

## Aplicação do Pigmento Cerâmico Vermelho Perovskita $Y(Al,Cr)O_3$ em Diversas Matrizes Cerâmicas

Lepri Neto C.<sup>a</sup>, Baldi G.<sup>b</sup>, Boschi A.O.<sup>a\*</sup>, Dondi M.<sup>c</sup>, Matteucci F.<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Laboratório de Revestimentos Cerâmicos - LaRC,  
Universidade Federal de São Carlos, 13565-905 São Carlos - SP, Brasil

<sup>b</sup>Colorobbia Italia SpA, Via Pietramarina 123, 50023 Sovigliana Vinci

<sup>c</sup>CNR-ISTEC, Istituto di Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici,  
via Granarolo 64, 48018 Faenza, Italia

\*e-mail: daob@power.ufscar.br

**Resumo:** O objetivo do seguinte estudo é a utilização tecnológica da perovskita vermelha em várias aplicações cerâmicas, tentando compreender quais parâmetros influenciam na coloração do pigmento nos diversos tipos de esmaltes e massas cerâmicas, também como se comporta a sua dissolução na fase líquida em altas temperaturas.

**Palavras-chave:** pigmento cerâmico, perovskita, caracterização colorimétrica, grês porcelanato, esmalte cerâmico

### 1. Introdução

Para um pigmento cerâmico desenvolver uma pura cor vermelha, intensa e estável nos vários tipos de massas e revestimentos cerâmicos tem sido um dos principais temas de pesquisas dos colorificios<sup>1-2</sup>. Atualmente a produção industrial deste tipo de pigmento vermelho não é satisfatória, nas várias aplicações cerâmicas, por razões ambientais, tecnológicas e cromáticas<sup>3</sup>. A coloração amarela-laranja-vermelha obtida através da solução sólida  $CdSe_{1-x}S_x$  é termicamente instável e apresenta graves problemas ambientais e de saúde, ligada a alta toxicidade do cádmio e selenio. Para superar tais obstáculos, recorre-se o englobamento do zirconio, que é um processo tecnologicamente difícil e de eficiência limitada, além do alto custo de produção que o zirconio agrega ao processo<sup>4,5</sup>. Os outros pigmentos disponíveis não possuem uma cor verdadeiramente vermelha; no caso da malayaita ( $CaSn_{1-x}Cr_xSiO_3$ ) que possui uma cor magenta, a hematita-zircônio ( $ZrSiO_4+Fe_2O_3$ ) que possui uma cor azulada, e o corindum ( $Al_{2-x}Mn_xCr_yO_3$ ) que possui uma cor rosada<sup>6-8</sup>.

Nestes últimos anos surgiu um novo tipo de pigmento industrial – o aluminato de Ytrio  $YAl_{1-x}Cr_xO_3$  onde  $0,03 < x < 0,12$  – que é obtido através de um processo cerâmico convencional e não apresenta limitação de emprego pelo ponto de vista ambiental, pois os precursores do produto final não são tóxicos<sup>9-11</sup>. Como podemos observar na Figura 1, tal produto possui uma coloração vermelha mais pura e mais saturada após o sulfoselenio de cádmio<sup>12-13</sup>.

Este pigmento tem estrutura perovskítica do tipo  $A^{III}B^{III}O_3$ , isto é, com os cátions trivalentes, caracterizada por dois diferentes lugares catiônicos (Figura 2):

- A é dodecaédrico, com Y coordenado de 9 oxigênios, dispostos nos vértices de um poliedro rodeado de 8 octaedros<sup>14</sup>; e
- B é octaedro, isto é, no centro do octaedro divide todos os vértices, e hospeda  $Cr^{3+}$  com substituição parcial do Al, é a origem da coloração vermelha, resultante do absorvimento seletivo da radiação verde-azul-violeta, devido a um complexo efeito do forte campo cristalino da perovskita<sup>15</sup>.

Esta estrutura assegura uma elevada refratariedade (ponto de fusão 1950 °C) no qual se consegue boas propriedades óticas e uma notável inércia química<sup>9</sup>.

O objetivo do seguinte estudo é a utilização tecnológica da perovskita vermelha em várias aplicações cerâmicas, tentando compreender quais parâmetros influenciam na coloração do pigmento nos diversos tipos de esmaltes e massas cerâmicas, também como se comporta a sua dissolução na fase líquida em altas temperaturas. Até agora foram efetuadas provas tecnológicas com o pigmento industrial em diferentes massas de grês porcelanato, fritas e esmaltes e foram determinadas as cores, composições de fases dos produtos cerâmicos e a quantidade de pigmento insolúvel depois da queima em diversas condições de tempo/temperatura.

### 2. Materiais e Métodos

O pigmento empregado é  $Y(Al,Cr)O_3$  de produção industrial, de cujo pigmento foram determinadas: as características cristalográficas da perovskita (DRX, Philips PW 1820/00, equipado com filamento monocromático de grafite pirolítica (001), com intervalo 15-130°, 0,02°2θ intervalo de varredura de 10 s), a distribuição granulométrica (foto-sedimentação, Micromeritics Sedigraph 5100) e as coordenadas colorimétricas (espectrofotometria de reflexão difusa, Perkin Elmer α 35).

Os ensaios tecnológicos foram realizados, adicionando 3% do pigmento em peso, com diferentes tipos de esmaltes, fritas e massas cerâmicas. Em particular refere-se:

- três diferentes massas de grês porcelanato (BA = Padrão, SB = Super Branca e TL = Translúcida) dos quais as composições químicas estimada estão na Tabela 1 juntamente com as características físicas da fase vítrea a 1200 °C<sup>15</sup>; e
- duas fritas para biqueima (F1 e F2) e três esmaltes (S1 para grês porcelanato, S2 para monoqueima e S3 para monoporosa) cuja as principais características tecnológicas estão na Tabela 2.

Os corpos de provas foram queimados em forno a rolos, com ciclo de 51 minutos (frio a frio), cada um com a respectiva temperatura, que foi determinada através do microscópio aquecido, correspondendo a temperatura de máxima densificação para a massa ou de amolecimento para as fritas e esmaltes. Para estudar a cinética de dissolução do pigmento, os corpos de provas foram submetidos a três temperaturas

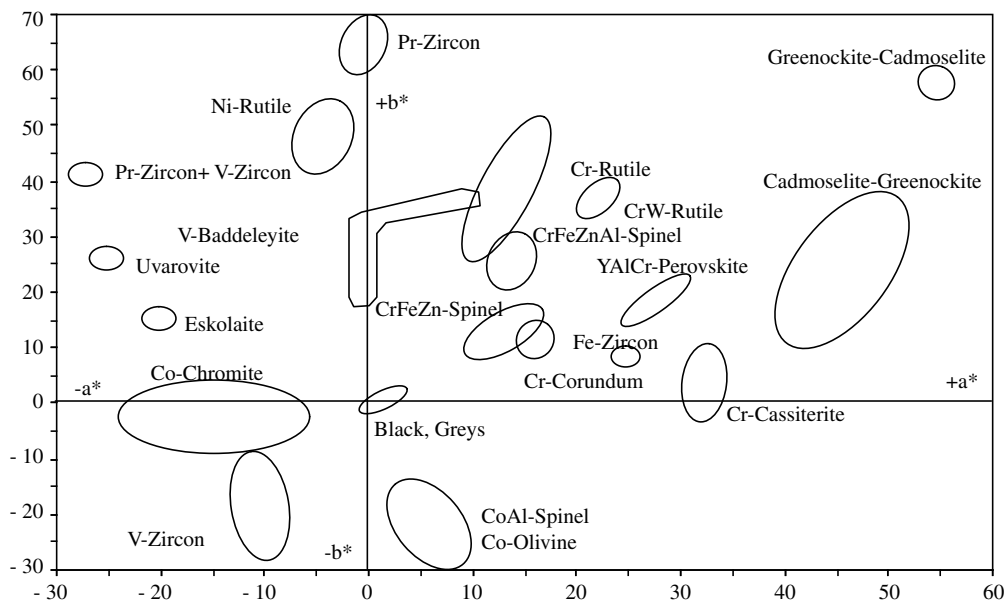


Figura 1. Cores dos pigmentos cerâmicos feitos industrialmente.

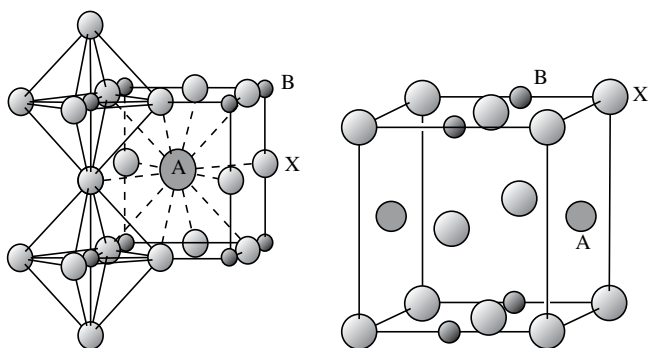


Figura 2. Estrutura da perovskita.

distintas de queima e a três patamares de queimas distintos (5, 15 ou 45 minutos). As temperaturas foram 950, 1050 e 1150 °C para F1 e F2; 1000, 1050 e 1100 °C para S3; 1050, 1100 e 1150 °C para S2; 1150, 1200 e 1250 °C para S1.

A caracterização foi realizada da seguinte maneira:

- espectrofotometria de reflexão difusa UV-vis-NIR (HunterLab Miniscan XE Plus, 400-700 nm, esmalte branco *standard*, filamento  $D_{65}$  e observador  $10^\circ$ ) com cálculo dos parâmetros colorimétricos CIE  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ;
- difração de raios X do pó (Rigaku Dmax IIIIC, com intervalo  $4-64^\circ$ , e intervalo de varredura  $0,02^\circ 2\theta$ , 4 s) com interpretação quantitativa com o método do padrão interno ( $CaF_2$ ) para verificar a quantidade de pigmento que não dissolveu e a componente cristalina (vítrea por diferença) do grês e dos esmaltes; e
- analisados pelo MEV (Cambridge Stereoscan 360) com variação dimensional e morfológica da partícula de pigmento, identificada através microanálise XRF-EDS (INCA 300, Oxford Instrument).

### 3. Resultados e Discussões

O comportamento tecnológico do pigmento perovskítico foi realizado verificando a estabilidade química e térmica nas diversas matrizes cerâmicas (esmaltes, fritas e massas de grês porcelanato)

através do teste de queima com patamares crescentes a uma máxima temperatura (e com temperaturas crescentes sem variar o patamar). As amostras foram caracterizadas por colorimetria e difratometria, levando em conta a cinética de dissolução do pigmento e o seu rendimento cromático, isto é, a intensidade da cor vermelha por unidade de concentração de perovskita, e como esta é influenciada pela composição das massas e esmaltes.

#### 3.1. Teste de aplicação na massa de grês porcelanato

Nas várias massas de grês porcelanato pôde se notar que, aumentando o patamar de queima, a coloração vermelha das massas BA e SB diminuem ligeiramente, e na massa TL a intensidade da cor cai rapidamente (Figura 3).

Isto acontece devido a diferente estabilidade química da perovskita no interior da massa com composição variada, a qual desenvolve quantidade significativamente diferente de fase líquida na máxima temperatura de queima (Figura 4).

De fato, a quantidade de perovskita residual determinada no final da queima, é mais alta na massa BA, onde há uma pequena variação em função da temperatura, em comparação com a massa SB e também em relação a massa TL. A dissolução do pigmento possui um tempo longo (entre 5 e 15 minutos) na massa SB, enquanto na massa TL a grande parte da perovskita já é dissolvida nos primeiros 5 minutos de permanência na máxima temperatura (Figura 5).

A perovskita é mais estável na massa BA, que contém de 60 a 70% de fase vítrea, que é quimicamente menos agressiva, enquanto a massa que possui a mínima estabilidade é a TL, a qual possui uma menor quantidade de fase líquida, além disso é mais agressiva devido a presença de  $CaO$  e  $ZnO$ . Portanto o comportamento da massa SB é influenciado pela rápida variação da quantidade de fase vítrea com comportamento não linear, pois com 5 minutos de patamar de queima ainda resta um grande percentual de pigmento, mas a quantidade de fase vítrea é inferior a 45%; para uma permanência de 15 minutos há uma diminuição considerável da quantidade de perovskita residual, mas com a fase vítrea em torno de 70%, fazendo com que o rendimento cromático deste seja melhor do que o corpo de prova com 5 minutos de permanência.

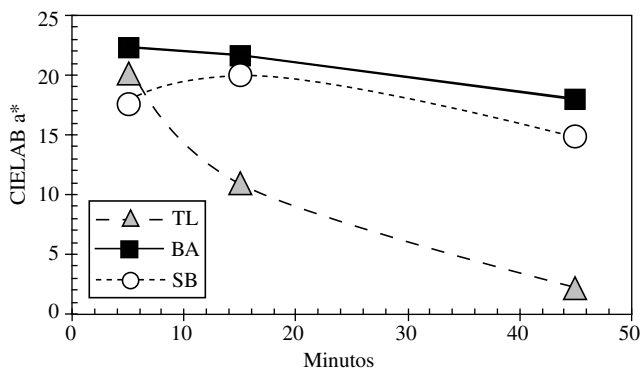
Neste teste, a variação do parâmetro  $a^*$ , como se nota na Figura 6, é correlacionada linearmente com o percentual perovskita restante nas massas BA e TL, no entanto esta relação não é linear no caso da

**Tabela 1.** Composição química das massas de grês porcelanato utilizados como corpos de provas junto com o pigmento.

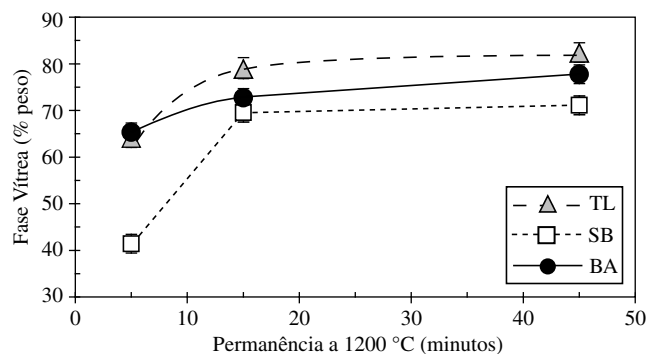
% em peso	Padrão (BA)		Super branca (SB)		Translúcida (TL)	
	Massa	Fase vítrea	Massa	Fase vítrea	Massa	Fase vítrea
SiO <sub>2</sub>	71,2	67,8	65,7	76,1	71,3	74,4
TiO <sub>2</sub>	0,5	1,0	0,1	0,2	0,1	0,1
ZrO <sub>2</sub>	< 0,1	< 0,1	7,2	0,1	< 0,1	< 0,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,8	17,3	16,5	10,7	14,9	12,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	1,1	0,1	0,2	0,1	0,2
MgO	0,5	1,0	0,2	0,5	1,7	2,4
CaO	0,7	1,1	1,7	2,5	4,9	5,0
ZnO	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,5	0,7
Na <sub>2</sub> O	3,2	5,6	3,3	5,6	1,4	1,7
K <sub>2</sub> O	2,4	5,0	1,9	4,1	1,8	2,6
P.F.	3,4	-	3,2	-	3,7	-
Temperatura de max densificação (°C)	1210	-	1210	-	1200	-
Índice de refração (1)	-	1,49	-	1,49	-	1,50
Viscosidade a 1200 °C (kPa s)	-	4,4	-	4,1	-	4,4
Tensão superf. a 1200 °C (mN m <sup>-1</sup> )	-	330	-	320	-	340

**Tabela 2.** Composição química e principais propriedades tecnológicas das fritas (F1 e F2) e dos esmaltes cerâmicos (S1, S2 e S3).

% em peso	F1	F2	S1	S2	S3
SiO <sub>2</sub> + TiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub>	639	57,1	53,5	51,1	57,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,3	17,9	25,2	23,8	22,1
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O + Li <sub>2</sub> O	7,2	6,1	8,6	3,2	3,5
CaO + ZnO + PbO + MgO	7,0	18,1	12,3	22,8	16,0
PbO	6,0	3,0	0	1,0	0,0
ZnO	1,0	5,0	0	5,0	3,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,0	9,0	0	1,0	2,0
Temp. de amolecimento T <sub>1</sub> (°C)	930	940	1210	1150	1100
Temperatura de ½ esfera T <sub>2</sub> (°C)	1265	1180	1275	1200	1195
Temperatura de fusão T <sub>3</sub> (°C)	1290	1230	1305	1235	1230
Índice de refração (1)	1,505	1,540	1,525	1,545	1,560
Viscosidade a T <sub>1</sub> (MPa s)	4,90	4,95	4,65	4,95	5,25
Tensão superficial a T <sub>1</sub> (mN m <sup>-1</sup> )	295	325	380	395	385



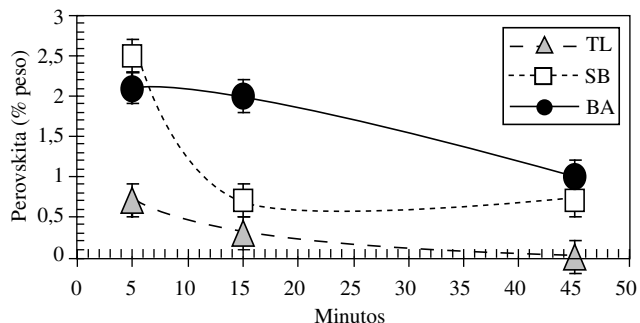
**Figura 3.** Variação da cor vermelha (a\*) em função do patamar de queima nas massas de grês porcelanato.



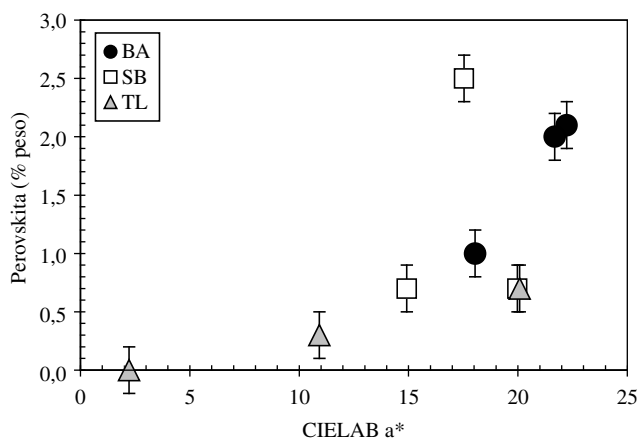
**Figura 4.** Quantidade de fase vítrea em função do patamar a 1200 °C.

massa SB. Esta aparente discrepância está relacionada com a quantidade de fase vítrea presente nas várias massas de grês porcelanato, em quanto a capacidade de coloração do pigmento é função dos aspectos físicos e óticos, da transparência, da diferença dos índices de refração entre pigmento e matriz, e fenômenos de dispersão da luz<sup>15</sup>.

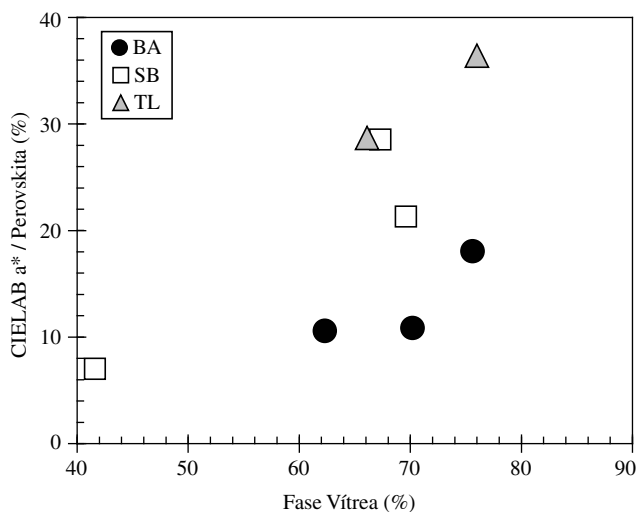
Na Figura 7 pode-se verificar como é alto o valor da relação entre  $a^*$  e a quantidade de perovskita, isto é, para um alto rendimento



**Figura 5.** Quantidade de perovskita residual em função do patamar de queima.



**Figura 6.** Parâmetro  $a^*$  em função da quantidade de perovskita residual nas três diferentes massas de grês porcelanato.



**Figura 7.** Variação da relação entre a intensidade da cor vermelha ( $a^*$ ) e a quantidade de perovskita residual em função da quantidade de fase vítrea nas massas de grês porcelanato.

cromático do pigmento, é necessário uma elevada quantidade de fase vítrea na massa; portanto, a capacidade colorífica do pigmento é melhorada na presença de fase vítrea. Esta relação não é linear, pois em altas quantidades de fase vítrea também corresponde uma maior taxa de dissolução do pigmento, enquanto a fase líquida banha as partículas de perovskita, acaba provocando uma agressão química muito mais eficaz que a reação no estado sólido.

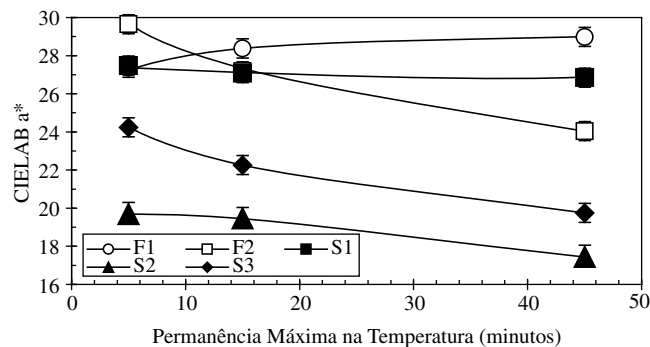
As várias interações entre pigmento e fase líquida é condicionada principalmente pela característica química, pois não há uma diferença considerável, em termos de viscosidade ou tensão superficial, o índice de refração da componente vítrea é diferente nas três massas.

### 3.2. Teste de aplicação em esmaltes e fritas

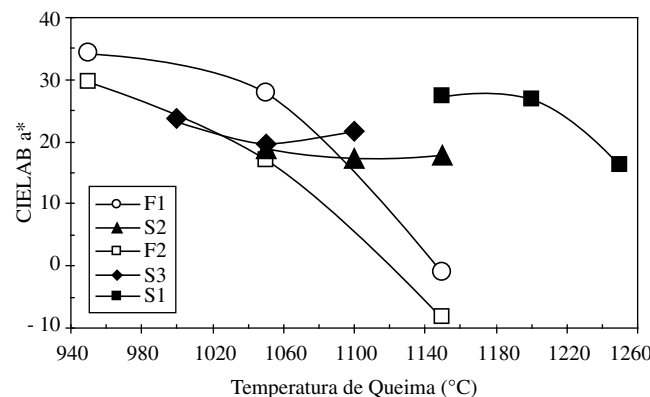
Da Tabela 2 podemos notar as diferenças de composição química entre os diversos materiais utilizados nos teste tecnológicos; de fato as 5 matrizes utilizadas foram escolhidas para avaliarmos a capacidade colorífica do pigmento em aplicações cerâmicas muito diferentes, com um cuidado de selecionarmos condições severas, tal como a presença de elementos agressivos em confronto com o pigmento, contribuindo para a variação significativa da temperatura de fusão, viscosidade e propriedades óticas ( $B_2O_3$ , CaO, MgO, PbO, ZnO).

A intensidade da cor vermelha da perovskita varia com o aumento da temperatura de queima e também com o aumento do tempo de permanência na temperatura máxima, mas de modo diferente nas várias matrizes utilizadas (Figura 8 e 9).

O pigmento apresentou uma coloração saturada quando aplicado as fritas (F1 e F2) e com o esmalte para grês porcelanato (S1), resul-



**Figura 8.** Variação da cor vermelha ( $a^*$ ) em função do patamar de queima dos corpos de prova com fritas (F1, F2) e esmalte (S1, S2, S3).



**Figura 9.** Variação da cor vermelha ( $a^*$ ) em função da temperatura máxima de queima dos corpos de prova com fritas (F1, F2) e esmalte (S1, S2, S3).

tando estabilidade também para o tempo de 45 minutos na temperatura de amolecimento. A composição F1 garantiu um resultado melhor em relação ao esmalte S1 e a fritas F2, devido ao maior molhamento dos grãos em virtude de uma menor tensão superficial. No caso de S1 é devido a presença de uma componente cristalina (zircônio e anortita), enquanto a fritas F2 é mais agressiva pelos teores elevados de PbO, ZnO e B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A coloração das fritas não é estável ao aumento da temperatura, pois houve uma descoloração a 1100 °C. A intensa cor do esmalte de grês porcelanato se manteve estável até 1200 °C com 45 minutos de patamar, depois houve uma pequena diminuição com o aumento da temperatura.

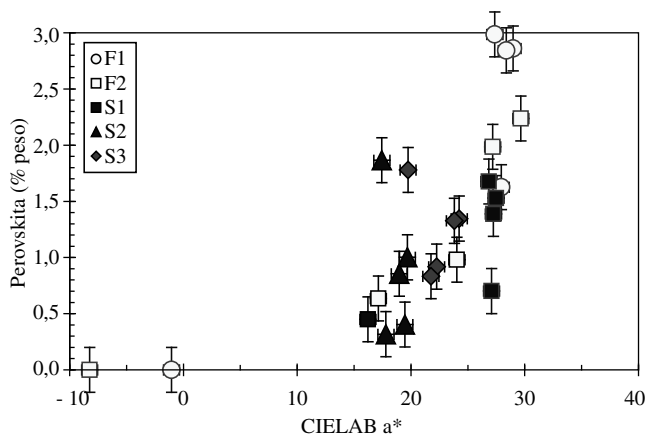
A coloração dos esmaltes de monoqueima (S2) e monoporosa (S3) foi menos eficaz, como se evidencia os valores do parâmetro a\*, em relação as fritas e ao esmalte para grês porcelanato. Isto acontece em primeiro lugar devido a presença de um componente cristalino em torno de 20% no esmalte S2 (anortita, e quartzo) e de 40% no esmalte S3 (zircônio, anortita, quartzo). A cor vermelha é estável seja na variação da temperatura e também ao tempo de patamar de queima; somente depois de 45 minutos de permanência tem se uma indicação de dissolução do pigmento.

Através da Figura 10 podemos notar uma relação linear entre o conteúdo de perovskita e a cor vermelha nas várias matrizes consideradas; mas há algumas exceções:

- diferentes valores de a\* para um igual teor de perovskita, isto é, um diferente rendimento cromático que não é função somente da quantidade de pigmento, mas também das características das fritas ou do esmalte no qual o pigmento é aplicado;
- aumento da linearidade entre o percentual de perovskita e o parâmetro a\* para altos teores de pigmento, onde é percebido um efeito de saturação da cor; e
- tendência da cor da matriz ao verde na ausência de perovskita.

No caso dos esmaltes, observa-se que o percentual de perovskita presente é sempre inferior ao valor inicial, para uma convergência de efeitos devido a temperaturas mais altas e dos conteúdos elevados de componentes muito agressivos em relação ao pigmento, como CaO, MgO, ZnO e B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Uma variação moderada do parâmetro a\*, acarreta em uma oscilação significativa do conteúdo de perovskita (Figura 10). Nestas circunstâncias a diferença da quantidade de fase vítrea em cada esmalte é fundamental; no entanto com um menor rendimento cromático do pigmento, o que se evidencia na amostra S2, não corresponde a uma maior quantidade de fase cristalina e portanto a uma menor quantidade de vidro no esmalte.

O mecanismo de dissolução do pigmento no interior das diversas matrizes cerâmicas foi estudado através do microscópio eletrônico



**Figura 10.** Variação do parâmetro a\* em função do percentual de perovskita não dissolvida.

de varredura (MEV) equipado com a microanálise (EDS). Destas análises foi obtido que, aumentando o tempo do patamar das amostras de fritas (F1 e F2), as partículas do pigmento diminuem de dimensão, apresentando bordas menos definidas que aparentam uma certa corrosão para o tempo de permanência de 45 minutos. Esta dissolução não influencia o rendimento cromático do pigmento, pois as partículas mantêm dimensões médias superior a 5-7 µm, valor este suficiente para dar a coloração desejada ao revestimento.

No esmalte para grês porcelanato (S1, Figura 11) as dimensões dos grãos não parecem diminuir com o aumento do patamar de 1200 °C, aumentando notavelmente o grau de corrosão das partículas. No entanto as bordas dos grãos aparecem bem definidas depois de 5 minutos de permanência (Figura 11a), passando para 15 minutos estas bordas tornam se menos definidas e também o interior dos grãos parecem menos homogêneo (Figura 11b); já em 45 minutos de permanência, os grãos além de apresentar as bordas corroídas também apresenta o centro agredido e quase vazio (Figura 11c). Neste caso também o ataque químico progressivo não influi significativamente na coloração vermelha, como pode se observar na Figura 8, onde a coloração permaneceu inalterada até os 45 minutos.

No esmalte de monoqueima (S2) observa se que as dimensões dos grãos passa de 10 µm para menos de 5 µm, com o aumento do patamar de 5 para 45 minutos com temperatura de 1150 °C, cresce claramente o grau de corrosão da borda dos grãos do pigmento. Esta observação confirma os dados de difração e justifica a diminuição da coloração vermelha das matrizes queimadas por longo tempo.

O esmalte de monoporosa (S3) mostra, no caso de 5 minutos de patamar a 1100 °C, uma distribuição dimensional dos grãos muito mudada para valores baixos, com dimensões máximas de cerca de 6 µm. Depois de permanecer de 15 a 45 minutos, não foram observados grãos do pigmento, no entanto os dados de difração revelam a presença de perovskita em quantidade muito reduzida.

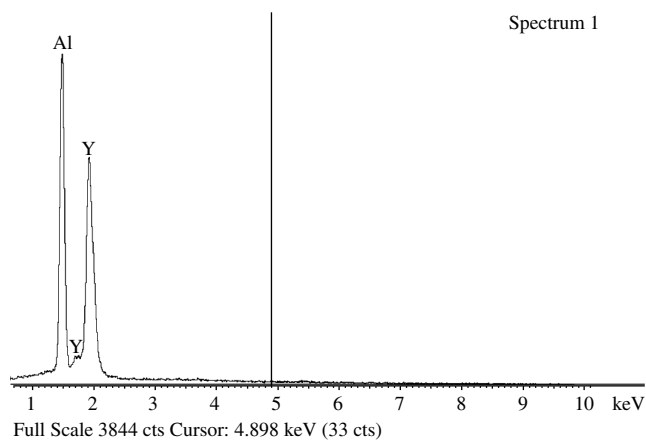
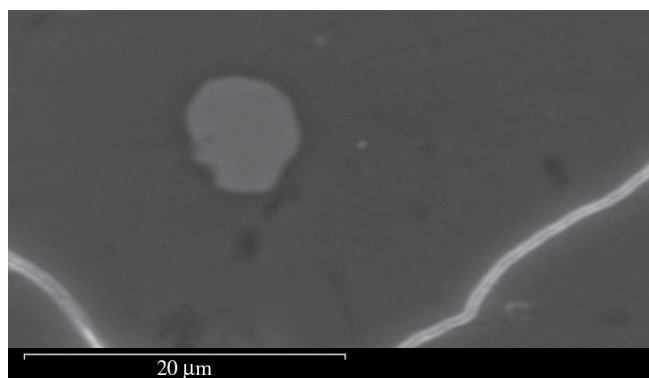
#### 4. Conclusão

O comportamento tecnológico do pigmento vermelho com estrutura perovskita foi estudado através de aplicações em esmaltes, fritas e massas cerâmicas (para grês porcelanato, para monoqueima e biqueima) e analisado através de testes colorimétricos e difratométricos das amostras queimadas variando a temperatura máxima e o tempo de permanência na temperatura máxima.

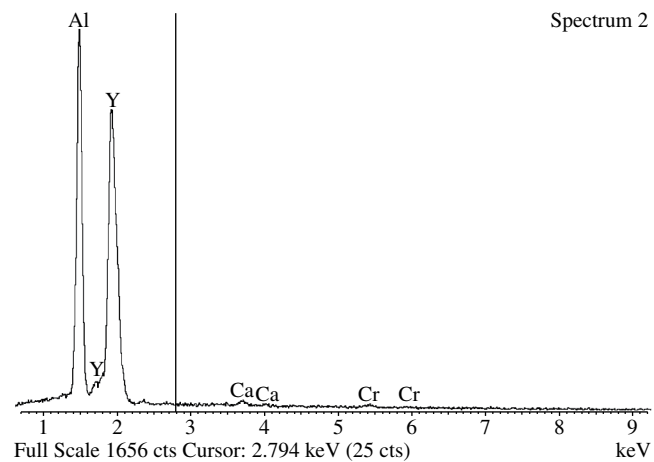
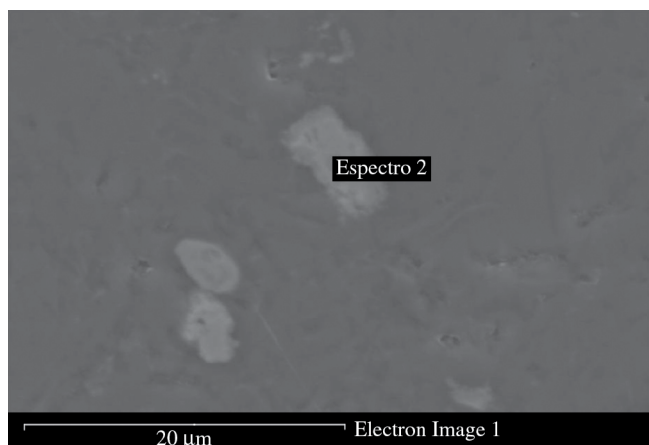
A perovskita exibiu uma diferente estabilidade em cada uma das aplicações:

- O pigmento é estável a temperatura de amolecimento das fritas, no entanto o ambiente químico é notavelmente agressivo para os outros teores de álcalis, boro, zinco e chumbo; aumentando a temperatura de queima até 1150 °C, há um gradual dissolução da perovskita;
- Os esmaltes de monoporosa e de monoqueima – que são particularmente ricos em cálcio e zinco – atacam e dissolvem mais facilmente o pigmento, embora o rendimento cromático depende também de outros fatores, o principal é a quantidade de fase cristalina no esmalte;
- No esmalte para grês porcelanato – fundamentalmente a base de álcalis (cálcio e sem boro, zinco e chumbo) – a perovskita é estável para temperaturas em torno de 1200 °C e para tempos longos de permanência, mas tende lentamente a se decompor com o aumento da temperatura; e
- O pigmento é estável nas formulações BA e SB de grês porcelanato, também para tempos longos de permanência em torno de 1200 °C, enquanto este é rapidamente atacado na massa TL, por apresentar conteúdo alto de cálcio, zinco e magnésio em sua fase líquida.

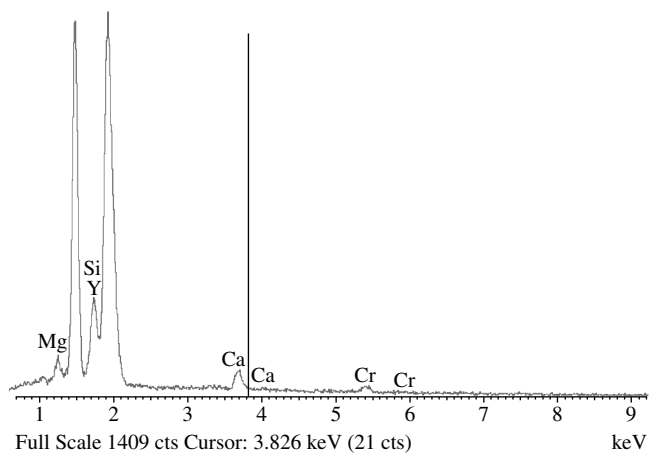
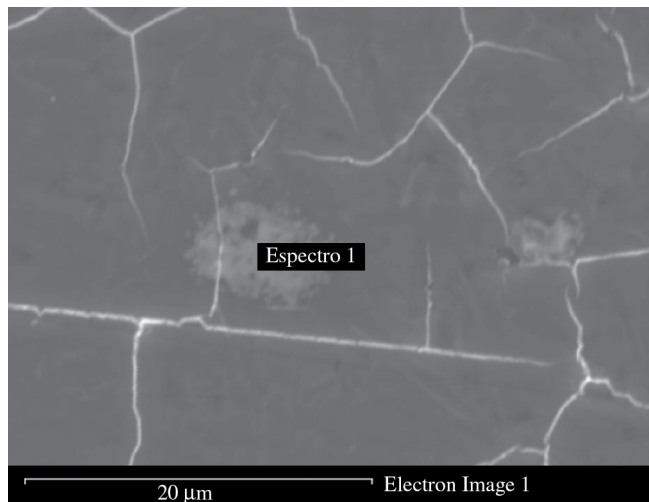
Geralmente, o fator que influencia mais a dissolução do pigmento, além da temperatura máxima de queima e do tempo de permanência



(a)



(b)



(c)

**Figura 11.** Imagens do MEV dos corpos de prova com esmalte S1 queimado a 1200 °C com patamares de 5 (A), 15 (B) ou 45 minutos (C) e os seus respectivos espectros.

nesta máxima temperatura, a presença de altos percentuais de elementos quimicamente agressivos tais como, cálcio, zinco, chumbo; e secundariamente o boro e o magnésio, presentes na fase líquida que se forma durante a queima. O rendimento colorimétrico do pigmento depende não somente da quantidade residual de perovskita, mas também da dimensão dos grãos do pigmento e da composição de fase da matriz vitrocristalina, em particular do percentual de fase vítrea que assegura um certo grau de transparência ao esmalte e ao grês porcelanato.

Em conclusão, o pigmento ( $YAl_{1-x}Cr_xO_3$ ) está adaptado para uma ampla gama de aplicações cerâmicas, em particular em esmaltes e massas para grês porcelanato (do tipo BA e SB) até uma temperatura de 1250 °C. Uma limitação no emprego deste pigmento vem dos esmaltes quimicamente muito agressivos, como aqueles ricos em cálcio, zinco ou chumbo, nos quais a taxa de dissolução do pigmento compromete a coloração vermelha por longo tempo de queima.

## Referências

1. Bondioli, F.; Manfredini, T.; Pellacani, G.C. Inorganic pigments for ceramic tiles: Characteristics and industrial applications. **Inter-ceram**, v. 48, n. 6, p. 414-422, 1999.
2. Costa, A.L.; Cruciani, G.; Dondi, M.; Matteucci, F. New outlooks on ceramic pigments. **Industrial Ceramics**, v. 23, p. 1-11, 2003.
3. Garcia, A.; Llusar, M.; Calbo, J.; Tena, M.A.; Monros, G. Low toxicity red ceramic pigments for porcelanized stoneware from lanthanide-cerianite solid solutions. **Green Chemistry**, v. 3, p. 238-42, 2001.
4. Lavilla, V.L.; Lopez Rincon, J.M. Study of the mechanism of formation of a zircon-cadmium sulphoselenide pigment, **Brit. Ceram. Trans.**, v. 80, p. 105-108, 1981.
5. De Ahna, H.D. Inclusion pigments: new types of ceramic stains and their applications. **Ceram. Eng. Sci. Proc.**, v. 1, p. 860-62, 1980.
6. Escardino, A.; Mestre, S.; Barba, A.; Monzó, M.; Jodar, P.; Diaz, L. Estability of the pink pigment (Cr)CaSnSiO<sub>5</sub>. Interaction with ceramic materials, **Qualicer 2002**, p. P.GI.271-82, 2002.
7. Lamilla, F. The stability study of ZrFe corals for a fast fire operation, **Ceram. Eng. Sci. Proc.**, v. 10, n. 1-2, p. 49-51, 1989.
8. Baldi, G.; Dolen, N. Synthesis of a new class of red pigments based on perovskite type lattice  $A_xB_{(2-x-y)}CrYO_3$  with  $x = 0.9-1.1$ ,  $y = 0.050.12$ ,  $A = Y$ , lanthanides,  $B = Al$  for use in body stain and high temperature glazes. effect of  $Cr^{+++}$  and metal A on the color of ceramic pigment. **Mater. Eng.**, v. 10, n. 2, p. 151-64, 1999.
9. Baldi, G.; Bitossi, M.; Del Conte, V. Yttrium and/or rare earths aluminates having perovskite structure, preparation thereof and use of as pigments. **PCT/EP96/01028, WO 96/28384**.
10. Baldi, G.; Dolen, N.; Barzanti, A.; Faso, V. Synthesis of a new class of red pigments based on perovskite-type lattice  $A(x)B((2-x-y))Cr(y)O(3)$  with  $0.90 < x < 1$ ,  $10.05 < y < 0.12$   $A=Y$ , lanthanides,  $B=Al$  for use in body stain and high temperature glazes. **Key Eng. Mater.**, v. 264-268, p. 1545-1548, 2004.
11. Eppler, R.A. Selecting ceramic pigments. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 66, n. 11, p. 1600-04, 1987.
12. Matteucci, F.; Cruciani, G.; Dondi, M.; Guarini, G.; Raimondo, M. Colouring mechanisms in rutile-based pigments. **Qualicer 2004**, p. P.GI.261-272, 2004.
13. Baldi, G.; Cruciani, G.; Dondi, M.; Matteucci, F. Study of the mechanism of coloration in red ceramic pigments based on perovskite structure, **Key Eng. Mater.**, v. 264-268, p. 1549-1552, 2004.
14. Mitchell, R.H. **Perovskites – Modern and ancient**. Almaz Press, Thunder Bay, pp. 318, 2002.
15. Lakatos, T.; Johansson, L.G.; Skimmingskold, B. Viscosity temperature relations in the glass systems. **Glass Technol.**, v. 6, p.88-95, 1972.