

## Síntese e caracterização de pigmentos cerâmicos a base de $Zn_2SiO_4$ obtidos por método químico

J. H. G. Rangel<sup>1\*</sup>, J. S. Silva<sup>2</sup>, M. M. Oliveira<sup>1</sup>, E. Azevedo<sup>1</sup>, M. G. S. Costa<sup>1</sup>, E. Longo<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Professor do Departamento de Química, IFMA- Campus São Luís/Monte Castelo

<sup>2</sup>Aluna de Iniciação Científica do Curso de Química do IFMA-Campus São Luís/Monte Castelo

<sup>3</sup>Professor Titular de Química do Instituto de Química da UNESP-Araquara

(Recebido em 20/09/2014; revisado em 08/10/2014; aceito em 27/10/2014)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

### Resumo:

Os silicatos apresentam um vasto campo de aplicação, que vão de peneiras moleculares a suporte catalíticos, e por essa razão sua morfologia decorrente do método de obtenção empregado tem sido largamente estudada. A substituição isomorfa de cátion Zn na estrutura da willemita por um metal cromóforo tem sido largamente estudada no emprego de silicatos como pigmentos cerâmicos. Neste trabalho empregou-se o método dos precursores poliméricos na síntese de silicatos de zinco dopado com níquel para obtenção de pigmentos cerâmicos. O precursor polimérico foi tratado a 350°C/2h e o material foi calcinado em temperaturas de 700 a 1000°C/4h, sobre placas de alumina sinterizada, com taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera ambiente em forno tipo mufla. Os resultados da difração de raios X indicaram a presença das fases romboédrica da willemita e de ZnO como fase secundária. Já as micrografias, obtidas por MEV, mostraram que a elevação na temperatura de calcinação do material, de 700 a 1000°C, provocou o aumento no tamanho das partículas devido à formação de agregados. Os Espectros de reemissão de Kubelka-Munk medido por refletância difusa apresentaram sinais que sugerem a presença de diferentes cátions em coordenação. Com base nos resultados obtidos por meio das coordenadas colorimétricas, observou-se que o material apresentou coloração cinza azulado.

**Palavras-chave:** Willemite; ZnO; método dos precursores poliméricos;  $Zn_2SiO_4$ ; pigmentos cerâmicos.

### Abstract:

The silicates provide a wide field of application, ranging from molecular sieves to catalyst supports, and therefore their morphology resulting from the obtaining method of production has been widely studied. The isomorphous replacement of cation Zn in the structure of willemite by a chromophore metal has been widely studied in the use of silicate as ceramic pigments. In this study the polymeric precursor was used to synthesize zinc silicates of nickel-doped to obtain ceramic pigments. The polymeric precursor was treated at 350°C/2h and the material was calcined at temperatures from 700 to 1000 °C/4h on plates of sintered alumina at a heating rate of 10 °C/min under ambient atmosphere in a muffle furnace type. The results of the XRD indicated the presence of the rhombohedral phase of the willemite and the presence of ZnO as an secondary phase. The micrographs, obtained by SEM, showed that the increasing in the temperature of calcination of the material from 700 to 1000°C caused an increasing in particle size due to the formation of aggregates. The reissue spectra of Kubelka-Munk measured by diffuse reflectance showed signs that suggest the presence of different cations in coordination. Based on the results obtained by means of colorimetric coordinates, it was observed that the material had bluish gray color.

**Keywords:** Willemite; ZnO; polymeric precursor method;  $Zn_2SiO_4$ ; ceramic pigments

### 1. Introdução

Os pigmentos cerâmicos são substâncias inorgânicas, que ao serem dispersas nos esmaltes cerâmicos e calcinadas a altas temperaturas (~1200°C) se mantêm estáveis frente ao ataque do esmalte [1]. As cores observadas em cada pigmento são o resultado da adição de íons cromóforos (geralmente metais de transição), que absorvem radiação visível de forma seletiva e é estabilizado por mecanismos químicos apropriados para conseguir manter sua ação pigmentante sob condições químicas e de temperatura desfavoráveis [2].

Segundo Almeida et al. [3], entre as cores de pigmentos mais requisitadas está o verde, geralmente obtido a partir de compostos de óxido de cobre puro. No entanto estes óxidos apresentam certas desvantagens, já que apresenta decomposição em temperatura ao redor de 900 °C. Neste contexto, os silicatos vêm se mostrando como uma alternativa a essa demanda tecnológica.

Os silicatos, devido às propriedades físico-químicas especiais e o baixo custo de produção, já vêm sendo amplamente empregados em vários campos, como por exemplo, em peneiras moleculares [4-6] como suporte para

\*Email: [hiltonrangel2012@hotmail.com](mailto:hiltonrangel2012@hotmail.com) (J. H. G. Rangel)

catalizadores [7-9] na adsorção/separação de gases, entre outros. Nesse sentido, vários estudos podem ser encontrados na literatura [10-16] abordando o silicato de zinco, particularmente a relação entre a morfologia apresentada e o método de obtenção empregado.

O  $Zn_2SiO_4$  apresenta uma estrutura cristalina onde os íons  $Zn^{2+}$  e  $Si^{4+}$  são coordenados tetraedricamente por quatro átomos de oxigênio, sendo que o Zn dispõe de dois sítios cristalográficos não equivalentes [17].

Estudos da década de 1985 [18 – 19] já destacaram que pigmentos cerâmicos podem ser obtidos pela substituição isomorfa do cátion Zn na estrutura da willemita por um metal cromóforo. Íons metálicos como  $Co^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  substituem o  $Zn^{2+}$  nos sítios tetraédricos conferem uma cor azul ao pigmento [20].

O  $Ni^{2+}$  apresenta clara preferência por coordenação octaédrica em detrimento da tetraédrica, o que dificulta a busca por informações espectrais dessa última e em decorrência desse fato Brunold et al. [21] estudaram os espectros de absorção  $Zn_2SiO_4$ , dopado com 1 e 0,2 mol% de  $Ni^{2+}$ , entre 4000 e 21000  $cm^{-1}$  sendo observados picos em torno de 4700 e 8500  $cm^{-1}$  e banda mais complexa centrada em 16500  $cm^{-1}$  para os casos da radiação polarizada por um campo elétrico aplicado ora paralelo e ora perpendicular ao eixo  $c$  dos cristais da willemita. Considerando o fato dos íons  $Zn^{2+}$  e  $Si^{4+}$  presentes no  $Zn_2SiO_4$  apresentarem coordenação tetraédrica com os quatro átomos de oxigênio que os cerca, induzindo o dopante  $Ni^{2+}$  a assumir a mesma forma de coordenação.

Krsmanovic et al. [17] realizaram refinamento Rietveld em amostra de  $Zn_2SiO_4$ , obtido pela combinação dos métodos sol-gel e combustão, e relatam que devido à proximidade dos raios, 0,60Å e 0,55 Å e das valências dos íons  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ , respectivamente, a substituição ocorre somente nos sítios cristalográficos em que se localiza o  $Zn^{2+}$  de menor distância interatômica com os átomos de oxigênio.

O silicato de zinco é conhecido como um importante hospedeiro para terras raras e metais de transição geradores de luminescência nas regiões espectrais do azul, verde e vermelho, dependendo do elemento dopante [10; 22–26]. Quando dopado com  $Ni^{2+}$  e  $Co^{2+}$  apresenta coloração azul intensa [26] que é empregado como pigmento cerâmico [20; 27-28]. De acordo com Krsmanovic et al. [17], coordenações tetraédricas nessa classe de compostos não são abundantes, especialmente para composições contendo íons níquel divalentes, e em decorrência desse fato os autores realizaram um estudo teórico-experimental das propriedades ópticas do silicato de zinco dopado com íons divalentes de níquel e cobalto e observaram que os dopantes tendem a ocupar sítios específicos do Zn na rede cristalina baseados na boa aproximação entre os valores experimentais da reflexão óptica e teóricos dos níveis de energia calculados.

Neste contexto, este trabalho tem por objetivo, sintetizar  $Ni_xZn_{2-x}SiO_4$ , em que  $x = 3\%$  em mol, pelo método dos precursores poliméricos

## 2. Materiais e Métodos

Utilizou-se o método dos precursores poliméricos na preparação da solução precursora do óxido  $Ni_{0,03}Zn_{1,97}SiO_4$ , que consiste na quelação entre os cátions metálicos e o ácido cítrico e a poliesterificação do ácido hidroxicarboxílico com etilenoglicol ( $C_2H_6O_3$ ) em uma solução ligeiramente acidificada, conforme descrito na Figura 1.

O citrato metálico foi selecionado para ser o precursor catiônico na preparação das resinas precursoras para obtenção do  $Ni_{0,03}Zn_{1,97}SiO_4$ . O citrato de zinco foi obtido pela adição do nitrato de zinco (Sigma) em uma solução aquosa de ácido cítrico (Merck) utilizando uma relação molar, ácido:metal, de 3:1 em temperatura ambiente. Foi realizada a determinação do teor de zinco no citrato por gravimetria, utilizando cadinhos de alumina em triplicata, na temperatura de 950 °C durante uma hora em forno tipo mufla. Em seguida, sob constante agitação e em temperatura de 60°C, foi adicionado ao citrato de zinco o TEOS (Aldrich) e o nitrato de níquel em proporção molar (Zn:Si:Ni) de 2:1:0,03. Após a adição de todos os cátions a temperatura do sistema foi elevada para 90 °C e realizada a adição do etilenoglicol (Merck) em uma relação molar (ácido cítrico: etilenoglicol) de 3:2.

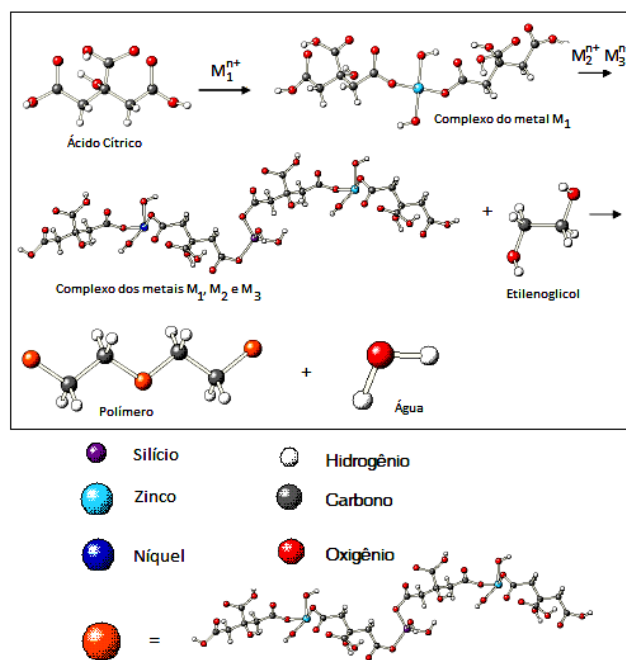


Figura 1. Representação esquemática da reação de obtenção do quelato de Si, Zn e Ni pelo método dos precursores poliméricos. Adaptado de Bernardes [29]

O material obtido foi calcinado a 350° C durante duas horas, em forno mufla, com taxas de aquecimento de 3°C/min, para obtenção do precursor amorfo. Os pós obtidos foram tratados termicamente a diferentes temperaturas (700, 800, 900 e 1000°C) por duas horas com taxa de aquecimento a 10°C/min.

Após calcinação, o material obtido foi caracterizado por difração de raios X – DRX (modelo D – 5000, Siemens) usando a radiação  $\alpha$  do Cu e monocromador de grafite. Na determinação das características microestruturais do material foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, ZEISS DSM – modelo 940 A.

Tabela 1. Materiais utilizados na síntese dos pigmentos, pelo Método dos Precursores Poliméricos

Produto	Fabricante	Pureza (%)
Ácido cítrico	MERCK	99,5
Etilenoglicol	MERCK	99,5
Nitrato de Zinco	SIGMA	99
TEOS	ALDRICH	99
Nitrato de Níquel	SIGMA	99

A micrografia das amostras foram realizadas em um Microscópio de Varredura de Alta Resolução (FEG-MEV), JEOL modelo 7500F, usando elétron secundário com potência de 6 kV, corrente de 10mA e 50.000 ampliações.

A reflectância difusa foi utilizada na análise da evolução das bandas e suas características no desenvolvimento da cor com a temperatura, utilizando um espectrofotômetro UV-VIS-NIR, Variam 5G, com intervalo entre 200 até 800nm. O material foi analisado na forma de pó, sem realização de prensagem.

Para tratar os espectros obtidos por espectroscopia de ultravioleta visível por refletância difusa (DRUV-VIS) de amostras sólidas utilizou-se uma ferramenta matemática ORIGIN<sup>®</sup>, que converte os espectros registrados para a função de remissão Kubelka-Munk definida por,  $f(K-M) = (1 - R)^2/2R = k/s$ , onde  $R$  é a refletância,  $k$  é o coeficiente de absorção, e  $s$  é o coeficiente de espalhamento [30,31]. Com a finalidade de melhorar a resolução das curvas espectrais utiliza-se o modo da segunda derivada da função,  $f(K-M)$  [31].

A análise das coordenadas cromáticas foi realizada em um colorímetro Gretac Macbeth Color-eye 2180/2180UV, com fonte de iluminação de tungstênio 2864K, utilizando o método CIE-Lab, que mede a intensidade de adsorção na região visível para obter três parâmetros **L**, **a**, e **b**, medindo o brilho, as intensidades de cor vermelho/verde e amarelo/azul, respectivamente.

### 3. Resultados e Discussão

Os resultados da DRX indicaram a presença da fase romboédrica da willemita ( $Zn_2SiO_4$ ) (JCPDS#37-1485) em que os íons  $Zn^{2+}$  e  $Si^{4+}$  apresentam-se coordenados tetraedricamente por quatro átomos de oxigênio. Também pode ser verificado a presença do ZnO (JCPDS#36-1451) como fase secundária, Figura 2. Estudos [26,32–33] abordando a síntese do  $Zn_2SiO_4$ , pelo métodos sol-gel, sol-gel e combustão combinação, e por spray pyrolysis também apresentaram o ZnO como fase secundária.

A presença do ZnO é verificada em todas as temperaturas de calcinação estudadas neste trabalho, observando-se, no entanto, a redução da sua presença nas temperaturas mais altas. Yue et al. [32] utilizaram nitrato de zinco e TEOS na

obtenção de  $Zn_2SiO_4$  pelo método sol-gel e observaram que a fase única da willemita ocorre somente para temperaturas de calcinação superiores a 1150°C. Segundo os autores a reação completa entre ZnO e  $SiO_2$  para formação da fase willemita do  $Zn_2SiO_4$  só ocorre acima da temperatura de nucleação, entre 600 e 800°C.

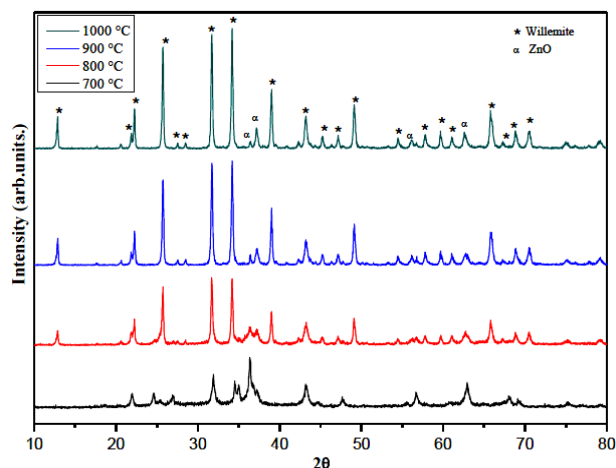


Figura 2. DRX das amostras de  $Ni_xZn_{2-x}SiO_4$  calcinados nas temperaturas de (a) 700°C, (b) 800°C, (c) 900°C e (d) 1000°C.

Os resultados obtidos por Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução (MEV-FEG), Figura 3, demonstra que a elevação na temperatura de calcinação do material, de 700 a 1000°C, provocou o aumento no tamanho das partículas devido à formação de agregados. Pode ser observada também a presença de partículas não uniformes com tendência à uniformidade com a elevação da temperatura de calcinação.

De acordo com Lukic et al. [26], o espectro eletrônico do  $Ni_{0,03}Zn_{1,97}SiO_4$  apresenta uma banda intensa entre 400 e 750 nm com absorção máxima em 508, 599 e 670 nm, correspondente a transição entre orbitais  $d$  do tipo  ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$  em estrutura tetraédrica. A alta intensidade dessas bandas está relacionada com a interação entre os orbitais  $3d$  e  $4p$  e com os orbitais dos ligantes.

Neste trabalho pode ser observado, na Figura 4, o deslocamento das bandas de absorção máxima para regiões de maior energia com o aumento da temperatura de calcinação do material, o que sugere a presença de diferentes cátions em coordenação, corroborando com os resultados observados por Krsmanovic et al. [17]. O espectro do  $Ni_{0,03}Zn_{1,97}SiO_4$  exibe uma banda intensa com absorção máxima em cerca de 569 nm para o material calcinado a 700 °C com pequenos deslocamentos para regiões de menor comprimento de onda (507 nm) quando calcinados nas temperaturas mais elevadas. Para o material calcinado a 1000°C pode ser observada ainda bandas em 604 e em 683 nm muito próximo dos valores observados na literatura [17; 26] para a transição eletrônica  ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$ .

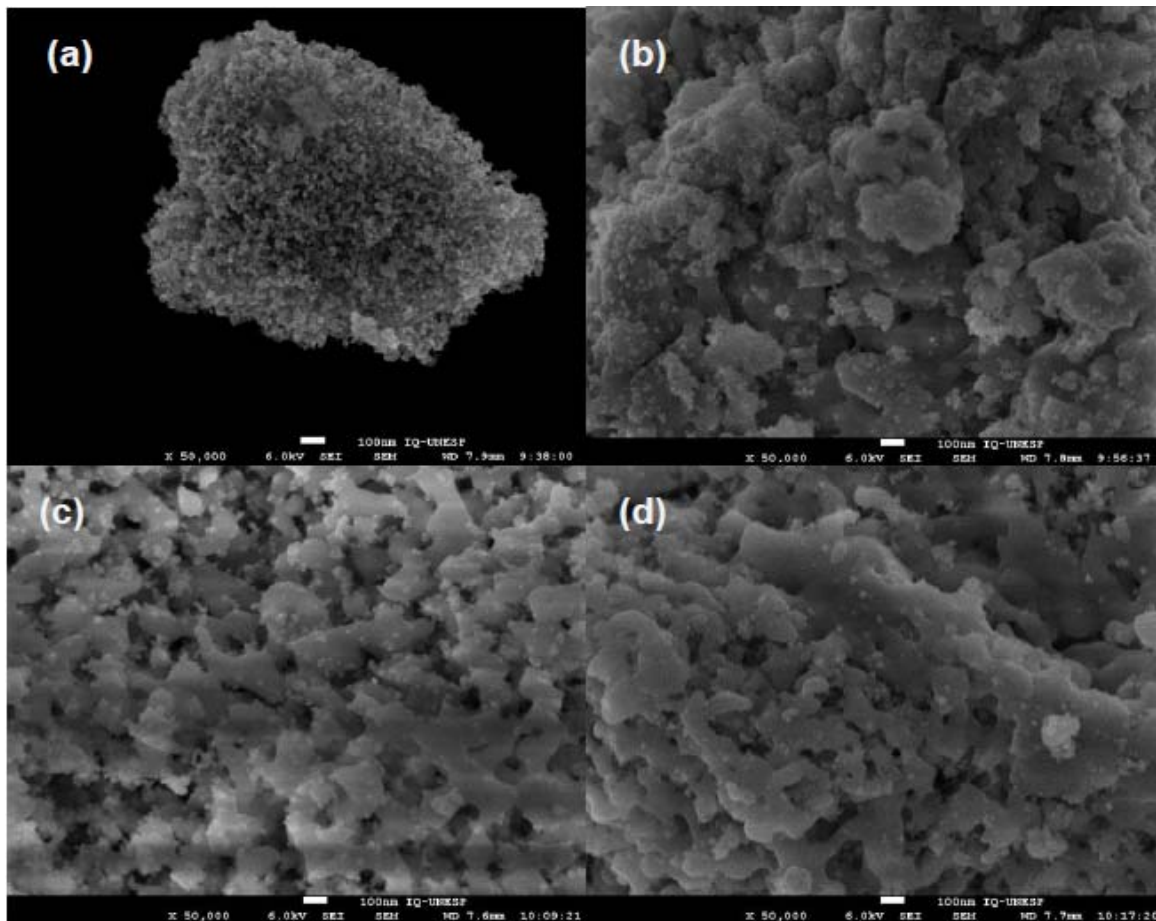


Figura 3. Micrografias do  $Ni_xZn_{2-x}SiO_4$  calcinado nas temperaturas de (a) 700°C, (b) 800°C, (c) 900°C e (d) 1000°C por 2 horas

Os resultados observados por meio das coordenadas colorimétricas, exibidas na Tabela 2, indicam a elevação no valor de L com o aumento da temperatura de calcinação, o que sugerem a obtenção de pigmentos mais claros. A intensificação da cor verde e a redução da cor azul com o aumento na temperatura de calcinação do material obtido pode ser verificada pela variação nos valores dos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$ , respectivamente, o que resulta em um material de coloração cinza azulado

Tabela 2. Coordenadas colorimétricas do  $Ni_xZn_{2-x}SiO_4$  calcinado nas temperaturas de 700, 800, 900 e 1000°C durante duas horas

Temperatura (°C)	L*	a*	b*
700	48,225	-1,178	4,389
800	48,342	-1,896	-0,831
900	53,229	-2,686	-0,376
1000	61,130	-3,602	0,091

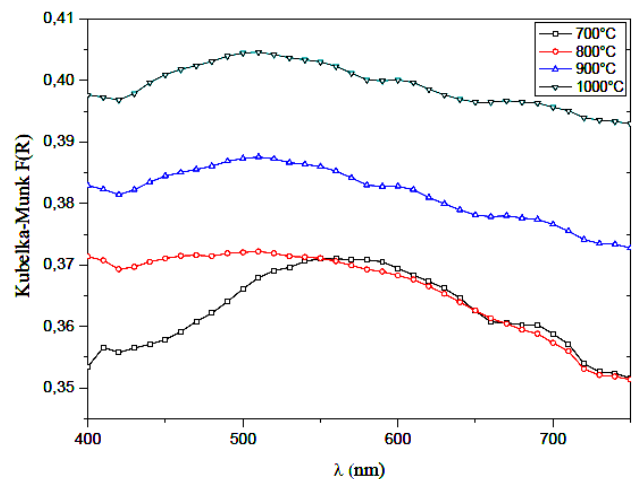


Figura 4. Espectro de reemissão de Kubelka-Munk medido por refletância difusa das amostras de  $Zn_2SiO_4:Ni$

#### 4. Conclusões

Foi possível obter a fase romboédrica da willemite, mas contendo a fase wurtzita do ZnO como impureza. Houve a agregação das partículas com o aquecimento. A análise espectroscópica revelou uma absorção máxima em 508, 599 e 670 nm, correspondente a transição entre orbitais *d* do tipo  $^3T_1(F) \rightarrow ^3T_1(P)$ , característico dos elétrons *3d* do íon  $Ni^{2+}$  resultante da formação da fase romboédrica da willemite. As coordenadas colorimétricas dos materiais sintetizados pelo método dos precursores e tratados às temperaturas de 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C revelaram que elevação na temperatura de calcinação do material obtido provocou o clareamento na tonalidade, resultando em um tom cinza azulado.

#### Agradecimentos

A FAPEMA pela concessão de auxílio, ao LIEC/IQ/UNESP - Araraquara por viabilizar a realização das análises e a Profa. Cláudia Maria Paixão Mattos, do IFMA, pela revisão.

#### Referências

- [1] Milanez, K. W., Kniess, 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*, 51 (318), 107-110, 2005.
- [2] Picon, F. C., Cava, S., Leite, E., Longo, E. Anais do 16º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, S. Carlos, Brasil (2002).
- [3] Almeida, R. N., Santos, S. F., Sampaio, J. A., Luz, A. B., Ogasawara, T., Andrade M. C. Síntese de pigmentos cerâmicos por precipitação química. *Cerâmica*, 53, 57-61, 2007.
- [4] Ying, J. Y., Mehnert, C. P., Wong, M. S. Synthesis and applications of supramolecular-templated mesoporous materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 38, 56–77, 1999.
- [5] Stein, A., Melde, B. J., Schrodin, R. C. Hybrid inorganic–organic mesoporous silicates-Nanoscope reactors coming of age, 12, 1403–1419, 2000.
- [6] Pai, R. A., Humayun, R., Schulberg, M. T., Sengupta, A., Sun, J. N., Watkins, J. J. Mesoporous silicates prepared using preorganized templates in supercritical fluids. *Science*, 303, 507–510, 2004.
- [7] Fotopoulos, A. P., Triantafyllidis, K. S. Ethylene epoxidation on Ag catalysts supported on non-porous, microporous and mesoporous silicates. *Catalysis Today*, 127, 148–156, 2007.
- [8] Wang, X., Zhuang, J., Chen, J., Zhou, K. B., Li, Y. D. Thermally stable silicate nanotubes. *Angewandte Chemie International Edition*, 43, 2017–2020, 2004.
- [9] Tsvetikhovskiy, D., Pessing, D., Avnir, D., Blum, J. Forcing a cis-product by matrix imprinting: Heck reaction catalyzed by palladium acetate entrapped within cis-imprinted sol–gel derived silicates. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 350, 2856–2858, 2008.
- [10] Takesue, M., Suino, A., Hakuta, Y., Hayashi, H., Smith, R. L., Jr. Formation mechanism and luminescence appearance of Mn-doped zinc silicate particles synthesized in supercritical water. *Journal of Solid State Chemistry*, 181, 1307–1313, 2008.
- [11] Wang, X., Zhuang, J., Peng, Q., Li, Y. D. A water-ethanol mixed-solution hydrothermal route to silicates nanowires. *Journal of Solid State Chemistry*, 178, 2332–2338, 2005.
- [12] Wan, J. X., Chen, X. Y., Wang, Z. H., Mu, L., Qian, Y. T. One-dimensional rice-like Mn-doped  $Zn_2SiO_4$ : Preparation, characterization, luminescent properties and its stability. *Journal of Crystal Growth*, 280, 239–243, 2005.
- [13] Wang, H. F., Ma, Y. Q., Yi, G. S., Chen, D. P. Synthesis of Mn-doped  $Zn_2SiO_4$  rodlike nanoparticles through hydrothermal method. *Materials Chemistry and Physics*, 82, 414–418, 2003.
- [14] Zeng, J. H., Fu, H. L., Lou, T. J., Yu, Y., Sun, Y. H., Li, D. Y. Precursor, base concentration and solvent behavior on the formation of zinc silicate. *Materials Research Bulletin*, 44, 1106–1110, 2009.
- [15] Wan, J. X., Wang, Z. H., Chen, X. Y., Mu, L., Yu, W. C., Qian, Y. T. Controlled synthesis and relationship between luminescent properties and shape/crystal structure of  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  phosphor. *Journal of Luminescence*, 121, 32–38, 2006.
- [16] Lou, T. J., Zeng, J. H., Lou, X. D., Fu, H. L., Wang, Y. F., Ma, R. L., Tong, L. J., Chen, Y. L. A facile synthesis to  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  phosphor with controllable size and morphology at low temperature. *Journal of Colloid and Interface Science*, 314, 510–513, 2007.
- [17] Krsmanovic, R. M., Antic, Ž., Mitric, M., Dramicanin, M. D., Brik, M. G., Structural, spectroscopic and crystal field analyses of  $Ni^{2+}$  and  $Co^{2+}$  doped  $Zn_2SiO_4$  powders, *Applied Physics A*, 104, 483–492, 2011.
- [18] Alarcon, J., Escribano, P., Marin, R. M. Pigments with spinel structure, *Journal of the British Ceramic Society*, 84 (5), 172 – 175, 1985.
- [19] Rosello, E., Borrio, A., Guillem, M. C. Synthesis of blue pigments of willemite by isomorphous substitution of nickel oxide for zinc oxide. *British Ceramic Transactions and Journal*, 84, 175-177, 1985.
- [20] Chandrappa, G. T., Ghosh, S., Patil, K. C. Synthesis and Properties of Willemite,  $Zn_2SiO_4$ , and  $M^{2+}:Zn_2SiO_4$  (M = Co and Ni). *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 7 (5), 273 – 279, 1999.
- [21] Brunold, T. C., Gtidel, H. U., Cavalli, E. Optical spectroscopy of  $Ni^{2+}$  doped crystals of  $Zn_2SiO_4$ , *Chemical Physics Letters*, 268, 413-420, 1997.
- [22] Zhang, H. X., Buddhudu, S., Kam, C. H., Zhou, Y., Lam, Y. L., Wong, K. S., Ooi, B. S., Ng, S. L., Que, W. X. Luminescence of  $Eu^{3+}$  and  $Tb^{3+}$  doped  $Zn_2SiO_4$  nanometer powder phosphors. *Materials Chemistry and Physics*, 68, 31-35, 2001.

- [23] Lin, J., Sanger, D. U., Mennig, M., Barner, K. Sol-gel deposition and characterization of  $Mn^{2+}$ -doped silicate phosphor films, *Thin Solid Films*, 360, 39–45, 2000.
- [24] Zhang, Q. Y., Pita, K., Kam, C. H. Sol-gel derived zinc silicate phosphor films for full-color display applications, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64, 333-338, 2003.
- [25] Krsmanovic, R., Antic, ˆZ., Marinovic-Cincovic, M., Dramicanin, M. D. Samarium and terbium doped  $Zn_2SiO_4$  phosphors obtained by polymer supported sol-gel synthesis. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 1, 37-41, 2009.
- [26] Lukic, S. R., Petrovic, D. M., Đacanin, LJ., Marinovic-Cincovic, M., Antic, ˆZ. Krsmanovic, R., Dramicanin, M. D. Gel combustion synthesis of transition metal ions doped  $Zn_2SiO_4$  powder. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 10, 2748-2752, 2008.
- [27] Forés, A., Llusar, M., Badenes, J.A., Calbo, J., Tena, M.A., Monrós, G. Cobalt minimisation in willemite ( $CoxZn_{2-x}SiO_4$ ) ceramic pigments. *Green Chemistry*, 2, 93-100, 2000.
- [28] Llusar, M., Forés, A., Badenes, J.A., Calbo, J., Tena, M.A., Monrós, G. Colour analysis of some cobalt-based blue pigments. *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 1121-1130, 2001.
- [29] Bernardes, M. I. B. Desenvolvimento de filmes de  $SnO_2$ . 2001. (Tese de Doutorado). São Carlos, SP: Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2001.
- [30] Kubelka, P. New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I, *Journal of the Optical Society of America*, 38, (5), 448-457, 1948.
- [31] Barron, V., Torrent, J. Use of Kubelka-Munk theory to study the influence of iron oxides on soil colour. *Journal of Soil Science*, 37, 499-510, 1986.
- [32] Yue, Z., Dong, M., Meng, S., Li, L. Phase characterization and dielectric properties of  $Zn_2SiO_4$  ceramics derived from a sol-gel process, *Ferroelectrics*, 387, 184–188, 2009.