterização de pigmentos inorgânicos à base de Fe, Zn e Cr utilizando resíduo de galvanoplastia como matéria-prima. **Cerâmica**, v. 51, n. 318, p. 107-110, 2005.
- [39] BUXBAUM, G. Introduction to inorganic high performance pigments. In: FAULKNER, E. B.; SCHWARTZ, R. J. **High Performance Pigments**. Cincinnati: Wiley – VCH, 2009, cap. 1, p. 3-6.
- [40] NÚÑEZ, I.; PORÉ, J. V.; CORDONCILLO, E.; ESCRIBANO, P.; KOZHUKHAROV, V.; CARDA, J. B. Estudio de las condiciones de síntesis del pigmento cerâmico pink coral, Fe-ZrSiO₄. **Boletín de La Sociedad Espanhola de Ceramica y Vidrio**, v. 37, n. 4, p. 291-298, 1998.
- [41] BELINA, P.; SULCOVÁ, P. Utilization of DTA for two-step synthesis of Cu-Mn-Cr spinel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 38, n. 1, p. 107-110, 2007.

- [42] EPPLER, R. A.; Selecting ceramic pigments. **Ceramic Bulletin**, v. 66, n. 11, p. 1600-1604, 1987.
- [43] SPINELLI, A. *Síntese de pigmento cerâmico contendo óxido de ferro e sílica amorfa*. 2002. 75f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.
- [44] BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; PELLACANI, G. C. Inorganic pigments for ceramic tiles: characteristics and industrial applications. **Interceram**, v. 48, n. 6, p. 414-422, 1999.
- [45] STEFANI, R. *Pigmentos cerâmicos rosa de cromo-estanho*. 1997. 104f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1997.
- [46] MONTEDO, O. R. K.; BERTAN, F. M.; PICCOLI, R.; HOTZA, D.; DE OLIVEIRA, A. P. N. Obtenção de pigmentos de óxido de ferro a partir de resíduos siderúrgicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 48, Curitiba, 2004. **Anais**. Curitiba: 48º, Congresso Brasileiro de Cerâmica, julho, 2004, p. 1-7.
- [47] HERNANDEZ, M.; GENESCA, J. URUCHURTU, J.; LANDOLT, D. Effect of na inhibitive pigment zinc-aluminum-phosphate (ZAP) on the corrosion mechanisms of steel in waterborne coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 56, n. 2, p. 199-206, 2006.
- [48] AGUIAR, R.; PASKOCIMAS, C. A.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; MAURÍCIO, M. R. D. Desenvolvimento do pigmento condutor $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ e sua aplicação em vidrados semicondutores. **Cerâmica**, v. 50, p. 134-137, 2004.
- [49] COSTA, A. F.; PIMENTEL, P. M.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; AQUINO, F. M. Síntese e caracterização de espinélios à base de ferritas com gelatina como agente direcionador. **Cerâmica**, v. 57, p. 352-355, 2011.
- [50] LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; DE ALMEIDA, S. L. M. **Tratamento de minérios**. 4. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT. 2004. 867p.
- [51] MILANEZ, K. W. *Incorporação de resíduo de galvanoplastia na produção de pigmentos inorgânicos*. 2003. 89f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- [52] BERNARDES, L. J. L. A granulação de materiais. **Cerâmica Industrial**, v. 11, n.3. p. 17-22, 2006.
- [53] ZASSO, C. F. A influência da granulometria de corantes e esmaltes no desenvolvimento das cores. **Cerâmica Industrial**, v. 2, n. 3/4, p. 41-50, 1997.
- [54] RIBEIRO, M. J. P. M.; ABRANTES, J. C. C. Moagem em moinho de bolas: estudo de algumas variáveis e otimização energética do processo. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 2, p. 7-11, 2001.
- [55] DE LIMA, P.E. A.; ANGÉLICA, R. S.; CHELLER, T.; NEVES, R. F. Investigação da reatividade e da cinética de dissolução do metacaulim em ácido sulfúrico. **Cerâmica**, v. 59, n. 350, p. 317-325, 2013.

-
- [56] PESSERI, A. Considerações sobre a variação de tonalidades: problemas e oportunidades. **Cerâmica Industrial**, v. 2, n. 1/6, p. 7-10, 1999.
- [57] CUNHA, J. D.; MELO, D. M. A.; MARTINELLI, A. E.; MELO, M. A. F.; MAIS, I.; CUNHA, S. D. Ceramic pigment obtained by polymeric precursors. **Dyes and Pigments**, v. 65, p. 11-14, 2005.
- [58] COSTA, A. F.; PIMENTEL, P. M.; AQUINO, F. M.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; SANTOS, I. M. G. Gelatin synthesis of CuFe_2O_4 and CuFeCrO_4 ceramic pigments. **Materials Letters**, v. 122, p. 58-61, 2013.
- [59] GABAL, M. A.; HAMEED, S. A.; OBAID, A. Y.; CoTiO_3 via cobalt oxalate – TiO_2 precursor. Synthesis and characterization. **Materials Characterization**, v. 71, p. 87-94, 2012.
- [60] MUÑOZ, R.; MASÓ, N.; JULIÁN, B.; MÁRQUEZ, F.; BELTRÁN, H.; ESCRIBANO, P.; CORDONCILLO, E. Environmental study of Cr_2O_3 - Al_2O_3 green ceramic pigments synthesis. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 7, p. 2087-2094, 2004.
- [61] COSTA, A. C. F. M.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Ferritas Ni-Zn: síntese por reação de combustão e sinterização. **Cerâmica**, v. 49, p. 133-140, 2003.
- [62] DE ALMEIDA, R. N.; SANTOS, S. F.; SAMPAIO, J. A.; DA LUZ, A. B.; OGASAWARA, T.; DE ANDRADE, M. C. Síntese de pigmentos cerâmicos por precipitação química. **Cerâmica**, v. 53, p. 57-61, 2007.
- [63] LESKELÄ, T.; LESKELÄ, M. Preparation of yellow and red iron oxide pigments from iron (II) sulfate by alkali precipitation. **Termochimica Acta**, v. 77, p. 177-184, 1984.
- [64] HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.
- [65] SCHMIDT, H. Chemistry of material preparation by the sol-gel process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, p.51-64, 1988.
- [66] AIROLDI, C.; DE FARIAS, R. F.; Alóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v. 27, n.1, p. 84-88, 2004.
- [67] ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 835-841, 2002.
- BRINKER, C. J.; SCHRER, G. W. **Sol-Gel Science**. 1. ed. Boston: Academic Press, 1990, 908p.
- [68] BRINKER, C. J.; SCHRER, G. W. **Sol-Gel Science**. 1. ed. Boston: Academic Press, 1990, 908p.
- [69] LOPES, K. P.; CAVALCANTE, L. S.; SIMÕES, A. Z.; GONÇALVES, R. F.; ESCOTE, M. T.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; LEITE, E. R. NiTiO_3 nanoparticles encapsulated with SiO_2 prepared by sol-gel method. **Journal Sol-Gel Technology**, v. 45, p. 151-155, 2008.
-

-
- [70] SCHNEIDER, S. J. **Ceramics and Glasses**. 1. ed. Ohio: ASM International. 1991. 1271p.
- [71] XANTHOPOULOU, G. G. Self-propagating SHS oh inorganic pigments. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 77, p. 87-96, 1998.
- [72] MAHATA, T.; DAS, G.; MISHRA, R. K.; SHARMA, B. P. Combustion synthesis of gadolinia doped ceria poder. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 391, n. 1-2, p. 129-135, 2005.
- [73] YOSHITO, W. K.; USSUI, V.; LAZAR, D. R. R. PASCHOAL, J. O. A. Estudo do efeito da temperatura de calcinação nas características dos pós NiO-YSZ obtidos por combustão. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 52, Florianópolis, 2008. Anais. Florianópolis: 52º, Congresso Brasileiro de Cerâmica, junho, 2008, p. 1-12.
- [74] SILVA, M. C.; COUTINHO, J. P.; SIMÕES, A. N.; COSTA, A. C. F. M.; LIRA, H. L.; FREITAS, N. L. Síntese por reação de combustão do espinélio inverso $[Zn^{2+}_{0,5}Fe^{3+}_{0,5}](Ni^{2+}_{0,5}Fe^{3+}_{1,5})O_4$: avaliação da forma de aquecimento. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.6, p. 151-157, 2011.
- [75] MENEZES, R. R. *Desenvolvimento de sistemas susceptores para sinterização de cerâmicas em micro-ondas*. 2005. 166f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.
- [76] PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US Pat. 333.0697, 11 jul. 1967. 7p.
- [77] QUINELATO, A. L.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; BERNARDI, M. I. B.; VARELA, J. A. Synthesis and sintering of ZrO_2 - CeO_2 powder by use of polymeric precursor based on Pechini process. **Journal of Materials Science**, v. 36, p. 3825-3830, 2001.
- [78] GALVÃO, S. B. *Obtenção de nanopartículas de hexaferrita de bário pelo método Pechini*. 2010. 98f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2010.
- [79] JUNLIANG, L.; WEI, Z.; CUIJING, G.; YANWEI, Z. Synthesis and magnetic properties of quasi-single domain M-type barium hexaferrite powders via sol-gel auto-combustion: effects of pH and the ratio of citric acid to metal ions (Ca/M). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 479, p. 863-869, 2009.
- [80] LAZAREVIC, Z.; ROMCEVIC, N.; VIJATOVIC, M.; PAUNOVIC, C. N.; ROMCEVIC, M.; STOJANOVIC, B.; DOHCEVIC-MITROVIC, Z. Characterization of barium titanate ceramic powders by raman spectroscopy. **Acta Physica Polonica A**, v. 115, n. 4, p. 808-810, 2009.
- [81] MARIANI, F. Q.; BORTH, K. W.; MÜLLER, N.; DALPASQUALE, M.; ANAISSI, F. J. Sustainable innovative method to synthesize different shades of iron oxide pigments. **Dyes and Pigments**, v. 137, p. 403-409, 2017.
-

-
- [82] MURRAY, R. K.; GRANNER, D. K.; MAYES, P. A.; RODWELL, Victor W. **Harper's Illustrated Biochemistry**. 27^a ed. New York: Lange Medical Books, 2006.
- [83] FOX, M. A.; WHITESELL, J. K. **Organic Chemistry**. 3^a ed. Boston: Jones and Bartlett, 2004.
- [84] CUNHA, P. L. R.; FEITOSA, R. C. M. de P.; FEITOSA, J. P. A. Polissacarídeos da biodiversidade brasileira: uma oportunidade de transformar conhecimento em valor econômico. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p.649-660, 2009.
- [85] JUNIOR, W. E. F.. Carboidratos: Estrutura, Propriedades e Funções. **Revista Química Nova na Escola**. n. 29, p. 8-13, 2008.
- [86] ZONG, A.; CAO, H.; WANG, F. Anticancer polysaccharides from natural resources: a review of recent research. *Carbohydrate polymers*, v. 90, n. 4, p. 1395–410, 2012.
- [87] CAMPBELL, M. K.; SHAWN, F. O. **Biochemistry**. 5^a ed. Califórnia: Brooks/Cole, 2006.
- [88] BRITO, G. F; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. Campina Grande, v. 6, p. 127-139, 2011.
- [89] CALICETI, P.; SALMASO, S.; BERSANI, S. **Polysaccharide-based anticancer pro drugs**. In: REDDY, L. H.; COUVREUR, P. *Macromolecular anticancer therapeutics*. New York: Humana Press Inc, 2010, 163–219p.
- [90] NISHINARI, K.; TAKAHASHI, R. Interaction in polysaccharide solutions and gels. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 8, p. 396-400, 2003.
- [91] COVIELLO, T.; MATRICARDI, P.; MARIANECC, C.; ALHAIQUE, F. Polysaccharide hydrogels for modified release formulations. **Journal of Contrlled Release**, v.119, p. 5-24, 2007.
- [92] RENAUD, M.; BELGACEM, M. N.; RINAUDO, M. Rheological behaviour of polysaccharide aqueous solutions. **Polymer**, v. 46, p. 12348-12358, 2005.
- [93] RINAUDO, M. Relation between the molecular structure of some polysaccharides and original properties in sol and gel states. **Food Hydrocolloids**, v. 15, p. 433-440, 2001.
- [94] SEYFRIED, M.; SOLDERA-SILVA, A.; BOVO, F.; STEVAN-HANCKE, F. R.; MAURER, J. B. B.; ZAWADZKI-BAGGIO, S. F. Pectinas de plantas medicinais: características estruturais e atividades imunomoduladoras. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v. 18, n. 1, p. 201-214, 2016.
- [95] NISHINARI, K.; ZHANG, H.; IKEDA, S. Hydrocolloid gels of polysaccharides and proteins. **Current Opinion in Colloid and Interfaces Science**, v. 5, p. 195-201, 2000.
- [96] MORRIS, G. A.; FOSTER, T. J.; HARDING, S. E. The effect of the degree os esterification on the hydrodynamic properties of citrus pectin. **Food Hydrocolloids**, v. 14, p. 227-235, 2000.
-

-
- [97] NIKOLIC, M. V.; MOJOVIC, L. Hydrolysis of apple pectin by the coordinated activity of pectin enzymes. **Food Chemistry**, v. 101, p. 1-9, 2007.
- [98] MOHNEN, D. Pectin structure and biosynthesis. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 11, n. 3, p. 266-277, 2008.
- [99] RIDLEY, B.L; O'NEILL, M.A.; MOHNEN, D. Pectins: structure, biosynthesis, and oligogalacturonide-related signaling. **Phytochemistry**, v. 57, n. 6, p. 929-967, 2001
- [100] PAIVA, E. P; LIMA, M. S; PAIXÃO, J. A. Pectina: Propriedades Químicas e importância sobre a estrutura de parede celular de frutos durante o processo de maturação. **Revista Iberoamericana de Polímero**, v. 10, p 196-2011, 2009.
- [101] CANTERI, M. H. G.; MORENO, L.; WOSIACK, G.; SCHEER, A. de P. Pectina: da matéria-prima ao produto final. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 149-157, 2012.
- [102] SRIAMORNSAK, P. Chemistry of pectin and its pharmaceutical uses: A Review. **Silpakorn University International Journal**, v.3, p.206-228, 2003.
- [103] BRANDÃO, E. M.; ANDRADE, C. T. Influência de fatores estruturais no processo de gelificação de pectinas de alto grau metoxilação. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 3, p. 38-44, 1999.
- [104] BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. 3ªed. Campinas – SP: Editora Varela, 2001.
- [105] RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. 2ª ed. São Paulo-SP: Editora Edgard Blucher, 2007.
- [106] THARANATHAN, R.N., Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science & Technology**, v. 14, n. 3, p. 71-78, 2003.
- [107] PACEWSKA, B.; KESHR, M. Thermal transformations of aluminium nitrate hydrate. **Thermochimica Acta**, v. 385, p. 73-80, 2002.
- [108] PINES, H.; HAAG, W. O. Alumina: catalyst and support. I. Alumina, its intrinsic acidity and catalytic activity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 82, n. 10, p. 2471-2483, 1960.
- [109] LIMA, P. T. de; BERTRAN, C. A. Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mulita e cordierita. **Química Nova**, v. 21, n.5, p. 608-613, 1998.
- [110] ZHANG, L.; SHI, X.; LIU, S.; PAREEK, V. K.; LIU, J. Organic-inorganic hybrid hierarchical aluminum phenylphosphonate microspheres. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 427, p. 35-41, 2014.
- [111] WANG, J.; WANG, Y.; QIAO, M.; XIE, S.; FAN, K. A novel sol-gel synthetic route to alumina nanofibers via aluminum nitrate and hexamethylenetetramine. **Materials Letters**, v. 61, p. 5074-5077, 2007.
-

- [112] SHIRAI, T.; WATANABE, H.; FUJI, M.; TAKAHASHI, M. Structural properties and surface characteristics on aluminum oxide powders. **Cerâmicas Avançadas Centro de Pesquisa – Relatório Anual**, v. 9, p. 23-21, 2009.
- [113] PANG, Y.; BAO, X. Aluminium oxide nanoparticles prepared by water-in-oil microemulsions. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, p. 3699-3704, 2002.
- [114] CONSTANTINO, V. R. L.; ARAKI, K.; SILVA, D. de O.; OLIVEIRA, W de. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 490-498, 2002.
- [115] SALEM, R. E. P.; CHINELATTO, A. S. A.; CHINELATTO, A. L. Síntese de pós de alumina por meio de um método Pechini modificado com adição de *sementes* em diferentes atmosferas de calcinação. **Cerâmica**, v. 60, p. 108-116, 2014.
- [116] BOUMAZA, A.; FAVARO, L.; LEDION, J.; SATTONNAY, G.; BRUBACH, J.B.; BERTHET, P.; HUNTZ, P. M.; ROY, P.; TETOT, R. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: na X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 5, p. 1171-1176, 2009.
- [117] BERNARDI, M. I.; CRISPIM, C. L.; MACIEL, A. P.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Synthesis and characterization of Al₂O₃/Cr₂O₃ – based ceramic pigments. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 75, p. 475-480, 2004.
- [118] MORTERRA, C.; MAGNACCA, G.; A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species. **Catalysis Today**, v. 27, p. 497-532, 1996.
- [119] AL'MYASHEVA, O. V.; KORYTKOVA, E. N.; MASLOV, A. V.; GUSAROV, V. V. Preparation of nanocrystalline alumina under hydrothermal conditions. **Inorganic Materials**, v. 41, n. 5, p. 540-547, 2005.
- [120] DAMYANOVA, S.; SPOJAKINA, A.; JIRATOVA, K. Effect of mixed titânia-alumina supports on the phase composition of NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 125, n. 2, p. 257-269, 1995.
- [121] BAGWELL, R. B.; MESSING, G. L. Critical factors in the production of sol-gel derived porous alumina. **Key Engineering Materials**, v. 155, p. 45-64, 1996.
- [122] HECK, A. L.; TAFFAREL, S. R.; HOFFMANN, R.; JÚNIOR, U. L. P.; JAHN, S. L.; FOLETTO, E. L. Síntese do espinélio MgAl₂O₄ via “sol-gel”. **Cerâmica**, v. 51, p. 117-120, 2005
- [123] LEE, M. H.; CHENG, C. F.; HEING, V.; KLINOWSKI, J. Distribution of tetrahedral and octahedral Al sites in gamma alumina. **Chemical Physics Letter**, v. 265, p. 673-676, 1997.

- [124] TRUEBA, M.; TRASATTI, S. P. γ -alumina as a support for catalysts: a review of fundamental aspects. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2005, n. 17, p. 3393-3403, 2005.
- [125] LEVIN, I.; BRANDON, D. Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 8, p. 1995-2012, 1998.
- [126] SARIKAYA, Y.; SEVINÇ, I., AKINÇ, M. The effect of calcination temperature on some of the adsorptive properties of fine alumina powders obtained by emulsion evaporation technique. **Powder Technology**, v. 116, p. 109-114, 2001.
- [127] GAMA, L.; VILA, C.; CAMPANERI, R. L.; SANTOS, C. O. P.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Correlação entre dados estruturais e bandas de vibração no infravermelho para a fase espinélio $Zn_{7-x}Ni_xSb_2O_{12}$. **Cerâmica**, v. 46, p. 220-224, 2000.
- [128] GONÇALVES, P. R. G. J.; RANGEL, J. H. G.; OLIVEIRA, M. M.; AZEVEDO, E.; SANTOS, L. P. S. dos; LONGO, E. Síntese de pigmentos pretos à base de Fe, Co e Cr pela rota dos precursores poliméricos. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 293-297, 2006.
- [129] GARCIA, A.; LLUSAR, M.; SORLL, S.; CALBO, J.; TENA, M. A.; MONROS, G. Effect of the surfactant and precipitant on the synthesis of pink coral by a microemulsion method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 11, p. 1829-1838, 2003.
- [130] HOUSECROFT, C. E.; SHAPE, A. G. **Inorganic Chemistry**. 2^a ed. Editora Pearson, 2005.
- [131] ALFENAS, C. dos S.; RICCI, G. P.; DE FARIA, E. H.; SALTARELLI, M.; DE LIMA, O. J.; DA ROCHA, Z. N.; NASSAR, E. J.; CALEFI, P. S.; MONTANARI, L. B.; MARTINS, C. H. G.; CIUFFI, K. J. Antibacterial activity of Nb-aluminum oxide prepared by the non-hydrolytic sol-gel route. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 338, p. 65-70, 2011.
- [132] CHO, W.; KAKIHANA, M.; Crystallization of ceramic pigment $CoAl_2O_4$ nanocrystals from Co-Al metal organic precursors. **Journal Alloys Compounds**, v. 287, p. 87-90, 1999.
- [133] ZAYAT, M.; LEVY, D. Blue $CoAl_2O_4$ particles prepared by the sol-gel and citrate-gel methods. **Chemistry of materials**, v. 12, p. 2763-2769, 2000.
- [134] UMMARTYOTIN, S.; SANGNGEER, N. S.; KAEVVILAI, A.; KPPNSAENG, N.; MANUSPIYA, H.; LAOBUTHEE, A. Cobalt aluminate ($CoAl_2O_4$) derived from Co-Al-TEA complex and its dielectric behaviors. **Journal of Sustainable & Environment**, v. 1, p. 31-37, 2009.
- [135] BOLT, P. H.; HABRAKEN, F. H. P. M.; GEUS, J. W. Formation of nickel, cobalt, copper, and iron aluminates from α - and γ -alumina-supported oxides: A comparative study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 135, p. 59-69, 1998.
- [136] DERAZ, N. M. Formation and characterization of cobalt aluminate nano-particles. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, p. 4036-4046, 2013.

-
- [137] SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. **Química Inorgânica**. 4ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.
- [138] KAKIHANA, M. "Sol-gel" preparation of high temperature superconducting oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 6, p. 7-55, 1996.
- [139] BUSCA, G.; LORENZELLI, V.; BOLIS, V. Preparation, bulk, characterization and surface-chemistry of high-surface-area cobalt aluminate. **Materials Chemistry and Physics**, v. 31, n. 3, p. 221-228, 1992.
- [140] CAVALCANTE, P.M. T.; DONDI, M.; GUARANI, G.; RAIMONDO, M.; BALDI, G. Colour performance of ceramic nano-pigments. **Dyes and Pigment**, v. 80, n. 2, p. 226-232, 2000.
- [141] LU, J.; MINAMI, K.; TAKAMI, S.; ADSCHIRI, T. Rapid and continuous synthesis of cobalt aluminate nanoparticles under subcritical hydrothermal conditions with in situ surface modification. **Chemical Engineering Science**, v. 85, p. 50-54, 2013.
- [142] LV, W.; QIU, Q.; WANG, F.; WEI, S.; LIU, B.; LUO, Z. Sonochemical synthesis of cobalt aluminate nanoparticles under various preparation parameters. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, n. 5, p. 793-801, 2012.
- [143] HARRISON, R. J.; REDFERN, S. A. T.; O'NEIL, H. S. C. The temperature dependence of the cation distribution in synthetic hercynite (FeAl_2O_4) from in-situ neutron structure refinements. **American Mineralogist**, v. 83, n. 9-10, p. 1092-1099, 1998.
- [144] RODRÍGUEZ, E.; CASTILLO, G-A.; CONTRERAS, J.; PUENTE-ORNELAS, R.; AGUILAR-MARTÍNEZ, J. A.; GARCÍA, L.; GÓMEZ, C. Hercynite and magnesium aluminate spinels acting as a ceramic bonding in a electrofused MgO-CaZrO₃ refractory brick for the cement industry. **Ceramics International**, v. 38, p. 6769-6775, 2012.
- [145] ANDREOZZI, G. B.; BALDI, G.; BERNARDINI, G. P.; BENEDETTO, F. D.; ROMANELLI, M. ^{57}Fe Mössbauer and electronic spectroscopy study on a new synthetic hercynite-based pigment. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 821-824, 2004.
- [146] FUKUSHIMA, J.; HAYASHI, Y.; TAKIZAWA, H. Structure and magnetic properties of FeAl_2O_4 synthesized by microwave magnetic field irradiation. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 1, p. 41-45, 2013.
- [147] JEEVANANDAM, P.; KOLTYPIN, Y.; GEDANKEM, A. Preparation of nanosized nickel aluminate spinel by a sonochemical method. **Materials Science Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology**, v. 90, p. 125-132, 2002.
- [148] KIM, J. W.; SHIN, P. W.; LEE, M. J.; LEE, S. J. Effect of particle size on the strength of a porous nickel aluminate fabricated by a polymer solution route. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 7, n. 2, p. 117-121, 2006.
-

- [149] LIEBERTHAL, M.; KAPLAN, W. D. Processing and properties of Al_2O_3 nanocomposites reinforced with sub-micron Ni and NiAl_2O_4 . **Materials Science and Engineering: A**, v. 302, n. 1, p. 83-91, 2001.
- [150] ROTAN, M.; TOLCHARD, J.; RYTTER, E.; EINARSRUD, M.; GRANDE, T. On the solid solution Ni- Al_2O_3 . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 12, p. 3412-3415, 2009.
- [151] LEAL, E.; NEIVA, L. S.; GAMA, L.; COSTA, A. C. F. M. Síntese do catalisador NiAl_2O_4 por reação de combustão variando o teor do combustível uréia. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3, p. 47-55, 2008.
- [152] ZHAO, H. B.; LIU, L. M.; ZHENG, C. G.; LIU, G. J.; JIANG, L. L. NiO/ NiAl_2O_4 oxygen carriers prepared by sol-gel for chemical-looping combustion fueled by gas. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 36, p. 261-266, 2008.
- [153] HASAN, M.; DRAZIN, J.; DEY, S.; CASTRO, R. H. R. Synthesis of stoichiometric nickel aluminate spinel nanoparticles. **American Mineralogist**, v. 100, p. 652-657, 2015.
- [154] PEELAMEDU, R. D.; ROY, R.; AGRAWAL, D. K. Microwave-induced reaction sintering of NiAl_2O_4 . **Materials Letters**, v. 55, n. 4, p. 234-240, 2002.
- [155] MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Cores e Tonalidades em Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 4, n. 1-6, p. 11-18, 1999.
- [156] RADAELLI, M. T. B.; SCHUHB, C.; FEDERIZZI, L.; BACCHI, A.; SPAZZINB, A. O. Propriedades ópticas relacionadas à estética dental. **Journal of Oral Investigations**, v. 1, n. 2, p.22-27, 2012.
- [157] SCARINCI, A. L.; MARINELLI, F. O modelo ondulatório da luz como ferramenta para explicar as causas da cor. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 36, n. 1, p. 1309-1 – 1309-14, 2014.
- [158] FEITOSA-SANTANA, C.; OIWA, N. N.; DA COSTA, M. F.; TIEDEMANN, K. B.; SILVEIRA, L. C. de L.; VENTURA, D. F. Espaço de cores. **Psicologia**, v. 17, n. 4, p.35-62, 2006.
- [159] BRUNI, L. F.; VELASCO E CRUZ, A. A. Sentido cromático: tipos de defeitos e testes de avaliação clínica. **Arquivos Brasileiros de Oftalmologia**, v. 69, n. 5, p. 766-775, 2006.
- [160] WERNER, J. S. Aging through the eyes of Monet. In.: BACHAUS, W. G. K.; KLEIHL, R.; WERNER, J. S. **Color Vision in Art and Science**. Walter de Gruyter & Co: Berlin, 1998, p. 3-41.
- [161] PÉREZ, E. A. **Apuntes de esmaltes y colores cerâmicos**. Valencia: Conselleria de Cultura, Educació i Ciència, 1991, 107p.
- [162] ESQUIVEL, F. J; CHAI, J.; WOZNIK, T. W. Color stability of low-fusing porcelain for titanium. **The International Journal of Prosthodontics**, v. 8, n. 5, p. 479 – 485, 1995.

-
- [163] SHANDA, J. **CIE Colorimetry**. Colorimetry: understanding the CIE system. John Wiley & Sons: New Jersey, 2007, p. 25-78.
- [164] RANGEL, J. H. G.; SILVA, J. S.; OLIVEIRA, M. M.; AZEVEDO, E.; COSTA, M. G. S.; LONGO, E. Síntese e caracterização de pigmentos cerâmicos a base de Zn_2SiO_4 obtidos por método químico. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 3, p. 162-167, 2014.
- [165] COOLEY, R. F.; REED, J. S. Equilibrium cation distribution in $NiAl_2O_4$, $CuAl_2O_4$, and $ZnAl_2O_4$ spinels. **Journal of The American Ceramic Society**, v. 55, n. 8, p. 395 – 398, 1972.
- [166] MARTINS, G. B. C.; SUCUPIRA, R. R.; SUAREZ, P. A. Z. A J. H. Química e as Cores. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1508 – 1534, 2015.
- [167] RUFINO, R. Gerenciamento de cores para impressoras de grande formato. **2013**. Disponível em: <<http://infosign.net.br/gerenciamento-de-cores-para-impressoras-de-grande-formato>>. Acesso em: 29 de set de 2017.
- [168] IMET. Prognóstico Climático do Verão. **2017**. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=noticia/visualizarNoticia&id=120>>. Acesso em: 28 de dez de 2017.
- [169] NOAA. Global climate report - December 2016. **2016**. Disponível em: <<https://www.ncdc.noaa.gov/sotc/global/201612>>. Acesso em 29 de dez 2017.
- [170] GIUSEPPE, E., D’ORAZIO M. Bricks and “Heat Island”: cool strategies in the tradition. **Tiles & Bricks International**, v.. 2, p. 18-29, 2013.
- [171] WONG, Eva et al. Reducing urban heat islands: compendium of strategies. **Environmental Protection Agency**, v. 12, p.1-22, 2008.
- [172] OKUNO, E. Efeitos biológicos as radiações ionizantes. Acidente radiológico de Goiânia. **Estudos Avançados**, v.27, n.77, p.185-1999, 2013.
- [173] ROZZO, F.. Os princípios da Luz na Fotografia e no Cinema – Luz e Cor. **2015**. Disponível em: < <http://blog.emania.com.br/fotografia-e-cinema/>>. Acesso em 03 de fev 2017.
- [174] MASSUIA, F. Redshift e Efeito Doppler. **2017**. Disponível em: < <https://universoracionalista.org/redshift-e-efeito-doppler/>>. Acesso em: 03 fev 2017.
- [175] FANG, V. et al. **A review of infrared reflectance properties of metal oxide nanostructures**. 1. ed. Lower Hutt: GNS Science Report, 2013, 23p.
- [176] JEEVANANDAM, P. et al. Near infrared reflectance properties of metal oxide nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 5, p. 1912-1918, 2007.
-

-
- [177] PEREIRA, C. D.; MARINOSKI, D. L.; LAMBERTS, R.; GÜTHS, S.; GHISI, E. Avaliação experimental do espectrômetro Alta II e sua aplicação na normatização brasileira. **Ambiente Construído**, v. 17, n. 4, p. 197 – 213, 2017.
- [178] LIBBRA, A.; TAROZZI, L.; MUSCIO, A.; CORTICELLI, M. A. Spectralresponse data for development of cool coloured tile coverings. **Optics & Laser Technology**, v. 43, p. 394-400, 2011.
- [179] WERLE, A. P.; LOH, K.; JOHN, V. M. Pintura à base de cal como alternativa de revestimento frio. **Ambiente Construído**, v.14, n.3, p. 149 – 157, 2014.
- [180] COSER, E.; MORITZ, V. F.; KRENZINGER, A.; FERREIRA, C. A. Desenvolvimento de tintas com propriedades reflexivas de radiação infravermelha. **Polímeros**, v.25, n,3, p. 305-310, 2015.
- [181] DUARTE-ALMEIDA, J.M; SANTOS, R.J dos;GENOVESE, M.I; LAJOLO, F.M. Avaliação da atividade antioxidante utilizando sistema B-caroteno/ácido linoléico e método de seqüestro de radicais DPPH. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, p. 446 - 452, 2006.
- [182] HALLIWELL, B; GUTTERIDGE, J. M. C. **Free Radical biology and Medicine**. Oxford: Clarendon Press, 1990, p. 593.
- [183] RIBEIRO, S.M.R.; DE QUEIROZ, J. H.; PELUZO, M.C.G.; COSTA, N.M.B.; MATTA, S.L.P de; QUEIROZ, M.E.L.R. A Formação e as Espécies Reativas de Oxigênio no Meio Biológico. **Bioscience Journal**, v. 21, p. 133-149, 2005.
- [184] ALVES, C. Q.; DAVID, J. M.; DAVID, J. P.; BAHIA, M. V.; AGUIAR, R. M. Métodos para determinação de atividade antioxidante *in vitro* em substratos orgânicos. **Química Nova**, v. 33, n. 10, p. 2202-2210, 2010.
- [185] MORGADO, C. M. A.; DURIGAN, J. F.; LOPES, V. G.; SANTOS, L. O. Conservação pós-colheita de goiabas ‘kumagai’: efeito do estágio de maturação e da temperatura de armazenamento. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 32, n. 4, p. 1001-1008, 2010.
- [186] BRAND-WILIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Food Science and Technology**, v. 28, p. 25-30, 1995.
- [187] MOLYNEUX, P. The use of the stable free radical diphenylpicryl-hydrazyl (PDDH) for estimating antioxidant activity. Songklanakarín **Journal of Science and Technology**, v.26, n.2, p. 211-219, 2004.
- [188] CAMPOS, M.G. FLAVONOIDES. **Farmacognosia e Fitoquímica**. 3 ed. Lisboa: Editora Fundação Calouste Gulbenkian, 2010. p. 238-287.
- [189] OLIVEIRA, G.L.S. Determinação da capacidade antioxidante de produtos naturais *in vitro* pelo método do DPPH•: estudo de revisão. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v.17, p. 36-44, 2015.
-

-
- [190] SMIRNOFF, N.; CUMBES, Q. J. Hydroxyl radical scavenging activity of compatible solutes. **Phytochemistry**, v. 28, p. 1057-1060, 1989.
- [191] LIU, W.; WANG, H.; PANG, X.; YAO, W.; GAO, X. Characterization and antioxidant activity of two low-molecular-weight polysaccharides purified from the fruiting bodies of *Ganoderma lucidum*. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 46, p. 451-457, 2010.
- [192] LAMBOURNE, R. **Paint and Surface Coatings - Theory and Practice**. Ney York: Ellis Horwood Limited, 1987. 800p.
- [193] WICKS, Z, W.; JONES, F. N.; PAPPAS, S. P. Educational Series - Exterior Durability. **Journal of Coatings Technology**, v.71, n. 891, p. 31- 36, 1999.
- [194] VALET, A. **Light Stabilizers of Paint**. Hannover: Vincentz, 1997. 144p.
- [195] FRAGATA, F.; AMORIM, C. C.; ORDINE, A. P. Desempenho de tintas de acabamento frente às radiações ultravioleta, UVA e UVB, e condensação de umidade. **Corrosão e Proteção de Materiais**, v.29, n.3, p.91-98, 2010.
- [196] FAZENDA, J, M, R. **Tintas e vernizes: ciência e tecnologia**. 2 ed. São Paulo: ABRAFATI, 1995, 1281p.
- [197] CUSHNIE, T. P. T.; LAMB, A. J. Antimicrobial activity of flavonoids. **International Journal of Antimicrobial Agents**, v. 26, p.343-356, 2005
- [198] TAYLOR, P. W.; STAPLETON, P. D.; PAUL, L. J. New ways to treat bacterial infection. **Drug Discovery Today**, v. 7, n. 1, p. 1086-1091, 2002.
- [199] ROBBERS, J. E.; SPEEDIE, M. K.; TYLER, V.E. **Farmacognósia e Farmacobioteconologia**. São Paulo: Editorial Premier, 1997.
- [200] SILVA, J.G.; SOUZA, I.A.; HIGINO, J.S.; SIQUEIRA-JUNIOR, J.P.; PEREIRA, J.V.; PEREIRA, M.S.V. Atividade antimicrobiana do extrato de *Anacardium occidentale* Linn em amostras multirresistentes de *Staphylococcus aureus*. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v.17: p. 572-577, 2007.
- [201] SHEN, X.; SUN, X.; XIE, Q.; LIU, H.; ZHAO, Y.; PAN, Y.; HWANG, C.; WU, V. C. H. Antimicrobial effect of blueberry (*Vaccinium corymbosum* L.) extracts against the growth of *Listeria monocytogenes* and *Salmonella Enteritidis*. **Food Control**, v. 35, n. 1, p. 159–165, 2014.
- [202] BELDA-GALBIS, C. M.; JIMÉNEZ-CARRETON, A.; PINA-PÉREZ, M. C.; MARTÍNEZ, A.; RODRIGO, D. Antimicrobial activity of açá against *Listeria innocua*. **Food Control**, v. 53, p. 212–216, 2015.
- [203] SCHAECHTER, M. ENGLEBERG, N. C.; EISENSTEIN, B. I.; MEDOFF, G. **Microbiologia: mecanismos das doenças infecciosas**. 3 ed. Guanabara Koogan: Rio de Janeiro, 2002.
-

-
- [204] MURRAY, P.R.; PFALLER, M.A.; KOBAYASHI, G.S.; OSENTHAL, K.S. **Microbiologia médica**. 4.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2004.
- [205] WALSH, C. **Antibiotics: Actions, Origins, Resistance**. Washington: ASM Press, 2003.
- [206] OSTROSKY, E. A.; MIZUMOTO, M. K.; LIMA, M. E. L.; KANEKO, T. M.; NISHIKAWA, S. O.; FREITAS, B. R. Métodos para avaliação da atividade antimicrobiana e determinação da Concentração Mínima Inibitória (CMI) de plantas medicinais. **Revista Brasileira de Farmacologia**, v. 18, n. 2, p.301-307, 2008.
- [207] CLINICAL and Laboratory Standards Institute (CLSI). **Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically**; Approved Standard - Then Edition. CLSI documento M7-A6. Wayne, PA: Clinical and Laboratory Standards Institute, 2015.
- [208] _____. **Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically**; Approved Standard – Sixth Edition. NCCLS document M7-A6, Suite 1400, Wayne, Pennsylvania, USA, 2003.
- [209] PELCZAR JR, M. J.; CHAN, E. C. S.; KRIEG, N. R. **Microbiologia. Conceitos e Aplicações**. 2ª ed. São Paulo: Makron Books, 1996.
- [210] TORTORA, G.J.; FUNKE, B.R.; CASE, C.L. **Microbiologia**. 10. ed. Porto Alegre: Artmed, 2012.
- [211] GWENDOLYN, P.G. Engelkirk; Burton R. **Microbiologia para as Ciências da Saúde**. 7.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2005.
- [212] TRABAL, S.I.L.R.; ALTERTHUM, F.; GOMPERTZ, O.F.; CANDEIAS, J.A.N. **Microbiologia**. 3. ed. São Paulo: Atheneu, 1999.
- [213] FAZENDA, J. M. R. **Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia**. 1 ed. São Paulo: Texto Novo, 2009.
- [214] GAYLARDE, C. C.; MORTON, L. H. G.; LOH, K.; SHIRAKAWA, M. A. Biodeterioration of external architectural paint films – A review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 65, p. 1189 – 1198, 2011.
- [215] CASTRO, Í. B.; WESTPHAL, E.; FILLMANN, G. Tintas anti-incrustantes de Terceira geração: novos biocidas no ambiente aquático. **Química Nova**, v. 34, n. 6, p. 1021-1031, 2011.
- [216] MOTHÉ, Cheila Gonçalves; AZEVEDO, Aline Damico de. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: Artliber, 2009
- [217] IONASHIRO, M. Giolito – **Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Giz Editorial e Livraria, 2004.
-

- [218] BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. Apostila: introdução à difração de raios X em cristais. Universidade Federal do Ceará, 2000. Disponível em: <<http://www.fisica.ufc.br/raiosx/download/apostila>>. Acesso em: 20 de ago 2013.
- [219] KNÖSCHE, C. FRIEDRICH, H.; STINTZ, M. Determination of particle size distribution and electrokinetic properties with the acoustosizer in comparison with other methods. **Particle and particle systems characterization**, v.14, p. 175-180, 1997.
- [220] GOUVEA, D.; MURAD, B. B. S. Influência das características ácido-básicas da superfície de suspensões cerâmicas de Al₂O₃ ou SnO₂ com dispersantes comerciais. **Cerâmica**, v. 47, p. 51-56, 2001.
- [221] SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, C. G.; MORRIL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- [222] SKOOG, Douglas A., et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8ª edição. São Paulo: Thomson Pioneira, 2008.
- [223] HARRIS, D. C.; BONAPACE, J. A. P.; BARCIA, O. E. **Análise Química Quantitativa**. 6ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2005.
- [224] LIMA, A.; BAKKER, J. Espectroscopia no infravermelho próximo para a monitorização da perfusão tecidual. **Revista Brasileira de Terapia Intensiva**, v. 23, n. 3, p. 341-351, 2011.
- [225] DE SOUZA, A. M.; BREITKREITZ, M. C. B.; FILGUEIRAS, P. R.; ROHWEDDER, J. J. R.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para calibração multivariada na determinação de paracetamol em comprimidos comerciais: utilizando espectroscopia no infravermelho próximo: um tutorial, parte II. **Química Nova**, v. 36, n. 7, 2013.
- [226] METROHM. **NIR spectroscopy: a guide to near-infrared spectroscopy analysis of industrial manufacturing processes**. 1. ed. Herisau: Metrohm, 2013, 44p.
- [227] PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n.2, p. 198-219, 2003.
- [228] WORKMAN, J.; WEYER, L. **Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy**. CRC Press: Boca Raton, U.S., 2007.
- [229] MANRIQUE, G. D.; LAJOTO, F. M. FT-IR spectroscopy as a tool for measuring degree of methyl esterification in pectins isolated from ripening papaya fruit. **Postharvest Biology and Technology**, v. 25, p. 99-107, 2002.
- [230] PAIVA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ, George S.; VYVYAN, James R. **Introdução à Espectroscopia**. 4ª edição. São Paulo: Editora Cengage Learning, 2010.
- [231] BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v.60, p. 309-319, 1938.
-

-
- [232] BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and área distributions in porous substances. I. Computation from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, p. 373-380, 1951.
- [233] MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura**. Florianópolis: Departamento de Engenharia Mecânica - Laboratório de Materiais, Laboratório de Caracterização microestrutural e análise de imagens, Santa Catarina, 2005. 97p. Apostila para usuários de MEV. Universidade Federal de Santa Catarina.
- [234] DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras**. Porto Alegre: Editora EDIPUCRS,
- [235] ATAYDE, C. M.; GONÇALEZ, J. C.; CAMARGOS, J. A. Características colorimétricas entre as seções anatômicas da madeira de muirapiranga (*Brosimum sp.*). **Cerne**, v. 17, n. 2, p. 231-235, 2011.
- [236] BILLMEYER, F. W.; SALTZMAN, M. **Principles of color technology**. 2. ed. New York: Wiley, 1981, 240p.
- [237] HUNTERLAB. CIE L*a*b* color scale: applications note, v.8, n.7, 1996. Disponível em: http://www.hunterlab.com/color_theory.php. Acesso em: 24 out. 2015.
- [238] CLINICAL and Laboratory Standards Institute (CLSI) **Performance Standards for Antimicrobial Disk Susceptibility Testes**; Approved Standard-Eleventh Edition. CLSI document M02-A11. Wayne, PA: Clinical and Laboratory Standards Institute; 2012.
- [239] _____. **Reference Method for Broth Dilution Antifungal Susceptibility Testing of Yeasts**. M27-A3. 3rd. ed. Wayne, PA, USA, 2008.
- [240] MUNHIZ, M.; DA LUZ, C. F. P.; FILHO, P. E. M.; BARTH, A. M.; REINERT, F. Viabilidade polínica de *Carica papaya* L.: uma comparação metodológica. **Revista Brasileira de Botânica**, v. 31, p. 209-214, 2008.
- [241] FUKUSHIMA, R. S.; WEIMER, P. J.; KUNZ, D. A. Use of photocatalytic reduction to hasten preparation of culture media for saccharolytic *Clostridium* species. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 34, n. 1, p. 22-26, 2003.
- [242] DALPASQUALE, M. *Síntese e caracterização de óxido de alumínio e aluminatos (Co, Fe e Ni) a partir de nitratos e pectina cítrica*. 2014. 79f. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Departamento de Química, Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2014.
- [243] SHI, L.; GUNASEKARAN, S. Preparation of pectin-ZnO Nanocomposite. **Nano Express**, v.3, p.491-495, 2008.
- [244] EINHORN-STOLL, U.; KUNZEK, H.; DONGOWSKI, G. Thermal analysis of chemically and mechanically modified pectins. **Food Hydrocolloids**, v. 21, n. 7, p. 1102-1112, 2007.
-

- [245] GHAFARI, A.; NAVAEI, K.; OSKOVI, M.; BAYATI, K.; RAFIEE-TEHRANI, M. Preparation and characterization of free mixed-film of pectin/chitosan/eudragit[®] RS intended for sigmoidal drug delivery. **European Journal Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v.67, p.175-186, 2007.
- [246] SILVA, V. R. da; SCHEER, A. de P. Estudo do processamento por microfiltração de soluções aquosas de pectina em membranas cerâmicas. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 33, n.2, p. 215-220, 2011.
- [247] LUTZ, R.; ASERIN, A.; WICKER, L.; GARTI, N. Structure and physical properties of pectins with block-wise distribution of carboxylic acid groups. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 786-794, 2009.
- [248] EUGENE MILLER. Gerald B. McSweeney. **Thermal decomposition of aluminum chloride hexahydrate**. Int CI C01F7/30. USA US 06/376,066. 7 may. 1982, 6 sept. 1983. United States Patent, Washington.
- [249] HARTMAN, M.; TRNKA, O.; SOLCOVÁ, O. Thermal decomposition of aluminum chloride hexahydrate. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 44, p. 6591-6598, 2005.
- [250] PACEWSKA, B.; KESHR, M. Thermal transformations of aluminium nitrate hydrate. **Thermochimica Acta**, v. 385, p. 73-80, 2002.
- [251] MYRONYUK, I. F.; MANDZYUK, V. I.; SACHKO, V. M.; GUNIKO, V. M. Structural and morphological features of disperse alumina synthesized using aluminum nitrate nonahydrate. **Nanoscale Research Letters**, v. 11, p.2-8, 2016.
- [252] ADAMS, A.; ROMANS, P. A. Analytical methods for determining products from thermal decomposition of aluminum nitrate nonahydrate. Series: United States Department of the Interior, Bureau of Mines, 1987.
- [253] ÇILGI, G. K.; CETISLI, H. Thermal decomposition kinetics of aluminum sulfate hydrate. **Journal Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 98, p. 855-861, 2009.
- [254] BRAND. P.; TROSCHKE, R.; WEIGELT, H. Formation of $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ by thermal decomposition of basic aluminium chlorides at low temperatures. **Crystal Research and Technology**, v. 24, p. 671-675, 1989.
- [255] DURÁN, P.; CAPEL, F.; TARTAJ, J.; GUTIERREZ, D.; MOURE, C. Heating-rate effect on the BaTiO₃ formation by thermal decomposition of metal citrate polymeric precursors. **Solid State Ionics**, v. 141-142, p. 529-539, 2001.
- [256] CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, A. D. Efeito do vapor d'água na síntese pelo método do precursor polimérico da alumina contendo aditivos. **Cerâmica**, v. 51, p. 407-411, 2005.
- [257] LI, J. G.; SUN, X. Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline α -alumina powder. **Acta Materialia**, v. 48, n. 12, p. 3103-3112, 2000.
-

- [258] SHARMA, P. K.; VARADAN, V. V.; VARADAN, V. K. A critical role of pH in the colloidal synthesis and phase transformation of nano size α -Al₂O₃ with high surface area. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 5, p. 659-666, 2003.
- [259] CAVA, S.; TEBCHERAN, S. M.; PIANARO, S. A.; PASKOCIMAS, C. A.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Structural and spectroscopic analysis of γ -Al₂O₃ to α -Al₂O₃-CoAl₂O₄ phase transition. **Materials Chemistry and Physics**, v. 97, p. 102-108, 2006.
- [260] ICDD; International Center for Diffraction Data; PDF02 dataset, 2006.
- [261] TARTE, P. Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO₄ tetrahedra and AlO₆ octahedra. **Spectrochimica Acta**, v. 23, p. 2127-2143, 1967.
- [262] NYQUIST, R. A.; KAGEL, R. O. Infrared spectra inorganic compounds. Academic Press, New York, 1971.
- [263] YANG, H.; LIU, M.; OUYANG, J. Novel synthesis and characterization of nanosized γ -Al₂O₃ from kaolin. **Applied Clay Science**, v. 47, n. 3-4, p. 438-443, 2010.
- [264] VÁZQUEZ, A.; LÓPEZ, T.; GÓMES, R.; BOKHIMI; MORALES, A.; NOVARO, O. X-ray diffraction, FTIR and NMR characterization of sol-gel alumina doped with lanthanum and cerium. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 128, n.2, p. 161-168, 1997.
- [265] THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051 – 1069, 2015.
- [266] WALL, D. Raman analysis of underglaze pigments on porcelain. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 38, p. 956-957, 2007.
- [267] KOCK, L. D.; WALL, D. Raman studies of the underglaze blue pigment on ceramic artefacts of the Ming dynasty and of unknown origins. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 38, p. 1480-1487, 2007.
- [268] TLACZALA, T.; BARTECKI, A. Electronic spectroscopy and trichromaticity colorimetry of some inorganic pigments and their mixtures. **Dyes and Pigments**, v. 28, p. 47-56, 1995.
- [269] AMINI, M. M.; TORKIAN, L. Preparation of nickel aluminate spinel by microwave heating. **Materials Letters**, v. 57, p. 639-642, 2002.
- [270] MANIKANDAN, A.; VIJAYA, J. J.; KENNEDY, L. J.; BOUODINA, M. Microwave combustion synthesis, structural, optical and magnetic properties of Zn_{1-x}SR_xFe₂O₄ nanoparticles. **Ceramics International**, v.39, p.5909-5917, 2013.
- [271] FILATOVA, E. O.; KONASHUK, A. S. Interpretation of the changing the band gap of Al₂O₃ depending on its crystalline form: connection with different local symmetries. **Journal of Physical Chemistry C**, v.199, n.35, p.20755-20761, 2015.

-
- [272] FRENCH, R. H. Electronic band structure of Al_2O_3 , with comparison to AlO and AlN . **Journal of the American Ceramic Society**, v.73, n.3, p.477-489, 1990.
- [273] EALET, B.; ELYAKHLOUFI, M. H.; GILLET, E.; RICCI, M. Electronic and crystallographic structure of γ -alumina thin films. **Thin Solid Films**, v.250, n1-2, p.92-100, 1994.
- [274] FENG, C.; YIN, W.-J.; NIE, J.; ZU, X.; HUDA, M. N.; WEI, S.-W.; AL-JASSIM, M. M.; TURNER, J. A.; YAN, Y. Strong asymmetrical doping properties of spinel CoAl_2O_4 . **Journal of Applied Physics**, v.111, p. 2-7, 2012.
- [275] WALSH, A.; WEI, S.-H.; YAN, Y.; AL-JASSIM, M.M.; TURNER, J. A. Structural, magnetic, and electronic properties of the Co-Fe-Al oxide spinel system: density-functional theory calculations. **Physical Review B**, v.76, p. 1-9, 2007.
- [276] IRWIN, M. D.; BUCHHOLZ, D. B.; HAINS, A. W.; CHANG, R. P. H.; MARKS, T. J. p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency – enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v.105, n.8, p.2783-2787, 2008.
- [277] PATIL, P. S.; KADAM, L. D. Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films. **Applied Surface Science**, v.199, n.1-4, p.211-221, 2002.
- [278] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E903 – 12**: Standard Test Method for Solar Absorptance, Reflectance and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres. West Conshohocken, PA, 2012a.
- [279] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G173 – 03**: Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface. West Conshohocken, PA, 2012b.
- [280] QUINDICI, M. **O segredo das cores**. 1. ed. São Paulo: All Print, 2013. 204p.
- [281] EASYRGB. Disponível em: <www.easyrgb.com>. Acesso em: 20 fev. 2016.
- [282] CONTROL-LAB. Disponível em: <<http://www.lojacontrolab.com.br/>>. Acesso em 16 fev. 2016.
- [283] GASTRONOMYLAB ON LINE - Gastronomia Molecular e Sous Vide. Disponível em: <<http://loja.gastronomylab.com/>>. Acesso em: 16 fev. 2016.
- [284] ALIBABA.COM. Disponível em: <<http://www.alibaba.com/>>. Acesso em: 16 fev. 2016.
- [285] SAIKIA, J. P.; PAUL, S.; KONWAR, B. K.; SAMDARSHI, S. K. Nickel oxide nanoparticles: a novel antioxidant. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.78, n.1, p.146-148, 2010.
-

- [286] PAUL, S.; SAIKIA, J. P.; SAMDARSHI, S. K.; KONWAR, B. K. Investigation of antioxidant property of iron oxide particles by 1'-1'-diphenylpicryl-hydrazyle (DPPH) method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.321, n,21, p.3621-3623, 2009.
- [287] MOKRZYCKI, W.; TATOL, M. Color difference Delta E - A survey. **Machine Graphics and Vision**, v.20, n. 4, p. 383 - 411, 2011.
- [288] JAFARI, M. HASSANZADEH-TABRIZI, S. A. Preparation of CoAl₂O₄ nanoblue pigment *via* polyacrylamide gel method. **Powder Technology**, v. 266, p. 236 – 239, 2014.
- [289] ABRITTA, T.; BLAK, F. H. J. Luminescence study of ZnGa₂O₄: Co²⁴. **Journal of Luminescence**, v. 48 – 49, p. 558 – 560, 1991.
- [290] D'IPPOLITO, V.; ANDREOZZI, G. B.; BOSI, F.; HALENIUS, U.; MANTOVANI, L.; BERSANI, D.; FREGOLA, R. A. Crystallographic and spectroscopic characterization of a natural Zn-rich spinel approaching the endmember gahnite (ZnAl₂O₄) composition. **Mineralogical Magazine**, v. 77, p. 2941 – 953, 2013.
- [291] SHERMAN, D. M.; WAITE, D. Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. **American Mineralogist**, v. 70, p. 1262 – 1269, 1985.
- [292] LORENZI, G.; BALDI, G.; DI BENEDETTO, F.; FASO, V.; LATTANZI, P.; ROMANELLI, M. Spectroscopic study of a Ni-bearing gahnite pigment. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 317 – 321, 2006.
- [293] VINESCU, D.; PAPA, F.; IANCULESCU, A. C.; BALINT, I.; CARP, O. Nickel-doped zinc aluminate oxides: starch-assisted synthesis, structural, optical properties, and their catalytic activity in oxidative coupling of methane. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, p. 1456 – 1470, 2013.
- [294] RAGUPATHI, C.; VIJAYA, J. J.; KENNEDY, J. L. Preparation, characterization and catalytic properties of nickel aluminate nanoparticles: A comparison between conventional and microwave method. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 21, p. 231 – 239, 2017.
- [295] AHMED, I. S.; DESSOUKI, H. A.; ALI, A. A. Synthesis and characterization of Ni_xMg_{1-x}Al₂O₄ nano ceramic pigments via a combustion route. **Polyhedron**, v. 30, n. 4, p. 584 – 591, 2011.
- [296] VALLEJO, B.; GONZALEZ-MAÑAS, M.; MARTÍNEZ-LÓPEZ, J.; MORALES, F.; CABALLERO, M. A. Characterization of TiO₂ deposited on textured silicon wafers by atmospheric pressure chemical vapour deposition. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 86, p. 299 – 308, 2005.
- [297] DUAN, X.; PAN, M.; YU, F.; YUAN, D. Synthesis, structure and optical properties of CoAl₂O₄ spinel nanocrystals. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 1079 – 1083, 2011.
- [298] GRANADOS, N. B.; YI, E.; LAINE, R.; BAENA, O. J. R. CoAl₂O₄ blue nanopigments prepared by liquid-feed flame spray pyrolysis method. **Matéria**, v. 20, p.580 – 587, 2015.

[299] YUN, J.; KIM, Y. Preparation of iron aluminate (FeAl_2O_4) nanoparticles from FeAl_2O_4 hollow particles fabricated by using a spray pyrolysis process. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 66, n. 10, p. 1503 – 1507, 2015.

[300] SICKAFUS, K. E.; WILLS, J. M. Spinel Coumpounds: Structure and Property Relations. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 12, p. 3279 0 3292, 1999.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA (Período de 2014 – 2018)

Artigos Publicados

- 1 – **DALPASQUALE, M.**; ANDRADE, T. M.; PARABOCZ, C. R. B.; ANAISSI, F. J. Influence of the calcination temperature on the colorimetric properties of Co, Fe and Ni aluminates in solid state reactions aided by citrus pectin. **Orbital** (*Em Processo de Avaliação*).
- 2 – **DALPASQUALE, M.**; PARABOCZ, C. R. B.; ANAISSI, F. J. Comportamento térmico (TG-DTA) de sais de alumínio e análise morfológica (MEV) e estrutural (DRX) do resíduo final. **Synergismus scientifica**, v. 12, p. 30-37, 2017.
- 3 – **DALPASQUALE, M.**; MARIANI, F. Q.; MULLER, M. ANAISSI, F. J. Citrus pectin as a template for synthesis of colorful aluminates. **Dyes and Pigments**, v. 125, p. 124 - 131, 2016.
- 4 - MÜLLER, M. ; VILLALBA, J. C.; MARIANI, F. Q.; **DALPASQUALE, M.**; LEMOS, M. Z.; GONZALEZ HUILA, M. F.; ANAISSI, F. J. Synthesis and characterization of iron oxide pigments through the method of the forced hydrolysis of inorganic salts. **Dyes and Pigments**, v. 120, p. 271-278, 2015.
- 5 – MARIANI, F.; **DALPASQUALE, M.**; TOMA, S.; ARAKI, K.; ALVES, H.; ANAISSI, F. Facile Synthesis Strategy to Create Mesoporous Magnetic Iron Oxides Using Pectin-Based Precursors. **Journal of the Brazilian Chemical Society** (Impresso),v. 28, n. 7, p. 1256 - 1265, 2016.
- 6 –MARIANI, F. Q.; BORTH, K. W.; MÜLLER, M.; **DALPASQUALE, M.**; ANAISSI, F. J. Sustainable innovative method to synthesize different shades of iron oxide pigments. **Dyes and Pigments**, v. 137,p. 403-409, 2017.
- 7 – ANDRADE, T. M. ; MARIANI, F. Q. ; NUNES JUNIOR, C. V. ; **DALPASQUALE, MARIANE** ; DANCZUK, M. ; Anaissi, F. J. . Compreendendo as propriedades (estrutural, espectroscópica, colorimétrica e térmica) de sais de níquel. **Materia**, 2018.

Patentes Depositadas

- 1 – (**Patente**) ANAISSI, F. J. ; **DALPASQUALE, M.**; MARIANI, F. Q.; CASTRO, E. G. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE PIGMENTOS DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO E ALUMINATOS COLORIDOS A PARTIR DE PECTINA CÍTRICA. 2015, Brasil. Patente:
-

Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020150243901. Data de Depósito: 23/09/2015.

2 – **(Patente)** ANAISSI, F. J. ; **DALPASQUALE, M.**; HORSTH, D. F. L.; BORTH, K. W. PIGMENTOS A BASE DE ALUMÍNIO METÁLICO RECUPERADO, PROCEDIMENTO PARA SUA ELABORAÇÃO E USO. 2017, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020170143643. Data de Depósito: 30/06/2017.

Capítulo de Livro

1 – **(Capítulo de livro)** **DALPASQUALE, M.**; SOTILES, A. R. ; PARABOCZ, C. R. B. ; Anaissi, F. J. . ESTUDO ESPECTROSCÓPICO (RAMAN, NIR E UV-VIS) DE SAIS DE COBALTO [Co(NO₃)₂.6H₂O E Co(CH₃COO)₂.4H₂O]. ENCONTRO DE PESQUISA DA FATEB. Conhecimento em construção. 1ed.Telêmaco Borba: FATEB, 2017, v. II, p. 329-343.

Prêmios Recebidos

1 – 16º Prêmio ABRAFATI de Ciência em Tintas. **DALPASQUALE, M.**, MARIANI, F. Q.; MÜLLER, M.; DE CASTRO, E. G.; ANAISSI, F. Aluminatos coloridos atóxicos baseados em polissacarídeo. 2014.

2 – 17º Prêmio ABRAFATI de Ciência em Tintas. HORSTH, D. F.; BORTH, K. W.; MARIANI, F. Q.; MÜLLER, M.; ANAISSI, F. **DALPASQUALE, M.** Resíduos metálicos (Alumínio e Ferro) transformados em pigmentos inorgânicos sintéticos: uma ação sustentável. 2016.
