



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

PIGMENTOS A BASE DE XISTO RETORTADO
IMPREGNADO COM METAIS PARA APLICAÇÃO EM
ESMALTES CERÂMICOS

Maria de Fátima Dantas e Silva

Orientador: Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo
Coorientadora: Dr^a. Asenete Frutuoso da Costa

Natal – RN
Setembro/2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Maria de Fátima Dantas e Silva

PIGMENTOS A BASE DE XISTO RETORTADO
IMPREGNADO COM METAIS PARA APLICAÇÃO EM
ESMALTES CERÂMICOS

Natal – RN
Setembro/2017

Maria de Fátima Dantas e Silva

**PIGMENTOS A BASE DE XISTO RETORTADO
IMPREGNADO COM METAIS PARA APLICAÇÃO EM
EMALTES CERÂMICOS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutora em Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo.
Coorientadora: Dr^a. Asenete Frutuoso da Costa

Natal – RN
Setembro/2017

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN
Sistema de Bibliotecas – SISBI
Catalogação da Publicação na Fonte - Biblioteca Central Zila Mamede

Silva, Maria de Fátima Dantas e.

Pigmentos a base de xisto retornado impregnado com metais para aplicação em esmaltes cerâmicos / Maria de Fátima Dantas e Silva. - 2017.

103 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Natal, RN, 2017.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo.

Coorientador: Prof. Dr. Asenete Frutuoso da Costa.


1. Xisto retornado - Tese. 2. Pigmentos - Tese. 3. Impregnação - Tese. 4. Esmaltes cerâmicos - Tese. I. Melo, Marcus Antônio de Freitas. II. Costa, Asenete Frutuoso da. III. Título.

RN/UF/BCZM

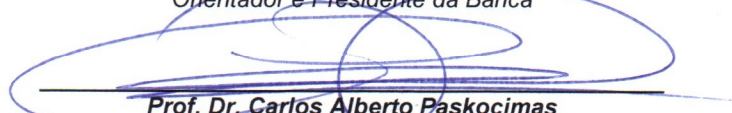
CDU 666.323

ATA Nº 202/2017 DE REALIZAÇÃO DA DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DA ALUNA **MARIA DE FÁTIMA DANTAS E SILVA** DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE.

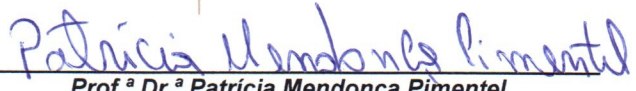
Ao primeiro dia do mês de setembro de dois mil e dezessete, às quinze horas, no auditório do Núcleo de Processamento Primário e Reúso de Água Produzida e Resíduo (NUPRAR) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), realizou-se a Defesa de Tese de Doutorado intitulada "PIGMENTOS A BASE DE XISTO RETORTADO E IMPREGNADO COM METAIS PARA APLICAÇÃO EM REVESTIMENTOS CERÂMICOS.", da Doutoranda Maria de Fátima Dantas e Silva, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), tendo como Orientador o Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo. A Banca Examinadora foi composta por: Marcus Antônio de Freitas Melo (Orientador e Presidente da Banca) - UFRN; Carlos Alberto Paskocimas (Examinador Interno ao Programa) – UFRN; Patrícia Mendonça Pimentel (Examinadora Externa à Instituição) – UFRSA; Asenete Frutuoso da Costa (Examinadora Externa à Instituição) – UFRN; e Joana Maria de Farias Barros (Examinadora Externa à Instituição) – UFPB. Inicialmente, o Orientador expôs aos presentes o roteiro formal da Defesa de Tese de Doutorado e, em seguida, deu início aos trabalhos da Banca, passando a palavra à Candidata para que desse início a apresentação de seu trabalho, marcando o tempo médio de cinquenta minutos para a devida explanação. Concluída a exposição da Candidata, o Presidente passou a palavra aos Examinadores, que deram início ao exame oral. Terminada a arguição oral, solicitou aos presentes e à Doutoranda que se retirassem do recinto para que a Banca proferisse o julgamento. Posteriormente, solicitou o retorno da Candidata e, em seguida, foi comunicado que a aluna Maria de Fátima Dantas e Silva foi aprovada na Defesa de Tese de Doutorado de acordo com as normas vigentes na UFRN. A versão final do trabalho deverá ser submetida, via SIGAA, para fins de homologação, no prazo de 30 dias, contendo as modificações sugeridas pela Banca Examinadora. Conforme o artigo 46 da Resolução nº 197/2013 - CONSEPE, a Candidata não terá o título se não cumprir as exigências acima. Nada mais tendo sido tratado, a Ata da Sessão Pública de Defesa de Tese de Doutorado foi assinada pelos membros da Banca Examinadora e pela Candidata ao título.



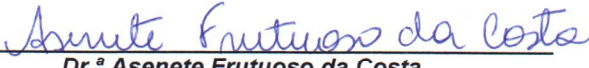
Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo
Orientador e Presidente da Banca



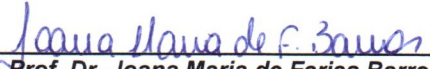
Prof. Dr. Carlos Alberto Paskocimas
Examinador Interno ao Programa



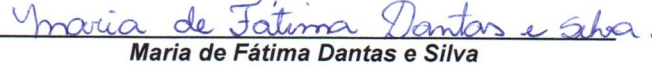
Prof.ª Dr.ª Patrícia Mendonça Pimentel
Examinadora Externa à Instituição



Dr.ª Asenete Frutuoso da Costa
Examinadora Externa à Instituição



Prof. Dr. Joana Maria de Farias Barros
Examinadora Externa à Instituição



Maria de Fátima Dantas e Silva
Candidata

Dedico este trabalho a DEUS por estar sempre comigo em todos os momentos, a minha mãe Salete, minha irmã Conceição e ao meu namorado Hoys, pelo amor, apoio, incentivo, carinho que me deram ao longo desses anos e pela educação que me foi dada para que hoje eu tenha alcançado mais uma vitória.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por tudo que tem me oferecido e por sempre estar ao meu lado me guiando para um caminho melhor, me protegendo e dando-me forças para uma longa estrada.

À minha mãe Salete e minha irmã Conceição pelo amor, dedicação, incentivo, carinho, ajuda nos momentos mais difíceis, que estão sempre do meu lado em todos os momentos da minha vida e pelas orações.

Ao meu esposo Hoys e sua família, que com amor, carinho, paciência e dedicação me acompanharam todos os dias me incentivando e me ensinando para que eu fizesse sempre o melhor em todas as etapas desta caminhada.

Ao meu orientador o professor Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo pela amizade, objetividade, profissionalismo e dedicação durante a realização deste trabalho.

A professora Dr^a. Dulce Maria de Araújo Melo, pela atenção, dedicação e apoio para realização dos experimentos.

Aos professores: Renata Braga, Eledir Sobrinho, além de grandes amigos nos ajudam com seus conhecimentos e experiências.

A Asenete minha coorientadora, e Patrícia Pimentel, pelos ensinamentos, paciência, atenção e também aos professores Joana e Paskocimas por terem aceitado tão gentilmente o convite para participarem da minha banca.

Aos amigos, Gineide, Cássia, Cíntia, Talitha, Juliana, Elânia, Gaby, Larissa, Heloísa, Lorena, Aline, Yara, Mayara, Flávia, Lívia, Rebecca, Vanessa, Hanna, Guilherme, Rodolfo, Rodrigo Melo, Rodrigo Santiago, Andrey, Gilvan, Tiago, Ângelo, Alexandre, Marcelo, Lenilton, Janduir e a todos que fazem parte da família LabTam/LCR, por todo apoio, companheirismo, pelos momentos de descontração, pelos ensinamentos e experiências trocadas, me incentivaram e estiveram ao meu lado até o término deste trabalho dispostos a me ajudar.

Ao programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais (PPGCEM) da UFRN, pela disponibilidade da vaga de doutorado e pelas disciplinas oferecidas, e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

A todos que não foram citados, que de forma direta ou indireta contribuíram para o enriquecimento deste trabalho.

MUITO OBRIGADA!!!

“Algo só é impossível até que alguém duvide e resolva provar ao contrário”.

Albert Einstein

SILVA, M. F. D. , PIGMENTOS A BASE DE XISTO RETORTADO IMPREGNADO COM METAIS PARA APLICAÇÃO EM ESMALTES CERÂMICOS, 2017. (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, Brasil.

Orientadora: Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo

Coorientadora: Dr^a. Asenete Frutuoso da Costa

RESUMO

Assim como a maioria dos setores industriais, o setor cerâmico também sentiu a necessidade de desenvolvimento. Desta forma, a indústria cerâmica vem buscando cada vez mais novos pigmentos para a produção de pisos e revestimentos, visando atender a demanda de cerâmicas para decoração de ambientes, tanto domésticos quanto comerciais. Além disso, há um grande interesse em desenvolver novos materiais que estejam de acordo com a preservação ambiental e que também sejam relativamente de baixo custo. O xisto retortado (XR) é um rejeito proveniente da indústria do xisto que, armazenado de forma inadequada, pode causar danos à saúde e ao meio ambiente. O objetivo deste estudo é avaliar a viabilidade desse material, xisto retortado puro e xisto retortado impregnado com metais, na obtenção de pigmentos que colorem, de forma estável, diversas matrizes cerâmicas; tentando compreender quais parâmetros influenciam na pigmentação dos esmaltes. Os pigmentos a base de XR foram preparados impregnando os metais por via úmida e calcinados a 700 e 900°C. Em seguida foram caracterizados por Fluorescência de Raio X (FRX) Análise termogravimétrica (Tg), Difração de raios X (DRX), Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR), Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EED), Espectroscopia na região do UV-Visível e Colorimetria. Os resultados confirmam a viabilidade do uso do xisto como pigmento cerâmico além de ser obtido por um método simples, o pigmento é de baixo custo e reduz o impacto ambiental causado por esse rejeito. Os pigmentos possuem tonalidades marrom claro, vermelha e tons de cinza de acordo com a impregnação e suas temperaturas de calcinação, que se tornaram mais escuras em maior temperatura.

Palavras-Chaves: Xisto retortado, Pigmentos inorgânicos, Impregnação, Esmaltes cerâmicos.

SILVA, M. F. D., PIGMENTS BASED ON SHALE IMPREGNATED WITH METALS FOR APPLICATION IN CERAMIC ENAMELS. 2017. (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, Brasil.

Orientadora: Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo
Coorientadora: Dr^a. Asenete Frutuoso da Costa

ABSTRACT

Like most of the industries sectors, the ceramic sector also felt the need of developing. In this way, the ceramic industry has been seeking to create more and more pigments for the production of floors and coatings, aiming to meet the demand of ceramics for the decoration of domestic and commercial environments. In addition to that, there is a great interest in developing new materials that are in accordance with the environmental preservation that are also relatively low-cost. Retorted shale (RS) is a waste from the shale industry that may harm health and the environment if improperly stored. The aim of this study is to evaluate the viability of the materials, pure RS and metal-impregnated RS, to obtain pigments that are stable in several ceramic matrices, as well as to try to understand which parameters influence the pigmentation of the enamels. The RS-based pigments were prepared by wet impregnating of the metals and calcined at 700 and 900°C. After that, the materials were characterized by X-ray Fluorescence (XRF), Thermogravimetric analysis (Tg), X-ray diffraction (XRD), Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM /EDS), UV-Visible Spectroscopy and Colorimetry. The results confirm the feasibility of using RS as a ceramic pigment obtained by a simple method, low-cost and that reduces the environmental impacts caused by such waste. The pigments are light brown, red and shades of gray, according to the impregnation and calcination temperatures, which get darker at higher temperatures.

Keywords: Shale, Inorganic pigments, Impregnation, Ceramic enamels.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma do Processo Petrosix, adaptado de Tonel et al., 2004.....	22
Figura 2 - A curva de reflectância de um pigmento vermelho (Adaptada de Lang, 2009).	30
Figura 3 - Diferentes camadas aplicadas sobre o suporte cerâmico.	31
Figura 4 - a) Fragmento de uma molécula de celulose e b) fragmento de uma molécula de Carboximetilcelulose de sódio (CMC).....	33
Figura 5 - Espectro eletromagnético com destaque para a região do visível. Modificado, (PUC-RIO, 2012).....	37
Figura 6 - Desdobramento das cinco orbitais 3d num campo ligando tetraédrico e octaédrico, adaptado de COSTA, 2009.....	40
Figura 7 - Representação gráfica do sistema CIELab e CIELCh.	43
Figura 8 - Fluxograma da preparação dos materiais XRFe e XRCr.....	49
Figura 9 - Fluxograma do processo de revestimento da placa cerâmica.	51
Figura 10 - Curvas termogravimétricas da amostra de xisto retornado.	61
Figura 11 - Difratoogramas de raios-X do XR, XR a 700 e 900°C	63
Figura 12 - Difratoogramas de raios-X do XR, XRFe a 700 e 900°C	65
Figura 13 - Difratoogramas de raios-X do XR, XRCr a 700 e 900°C	66
Figura 14 - Espectros de Transmissão na região do infravermelho das amostras de XR.....	68
Figura 15 - Espectros de Transmissão na região do infravermelho das amostras de XR e XRFe 700 e 900°C.....	68
Figura 16 - Espectros de Transmissão na região do infravermelho das amostras de XR e XRCr 700 e 900°C.....	69
Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura do XR, com ampliação de 2.000x	71
Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura do XR calcinado a 700°C, com ampliação de 2.000x	72
Figura 19 - EDS da amostra de XR 700°C.....	73
Figura 20 - Microscopia eletrônica de varredura do XR calcinado a 900°C, com ampliação de 2.000x.....	73
Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura do XRFe calcinado a 700°C, com ampliação de 2.000x.....	74
Figura 22 - EDS da amostra de XRFe 700°C.....	74
Figura 23 - Microscopia eletrônica de varredura do XRFe calcinado a 900°C, com ampliação de 2.000x.....	75
Figura 24 - Microscopia eletrônica de varredura do XRCr calcinado a 700°C, com ampliação de 2.000x.....	75
Figura 25 - EDS da amostra de XRCr 700°C.....	76
Figura 26 - Microscopia eletrônica de varredura do XRCr calcinado a 900°C, com ampliação de 2.000x.....	76
Figura 27 - Espectro de reflectância dos pós de XR calcinados as temperaturas de 700 e 900°C.	77
Figura 28 - Espectro de reflectância dos pós de XRFe calcinados as temperaturas de 700 e 900°C.	78
Figura 29 - Espectro de reflectância dos pós de XRCr calcinados as temperaturas de 700 e 900°C.	79
Figura 30 - Imagens dos pigmentos XR calcinados a 700 e 900°C.	81
Figura 31 - Imagens dos pigmentos XRFe calcinados a 700 e 900°C.	82

Figura 32 -Imagens dos pigmentos XRCr calcinados a 700 e 900°C.	82
Figura 33 - Cores dos esmaltes cerâmicos para os pigmentos (a) XR 700°C, (b) XR900°C, (c) XRF _e 700°C, (d) XRF _e 900°C, (e) XRCr 700°C e (f) XRCr 900°C.	83
Figura 34 - Cores dos pós para os pigmentos (a) XR 700°C, (b) XR900°C, (c) XRF _e 700°C, (d) XRF _e 900°C, (e) XRCr 700°C e (f) XRCr 900°C.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química e cores dos produtos à base de óxidos.....	27
Tabela 2 - Correlação entre as cores e faixas de energia dos fótons.	39
Tabela 3 - Reagentes utilizados na preparação dos pigmentos cerâmicos.	47
Tabela 4 - Pigmentos e Siglas	48
Tabela 5 - Composição do vidro utilizado para o esmalte.....	50
Tabela 6 - Análise química das amostras de XR, XRFe 700°C e XRFe 900°C por FRX.	60
Tabela 7 - Resultados da perda de massa do XR	62
Tabela 8 - Quantificação de fases cristalinas do XR e refinamento Rietveld.	64
Tabela 9 - Quantificação de fases cristalinas do XRFe e refinamento Rietveld.	65
Tabela 10 - Quantificação de fases cristalinas do XRCr e refinamento Rietveld.	66
Tabela 11 - Frequência Vibracional e atribuições das amostras.	70
Tabela 12 - Coordenadas colorimétricas L*a*b para os esmaltes cerâmicos.	80
Tabela 13 - Coordenadas colorimétricas L*a*b para os pós.....	81

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

XR	Xisto retornado
XRFe	Xisto retornado impregnado com ferro.
XRCr	Xisto retornado impregnado com cromo
FRX	Fluorescencia de raios-x
DRX	Difracção de raios-x
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
TG	Análise Termogravimétrica
FT-IR	Espectroscopia de absorco na região do infravermelho
Fe	xido de ferro
Cr	xido de cromo
CIE	Comissão Internacional de Iluminao
UN-SIX	Unidade de Negócios da Industrializao do Xisto
CMC	Carboximetil Celulose
HMF	Hexametil Fosfato de Sódio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 RESÍDUOS INDUSTRIAIS	19
2.1.1 Problemática da reciclagem.....	19
2.1.2 Xisto	20
2.1.3 Processo Petrosix.....	21
2.1.4 Aproveitamento do xisto retornado.....	22
2.2 PIGMENTOS CERÂMICOS.....	23
2.3 PROPRIEDADES DOS PIGMENTOS CERÂMICOS	24
2.4 CLASSIFICAÇÃO DOS PIGMENTOS CERÂMICOS	25
2.4.1 Pigmentos Naturais	26
2.4.2 Pigmentos Sintéticos	27
2.5 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS PIGMENTOS	28
2.6 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DE PIGMENTOS	29
2.6.1 Propriedades Físicas	29
2.6.2 Propriedades Ópticas.....	30
2.7 ESMALTES CERÂMICOS.....	31
2.7.1 Aditivos para esmaltes cerâmicos	32
2.8 ENGOBE.....	33
2.9 FRITAS CERÂMICAS.....	34
2.10 APROVEITAMENTOS DE REJEITOS PARA FABRICAÇÃO DE PIGMENTOS CERÂMICOS.	35
2.11 TEORIAS DA COR.....	36
2.11.1 Fatores que afetam a cor de esmaltes e pigmentos.....	37
2.11.2 Mecanismos de cor nos pigmentos dos óxidos	38
2.11.3 Transições do campo cristalino	39
2.12 SISTEMAS DE CLASSIFICAÇÃO DE COR	41
2.13 EQUIPAMENTOS PARA MEDIÇÃO DE COR.....	44
2.13.1 Os espectrofotômetros.....	44
2.13.2 Os colorímetros	44
3. MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1 MATERIAIS E REAGENTE.....	47
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	47
3.2.1 Preparação das soluções	47
3.3 PREPARAÇÃO DOS ESMALTES.....	50

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS	51
3.4.1 - Fluorescência de Raio X	51
3.4.2 Análise térmica.....	52
3.4.3 Difração de raios-x	53
3.4.4 Refinamento de Rietveld	53
3.4.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	54
3.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)	55
3.4.7 Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível	56
3.4.8 Coordenadas Colorimétricas	57
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
4.1 ANÁLISE QUÍMICA	59
4.2 ANÁLISE TÉRMICA.....	60
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	62
4.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	67
4.5 MICROSCÓPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ENERGIA DISPERSIVA (MEV/EDS).....	70
4.6 ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL	77
4.7 PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS.....	79
5. CONCLUSÕES.....	86
REFERÊNCIAS	89

Capítulo 1
INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

O continente americano tem os recursos de xisto betuminoso mais abundantes no mundo. No Brasil temos uma das mais importantes reservas de xisto de petróleo e está localizada em São Mateus do Sul (PR). As reservas de xisto betuminoso atravessa o país do Centro-Oeste até as regiões do sul, cobrindo os estados de Mato Grosso do Sul, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Na década de 1960, a companhia petrolífera brasileira, Petrobras, iniciou um processo chamado Petrosix, o qual destina-se a extrair petróleo, gás e enxofre do óleo de xisto; produz uma quantidade enorme derivados de óleo de xisto sólidos que podem ser utilizados pelo asfalto, indústrias de cimento e cerâmica e na agricultura. Porém, também gera um resíduo sólido proveniente da pirólise do xisto (folhelhos oleígenos) conhecido como material retornado, o qual corresponde a 80-90% do peso da matéria-prima e é devolvido à mina após em processamento. (RIBAS, 2017).

O xisto betuminoso é uma rocha sedimentar, que apresentam um conteúdo apreciável de hidrocarbonetos disseminados em seu meio mineral inorgânico, que é constituída por mais 70% em peso de conteúdo. Os minerais de argila predominam, em quartzo, mica, rochas carbonáticas, e pirita (YU, 2016)

Pigmentos são pós a base de óxidos inorgânicos aplicados na indústria cerâmica com o objetivo de colorir chão decorativo, vitrificado, telhas e suportes cerâmicos. É importante que eles apresentem cor intensa, capacidade de coloração alta, insolubilidade ao meio de aplicação e ser termicamente estável (CHEN, 2016). A solubilidade de um pigmento na matriz depende da área superficial específica, ou seja, da sua distribuição granulométrica. Tem uma tendência maior a se solubilizar na matriz os pigmentos que apresentam menor granulometria. O ferro está dentre os pigmentos muito utilizados pelo setor industrial, por apresentar propriedades como forte absorção da luz ultravioleta, atoxidade, alta opacidade, boa estabilidade térmica e química, além da ampla variedade de cores (amarela, laranja, vermelha, marrom e preta).

Diante do que foi exposto, o objetivo desse trabalho é desenvolver pigmentos cerâmicos alternativos, preparados com um rejeito, xisto retornado (XR) e xisto retornado impregnados com ferro (XRFe) e cromo (XRCr). Os XR, XRFe, XRCr foram obtidos por uma rota utilizando impregnação via úmida. E como objetivos específicos fazer um estudo microestrutural desses compostos e caracterizar os pigmentos obtidos

pelas técnicas de FRX, TG, DRX, Refinamento Rietveld, Espectroscopias no infravermelho e na região do UV-vis, MEV, EDS, e Colorimetria. Visando avaliar a possibilidade de utilização desse material como pigmentos cerâmicos. Visto que o emprego de resíduos industriais reduz o impacto ambiental causado pela disposição do próprio resíduo e gera valor agregado a esse material.

Capítulo 2
REVISÃO DA LITERATURA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 RESÍDUOS INDUSTRIAIS

2.1.1 Problemática da reciclagem

Entende-se como resíduos industriais aquelas substâncias que não foram utilizadas para os fins o qual foram produzidas ou as que são restos de um processo. Para resolver a problemática dos “resíduos versus ambiente” necessita a implementação de medidas tendentes à sua redução, reciclagem e reutilização, mas também à sua valorização. Um resíduo será considerado um subproduto quando lhe for atribuído um valor funcional (MARQUES 2000).

A pesquisa e desenvolvimento de um novo material ou produto formulado a partir de resíduos é um processo com atividades complexas que requer conhecimentos multidisciplinares e que deverá incluir alguns aspectos como:

- Identificação e quantificação dos resíduos disponíveis;
- Caracterização do resíduo;
- Custos associados aos resíduos;
- Seleção das aplicações mais promissoras;
- Análise do desempenho ambiental;
- Desenvolvimento do produto;
- Transferência de tecnologia.

É de extrema importância a determinação de dados quantitativos dos resíduos gerados pela unidade fabril, assim como a quantidade nacional (anual ou mensal) gerada e os locais de produção, além de detectar se existe uma eventual sazonalidade ou continuidade na produção desse resíduo e qual o volume armazenado. É fundamental um estudo das características físico-químicas e das propriedades dos resíduos, que permita identificar possíveis aplicações. Devem ser considerados nos estudos de viabilidade econômica do processo de valorização os custos despendidos com os resíduos, tais como licenças ambientais, transporte, armazenamento, pré-tratamentos necessários, entre outros. De acordo com as características físico-químicas dos resíduos, devem ser avaliadas as aplicações tecnicamente viáveis à sua

reutilização/reciclagem. Dentro das possibilidades, deverá equacionar-se aquela que apresenta o melhor aproveitamento das suas características. Assim como, avaliar o desempenho ambiental de cada uma das alternativas viáveis para a possível utilização de um resíduo. Além disso, há necessidade de convencer os consumidores finais e os profissionais que potencialmente vão utilizar e/ou indicar os novos produtos (AHLUWALIA e NEMA, 2007).

A caracterização adequada de um resíduo é essencial para que a sua incorporação em produtos cerâmicos ou outros materiais tenha sucesso. É fundamental conhecer as suas características, tais como: composição química e mineralógica, distribuição granulométrica, teor de umidade, assim como avaliar o comportamento térmico e o grau de toxicidade (CARREIRO, *et al.*, 2016)

2.1.2 Xisto

A utilização de tecnologias permitiu a descoberta de novas fontes de petróleo e gás. Uma dessas é a exploração de combustíveis fósseis não convencionais relacionados ao potencial energético dos hidrocarbonetos. Desses combustíveis fósseis, o xisto betuminoso é o mais comum no Brasil. Embora o xisto betuminoso possa ser encontrado em todo o mundo, o Brasil é a segunda maior reserva que contém depósitos de diversos períodos. A mais importante reserva brasileira de xisto petrolífero, o Irati, reserva de xisto betuminoso pirobituminoso, atravessa o país a partir das regiões do sul, abrangendo os estados de Mato Grosso Do Sul, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul (RIBAS, *et.al*, 2017).

De acordo com Padula (1968) e Costa Neto (1980), o folhelho pirobetuminoso ou “xisto”, é uma rocha sedimentar silto-argilosa, de granulação fina, com tendência a se dividir em folhas; de coloração cinza-escuro, castanha e negra, originário da sedimentação e decomposição conjunta através dos tempos, de matéria orgânica vegetal (principalmente algas), com argilas e carbonatos, em regiões de águas tranquilas, salgadas ou doces. Esta é uma rocha rica em querogênio, um complexo orgânico de composição indefinida, considerado precursor do petróleo e cujos compostos apresentam elevado peso molecular e o volume de óleo contido no xisto compreende cerca de 7% do volume da rocha (PIMENTEL *et al.*, 2007).

Por ser uma rocha oleígena que apresenta propriedades semelhantes ao petróleo e ao carvão, o “xisto” vem sendo explorado com fins energéticos, sendo considerado

uma das maiores fonte em potencial de hidrocarbonetos. Os depósitos de folhelho pirobetuminoso estão globalmente distribuídos e podem ocorrer como pequenos depósitos ou depósitos gigantes, cuja quantidade de óleo é muitas vezes superior à obtida em alguns poços de petróleo (PIMENTEL et al., 2010).

Segundo Prado (2008) O xisto retornado é constituído, principalmente, por argilominerais; possui elevado teor de silício (57%); apresenta elementos como fósforo, cálcio, magnésio e enxofre; é rico em micronutrientes e possui cadeias carbônicas fossilizadas.

2.1.3 Processo Petrosix

O início da pesquisa com xisto da formação Irati foi por processo de combustão e retortagem simultânea, porém em virtude das características de reações diferentes dos dois processos, foi concebido um esquema no qual as operações de combustão e retortagem eram feitas em reatores separados. As operações de retortagem não apresentam entraves operacionais que justificassem alterações na concepção básica. A combustão, porém mostrou inúmeros problemas que recomendavam grandes modificações.

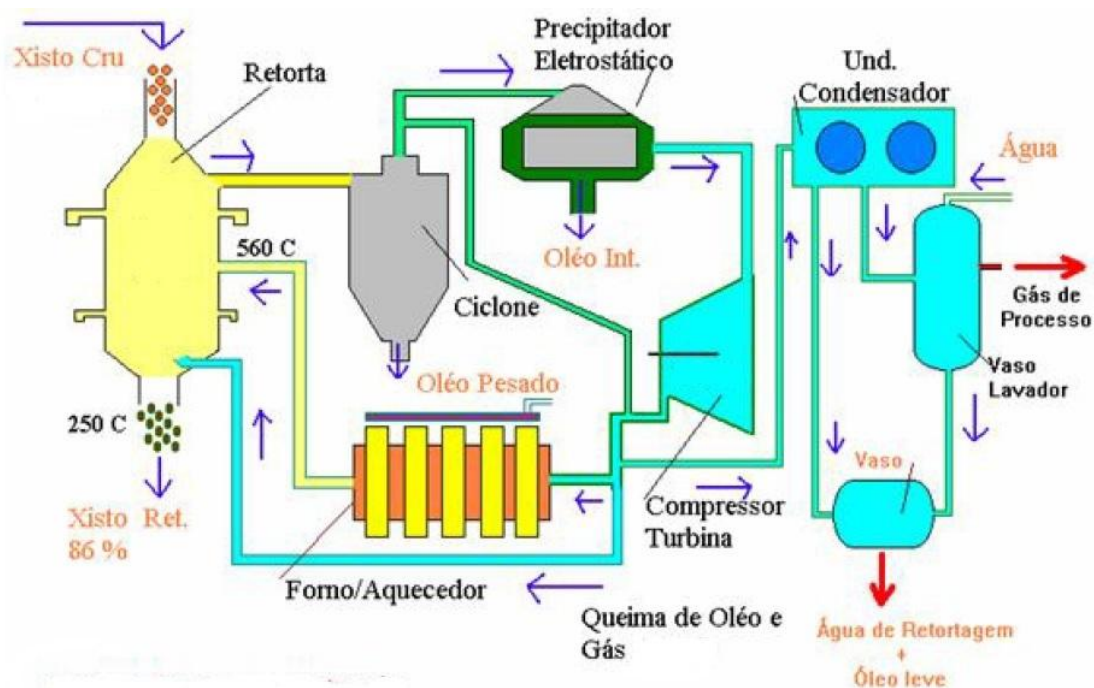
Em vista disto e também porque uma avaliação econômica, considerando apenas a retortagem, apresentava ser economicamente atraente, a PETROBRAS deu prioridade ao desenvolvimento do processo de retortagem. Essa extração da reserva de xisto petrolífero é pela Unidade de Negócio de Industrialização do Xisto - UN-SIX da Petrobras S/A e envolve uma tecnologia desenvolvida e denominado processo Petrosix (PETRO e QUÍMICA, 2004).

Este processo destina-se a extrair petróleo, gás e enxofre do óleo de xisto. A extração é realizada através da pirólise do xisto betuminoso, aquecendo xisto em um ambiente controlado. Antes do processo de extração, o material é colocado em trituradores de mandíbulas que o reduzem a fragmentos 6-70 mm de diâmetro. Estas partículas são transportadas em uma correia para um recipiente cilíndrico vertical, onde o xisto é aquecido por pirólise até a temperatura de cerca de 500 ° C em atmosfera isenta de oxigênio, de modo que a matéria orgânica (betume e querogênio) se decomponha pela ação do calor. Como resultado, o querogênio produzirá na forma de petróleo e gás. O óleo de xisto retornado é descarregado do fundo, enquanto os vapores de óleo e gases são descarregados através do topo. Os vapores de óleo são arrefecidos

para condensar, e os gases de xisto passam por outro processo de limpeza para a extração de óleo leve. O restante é então enviado para a unidade de tratamento de gás, onde são produzidos combustíveis e gás liquefeito de petróleo (GLP) e o enxofre é recuperado. O produto resultante, um resíduo sólido, conhecido como material retorcido, 80-90% do peso da matéria-prima é devolvido à mina após em processamento, (NICOLINI, *et al.*, 2011).

Porém, o xisto retornado é considerado o principal problema para a indústria de beneficiamento do minério, isto porque, no processo de retortagem de xisto para a produção de óleo, há um aumento no volume do rejeito, fazendo com que ainda haja necessidade de maior superfície para a disposição. Além disso, os poluentes contidos no xisto retornado podem lixiviar e contaminar os recursos hídricos superficiais e subterrâneos (PRADO 2008). A Figura 1 representa o fluxograma do processo Petrosix.

Figura 1 – Fluxograma do Processo Petrosix, adaptado de Tonel et al., 2004



Fonte: Tonel et al., 2004

2.1.4 Aproveitamento do xisto retornado

A literatura relata alguns trabalhos com o aproveitamento do xisto retornado. As primeiras alternativas propostas para utilização do xisto retornado foram discutidas por

Souza Santos (1975) e Costa Neto (1978) há mais de 30 anos. Segundo esses autores, os usos prováveis visando à utilização desse rejeito seria na fabricação de agregados leve para blocos de concreto, carga de borracha vulcanizada, concreto asfáltico, fluido de perfuração de rochas, entre outros. Dez anos depois, Fonseca *et al.*, (1989) sugeriram o uso desse rejeito como materiais cerâmicos, aglomerados pozolônico, compósitos de propileno e catalisadores para a redução de SO₂.

Fonseca (1990) utilizou xisto retornado para fabricação de materiais vítreos, Silva e Pianaro (2003), estudaram a utilização dos rejeitos de xisto para síntese de vidrados transparentes e opacos. Pimentel, *et al.*, (2006), caracterizaram e utilizaram o xisto para adsorção de chumbo (II) em solução. Santiago (2009), estudou o rejeito de xisto como adsorvente para remoção de fenol em águas produzidas na indústria de petróleo. Pimentel, *et al.*, (2010), caracterizaram o xisto retornado para uso na remoção de metais pesados. Nicolini, *et al.*, (2011) caracterizaram o subprodutos brasileiros de xisto betuminoso para uso como condicionadores de solo para produção de alimentos e agroenergia (cana-de-açúcar). Geol Na, *et al.*, (2012) estudaram o efeito da temperatura de retorta do óleo de xisto sobre o rendimento e as propriedades do óleo de xisto.

Silva ,(2013) estudou a impregnação de metais em xisto retornado para uso como adsorventes . Já Benhammou, *et al.*, (2014) estudaram os efeitos da adição de óleo de xisto e ciclo de sinterização na microestrutura e propriedades mecânicas da cerâmica de cordierita porosa. Fan *et al.*, (2015) utilizaram as técnicas DRX e TG-FTIR para estudar o efeito da matriz mineral sobre a pirólise e combustão de matéria orgânica em carvão de xisto. Wang, *et al.*, (2016) estudaram o efeito da orientação da camada sobre as características de emissão acústica xisto anisotrópico em testes brasileiros. Ribas *et al.*, (2017) estudaram o comportamento do xisto de Irati antes e depois do processo de pirólise.

2.2 PIGMENTOS CERÂMICOS

Segundo Furukawa (2006), os pigmentos cerâmicos foram descobertos há vários anos, mas continuam sendo pesquisados até os dias atuais com a finalidade de encontrar novos tons e cores cada vez mais reprodutíveis e estáveis. Eles são substâncias inorgânicas coloridas usadas para dar cor a outros materiais quando dispersadas e calcinadas a altas temperaturas. Devem ser termoestáveis e insolúveis na matriz, sem alterarem as suas propriedades. Para se obter um pigmento que tenha um bom

desempenho, inicia-se pela seleção da matéria prima; tem-se observado que fontes de elementos com menor grau de pureza ou até rejeitos de indústrias podem ser um excelente pigmento (COSTA *et al.*,2015).

Na indústria é comum a utilização do termo “corante” para designar a vasta gama de substâncias que conferem cor. No entanto, o termo corante indica uma substância solúvel na matriz, que perde a sua identidade estrutural no meio, formando uma mistura homogênea (solução). Os pigmentos, pelo contrário, facultam cor pela simples dispersão das suas partículas coloridas no meio que se pretende colorir, formando uma mistura heterogênea (suspensão) (BONDIOLI *et al.*, 2000).

Os pigmentos são muito utilizados em diversas aplicações, tais como cerâmicas, vidros, tintas, esmaltes, por apresentarem elevada estabilidade química e térmica. Geralmente são pós a base de óxidos inorgânicos estáveis em relação à cor (SREERAM *et al.*,2007). Geralmente, as cores de cada pigmento são resultados de íons cromóforos (metais de transição) a uma matriz inerte (óxido ou sistema de óxidos). Existe uma diversidade de pigmentos no mercado, na sua maioria constituída por óxidos metálicos e sais dos metais desejados. O seu grau de pureza é determinado pela quantidade dos materiais crus adicionados.

2.3 PROPRIEDADES DOS PIGMENTOS CERÂMICOS

Para as indústrias de tintas, os pigmentos utilizados são os de alta qualidade, que apresentam um tamanho de partícula uniforme que influencia no brilho, propriedade de ocultação e intensidade de espalhamento da tinta. O pigmento fornece a cor através da simples dispersão mecânica no meio a ser colorido.

As principais propriedades dos pigmentos cerâmicos são:

- Baixa solubilidade no vidro de forma que a cor fique fixa;
- Quanto mais alta for a estabilidade térmica, melhor a qualidade do pigmento;
- Resistência ao ataque físico e químico dos abrasivos, ácidos e álcalis;
- Uma granulometria reduzida e homogênea de forma que permita uma cor uniforme.
- Ausência de emissões gasosas no seio dos vidrados, pois provocariam defeitos nos mesmos.

De acordo com Costa (2010) a estrutura cristalina deve ser estável a elevadas temperaturas, não devendo reagir com os componentes presentes na matriz nem originar

emissões gasosas durante a sua cozedura. Para cada temperatura, existe um número determinado de pigmentos estáveis, mas à medida que a temperatura aumenta, esse número tende a diminuir, sendo essa a razão pela qual a gama de cores com as quais se podem decorar peças de faiança, que cozem entre 1000 e 1100°C, são consideravelmente mais amplas que aquela que poderá ser utilizada na decoração de peças de porcelana, que cozem de 1250 a 1400°C, recorrendo-se com frequência à decoração de terceiro fogo nestes últimos produtos.

O pigmento quando introduzido numa matriz de natureza vítrea, deve conservar a sua entidade estrutural durante a cozedura, garantindo uma coloração homogênea. Os vidrados são meios extremamente agressivos quando em fase líquida. Conjuntamente com a baixa granulometria média das partículas dos pigmentos, usada para assegurar boa dispersão na matriz, podem potenciar a dissolução ou a reação com alguns componentes presentes na matriz, comprometendo a qualidade do produto final. A interação dos pigmentos com a matriz envolve mecanismos físico-químicos complexos.

2.4 CLASSIFICAÇÃO DOS PIGMENTOS CERÂMICOS

Mediante a evolução vão surgindo vários critérios de classificação dos pigmentos que podem ser adotados. Classificações com base na sua origem, cor, natureza química e cristalográfica, no método de produção ou na sua aplicação. A classificação em função da cor, talvez a mais antiga, é ainda hoje muito usada na indústria, já que é um critério chave para a sua aplicação.

Segundo Bondiole (1998) os pigmentos cerâmicos são divididos em dois grupos: orgânicos e inorgânicos. Ambos têm sua importância econômica, no entanto, suas propriedades são muito diferentes. Os pigmentos orgânicos diferenciam-se dos inorgânicos pela vasta gama de cores brilhantes e elevado poder de coloração que asseguram, enquanto os inorgânicos apresentam uma excelente estabilidade química e térmica, e em geral, apresentam uma menor toxicidade para o homem e meio ambiente. Os pigmentos inorgânicos coloridos são subdivididos em naturais (mineraiis) e sintéticos (cerâmicas avançadas) (COSTA, 2010).

2.4.1 Pigmentos Naturais

Por milhares de anos a humanidade embelezou seu mundo e expressou seus sentimentos através da cor. O primeiro graffiti conhecido foi no Paleolítico, pigmentos usados para colorir as cavernas em Chauvet-Pontd'Arc, no sudeste da França, eram pretas, vermelhas e amarelas, usavam-se pigmentos baseados em óxidos de ferro, a tonalidade vermelha típica de tijolos. O mais utilizado de todos os pigmentos naturais. Vermelho, associado à cor do sangue, era a cor apropriada para simbolizar o significado da vida e da morte. A palavra "Hematite" (é um mineral de fórmula química óxido de ferro III, (Fe_2O_3) , sendo constituído por 70% de Ferro e 30% de Oxigênio.) vem do Hema grego que significa "sangue". Os pigmentos à base de óxidos de ferro forneceram as cores básicas para Artistas antigos, do Egito à Índia para a China (BONDIOLI, 2008). Atualmente em busca de diminuir o impacto ambiental e a reutilização de matérias – primas para uso como pigmentos vêm crescendo cada dia mais (CHEN *et al.*, 2016).

Furukawa e colaboradores (2006) definem pigmentos naturais denominados pigmentos minerais, já que muitos minerais podem ser usados como fonte de matéria-prima ou diretamente na produção de pigmentos. Dentre eles, destacam-se os óxidos de ferro, manganita, cromita, o quartzo, o feldspato, monazita, zirconita, titânia e micas (moscovita e biotita), entre outros.

Além de apresentarem baixo custo têm uma variedade de tons brilhantes e um ótimo poder de coloração. Uma desvantagem para a utilização deste tipo de pigmento é a reprodutibilidade, pois apresenta características pouco homogêneas e diversos tipos de quantidades de impurezas (BANDIOLE, 1998).

Devido que a necessidade de reduzir os impactos ambientais as indústrias vêm buscando uma reutilização de uso de vários tipos de resíduos como matérias-primas, particularmente para uso como pigmentos, de modo a diminuir os impactos provocado pelos métodos sintéticos de produção dos mesmos. (FURUKAVA, *et al.*, 2006).

Os óxidos destacam-se dentre as matérias-primas minerais que podem ser empregadas como pigmentos. A Tabela 1 mostra a composição química e cores apresentadas por alguns óxidos minerais utilizados como pigmentos.

Tabela 1 - Composição química e cores dos produtos à base de óxidos.

Cor	Componente	Fórmula	Variação de cor
Vermelho	Óxido de ferro III	α - Fe ₂ O ₃	Amarelo - Azul
Preto	Óxido de ferro II e III	Fe ₃ O ₄	Azul - Vermelho
Marrom	Óxido de ferro	misturas	
Verde	Óxido de Cromo	Cr ₂ O ₃	Azul - Amarelo
Azul	Óxido de Cobalto	Co(Al,Cr) ₂ O ₄	Vermelho - Verde

Fonte: Casqueira et al., 2008.

É de grande importância a seleção das matérias-primas para obtenção de pigmentos inorgânicos de alta qualidade, elevada pureza e luminescência de cor. Os materiais muito finos (<50 μm) são sempre mais indicados para a produção de pigmentos. Fatores como a granulometria, a pureza química são importantes pois influencia a cinética das reações entre os componentes que atuam na formação dos pigmentos. A presença de impurezas pode modificar a composição básica do sistema ou provocar a formação de produtos indesejados (LIU *et al.*, 2015).

2.4.2 Pigmentos Sintéticos

Os pigmentos sintéticos correspondem aos designados pigmentos coloridos à base de complexos inorgânicos e são compostos cristalinos preparados pelo homem mediante processos químicos. O método mais comum é baseado na calcinação dos precursores que incluem elementos de metais de transição. Neste caso, a reação desenvolve-se no estado sólido e é frequente adicionar agentes mineralizadores com o objetivo de baixar a temperatura de síntese, que varia entre 500 e 1400°C em função do sistema pretendido. Eles apresentam algumas vantagens quando comparados com os naturais.

- Podem ser produzidos processos industriais controlado, com propriedades melhoradas;
- Elevado grau de pureza e uniformidade de cor;
- Aumento da estabilidade térmica e química;

- Podem ser produzidos em colorações dificilmente encontradas nos pigmentos naturais;

Porém, são mais caros que os naturais, eles só se torna competitivo com os pigmentos naturais se os efeitos e a quantidade de pigmento empregada puderem ser pelo menos equivalentes (ZANINI, 2003). O método industrial mais comum baseia-se na calcinação dos precursores controlados contendo elementos cromóforos.

Muitos dos pigmentos sintéticos foram desenvolvidos buscando vantagens em melhorar as propriedades dos pigmentos naturais já existentes. Alguns pigmentos sintéticos além de colorir apresentam propriedades especiais como aplicação anticorrosiva, aplicação piezoelétrica, elevada estabilidade térmica (BADENES et al., 2002 e AHMED et al., 2005).

Com os avanços no setor de pigmentos, é importante que os eles apresentem boa cobertura, tons intensos e baixa toxidez. Portanto o desenvolvimento de pigmentos inorgânicos combinados com os orgânicos atóxicos vem sendo usado, destinado à substituição dos produtos contendo metais pesados (WOOD e GLASSER, 2004). Fator usado também na indústria automotiva, redução do consumo dos pigmentos à base de metais pesados (chumbo, cádmio, bário etc.) e entrada para desenvolvimento e aplicação de pigmentos inorgânicos com tecnologia de ponta, como nanotecnologia (CASQUEIRA *et al.*, 2008).

2.5 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS PIGMENTOS

No passado, pigmentos inorgânicos eram obtidos basicamente via tratamento e purificação de minerais naturais que produzem cores. A aplicação deste método não permitia produzir pigmentos com as características apropriadas à aplicação em materiais avançados. As modernas tecnologias de queima de cerâmicas, por exemplo, requerem pigmentos que apresentem estabilidade química com relação às fases cristalinas e vítreas originadas durante os processos de queima, elevada estabilidade térmica, desenvolvimento de cores em períodos mais curtos de queima, reprodutibilidade dos tons obtidos, entre outras características. Devido a essa necessidade, ao longo das últimas décadas foram sendo desenvolvidas novas rotas, e muitas delas são baseadas em métodos químicos, possibilitando a obtenção de produtos cujas propriedades (cor, tamanho, morfologia das partículas, resistência a ácidos, aos álcalis e abrasivos entre outras) variam de acordo com a rota de síntese escolhida (KAKIHANA e

YOSHIMURA,1999; CUNHA, 2005). Existem vários métodos de sínteses para obter um pigmento cerâmico. Serão citadas algumas importantes na literatura:

- Método convencional (Reação no estado sólido);
- Método de Coprecipitação;
- Método dos Precursores Poliméricos (Método Pechini);
- Método de Reação de Combustão;
- Método Sol-Gel;
- Síntese via Gelatina;

2.6 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DE PIGMENTOS

Além da estrutura e classificação do pigmento, o valor de um pigmento cerâmico resulta de suas propriedades físico-ópticas. Estes são determinados principalmente por cristal dos pigmentos, estrutura, características físicas (tamanho e distribuição de partículas, forma de partículas, aglomeração) e propriedades químicas (composição, pureza, estabilidade). Contudo, as duas propriedades físicas-ópticas mais importantes dos pigmentos a serem considerados são a capacidade de colorir o ambiente em que estão dispersos e torná-lo opaco. Uma limitação significativa na seleção de pigmentos cerâmicos é a pré-definição dos parâmetros de processamento impostas durante a aplicação e a queima do revestimento. O engobe cerâmico é a camada de esmalte entre a peça cerâmica e o esmalte da superfície do produto devendo ser estável durante a queima de azulejos, geralmente entre 1200-1300 ° C (LANG, 2009).

2.6.1 Propriedades Físicas

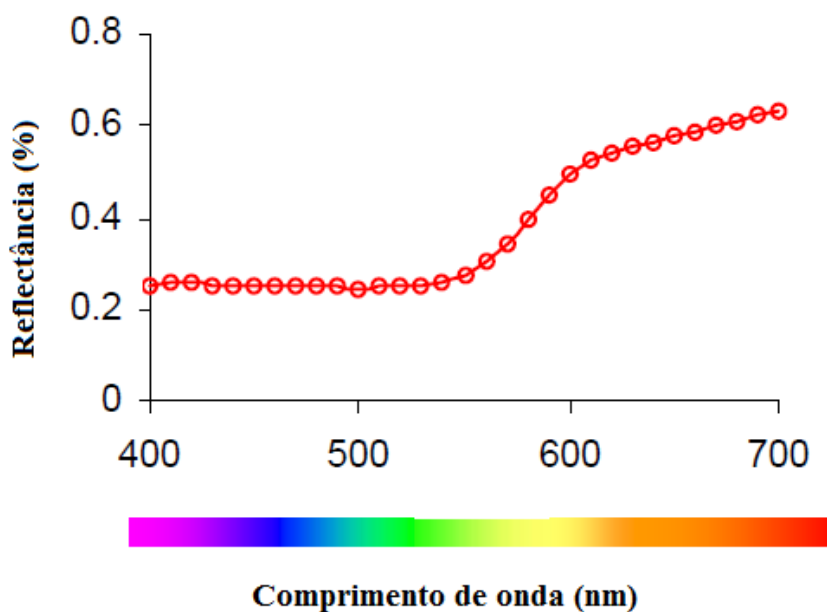
O tamanho e a distribuição das partículas são as propriedades físicas fundamentais de pós. Essas propriedades influenciam uma série de características dos pigmentos cerâmicas, a principal é a cor. Os pigmentos inorgânicos para serem úteis na maioria das aplicações, eles devem ter um tamanho médio de partícula entre 0,1 e 10 µm. Selecionar uma distribuição ideal de tamanho de partícula é um fator importante; o ideal é o tamanho que apresentar melhor dispersão.

2.6.2 Propriedades Ópticas

A opacidade de um pigmento é uma função do tamanho da partícula do pigmento e da diferença entre o índice de refração dos pigmentos e o dos meios em que as partículas estão dispersas. Para que os pigmentos cerâmicos sejam eficazes como espalhamento, a substância deve ter um índice de refração que difere sensivelmente daquela da fase vítrea, porque quanto a maior diferença de índice de refração entre a matriz e a fase de dispersão, maior grau de opacidade. Geralmente o índice de refração de esmaltes é de 1,5-1,6 (BONDIOLI, 2008).

Em relação ao tamanho de partícula, um pigmento com tamanho de partículas aproximado do comprimento de onda da luz fornece a dispersão máxima da luz. No entanto, a finura excessiva leva a aumentar a solubilidade no esmalte e as fases vítreas e as dificuldades de dispersão. A cor do pigmento é descrita de maneira exclusiva pela sua curva de reflectância espectral, podemos observar esse comportamento na Figura 2.

Figura 2 - A curva de reflectância de um pigmento vermelho (Adaptada de Lang, 2009).



Fonte: Lang, 2009

A curva comprimento de onda x reflectância mostra a fração de luz refletida em cada comprimento de onda de um material. A cor de um objeto é inteiramente caracterizada pelo seu comportamento espectral, isto é, que comprimentos de luz

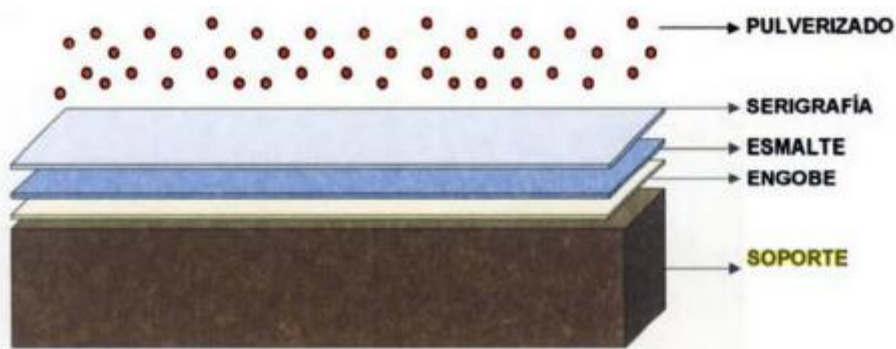
absorve, reflete e difunde. Cada vez que precisamos caracterizar ou reproduzir uma cor, é preciso medir e referir as curvas fotométricas espectrais em gráficos, ou melhor, a transmissão e reflexão em todas as suas faixas visíveis.

Segundo Bondioli, *et. al.*, 2006, O mesmo pigmento, na verdade, pode desenvolver cores ligeiramente diferentes, dependendo da queima, variação na temperatura e composição química de esmalte ou corpo cerâmico para colorir. Aspectos como distribuição de tamanho de grão, a interação química e física entre pigmentos e esmaltes, variações durante o processo de queima, a aparência final da superfície da telha cerâmica, uma série de elementos que influenciam no desenvolvimento de cores, de forma dificilmente de ser controlada.

2.7 ESMALTES CERÂMICOS

Os esmaltes cerâmicos também são conhecidos como vidrados, pois possuem natureza vítrea ou vitrocrystalina, apresentam características técnicas adequadas de recobrir a superfície exposta do revestimento cerâmico, com finalidade de aprimorar a estética, tornar a peça impermeável a líquidos e gases, aumentar a resistência mecânica e melhorar ou proporcionar outras características ao suporte cerâmico. Possibilita resistência à abrasão, ao risco e ao ataque químico, a ausência de defeitos quando aplicado sobre suportes cerâmicos. O esmalte oferece uma superfície dura não absorvente e de fácil limpeza. (MELCHIADES, 2009). A Figura 3 apresenta esquematicamente as diferentes camadas de materiais sobre um suporte.

Figura 3 - Diferentes camadas aplicadas sobre o suporte cerâmico.



De acordo com Oliveira e Labrincha (2002), existem vidrados com diversas texturas e características: opaco brilhante, cristalino ou transparente, mate acetinado e mate sedoso, que podem ser empregados em todos os tipos de tecnologia de queima. A opacidade é conseguida pela adição de compostos que não fundem completamente, sendo mais ou menos intensa conforme o tamanho e o caráter dispersante das partículas adicionadas. Um vidrado mate possui partículas opacificantes de tamanho reduzido à superfície, enquanto que uma cristalina envolve uma parte vítrea e um material cristalino que retarda a maturação da frita mas que acaba também por fundir completamente, e é geralmente brilhante e transparente.

A produção de esmaltes com qualidade e obedecendo as especificações técnicas requer estudos de propriedades significativas e inerentes aos processos de formulação e aplicação dos mesmos (SILVA *et al.*, 2016).

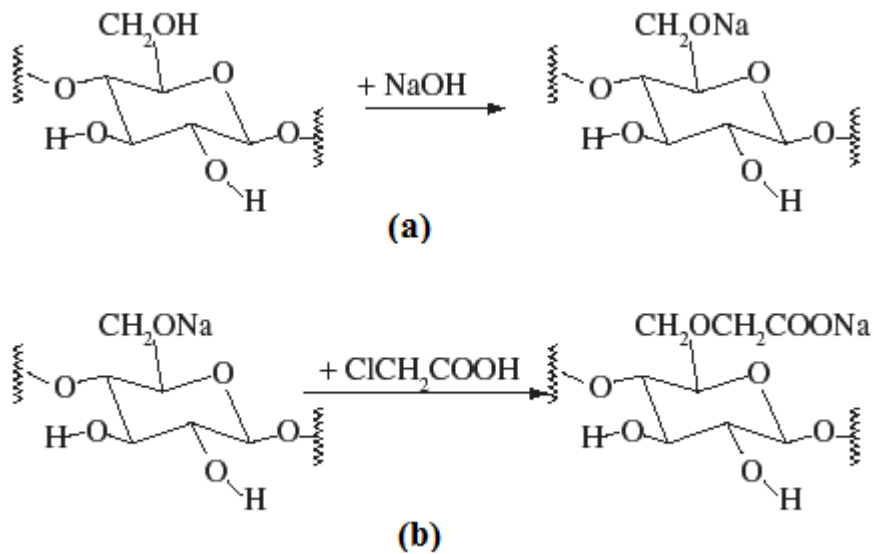
2.7.1 Aditivos para esmaltes cerâmicos

Aditivos são frequentemente usados em esmaltes cerâmicos com a função de correção de viscosidade, reologia e aderência. Os mais importantes são os ligantes e os dispersantes.

A principal função dos ligantes é reter água e atuar como adesivo para dar maior aderência ao esmalte. Eles são muito importantes no processo de monoqueima, pois no ciclo de esmaltação sofre variação em suas dimensões causando trincas. O controle da velocidade de evaporação da água da barbotina também é um fator importante, visto que esta evaporação for muito rápida, podem apresentar defeitos. Essa velocidade com que a água se evapora da suspensão pode ser controlada adicionando aglutinantes neste processo. Os principais aglutinantes utilizados para os esmaltes são polímeros aniônico derivados da celulose, de baixo custo, possui cadeia linear e é solúvel em água, carboximetilcelulose (CMC) (NASCIMENTO *et al.*, 2013).

A CMC é utilizada no setor cerâmico desde 1947 e hoje é o ligante mais consumido. A carboximetilcelulose é obtida introduzindo a celulose, que não é iônica, ao grupo carboximetil (GUGLIELMI *et al.*, 2008). Na Figura 3 estão apresentadas fragmentos de moléculas de celulose e de carboximetilcelulose de sódio.

Figura 4 - a) Fragmento de uma molécula de celulose e b) fragmento de uma molécula de Carboximetilcelulose de sódio (CMC).



Fonte: Guglielmi *et al.*, 2008.

Os dispersantes tem a função de obter estabilidade nos esmaltes cerâmicos. Dentre os conhecido, enfatiza-se os compostos orgânicos à base de polímeros acrílicos, como o ácido poliacrílico (APA) e o ácido polimetacrílico (APMA), o ácido cítrico e alguns compostos inorgânicos à base de fosfatos como sais os hexametáfosfato e tripolifosfato de cátions monovalentes.

2.8 ENGOBE

O engobe cerâmico é a camada de esmalte entre a peça cerâmica e o esmalte da superfície do produto. Geralmente aplicar-se uma subcamada de engobe na peça, antes do vidrado, pois este vai atenuar as diferenças de composição entre dois corpos que vão se unir (suporte e vidrado), otimizado por uma camada intermediária bem desenvolvida, o que pode compensar diferenças mínimas entre os coeficientes de dilatação (TAYLON *et al.*, 1986; OLIVEIRA *et al.*, 2002,).

Segundo Dal Bó *et al.*, 2012, como os engobes possuem composição intermediária entre a composição do suporte e do esmalte, possuem consequentemente, propriedades intermediárias, que se assemelham mais às propriedades do suporte

cerâmico que as de um esmalte. Os engobes não apresentam temperatura de transição vítrea (T_g) comportamento que distinguem dos materiais vítreos.

Suas principais funções são:

- Evita problemas devido à porosidade da peça, favorecendo um acoplamento adequado do esmalte;
- Impossibilita a formação de curvatura, gretamento e descolamento;
- Forma um substrato branco e opaco que permite o desenvolvimento ideal dos esmaltes que são aplicados sobre o corpo cerâmico.
- Limita os riscos de aparecimento de defeitos nos vidrados que pode mascarar a cor do suporte ;
- Permitir a aplicação de camadas de vidrado menos espessa o que diminui o custo global.

2.9 FRITAS CERÂMICAS

As fritas são materiais de natureza vítrea preparados, em temperaturas elevadas (em torno de 1500°C), a partir da combinação de matérias-primas de natureza mineral (quartzo, feldspatos, caulins e outros) e química (boratos, carbonatos e outros). São utilizadas puras ou em compostos cerâmicos como engobes, esmaltes, pastas. Permitem flexibilidade na aplicação das matérias-primas usadas na cerâmica, aumentam o range de queima dos esmaltes, permitem uma maior uniformidade no vidrado, reduzem o aparecimento de defeitos superficiais originários do corpo cerâmico e conferem uma textura superficial mais lisa, brilhante e impermeável ao produto final (EPPLER *et al.*, 2000).

As propriedades das fritas são determinadas pela rede vítrea formada que são obtidas da proporção relativa entre os óxidos. Suas composições geralmente são formadas por um elevado número de óxido, o que representa uma sua diversidade. A formulação de fritas tornou-se uma atividade de fundamental importância no setor de revestimentos cerâmicos (MELCHIADES, 2009).

2.10 APROVEITAMENTOS DE REJEITOS PARA FABRICAÇÃO DE PIGMENTOS CERÂMICOS.

Com as crescentes restrições impostas pela legislação ambiental, bem como a procura no mercado de produtos ecológicos, muitos estudos têm sido desenvolvidos para promover a redução, tratamento, reutilização e eliminação de resíduos. Alguns desses estudos demonstraram que a indústria cerâmica pode atuar como uma grande aliada para certos tipos de resíduos, uma ótima aplicação para aproveitar os rejeitos é a fabricação de pigmentos cerâmicos. O custo relativamente alto desse tipo de processo seria em parte compensado pelo alto valor agregado do produto final e pelo baixo custo da matéria-prima, além da diminuição dos custos gerados da necessidade de armazenamento e manutenção das áreas ou estruturas empregadas pelo armazenamento dos rejeitos (PEREIRA e BERNARDIN, 2012).

A finalidade é desenvolver pigmentos que substituam outros já conhecidos em resposta a motivações econômicas, ambientais. Diferentes tipos de resíduos estão sendo avaliados em estudos que visam a obtenção de novos pigmentos cerâmicos. Com o avanço das pesquisas é possível a incorporação de resíduos de diferentes origens e de diferentes composições químicas, tais como resíduos das indústrias siderúrgicas, resíduos de processo de galvanoplastia, lodos de estações de tratamento, rejeitos de mineração do ferro, cobre, ouro e bauxita; tais resíduos possuem em sua composição determinados elementos de significativa importância para a composição de pigmentos, obtendo-se uma ampla variedade de cores apreciadas pelo mercado de revestimentos cerâmicos. Os rejeitos de mineração podem ter extensos conteúdos de óxidos inorgânicos entre seus componentes, exemplo óxidos de ferro, e os óxidos inorgânicos são vastamente utilizados como pigmentos inorgânicos. sendo assim que os rejeitos poderiam ser empregados como matéria prima para a obtenção de pigmentos (LI *et al.*, 2010a, 2010b; PEREIRA *et al.*, 2012).

Doynov *et al.*, (2016), estudou uma alternativa tecnológica para a síntese de pigmentos cerâmicos pela reciclagem de resíduos. As composições das amostras investigadas foram preparadas a partir de resíduos, produtos da indústria de refinaria foram utilizados como cromóforos. Como isso os rejeitos proposto fornece uma produção econômica de pigmentos cerâmicos com estabilidade composicional notável a temperaturas relativamente baixas de calcinação.

OVČAČÍKOVÁ et al., (2017), usaram o pó aglomerado, um subproduto metalúrgico, como pigmento para a preparação de esmaltes cerâmicos e engobes. Eles utilizaram aglomerado bruto e calcinado. Os esmaltes de cerâmica foram aplicados nas superfícies em telha de porcelana pelo método de pulverização.

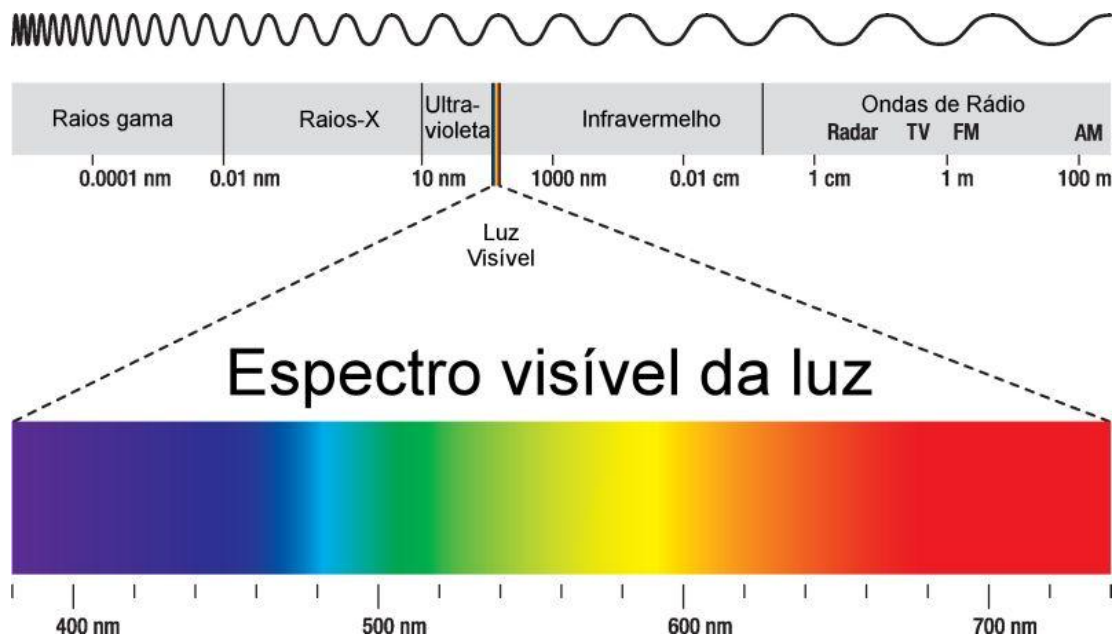
2.11 TEORIAS DA COR

Uma das questões de maior importância, para a aplicação de uma determinada decoração, é o fator estético, sendo a cor a componente de maior relevo. A cor é uma percepção humana produzida pelos raios luminosos nos órgãos visuais, ou seja, a cor de um objetivo é uma sensação e não característica dele. Esta sensação causada pelo cérebro provém da ação da luz sobre o olho. É um fenômeno físico-químico em que cada cor depende do comprimento de onda, o qual percebe como cor toda radiação entre 400 e 700 nm que recaem sobre a retina. Para provocar uma sensação de cor os objetos coloridos devem ser iluminados pela luz. As cores do espectro para cada um dos comprimentos de onda são: de 400 a 430 nm, violetas; de 430 a 485 nm, azuis; de 485 a 570 nm, verdes; de 570 a 585 nm, amarelos; de 585 a 610 nm, alaranjados e por volta de 610 nm, vermelhos (BILLMEYER, 1981).

De acordo com Stefani (1999) quando um objeto colorido é iluminado, a faixa de energia espectral S do raio incidente influi diretamente na sua cor, uma parte desta luz incidente é absorvida e outra refletida. O fator de remissão R é a proporção de luz refletida, a qual é a razão da luz refletida por um objeto iluminado a certo comprimento de onda e a luz refletida por uma superfície idealmente branca. A curva de remissão $R = f(\lambda)$ constitui a magnitude física de toda cor, sendo a energia luminosa que penetra no olho igual ao produto $R \times S$.

Podemos encontrar cor na natureza em legumes, plantas e frutas; cor proveniente dos compostos químicos (pigmentos) que refletem apenas um comprimento de onda da luz visível. Geralmente, a maioria destes compostos orgânicos (pigmentos) são coloridos porque são formados pelo menos por um cromóforo que absorve a luz do visível do espectro, como mostra a Figura 3, que apresenta comprimento de onda que vão desde 400 a 700 nm (SONG, 2011).

Figura 5 - Espectro eletromagnético com destaque para a região do visível. Modificado, (PUC- RIO, 2012)



Fonte: Adaptada PUC- RIO, 2012

2.11.1 Fatores que afetam a cor de esmaltes e pigmentos

Existem diversos fatores que exercem influência na cor da superfície esmaltada dos produtos cerâmicos. Nos pigmentos, a estabilidade da cor é um fator importante. Eles podem apresentar comportamentos variados dependendo dos vidrados em que são aplicados. Um pigmento cerâmico que é aplicado em um esmalte (vidrado) transparente e tem uma alta intensidade de cor, já em um esmalte mate geralmente tem um rendimento inferior. Para não comprometer a estabilidade do pigmento, é necessário conhecer a composição do esmalte em que o pigmento será aplicado.

Nos últimos anos a indústria cerâmica vem ganhando espaço cada vez maior no mercado e com isso, surgem os desafios na produção de pigmentos cerâmicos e a necessidade de novas cores. Obter novas estruturas que possam hospedar os cátions cromóforos e conhecer as estruturas que servem de redes hospedeiras dos sistemas atuais, de maneira que se possa melhorar a estabilidade dos pigmentos (ALMEIDA, 2007).

2.11.2 Mecanismos de cor nos pigmentos dos óxidos

A coloração do material resultará da alteração do espectro de refletância difusa, isso quando parte da radiação da luz visível é absorvida, a energia electromagnética associada ao comprimento de onda é transferida para os átomos, íons ou moléculas que formam a amostra. Independentemente do tipo de mecanismos que decorrem da interação entre a matéria e a radiação electromagnética, de acordo com a teoria quântica, o elétron só pode existir num número discreto e limitado de níveis energéticos, cada um caracterizado por ter energias bem definidas.

Quando a radiação electromagnética entra em contacto com a matéria, possuindo energia igual ou superior à diferença entre os níveis energéticos eletrônicos origina excitação eletrônica, ou seja, a absorção de fótons implica a excitação de elétrons desde um nível de energia E_0 a outro E_1 , que cumpre com a seguinte condição:

$$E_0 - E_1 = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Segundo Tiley (2000), as energias dos fótons da zona do visível estão compreendidas entre 1,77 eV e 3,1 eV, para comprimentos de onda entre 400 e 700 nm, como mostrado na Tabela 1. Quando a energia $E_0 - E_1$ é superior a 3,1 eV, então a luz visível não tem energia suficiente para excitar os elétrons, não gerando a coloração do material. Já as cores originadas vêm dos níveis energéticos onde se produzem as transições eletrônicas controlam os comprimentos de onda absorvidos, logo as cores originadas. Os cromóforos são elementos presentes nos materiais capazes de absorver a radiação com comprimentos de onda na zona do visível.

Tabela 2 - Correlação entre as cores e faixas de energia dos fótons.

Cor	Comprimento de onda (nm)	Largura de banda (nm)	Energia (ev)
Vermelho	640 - 780	53,0	1,77 - 1,92
Laranja	590 - 640	62,0	1,92 - 2,12
Amarelo	560 - 590	10,0	2,12 - 2,16
Verde	490 - 560	83,30	2,16 - 2,52
Azul	450 - 490	71,2	2,52 - 2,95
Violeta	380 - 450	20,0	2,95 - 3,10

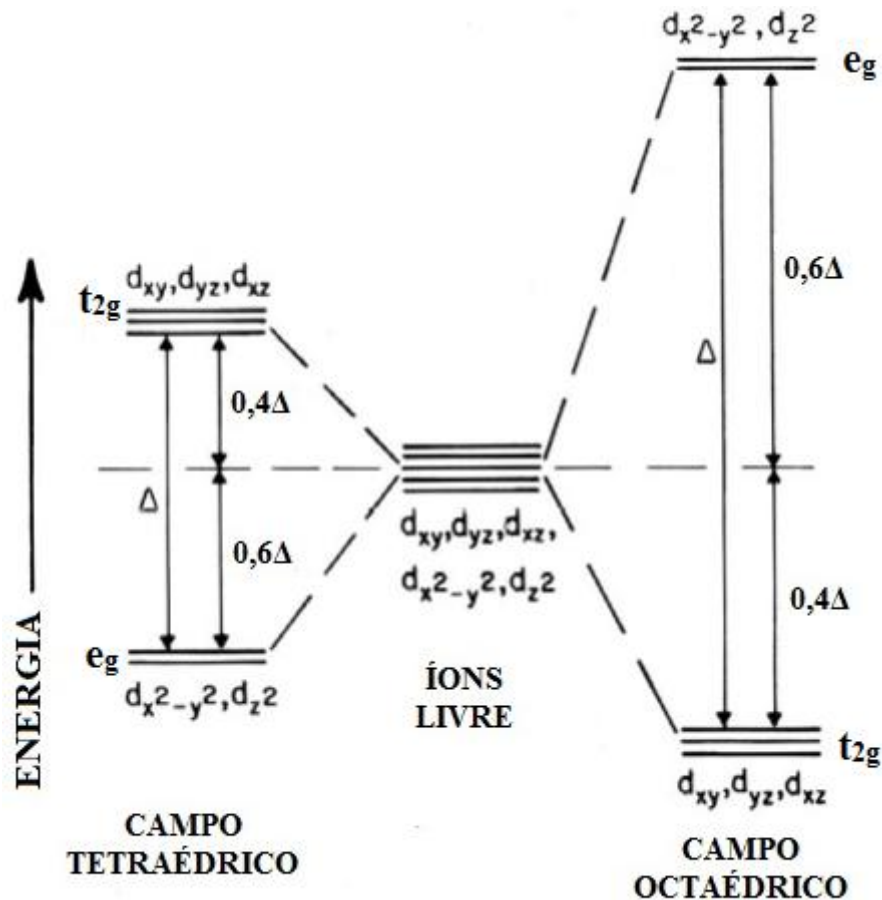
Fonte: Tiley, 2000.

2.11.3 Transições do campo cristalino

Os elementos de transição e os elementos das terras raras têm diferenças de energia entre níveis que, frequentemente, correspondem às energias de radiação da zona do visível, eles apresentam configurações eletrônicas dos orbitais d e f incompletas. Essas transições são mais comuns nas estruturas cristalinas que contêm os seguintes elementos de transição: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu. Estes elementos pertencem à primeira série dos elementos de transição, com configuração eletrônica na forma geral: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10-n} 4s^{1-2}$, com $0 < n < 10$, e os seus íons podem ter as orbitais *d* incompletamente preenchidas e degeneradas, o que permite diferentes estados de oxidação e estarem alojados em estruturas com diversos números de coordenação e arranjos (NASSAU, 1983).

O desdobramento dos níveis e_g e t_{2g} num campo cristalino tetraédrico é intrinsecamente menor do que num campo octaédrico porque ele contém $2/3$ menos de ligantes e eles tem um menor efeito direto sobre os orbitais d. O modelo de carga pontual prediz que o mesmo íon metálico, mesmos ligantes e mesmas distâncias metal – ligante. A Figura 4 mostra desdobramento do orbital 3d.

Figura 6 - Desdobramento das cinco orbitais 3d num campo ligando tetraédrico e octaédrico, adaptado de COSTA, 2009.



Fonte: Costa, 2009

A interação produzida pelo campo cristalino influencia a cor do material de acordo com os vários fatores:

- O elemento de transição;
- O estado de oxidação, que determina o número de elétrons nas orbitais 3d;
- A geometria da posição na qual está alojado o elemento de transição (octaédrico, tetraédrico, etc.);
- A força do campo cristalino (carga dos anions, tipo de ligação, distorção do poliedro de coordenação, etc).

Os cristais incolores têm a sua banda de valência totalmente preenchida e o valor de $E_1 - E_0$ corresponde à energia que um elétron deve receber para saltar da banda proibida e chegar à banda de condução. Essa energia é normalmente elevada e situa-se fora da radiação do visível. Por isso, um grande número de cristais, que quando “perfeitos” não apresentam cor, passam a ser coloridos quando apresentam defeitos estruturais, tais

como: impurezas, elétrons aprisionados ou buracos eletrônicos. Esses defeitos criam níveis de energia suplementares e podem absorver radiações, que ocorrem na zona do visível. Chamam-se centro de cor, os defeitos que são responsáveis pela cor do material. Tem-se um material preto quando a diferença de energia for inferior à energia de radiação do visível, todos os comprimentos de onda são absorvidos. Se o diferencial de energia for superior à energia de radiação do visível, o material apresenta-se incolor ou branco, dependendo se a luz é transmitida ou refletida pelo material. Um material apresenta cor definida quando a energia da banda proibida corresponde à energia compreendida na zona do visível (FARIAS, *et al.*, 2005).

2.12 SISTEMAS DE CLASSIFICAÇÃO DE COR

Representar uma cor através de um número facilitaria consideravelmente comunicação e a comparação entre as cores, permitindo estudos quantitativos dessas diferenças. Como o propósito de expressar a cor através de uma notação, a CIE - Commission Internationale de l'Eclairage (Comissão Internacional de Iluminação) em 1976 desenvolveu o sistema mais comumente utilizado para classificação de cor em pesquisas (HASSEL *et al.*, 2007).

A CIE é uma organização voltada para a cooperação internacional e troca de informações entre seus países membros sobre todas as disciplinas relacionadas à ciência e arte da luz. É uma comissão técnica, científica e cultural, sem fins lucrativos; desenvolvida há 90 anos e aceita como a melhor representante mundial sobre iluminação e cor. Ela padronizou, matematicamente, as cores, apresentando-as em gráficos, sendo o CIE-RGB, criado em 1931, onde R= red, G= Green e B= blue, ou seja, vermelho, verde e azul que são consideradas as cores primárias em estudos científicos de cor. Posteriormente foi criado o diagrama CIE X, Y, Z (valores tristímulos), para evitar coordenadas negativas, existentes no CIE RGB, aprimorando-o (LOPES, 2004). A CEI divide os iluminantes por grupos com características semelhantes. O grupo D, por exemplo, é constituído por uma série de iluminantes, que representam a luz do dia de várias formas. Os mais adotados são o D₅₀ e o D₆₅, esses possuem temperaturas correlatas de cor (CCT – Correlated Color Temperature) de 5003 K e 6504 K, respectivamente.

A CIE desenvolveu duas especificações para o observador padrão, a primeira em 1931 e outra revisada em 1964, conhecido com dado suplementar de observador. Em

ambas, o observador padrão é composto por um pequeno grupo de cerca de 20 indivíduos com o sistema visual normal. A diferença significativa entre os observadores é a área do campo de visão. O observador de 1931 utilizou um ângulo sub-tenso de 2° (dois graus) de campo de visão. Mais tarde foi considerado inadequado por não ser suficiente para atingir a visão periférica do observador, atingindo apenas a fóvea. A especificação de 1964 aumentou o campo de visão do observador para 10° (dez graus), possibilitando que uma área maior da retina fosse alcançada e como consequência melhor acuidade visual (CIE, 1986). A não uniformidade visual do diagrama CIE 1931 fez com que estudiosos matemáticos modificassem o espaço de cor, facilitando os cálculos de interpretação das cores; essas melhorias foram denominadas como espaço de cor CIE L*a*b* de 1976 ou CIELab (GOVEIA, 2004).

O CIELab transformou os valores tristímulo X, Y, e Z do espaço CIE 1931, em valores L*, a* e b*, e permite a especificação de percepções de cores em termos de um espaço tridimensional. Neste método, o espaço de cor é um sistema coordenado cartesiano definido por três coordenadas colorimétricas L*, a*, b*, onde L* é o eixo central da luminosidade, que numa escala de 0 a 100, representa o percurso do espaço cor desde o preto ao branco; a* é o eixo que representa a variação entre o verde, valores negativos, e o vermelho, valores positivos; e por fim o eixo b*, que representa a variação de azul, valores negativos e amarelo valores positivos (WU *et al.*, 2013).

Um dos principais aspectos deste sistema de cor é a sua organização em um espaço de cor tridimensional aproximadamente uniforme, no qual os elementos são igualmente espaçados com base na percepção de cor visual. Alternativamente são utilizadas coordenadas L*, C* e h*; onde L* representa a luminosidade, C* (chroma) representa a intensidade ou saturação da cor e h* (Hue) é outra forma para expressar a tonalidade. A tonalidade de dois pigmentos pode ser a mesma, no entanto, a localização das coordenadas cromáticas a* e b* e o fator luminosidade L* pode indicar que as cores são diferentes. Portanto, a variável tonalidade não pode ser confundida com a cor. A cor de um objeto é caracterizada pela sua tonalidade, luminosidade e saturação (Savakar and Anami, 2009).

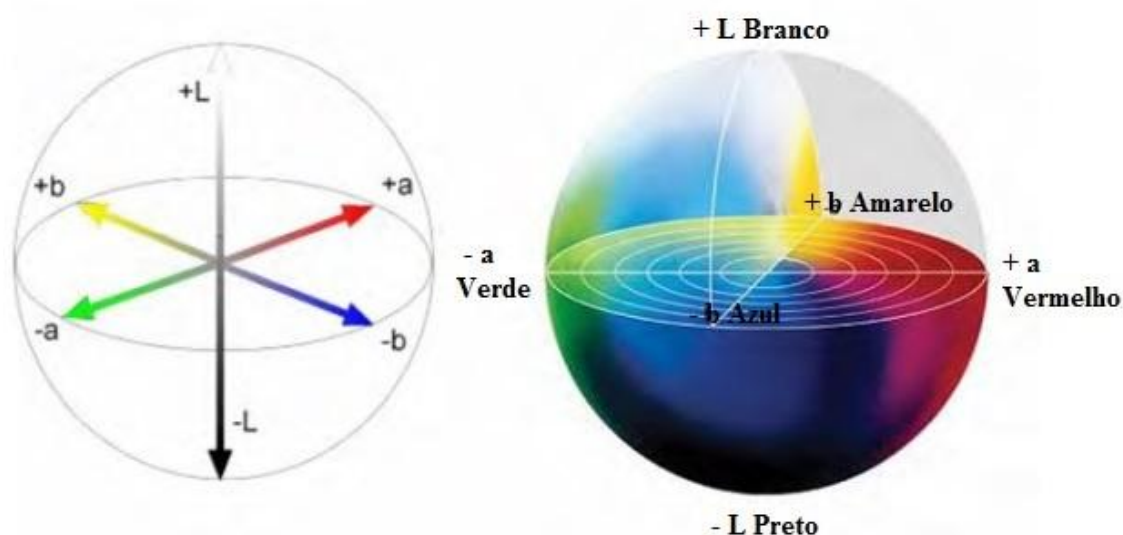
De acordo com Wee (2002) a mudança total da cor no sistema CIELab é dada pelo ΔE^* , sendo o E originário da palavra alemã *Empfindung* que significa sensação. O ΔE mede a diferença entre duas cores e corresponde à distância euclidiana entre os dois pontos que caracterizam essas mesmas cores no espaço tridimensional CIELab e pode ser calculada da seguinte forma:

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (2)$$

Esta equação pode ser descrita mais detalhadamente desta maneira:

$\Delta E = [(L_1 - L_0)^2 + (a_1^* - a_0^*)^2 + (b_1^* - b_0^*)^2]^{1/2}$, em que L_0 , a_0^* e b_0^* representam a leitura inicial ou leitura do padrão e L_1 , a_1^* e b_1^* representam a leitura final ou leitura da amostra. É usado para diferenciar qualquer diferença de cor, mas não fornece indicação do caráter da diferença da cor, isto é, não indicam a quantidade relativa e direção das diferenças de luminosidade, cromas e matizes. Por convenção, o valor ΔE representa um valor limite da diferença entre duas cores a comparar e quando é ultrapassado permite a sua detecção pelo olho humano. Esse parâmetro é utilizado na indústria como fator de tolerância da cor e, normalmente, varia entre 0,5 e 1,0, em função do objeto, da cor analisada e, obviamente, do grau de exigência pretendido. Em geral, a tolerância da cor estabelecida para os pigmentos cerâmicos é de $\Delta E \approx 1,0$ devendo respeitar as seguintes variações: $\Delta L^* < 1,0$; $\Delta a^* < 0,5$; $\Delta b^* < 0,5$. A representação gráfica dos sistemas CIELab e CIELCh e das cores através do sistema de coordenadas L, a, b podem ser observadas de acordo com a Figura 5.

Figura 7 - Representação gráfica do sistema CIELab e CIELCh.



Fonte: Adaptado de: > [HTTP://www.coatsindustrial.com](http://www.coatsindustrial.com) > Acesso em: 08/03/2017

2.13 EQUIPAMENTOS PARA MEDIÇÃO DE COR.

Existem dois tipos principais de instrumentos para medir a cor: os espectrofotômetros e os colorímetros de refletância.

2.13.1 Os espectrofotômetros

Os espectrofotômetros de refletância medem o montante de luz refletida por uma amostra em muitos intervalos de banda curta no comprimento de onda, resultando em um espectro de refletância. A vantagem de se usar dados de refletância ou transmitância espectral para se obter a cor de um objeto, é que estes dados espectrais podem ser calculados para diferentes iluminantes e observadores padrões e computados para vários sistemas de espaço de cor. A operação de um espectrofotômetro é basicamente de iluminar a amostra com luz branca e calcular o montante de luz que é refletido pela amostra em cada intervalo do comprimento de onda. Normalmente é usada apenas a parte do espectro visível, 400 a 800 nm, e efetuam-se 16 ou 32 leituras com intervalos de 10 ou 20 nm. O instrumento é calibrado usando-se uma cerâmica branca cuja refletância em cada comprimento de onda seja conhecida e comparada a uma superfície que permita uma perfeita difusão. A refletância de uma amostra é expressa entre 0 e 1 (como uma fração) ou entre 0 e 100 (como uma percentagem). É importante compreender que os valores de refletância obtidos são valores relativos e, a distribuição da potencia espectral da luz que ilumina a amostra na medição não é importante, mas deve conter todos os comprimentos de onda do espectro visível e em quantidade suficiente para gerar um sinal precisamente detectável (LOPES *et al.*, 2011, BYKGARDNER, 2017).

2.13.2 Os colorímetros

Os colorímetros tristímulos empregam três filtros de banda larga para obter três números que podem ser convertidos diretamente para valores tristímulos, conseqüentemente, os colorímetros não podem providenciar dados de refletância espectral. A palavra colorímetro é frequentemente aplicada a uma classe de instrumentos descritos mais precisamente como medidores de diferença de cor e são

mais usados no controle de produção de indústrias, tendo como objetivo apenas aceitar ou rejeitar a cor de um produto. São instrumentos, equipados com filtros específicos, que quantificam as frações de vermelho, verde e azul, refletidas pelo objeto iluminado com a luz policromática semelhante à luz solar. Com base na intensidade relativa de cada um desses comprimentos de onda e do modelo escolhido, CIELab ou HUNTERLAB, os parâmetros L^* , a^* e b^* são calculados e utilizados para se identificar a cor do objeto (MELCHIADES e BOSHI, 1999).

Capítulo 3
METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo apresenta-se uma descrição geral das matérias primas utilizada para as formulações estudadas para obtenção dos pigmentos e a metodologia aplicada, bem como um resumo das técnicas utilizadas para caracterização dos pigmentos cerâmicos.

3.1 MATERIAIS E REAGENTE

Os materiais utilizados para a preparação dos pigmentos cerâmicos foram amostras de xisto retornado (XR), com granulometria menor que 200 mesh (75 μm), as quais foram coletadas na Unidade de Negócios da Industrialização do Xisto (UN-SIX), localizada em São Mateus do Sul - PR. As amostras foram fornecida ao Laboratório de Tecnologia Ambiental pelo Centro de Pesquisas da Petrobrás (CENPES/PETROBRÁS), localizado no estado do Rio de Janeiro. Também foram utilizados os reagentes descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Reagentes utilizados na preparação dos pigmentos cerâmicos.

Reagentes	Fórmula	Pureza (%)	Procedência
Nitrato de ferro (III) nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98	Vetec
Nitrato de cromo (III) nonahidratado	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	97	Vetec

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 Preparação das soluções

Tendo-se em vista os diversos métodos aplicados para a preparação de pigmentos cerâmicos, o método da impregnação via úmida foi adotado no presente estudo e formulado a partir de resíduos industriais, substituindo as matérias-primas convencionais. Tal procedimento permite preparar sólidos caracterizados por uma boa dispersão metálica, os sais precursores selecionados foram os nitratos de ferro (III) e cromo (III) ambos nonahidratado, uma vez que o nitrato é um ânion de fácil eliminação

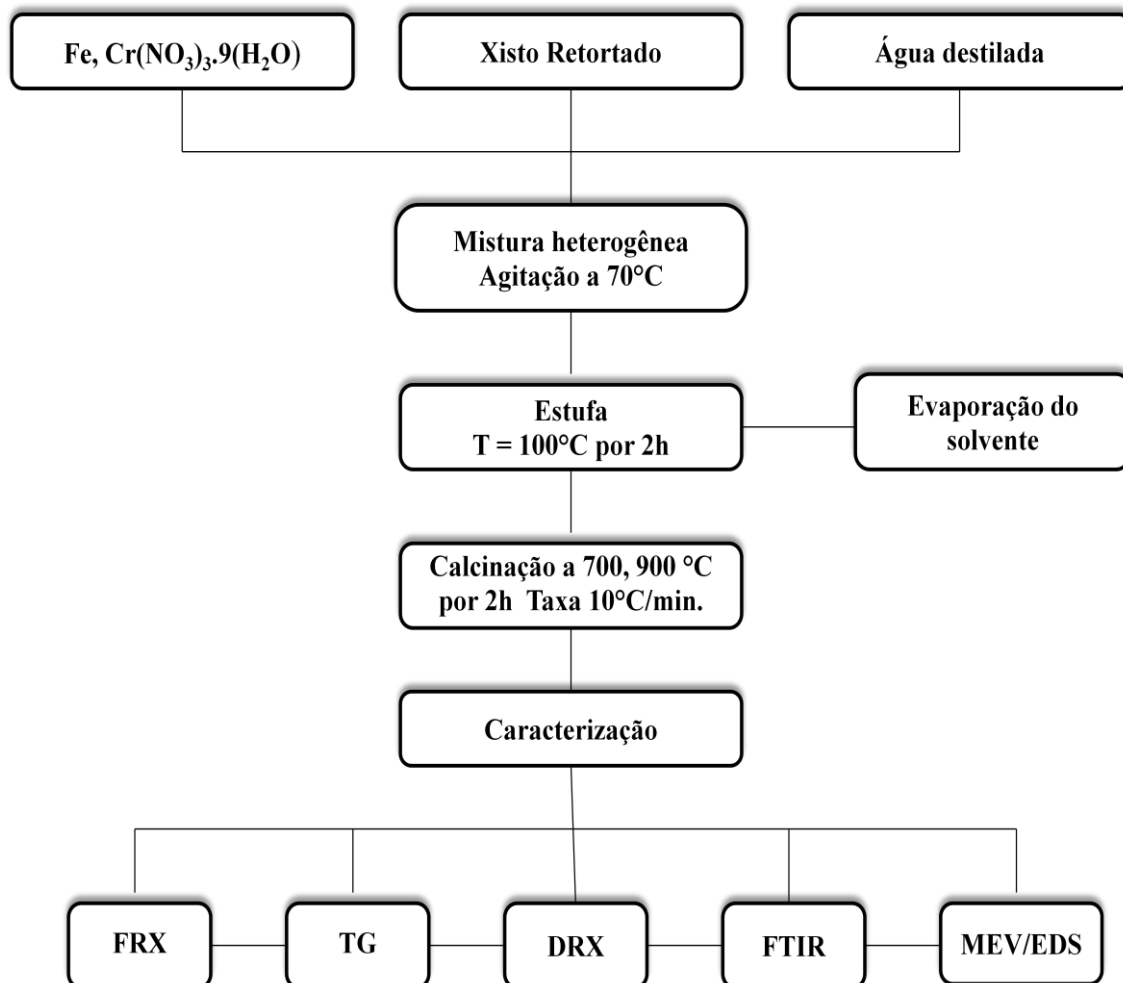
através dos procedimentos de calcinação, garantindo a eliminação de eventuais influências do ânion do sal, por vezes difíceis de eliminar.

Na preparação do sistema, utilizou-se a razão massa/massa, aproximadamente, 1:1 de Xisto retornado e cátions metálicos. Os materiais foram preparados por impregnação via úmida utilizando a xisto retornado e os sais. Para a preparação do sistema XRFe, foi adicionada XR em um béquer e o nitrato de ferro (III) nonahidratado, devidamente pesados. Em seguida, foi adicionado água destilada, sob agitação e temperatura de 70°C, para misturar as massas. Depois da mistura estar bem homogênea, o material obtido foi levado à estufa, onde foi aquecido a uma temperatura de 100 °C por 2 horas, para evaporação do solvente. O material seco foi resfriado até a temperatura ambiente e macerado, após esse procedimento foi iniciado o tratamento de calcinação, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Quando a temperatura de calcinação atingiu 700°C manteve-se o material nestas condições durante duas horas, para, em seguida, deixá-lo esfriar até a temperatura ambiente, o mesmo processo foi usado para a temperatura de calcinação a 900°C. Essa metodologia também foi adotada para o sistema xisto retornado impregnado com cromo. Após as etapas de secagem e de calcinação, as amostras foram caracterizadas. Nomes dos pigmentos e suas siglas estão descritos na Tabela 4. O fluxograma utilizado na preparação dos pigmentos é mostrado na Figura 8.

Tabela 4 - Pigmentos e Siglas

Pigmentos	Siglas
Xisto Retornado	XR
Xisto Retornado calcinados a 700°C	XR 700°C
Xisto Retornado calcinados a 900°C	XR 900°C
Xisto Retornado impregnado com ferro calcinados a 700°C	XRFe 700°C
Xisto Retornado impregnado com ferro calcinados a 900°C	XRFe 900°C
Xisto Retornado impregnado com cromo calcinados a 700°C	XRCr 700°C
Xisto Retornado impregnado com cromo calcinados a 900°C	XRCr 900°C

Figura 8 - Fluxograma da preparação dos materiais XRFe e XRCr.



3.3 PREPARAÇÃO DOS ESMALTES

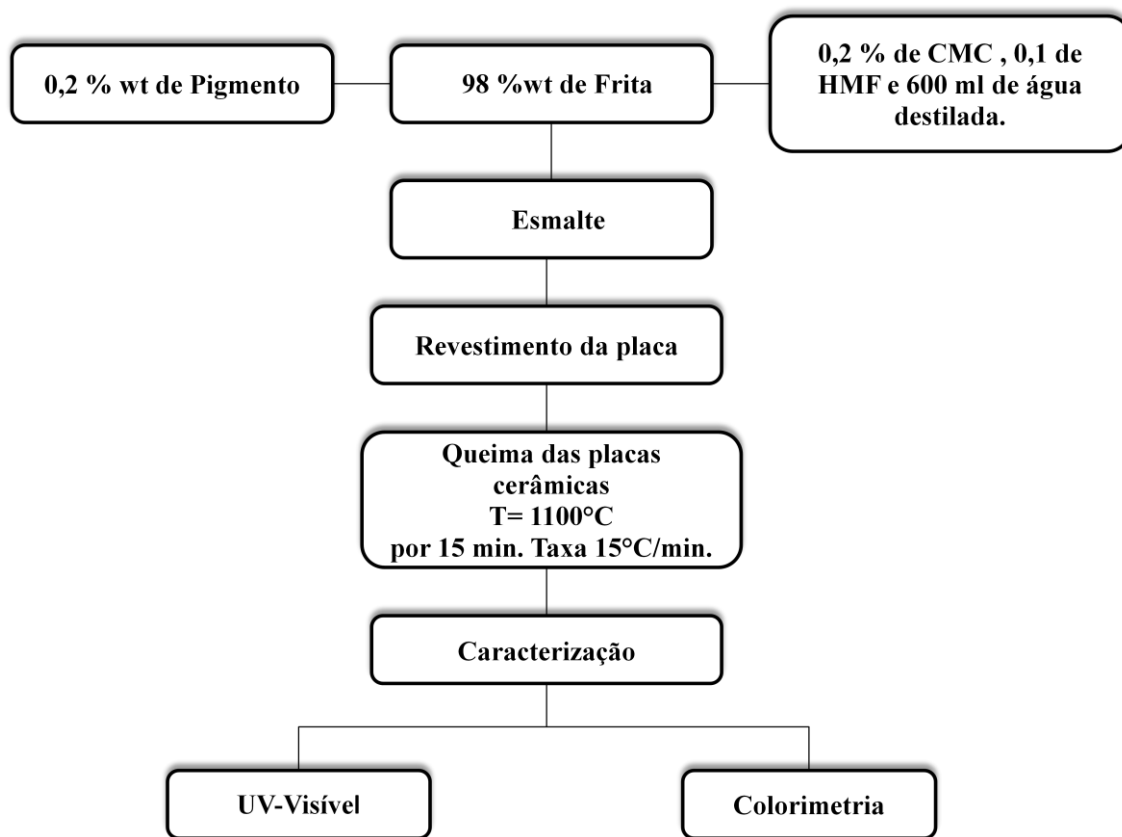
O vidro utilizado neste trabalho é proveniente da Empresa Vittra (Fritas e Esmaltes cerâmicos) localizada no Centro Industrial Avançado - Macaíba - RN. Foi realizada análise de FRX no vidro para determinar sua composição de óxidos. Os valores estão apresentados na Tabela 4. Foi possível verificar a presença de baixos teores de impurezas, isto é, dos minerais portadores de ferro e outros óxidos corantes, que poderiam deteriorar a qualidade do produto.

Tabela 5 - Composição do vidro utilizado para o esmalte.

Óxidos	Composição (%)
SiO ₂	54,570
Al ₂ O ₃	21,251
CaO	16,614
K ₂ O	3,428
ZnO	3,207
SO ₃	0,609
Fe ₂ O ₃	0,253
TiO ₂	0,059
CuO	0,009

Para preparar a barbotina foram utilizados 200 g de vidro transparente brilhante, 0,4 g (2%) de carboximetilcelulose (CMC 99,5%, Synth) , 0,2 g (0,1) de hexametil fosfato de sódio e 60 ml de água, estes materiais foram misturados em um béquer, e mantidos sob agitação no moinho planetário por 15 min. Para preparar os esmaltes foram usando misturas de 2% em massa de pigmento para 98% da barbotina, sob agitação por 1h. Em seguida o esmalte foi depositado sobre os substratos cerâmicos densos (2,5 cm x 2,5 cm). As placas recobertas foram secas durante 20 min e em seguida foram queimadas a temperatura de 1100 °C com taxa de aquecimento 15 °C/min por 15 min e após esse processo foram caracterizadas pela técnicas mostradas o fluxograma na Figura 9.

Figura 9 - Fluxograma do processo de revestimento da placa cerâmica.



3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

3.4.1 - Fluorescência de Raio X

A fluorescência de raios X (XRF – X-Ray Fluorescence) é uma técnica analítica multielementar e não destrutiva usada para obter informações qualitativas e quantitativas da composição elementar das amostras. Tem por finalidade efetuar a varredura química da amostra, resultando na porcentagem aproximada dos elementos detectados. Nesta técnica usa-se uma fonte de radiação gama (ou radiação X de elevada energia) para provocar a excitação dos átomos da substância que se pretende analisar (JOZANIKOHAN et al., 2016).

Os fótons gama emitidos pela fonte são absorvidos pelos átomos da substância através de efeito fotoelétrico, deixando esses átomos em estado excitado. Com elevada probabilidade, os elétrons arrancados do átomo por efeito fotoelétrico situam-se nos

níveis K ou L. Quando o átomo deixa o estado excitado, pode-se observar fótons X correspondentes às transições eletrônicas $L \rightarrow K$, $M \rightarrow K$ ou $M \rightarrow L$. O espectro de energia correspondente a estas transições é único para cada tipo de elemento, permitindo fazer a sua identificação. Utiliza-se frequentemente a técnica analítica de emissão por FRX no caso dos elementos que emitem radiações intensas num intervalo de comprimentos de ondas das series K e L (a partir dos elementos do terceiro período da tabela periódica) (JENKINS *et al.*, 1995).

A técnica de fluorescência de raios X foi realizada neste trabalho, com o objetivo de determinar a composição química elementar das amostras. Foi utilizado fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX) em um equipamento da Shimadzu modelo EDX-720.

Os espectros de fluorescência de raios X foram obtidos utilizando-se cerca de 300 mg de material na forma de um pó fino depositado em uma porta-amostra formado por um filme mylar que apresenta baixa absorção de raios X na faixa de energia de interesse, obtendo informações quantitativamente e qualitativamente das composições das amostras.

3.4.2 Análise térmica

A análise térmica é uma técnica na qual uma propriedade física ou química de uma substância ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada (Ionashiro, 2004). Existem varias tipos de técnicas dentro da análise térmica como a análise Termogravimétrica (TG) e a Análise Térmica Diferencial (DTA), ambas utilizadas nesta pesquisa. A DTA mede a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Por outro lado, a TG é uma técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada.

As curvas termogravimétricas foram obtidas para verificar a estabilidade e a presença de espécies orgânicas presentes nas amostras. As curvas foram registradas no intervalo da temperatura ambiente a 900°C, razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e em atmosfera de ar sintético (100ml/min). O equipamento utilizado nesta análise foi um

sistema de análise termogravimétrico SDT- Q600 da TA Instruments do Laboratório de Tecnologia Ambiental da UFRN.

3.4.3 Difração de raios-x

A difração de raios X é uma técnica que fornece informações sobre a estrutura e composição de sólidos cristalinos. A estrutura regular e periódica destes materiais difrata os raios X, cujos comprimentos de onda são valores próximos ao do espaçamento no cristal satisfazendo a equação de difração de Bragg (CULLITY e STOCK, 2014). Essa técnica tem sido uma ferramenta importante na análise da natureza cristalina dos materiais. Se o material sob investigação é cristalino, picos bem definidos serão observados, ao contrário de materiais não-cristalinos ou amorfos (NAMASIVAYAM e KAVITHA, 2006).

Difração de raios X é um dos poucos métodos analíticos capazes de fornecer informações qualitativas de fases cristalinas ou compostos presentes em uma amostra. Cada fase tem um modelo característico, o qual pode ser usado como uma impressão digital para identificação do composto (WEST, 1991). A identificação das fases cristalinas é possível pelo fato de que cada substância cristalina possui características únicas como os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como suas densidades de átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino.

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) em um equipamento da Shimadzu, modelo XRD-7000, utilizando-se uma fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ com voltagem de 30kV. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 10 a 80 graus.

3.4.4 Refinamento de Rietveld

O Método de Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas, o qual faz uso de dados de difração de raios X ou nêutrons. Esse método é uma ferramenta poderosa e eficaz no estudo de materiais policristalinos, pois permite obter, simultaneamente, informações e dados sobre a cela unitária, estrutura cristalina, microestrutura (tamanho de cristalito e microdeformação), análise quantitativa de fases, entre outras e orientação preferencial, (RIETVELD, 1969). O refinamento Rietveld está baseado na minimização da soma dos quadrados da diferença entre a intensidade

calculada e a intensidade observada para cada ponto do padrão de difração (método matemático de Mínimos Quadrados).

De acordo com Paiva-Santos (2001), os parâmetros são refinados até que se obtenha o melhor ajuste entre o padrão de difração observado e o calculado, isso tanto da estrutura cristalina quanto os que estão relacionados com as características físicas das amostras e com as características instrumentais. Quando o ajuste fica “o melhor possível”, se diz que os valores obtidos para o conjunto dos parâmetros refinados representam a melhor solução para o refinamento, ou seja, os valores atingidos no final do refinamento representam a estrutura cristalina real (ou o mais próxima da real). Para o uso do método deve-se ter dados experimentais de boa qualidade, estrutura cristalina conhecida, obtenção dos dados de DRX na varredura passo a passo, tamanho de passo constante e baixo nível de ruído. Se possível, escolher o comprimento de onda de forma a ter o maior contraste entre alguns átomos.

As análises realizadas por Refinamento Rietveld neste trabalho foram avaliadas pela observação da plotagem dos padrões calculado e observado. O programa utilizado para o tratamento matemático por Rietveld foi o Maud versão 2.33.

3.4.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é amplamente utilizada como ferramenta na identificação dos grupos funcionais presentes em amostras de origem mineral, pois pode fornecer importantes informações sobre a natureza, a reatividade e o arranjo estrutural dos seus grupamentos oxigenados permitindo avaliar a sua composição mineralógica. Os espectros vibracionais funcionam como uma impressão digital do composto, visto que, com exceção dos isômeros, é pouco provável que dois compostos diferentes apresentem o mesmo espectro (JOLLY, 1991).

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma das técnicas espectroscópicas mais utilizadas na caracterização de pós cerâmicos. Essa técnica tem como principal fundamento a incidência de um feixe, coerente e colimado, sobre a amostra a ser estudada. Através da intensidade e da qualidade de luz que passa se detecta as variações ao longo do comprimento de onda varrido, obtendo-se um espectro de absorção ou transmissão, característico das amostras. A radiação infravermelha corresponde à faixa do espectro eletromagnético compreendida entre as regiões do

visível e do microondas, 14290 cm^{-1} e 200 cm^{-1} , respectivamente. Esta faixa é ainda dividida em 3 regiões: infravermelho próximo ($14290\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$), médio ($4000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$), e distante ($700\text{-}10\text{ cm}^{-1}$), das três regiões, a mais utilizada em análise espectroscópica é a do infravermelho médio, uma vez que engloba a maioria dos grupos de absorção.

Segundo Pavia et al., (2010) absorção na região do IR é causada por vibrações de estiramento e dobramento (ou deformação) das ligações químicas das moléculas. Nas vibrações de estiramento, ocorre variação do comprimento das ligações entre os átomos, enquanto que nas vibrações de dobramento a posição dos átomos muda em relação ao plano de ligação original. Neste processo, são absorvidas as frequências de radiação que equivalem às frequências vibracionais naturais da molécula, de modo que a energia absorvida aumenta a amplitude de vibração das ligações. Contudo, apenas ligações que apresentam momento de dipolo são capazes de absorver radiação no infravermelho.

Os grupos funcionais na superfície das amostras, foram identificados através dos espectros de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscópio modelo IRPrestige-21 da SHIMADZU. As amostras em pó, foram homogeneizadas com KBr e comprimidas em pastilhas, em seguida, varridas a partir de 400 para 4600 cm^{-1} .

3.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

A microscopia eletrônica de varredura permite identificar a morfologia da superfície das amostras, de modo que pode-se investigar a microestrutura do material, além disso pode-se acoplar a esse equipamento um detector de energia dispersiva (EDS), que possibilita conhecer a análise química do local observado.

O uso desta técnica vem se tornando mais frequente por fornecer informações detalhadas. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no material, sob condições de vácuo. A incidência do feixe de elétrons no material promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, *auger* e absorvidos, assim como de raios X característicos e de catodo luminescência. A imagem na tela, que pode ser fotografada, representa as características da superfície da amostra. A superfície pode ou não estar polida e ter sido submetida a ataque químico, porém ela deve, necessariamente, ser condutora de eletricidade: para isso um revestimento muito fino deve ser aplicado sobre a superfície de materiais não condutores (CALLISTER, 2002).

O EDS (detector de energia dispersiva de raios X) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais metálicos e cerâmicos. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energia distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que elemento está sendo observado. O uso em conjunto do EDS com o MEV é de grande importância na caracterização de materiais. Enquanto o MEV proporciona nítidas imagens, o EDS permite sua imediata identificação. Além da identificação mineral, o acessório ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos, gerando mapas composicionais de elementos desejados.

No presente trabalho, a morfologia dos xistos, retornado e impregnado foram observada através de micrografias obtidas em um microscópio eletrônico de varredura da Shimadzu SSX- 550, do LabTam/LCR da UFRN. As amostras foram revestidas com uma camada de ouro para evitar o surgimento de cargas na superfície que poderia levar a distorção na imagem. Análise por EDS (Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X), também foi realizada para determinação da composição química pontual da amostra.

3.4.7 Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível

Quando uma fonte de luz incide sobre um objeto, três fenômenos diferentes podem ocorrer: reflexão, absorção e transmissão. Sob o ponto de vista da percepção da cor, os fenômenos de absorção e reflexão são os mais relevantes. A transmissão está relacionada com a translucidez do objeto. Este fato decorre da capacidade de absorver (ou refletir) determinados comprimentos de onda, que é uma característica específica de cada material. Desta maneira, a cor de um objeto é uma decorrência dos comprimentos de onda que ele é capaz de absorver e conseqüentemente daqueles que reflete. Através dessa análise é possível determinar os espectros de reflectância das amostras e interpretar as cores apresentadas pelos sólidos, sendo obtidos espectros dentro da região do visível (LANG, 2009).

A absorção de radiação electromagnética da região do ultravioleta (UV) (100-400 nm) e visível (Vis) (400-800 nm) por parte de moléculas, átomos ou íons está normalmente associada a transições eletrônicas, tem ampla aplicação na caracterização

de uma série de propriedades de diversas espécies orgânicas e inorgânicas. Um elétron é promovido de estado eletrônico de baixa energia para outro de energia mais elevada, isto ocorre por interação da radiação eletromagnética com o meio absorvente. A quantidade de luz absorvida quando um feixe de radiação monocromática atravessa o meio absorvente depende da concentração, do coeficiente de absorção molar da espécie absorvente e do percurso óptico da radiação (SKOOG *et al.*, 1992).

Este método é utilizado para a medição de cor, tendo como finalidade fornecer a curva de distribuição de reflectância da amostra.

As análises de espectroscopia UV-Visível foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Visível de marca SHIMADZU, com acessório para reflectância, modelo UV-2550, com comprimento de onda na região entre 190 - 800 nm.

3.4.8 Coordenadas Colorimétricas

Para determinação das medidas colorimétricas do sistema CIEL*a*b*, foi utilizado um colorímetro Gretag Macbeth Color-eye 2180. A coordenada a* varia do eixo vermelho (a* positivo) ao verde (a* negativo), a coordenada b* varia do eixo amarelo (b* positivo) ao azul (b* negativo) e L* varia de 0 (luminosidade mínima) a 100 (luminosidade máxima) em uma escala de cinza.

Estas medidas são cruciais para o estudo de pigmentos, como para definir a cor de forma objetiva e exata dos três parâmetros numéricos, permitindo assim comparar valores e evitar subjetividades.

Capítulo 4
RESULTADOS E DISCUSSÕES

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo serão apresentados os resultados obtidos com a aplicação das técnicas de caracterização das amostras. Inicialmente são apresentadas as análises térmicas (TG/DTA), que ajudaram a definir as temperaturas de calcinação. Em seguida, as análises químicas das amostras que foram realizadas por fluorescência de raios X, com o objetivo de identificar quais elementos estão presentes nos materiais. Serão discutidas as caracterizações dos pigmentos por difração de raios X (DRX) e Método de Rietveld (MR). A espectroscopia de infravermelho (FT-IR) evidenciou as bandas de energia características das ligações das amostras. Já a microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) aliada à espectroscopia de energia dispersiva possibilitou conhecer a morfologia e sua composição. E por último as análises de espectroscopia na região do UV-visível e coordenadas colorimétricas.

4.1 ANÁLISE QUÍMICA

Os resultados obtidos da análise são apresentados na Tabela 5 em teor percentual dos óxidos encontrados nas amostras, já que essa é a forma mais usual de representar a composição química das rochas.

O XR apresenta heterogeneidade em sua composição. De acordo com os dados da tabela, os resultados da composição química das amostras apresentam um elevado teor de silício, visto que o quartzo é o principal constituinte dos materiais argilosos. Também estão presentes em concentrações significativas o alumínio, ferro e outros elementos em menores percentuais (Ca, K, S, Ti, Mg, entre outros) para todas as amostras. Resultados semelhantes encontramos nos trabalhos de Santiago, 2009 e Pimentel *et al.*, 2010.

A amostra de XRFe calcinada a 700°C e 900°C apresentaram 22,9% e 24% de ferro em sua composição mássica confirmando a impregnação deste xisto com o ferro. O mesmo aconteceu com o XRCr calcinado nas mesmas temperaturas, 700 e 900°C com 29 e 30% de cromo respectivamente. Para os xistos impregnados, observa-se que a metodologia proposta, impregnação por via úmida, apresentara êxito, pois as porcentagens experimentais dos metais presentes nas amostras se aproximaram dos valores calculados.

O percentual de enxofre diminuiu em todas as amostras calcinadas o que já era esperado, pois a queima da pirita ocorre aproximadamente a 450°C, como será observado na análise térmica.

Tabela 6 - Análise química das amostras de XR, XRFe 700°C e XRFe 900°C por FRX.

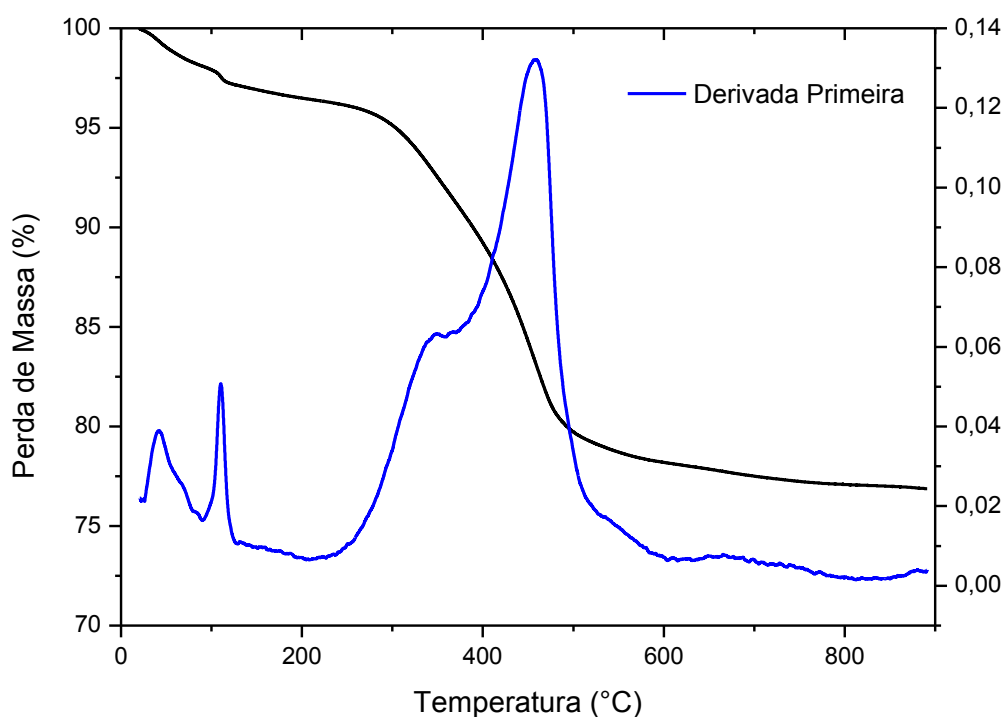
Óxidos	XR	Composição(%)				
		Perda ao fogo (14,38)	XRFe 700°C	XRFe 900°C	XRCr 700°C	XRCr 900°C
SiO ₂	55,556	48,506	45,228	45,151	40,246	40,194
Al ₂ O ₃	17,059	14,894	14,256	13,957	14,765	13,688
Fe ₂ O ₃	10,488	9,157	33,389	34,504	8,715	8,226
CaO	4,983	4,351	1,912	2,018	2,927	2,644
K ₂ O	4,839	4,225	2,235	2,121	2,513	2,287
FeS ₂	4,099	3,579	1,744	0,878	0,021	0,019
TiO ₂	1,426	1,245	0,659	0,535	0,681	0,793
MgO	1,183	1,033	0,896	0,953	0,675	0,612
SrO	0,497	0,434	0,191	0,215	0,186	0,165
V ₂ O ₅	0,343	0,299	0,065	0,257	0,049	0,039
MnO	0,314	0,274	0,204	0,192	0,034	0,022
ZnO	0,129	0,113	0,136	0,132	0,046	0,036
Cr ₂ O ₃	0,084	0,073	0,086	0,087	28,927	30,558
Total	99,633	88,183	98,764	97,751	99,785	99,283

4.2 ANÁLISE TÉRMICA

As curvas termogravimétricas do XR foram obtidas para verificar a estabilidade e a presença de matéria orgânica existente na amostra durante o aquecimento. A Figura 10 apresenta as curvas TG / DTG obtidas a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e fluxo de ar sintético (100 mL/min). Basicamente, têm-se perda de massa abaixo de 100 °C, que corresponde a evaporação da umidade no XR, o primeiro patamar até aproximadamente 240 °C, essa perda de água é relativa à umidade e água intercalada entre as camadas mistas das frações dos argilominerais presentes nas amostras. No

intervalo entre 300-450 ° C observa-se a decomposição de matéria orgânica remanescente no XR, atribuída principalmente a liberação/decomposição de hidrocarbonetos bem como a queima da pirita (FeS_2); e a partir de 550 °C, ocorre desidroxilação da fração dos argilominerais. Comportamentos semelhantes foram encontrados nos trabalhos de Pimentel, *et al.*, (2006), Santiago (2009) ambos trabalharam com o xisto retornado brasileiro e Wang, *et al.*, (2013) que trabalhou com o xisto betuminoso da China.

Figura 10 - Curvas termogravimétricas da amostra de xisto retornado.



A Tabela 7 apresenta os resultados referentes a perda de massa de cada etapa da análise térmica num intervalo de 25°C (temperatura ambiente) a 900°C. Observou-se na TG que a 600°C não tem mais matéria orgânica.

Tabela 7 - Resultados da perda de massa do XR .

Etapas	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa		Evento
		%	mg	
1°	25 – 240	2,719	0,325	Evaporação da umidade do XR. Água intercalada entre as camadas dos argilominerais.
2°	300 – 450	5,538	0,661	Decomposição da matéria orgânica remanescente do XR, e também a queima da pirita.
3°	A partir de 550	12,460	1,488	Ocorre desidroxilação da fração dos argilominerais.

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

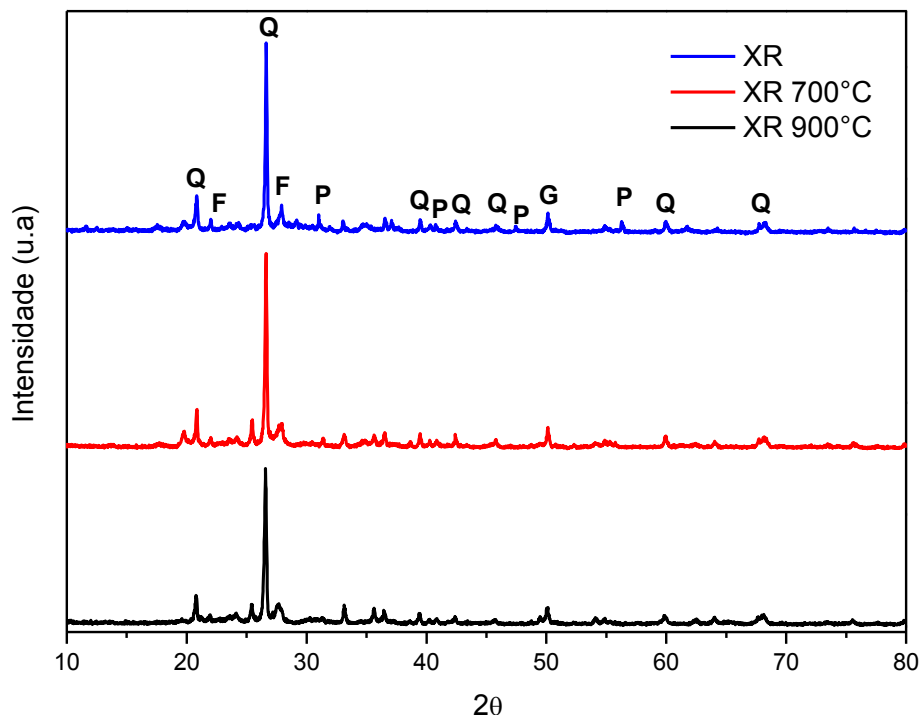
A técnica de difração de raios X pelo método do pó corresponde a um dos poucos métodos analíticos capazes de fornecer informações qualitativas das fases cristalinas ou compostos presentes em uma determinada amostra. Consiste no estudo da estrutura e composição de uma amostra pulverizada, através dos raios X que são difratados com intensidades que dependem da estrutura atômica e cristalina, e ainda da organização e granulometria da amostra.

As amostras dos xistos retornado e impregnados com ferro e cromo, foram caracterizados através de difratometria de raios X com o objetivo de identificar os principais minerais presentes nas amostras, verificar o efeito do tratamento térmico e da impregnação no processo de formação e evolução das fases cristalinas e avaliar as características estruturais desses sistemas.

Nas Figuras de 11 a 13 estão apresentados os difratogramas do XR, XRFe e XRCr, todos calcinados a 700°C e 900°C. Foram observadas reflexões correspondentes aos seguintes minerais: quartzo(Q), feldspato (F), gipsita (G), pirita (P), óxido de ferro (Fe), e óxido de cromo (Cr). Essas reflexões foram encontradas com evidenciados segundo as fichas: (JCPDS. 01-70-3755), (JCPDS. 01-089-6429), (JCPDS. 01-80-0787), (JCPDS. 96-500-0116), (JCPDS. 01-89-0598), (JCPDS. 96-900-8085) e (JCPDS 96-900-8085) respectivamente, com o auxílio do programa de computador X'Pert High Score Plus, conforme a biblioteca International Center for Diffractional Data (JCPDS).

As reflexões referentes ao quartzo (20,93 e 26,6 θ) são mais intensos comparados com as outras reflexões, de acordo com Pimentel, *et al.*,(2010) isso representa uma quantidade de sílica considerável nas amostras de xisto. Comparando os espectrogramas das amostras, Figuras de 11 a 13, observam-se nas amostras calcinadas as reflexões da pirita (FeS_2 - 31,1, 40,9, 47,5 e 56,2 θ) desapareceram, possivelmente foram removidos na calcinação. Segundo Wang *et al.*, (2013) e Fan *et al.*, (2015) a decomposição da pirita se inicia a 400°C.

Figura 11 - Difratogramas de raios-X do XR, XR a 700 e 900°C



Com base nos padrões de Raios X, foi realizado o Refinamento Rietveld onde foram identificadas as fases das amostras. Os parâmetros R_w (indicador de convergência numérica) e Sig (Otimização de refinamento) estão relacionados à acuidade do refinamento e a concordância entre o perfil observado e o calculado. Os resultados do refinamento de Rietveld são mostrados nas Tabelas 5, 6 e 7. Os parâmetros estatísticos Sig e R_w , abaixo, de 2 e 20, respectivamente, indicam que o ajuste de refinamento está de acordo com os níveis recomendados na literatura (DINNEBIER e BILLINGE 2008).

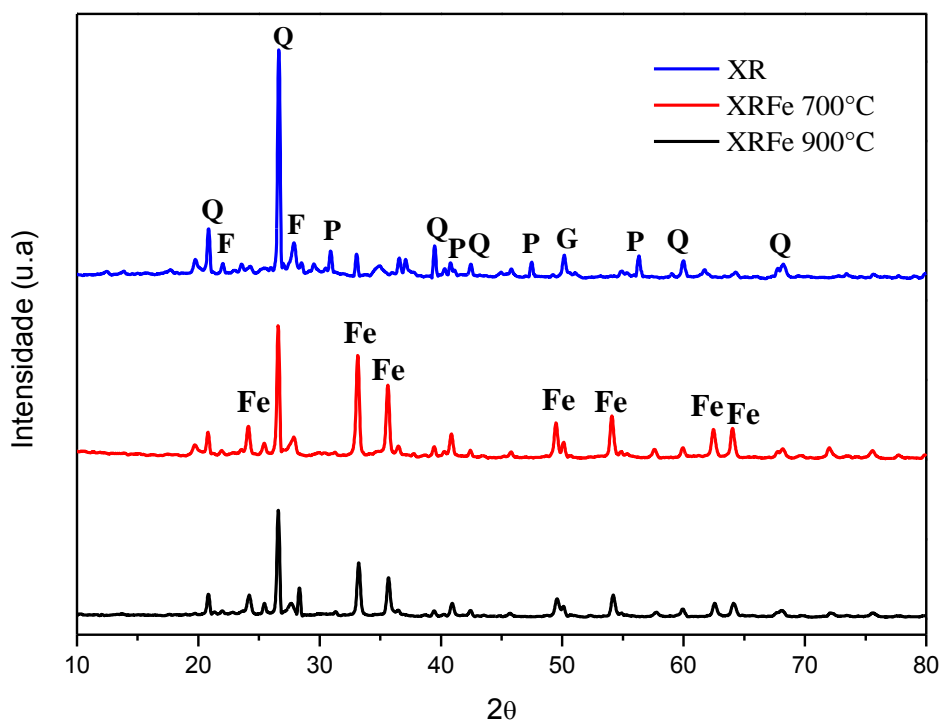
A tabela 8 mostra que a pirita não aparece nas amostras de XR calcinados a 700 e 900°C, possivelmente ocorreu à oxidação, em torno de 500°C como vimos na análise térmica, e a hematita foi gerada. A fase da ilita diminuiu a 700°C e desapareceu a 900 °C, a essa temperatura, ocorreu um aumento no percentual das fases albita, óxido de silício e hematita, comportamento semelhante foi identificado no trabalho de Fan, *et al.*, (2015). Não ocorreram mudanças significativas na cristalinidade do material.

Tabela 8 - Quantificação de fases cristalinas do XR e refinamento Rietveld.

Amostras	Fases (% massa)						Parâmetros	
	Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)	Quartzo (SiO_2)	Hematita (Fe_2O_3)	Ilita ($\text{Al}_4\text{K}_2\text{O}_2\text{Si}_2$)	Pirita (FeS_2)	Gipsita ($\text{Ca}(\text{SO}_4)$)	Sig	R_w
XR	23,19	33,80	2,12	33,60	3,99	3,18	1,30	18,17
XR700°C	23,28	36,84	4,38	29,47	--	6,02	1,37	19,24
XR900°C	46,92	42,65	6,90	--	--	3,51	1,52	21,80

Na Figura 12 as reflexões de Fe_2O_3 (Fe) (JCPDS, 01-089-0598) apareceram nas amostras XRFe 700°C e XRFe 900°C mais intensos do que no XR como já era esperado.

Figura 12 - Difratogramas de raios-X do XR, XRFe a 700 e 900°C



Na Tabela 9 apenas três fases foram identificadas nas amostras de XRFe, entre elas, a fase Fe_2O_3 apresenta em maior quantidade, devido à adição de ferro. A formação de óxido de ferro com estado de oxidação +3 está relacionada às temperaturas de calcinação utilizada (700 e 900 °C), o que confere estabilidade a esta fase. As fases ilita, FeS_2 e $\text{Ca}(\text{SO}_4)$, não foram detectadas no difratograma XRFe. No entanto, só é possível afirmar que houve a oxidação da pirita.

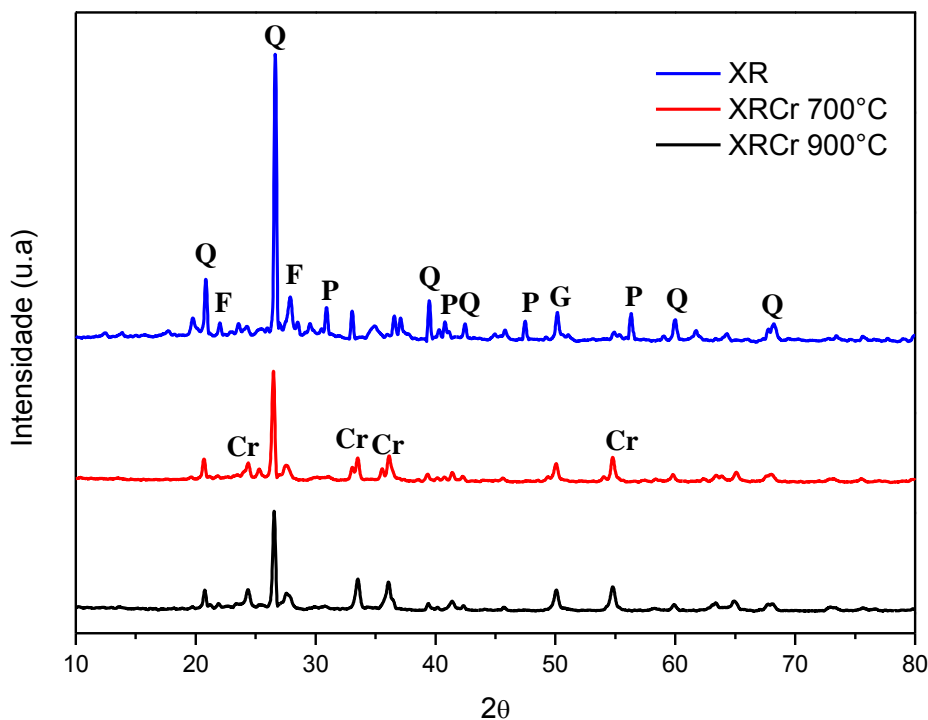
Tabela 9 - Quantificação de fases cristalinas do XRFe e refinamento Rietveld.

Amostras	Fases (% massa)						Parâmetros	
	Albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)	Quartzo (SiO_2)	Hematita (Fe_2O_3)	Ilita ($\text{Al}_4\text{KO}_{12}\text{Si}_2$)	Pirita (FeS_2)	Gipsita ($\text{Ca}(\text{SO}_4)$)	Sig	Rw
XR	23,19	33,80	2,12	33,60	3,99	3,18	1,30	18,17
XRFe700 °C	33,79	31,87	34,33	--	--	--	1,44	24,00
XRFe900 °C	33,96	31,85	34,18	--	--	--	1,43	22,00

Na Figura 13 são observadas as reflexões para as amostras XRCr calcinadas a 700 e 900 °C, em ambas temperaturas foram identificados reflexões características da

estrutura Cr_2O_3 , de acordo com a carta JCPDS (96-900-8085). Estes resultados evidenciam que o método de impregnação via úmida é efetivo.

Figura 13 - Difratogramas de raios-X do XR, XRCr a 700 e 900°C



Na Tabela 10 apenas três fases foram identificadas nas amostras de XRCr, entre elas, a fase Cr_2O_3 apresenta em maior quantidade, devido à adição de cromo ao xisto retortado. A formação de óxido de Cromo com estado de oxidação +3 também está relacionada às temperaturas de calcinação utilizada (700 e 900 ° C), o que confere estabilidade a esta fase. As fases ilita, FeS_2 e $\text{Ca}(\text{SO}_4)$, também não foram detectadas no difratograma XRCr.

Tabela 10 - Quantificação de fases cristalinas do XRCr e refinamento Rietveld.

Amostras	Fases (% massa)						Parâmetros	
	Albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)	Quartzo (SiO_2)	Óxido de cromo(III) (Cr_2O_3)	Ilita ($\text{Al}_4\text{KO}_{12}\text{Si}_2$)	Pirita (FeS_2)	Gipsita ($\text{Ca}(\text{SO}_4)$)	Sig	Rw
XR	23,19	33,80	--	33,60	3,99	3,18	1,30	18,17
XRCr700°C	30,17	34,24	36,58	--	--	--	1,37	19,24
XRCr900°C	32,22	33,50	33,50	--	--	--	1,52	21,80

4.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os grupos funcionais na superfície das amostras foram identificados através dos espectros de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectrômetro modelo IRPrestige-21da SHIMADZU. As amostras em pó, foram misturadas com KBr e comprimidas em pastilhas, em seguida, varridas de 4000 a 400 cm^{-1} . Os espectros vibracionais obtidos na região do infravermelho para os compostos, XR, XRFe e XRCr calcinados as temperaturas de 700° e 900°C estão apresentados nas Figuras 14 a 16, que compreendem vibrações de alongamento e flexão alifáticas e sobreposto com contribuições dos minerais presente, em particular materiais de sílica e argila.

No espectro FTIR do XR foram identificadas as bandas em 3627 e 3410 cm^{-1} atribuídas ao estiramento O-H de grupos hidroxílicos e de água adsorvida (KUMAR, *et al.*, 2013; FAN, *et al.*, 2015). As bandas em 2921 e 2859 cm^{-1} representam as vibrações dos grupos alifáticos CH_3 e CH_2 , respectivamente, essas bandas são atribuídas à matéria orgânica (KUMAR, *et al.*, 2013).

A banda em 1634 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações C=O dos carboxilatos (vCO), proveniente da matéria orgânica. A banda em aproximadamente 1450 cm^{-1} surge a partir de deformação de metileno, com sobreposição de minerais de carbonato. As bandas em aproximadamente 1112 cm^{-1} e 1023 cm^{-1} são evidenciados pelo estiramento da ligação Si-O e Si-O-Si, representando a presença de argilominerais e quartzo na amostra (PIMENTEL, *et al.*, 2010). A banda próxima a 800 cm^{-1} (785 cm^{-1}) corresponde a deformação δOH da ligação Si-OH.

A banda em 517 cm^{-1} é atribuída ao estiramento $\nu\text{M-O}$ (M = metal) e corresponde aos óxidos presentes nas amostras. As bandas entre 1000 e 450 cm^{-1} são devidos a argila minerais e sílica no xisto, com vibrações característico de silicato (CHEN, *et al.*, 2014).

As bandas 3627, 3410, 2921, 2859 cm^{-1} não foram encontradas nos espectros XRFe e XRCr o que confirma remoção da matéria orgânica na calcinação. Esses resultados foram corroborados pela análise DRX, cujas bandas referentes à matéria orgânica são mais acentuadas no espectro do XR, a medida que aumente a temperatura de calcinação essa banda diminui até desaparecer. Os espectros mostrados na figura 16 apresentam uma bandas a 633 cm^{-1} , possivelmente, esta banda é características do grupo Cr_2O_3 (COSTA, 2014).

Figura 14 - Espectros de Transmissão na região do infravermelho das amostras de XR.

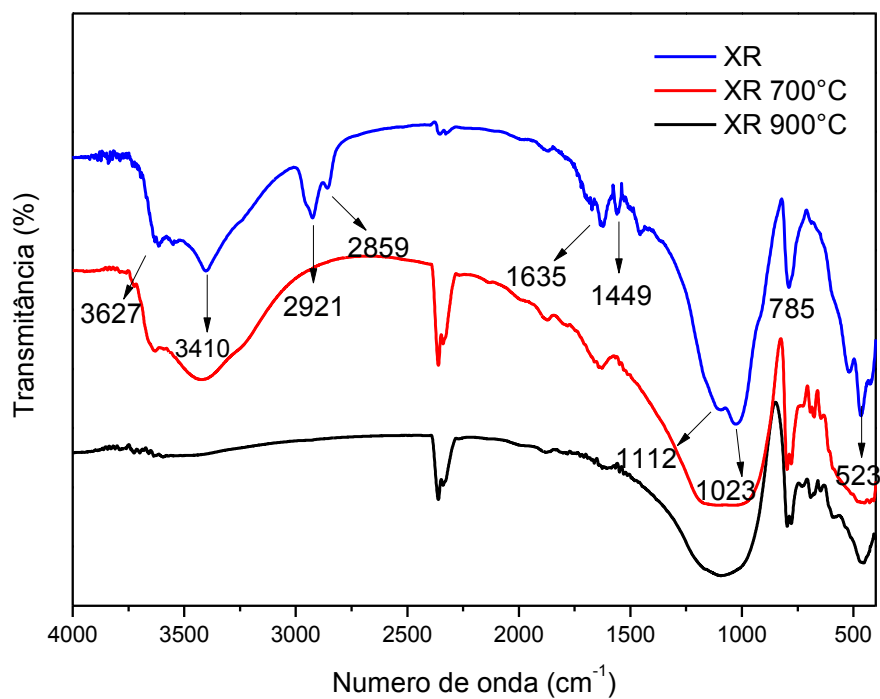


Figura 15 - Espectros de Transmissão na região do infravermelho das amostras de XR e XRFe 700 e 900°C.

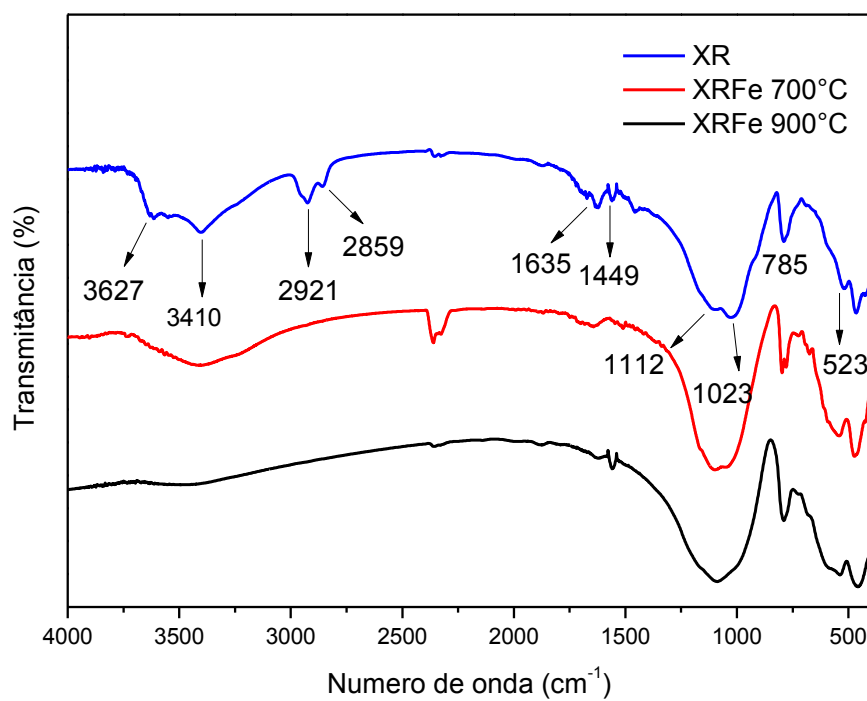
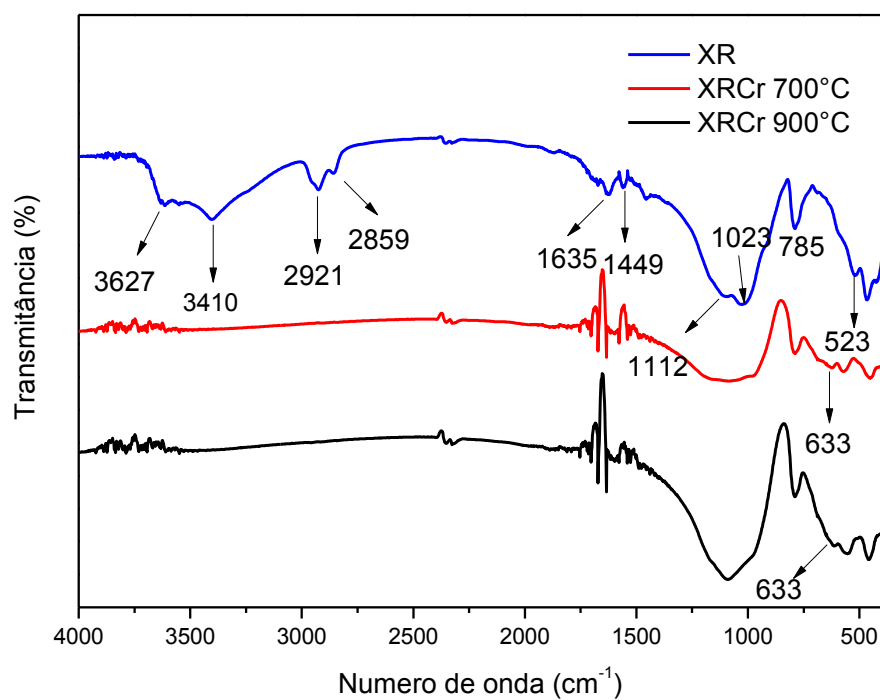


Figura 16 - Espectros de Transmissão na região do infravermelho das amostras de XR e XRCr 700 e 900°C.



Dados referentes às frequências vibracionais observadas e suas respectivas atribuições feitas para os espectros do infravermelho das amostras estão em resumo representados na Tabela 11.

Tabela 11 - Frequência Vibracional e atribuições das amostras.

N° de onda (cm ⁻¹)	Atribuições	XR	XR	XR	XRFe	XRFe	XRCr	XRCr
			700°C	900°C	700°C	900°C	700°C	900°C
3627 e 3410	estiramento O-H de grupos hidroxílicos e de água adsorvida	✓	✓	--	✓	--	--	--
2921 e 2859	vibrações dos grupos alifáticos CH ₃ e CH ₂	✓	--	--	--	--	--	--
1635 e 1449	vibrações C=O dos carboxilatos (vCO)	✓	--	--	--	--	--	--
1112 e 1023	estiramento da ligação Si-O e Si-O-Si	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
785	Deformação δOH da ligação Si-OH	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
633	características do grupo Cr ₂ O ₃	--	--	--	--	--	✓	✓
517	estiramento vM-O (M = metal)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

4.5 MICROSCÓPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ENERGIA DISPERSIVA (MEV/EDS)

As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia dispersiva são mostradas nas Figuras 17 a 26, onde observa-se a heterogeneidade das amostras. A presença de formações de partículas em variados tamanhos, que se mantêm em ambas as temperaturas, demonstrando que apresentam a mesma morfologia. A

análise de EDS corrobora com os resultados obtidos na análise de FRX. Na Figura 17 são observadas formas cúbicas característica da pirita (FeS_2), destacada na região circulada, além de aglomerados. Também verifica-se caráter poroso do material e partículas com placas lamelares geralmente apresentados dos argilominerais, provavelmente de illita e sericita, argilominerais predominantes em xistos pirobetuminosos que também aparecem nas outras micrografias (ZHANG, *et al.*,2017).Verificou-se através da calcinação a decomposição final da pirita, pois a mesma, não aparecem nas micrografias das amostras calcinadas.

As imagens correspondentes as análises por Energia dispersiva (EDS) são das amostras calcinadas a 700°C , Figuras 18, 21 e 24 respectivamente , o espectro EDS é aplicado para confirmar a presença de alguns elementos nas composições, a análise é realizada em diferentes regiões e confirma a presença desses elementos. As análises demonstram a presença de partículas de tamanhos variados, com geometrias não muito uniformes consequência da participação de vários elementos constituintes de fases mineralógicas (Si, Al, Fe, K, etc.). As amostras apresentaram pico equivalente ao ouro (Au), isso porque elas foram revestidas com uma camada de ouro para evitar o surgimento de cargas na superfície que poderia levar a distorção na imagem.

Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura do XR, com ampliação de 2.000x .

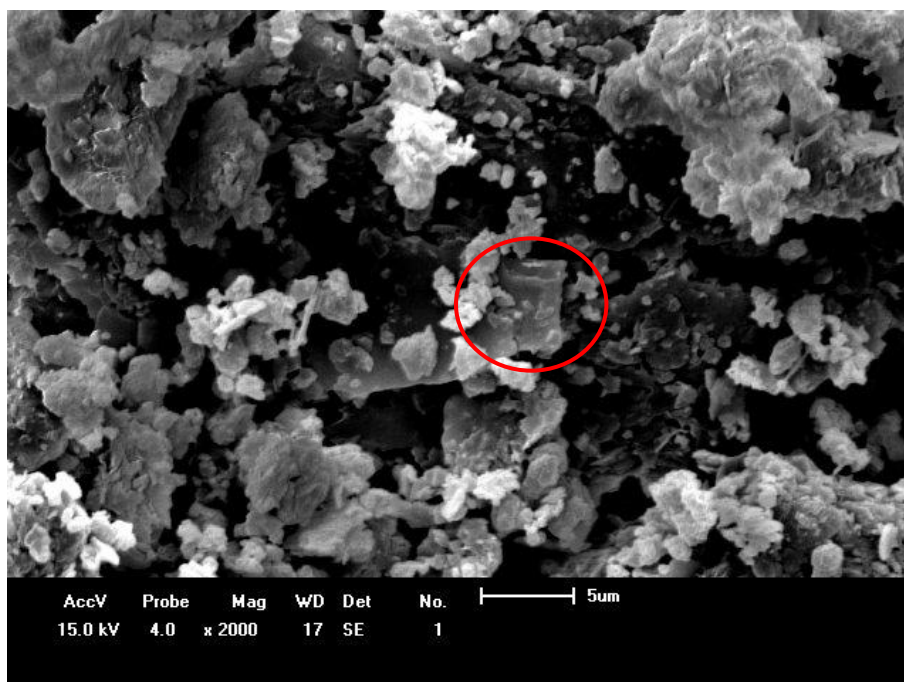
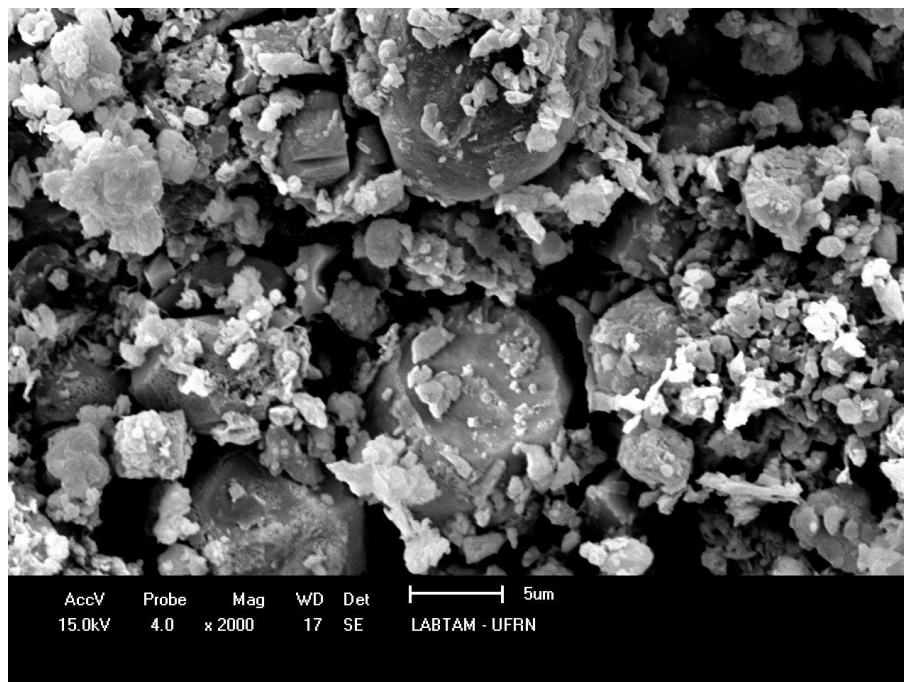


Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura do XR calcinado a 700°C, com ampliação de 2.000x .



Na Figura 19, tem-se a análise por microsonda eletrônica (EDS) do XR, correspondente a micrografia da Figura 18, observamos uma predominância em silício (26%), alumínio (9,9%), ferro (4%), potássio (1,6%), entre outros elementos com o C, O, Mg. Esta informação corrobora com os difratogramas de raios X, onde foram identificadas reflexões correspondentes a esse mineral.

Figura 19 - EDS da amostra de XR 700°C

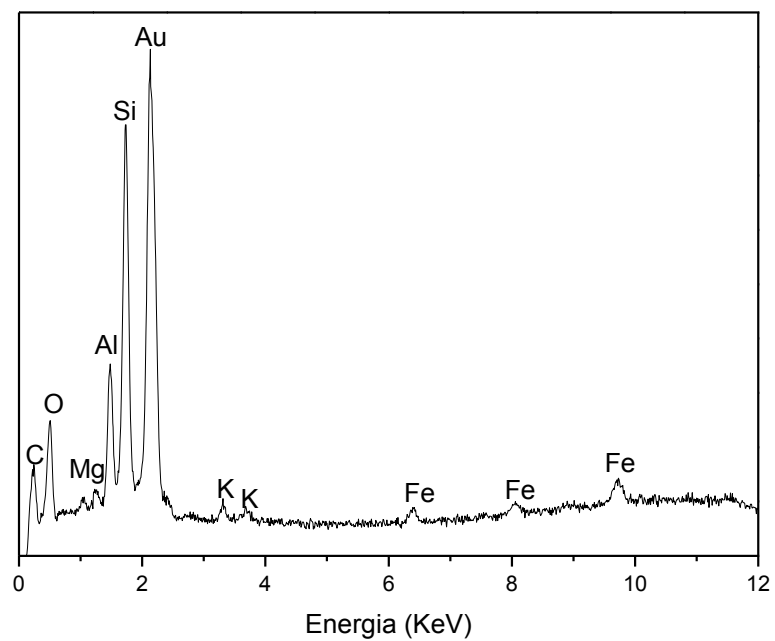


Figura 20 - Microscopia eletrônica de varredura do XR calcinado a 900°C, com ampliação de 2.000x

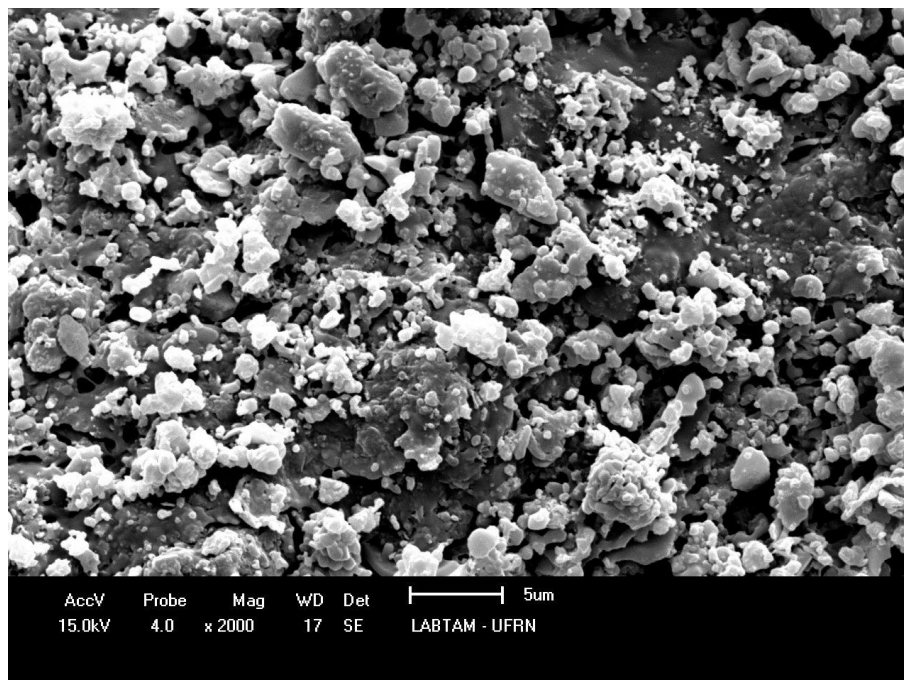
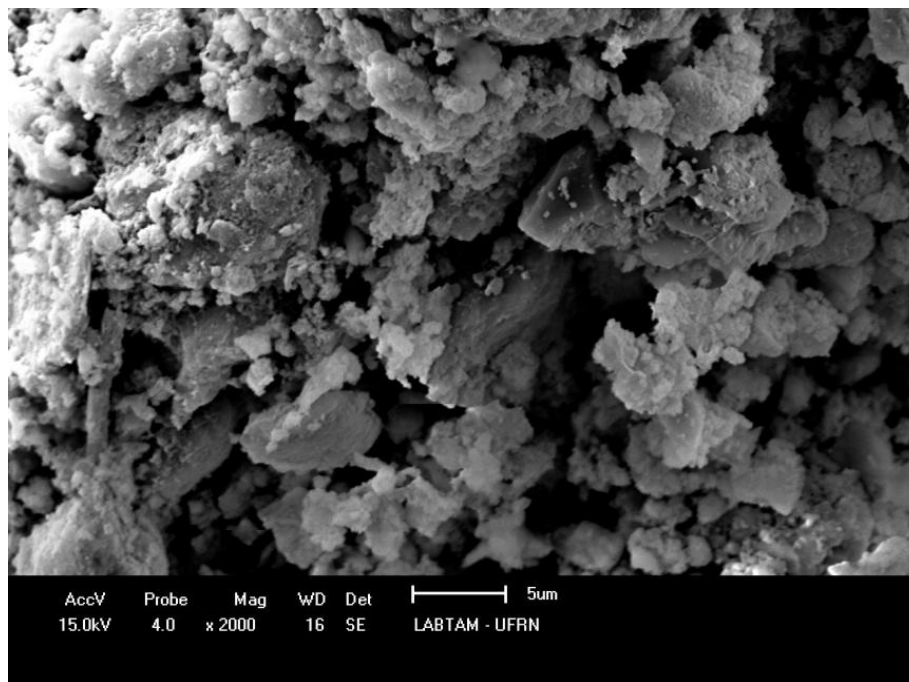


Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura do XRFe calcinado a 700°C, com ampliação de 2.000x



Na Figura 22, a análise de EDS do XRFe 700°C apresenta resultados de silício (25,6%), ferro (23%), alumínio (12,4%), como também, em baixos percentuais, potássio e os outros elementos.

Figura 22 - EDS da amostra de XRFe 700°C

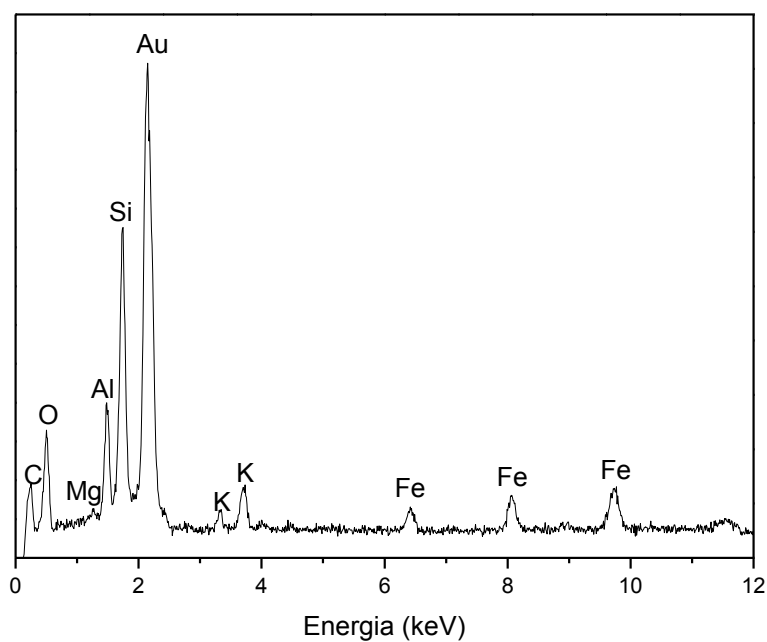


Figura 23 - Microscopia eletrônica de varredura do XRFe calcinado a 900°C, com ampliação de 2.000x

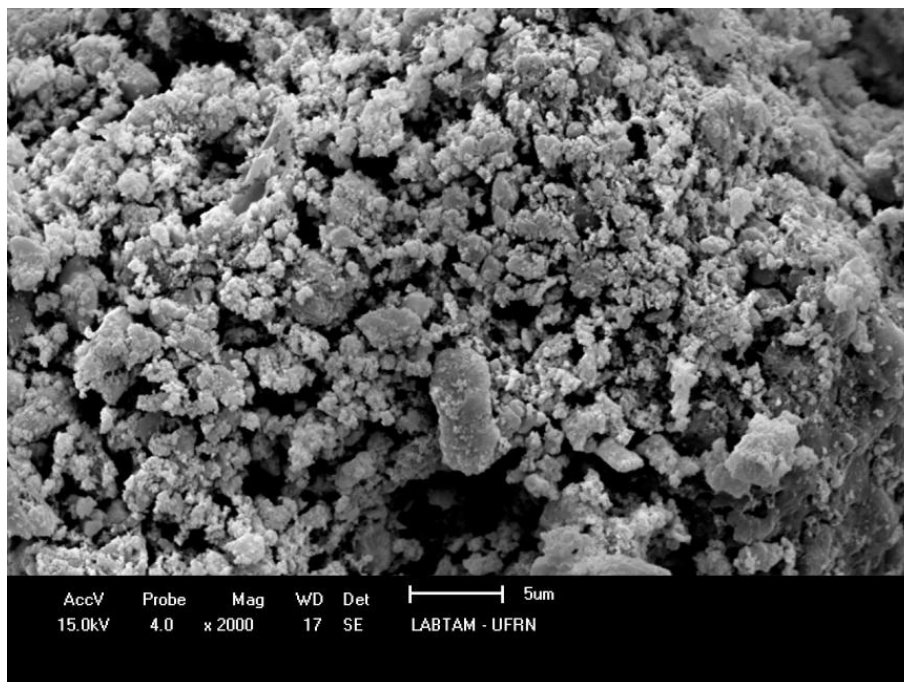
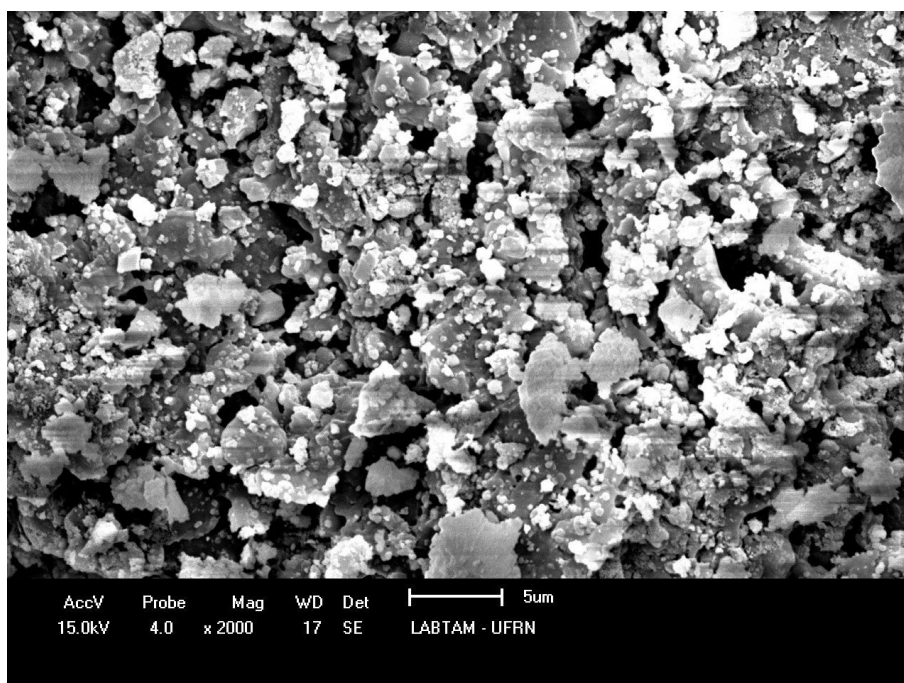


Figura 24 - Microscopia eletrônica de varredura do XRCr calcinado a 700°C, com ampliação de 2.000x



Na Figura 25, a análise de EDS do XRCr apresenta resultados de silício (25,7%), ferro (12,7%), alumínio (6,8%), e picos característicos do cromo, Cr (27,1%) e em baixos percentuais, potássio e os outros elementos.

Figura 25 - EDS da amostra de XRCr 700°C

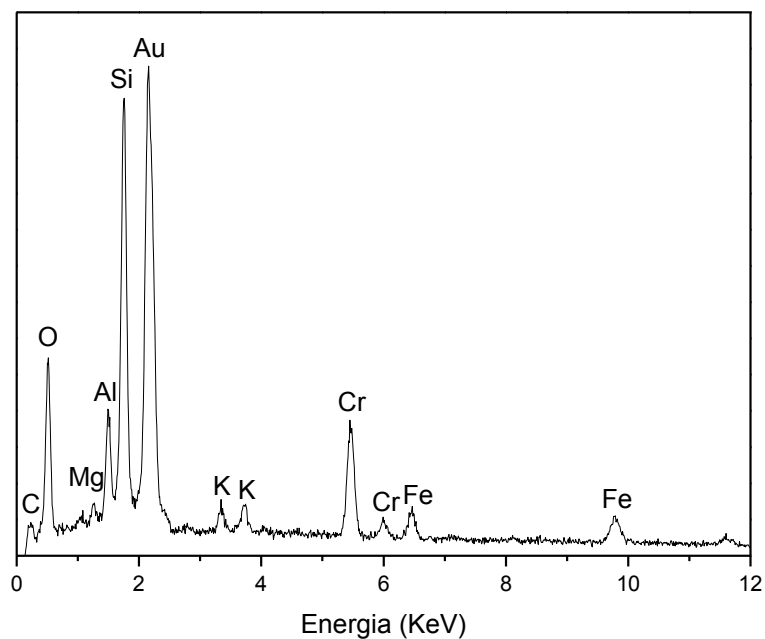
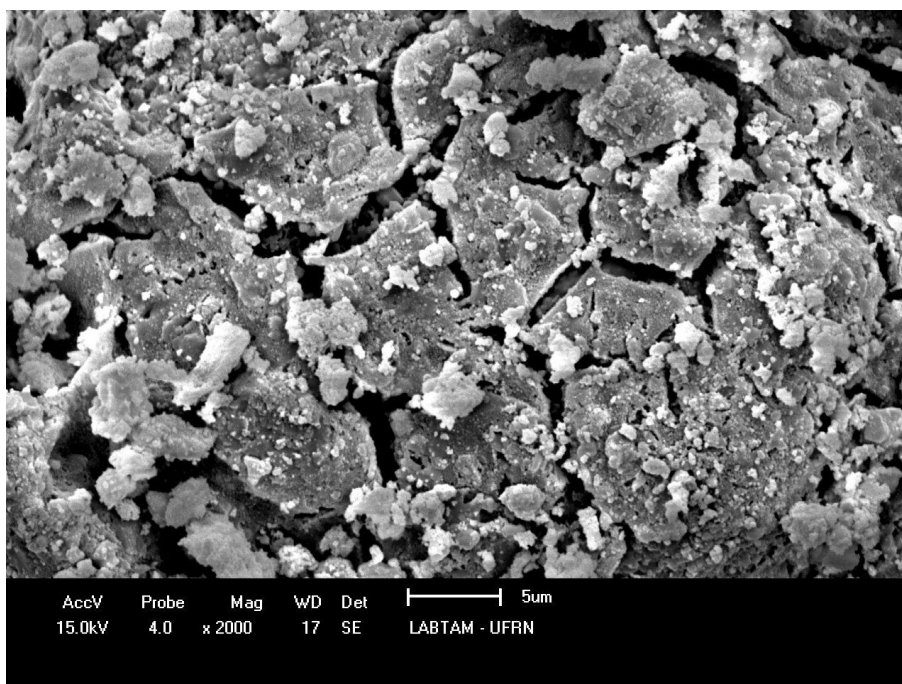


Figura 26 - Microscopia eletrônica de varredura do XRCr calcinado a 900°C, com ampliação de 2.000x

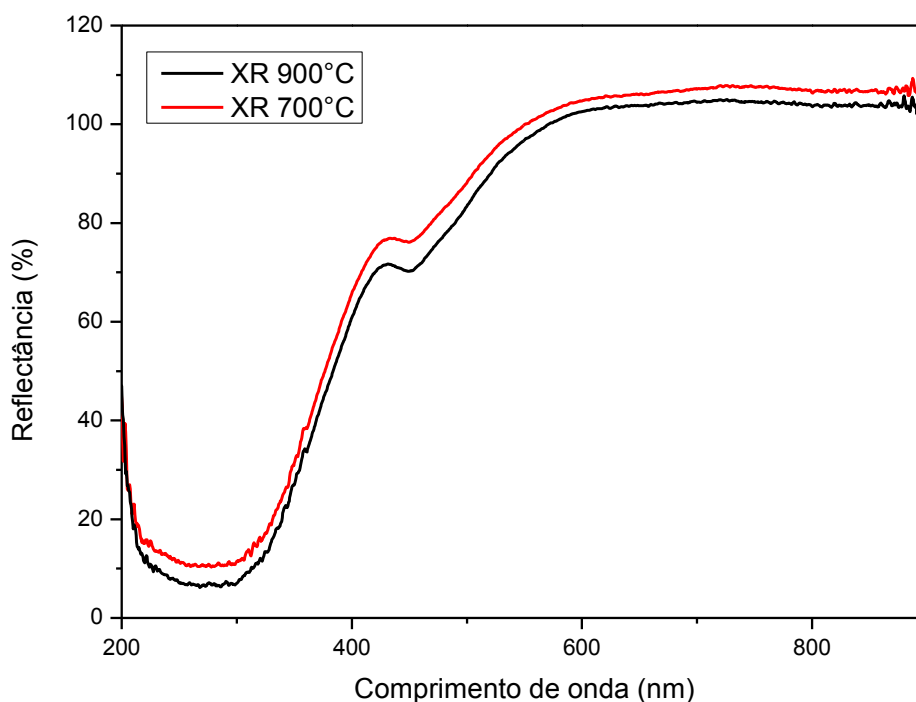


4.6 ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL

Os espectros de reflectância na região do UV-vis dos pigmentos/esmaltes de XR, XRFe e XRCr a 700 e 900°C estão apresentados nas figuras 27, 28 e 29.

Na Figura 27 observamos uma banda bastante intensa, aproximadamente, entre 380 - 428 nm, referente à região do violeta, e outra banda próximo a 454 - 575 nm referente à região do azul. Uma vez que a cor azul é uma cor complementar ao amarelo de acordo com a representação gráfica do sistema CIELab, resultados semelhantes encontramos em CHEN, *et. al.*, (2016). Podemos observar um pigmento marrom claro, isso significa a presença de óxidos simples naturais e em particular os óxidos de ferro, já dão origem a diversas colorações, do amarelo ao marrom (BONDIOLI *et al*, 1998).

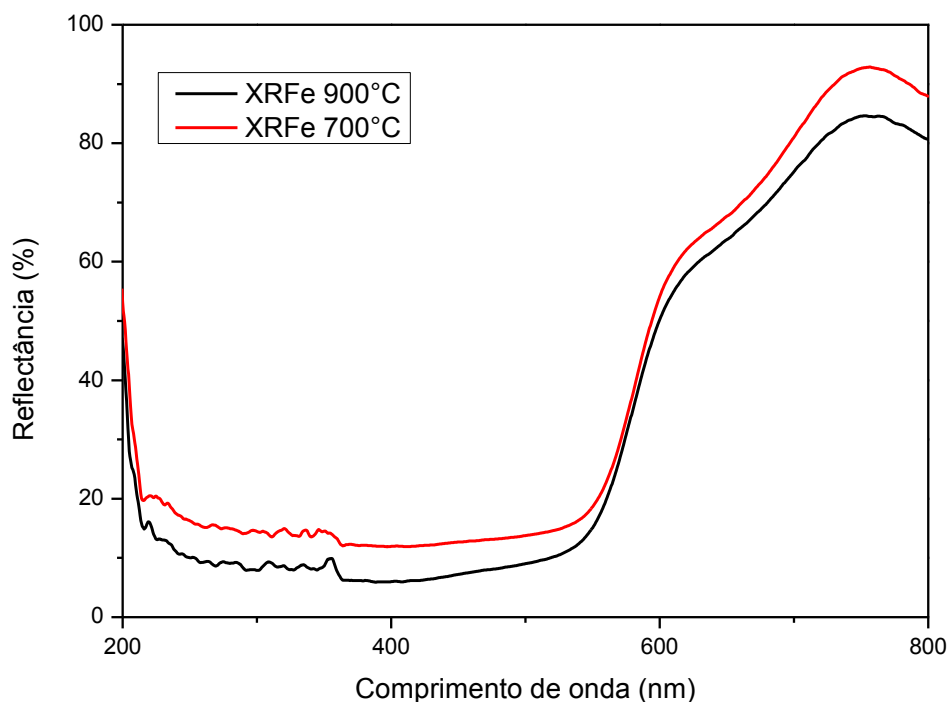
Figura 27 - Espectro de reflectância dos pós de XR calcinados as temperaturas de 700 e 900°C.



Na Figura 28 observamos uma região até 380 é a região do ultravioleta que ocorre a transição de transferência de carga dos orbitais $O_{2p} - Fe_{3d}$. Devido à alta concentração de óxido de ferro na amostra, o íon Fe (III) tornou-se o principal cromóforo do pigmento. O espectro de reflectância do XRFe apresentam o mesmo comportamento do espectro de Fe^{3+} . A banda larga de absorção está relacionada às

transições ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ do íon Fe^{3+} em ambiente octaédrico (LIU et al., 2015). Observa-se uma redução no percentual de reflectância com o aumento da temperatura de calcinação, o que indica que as amostras se tornaram mais escuras.

Figura 28 - Espectro de reflectância dos pós de XRFe calcinados as temperaturas de 700 e 900°C.

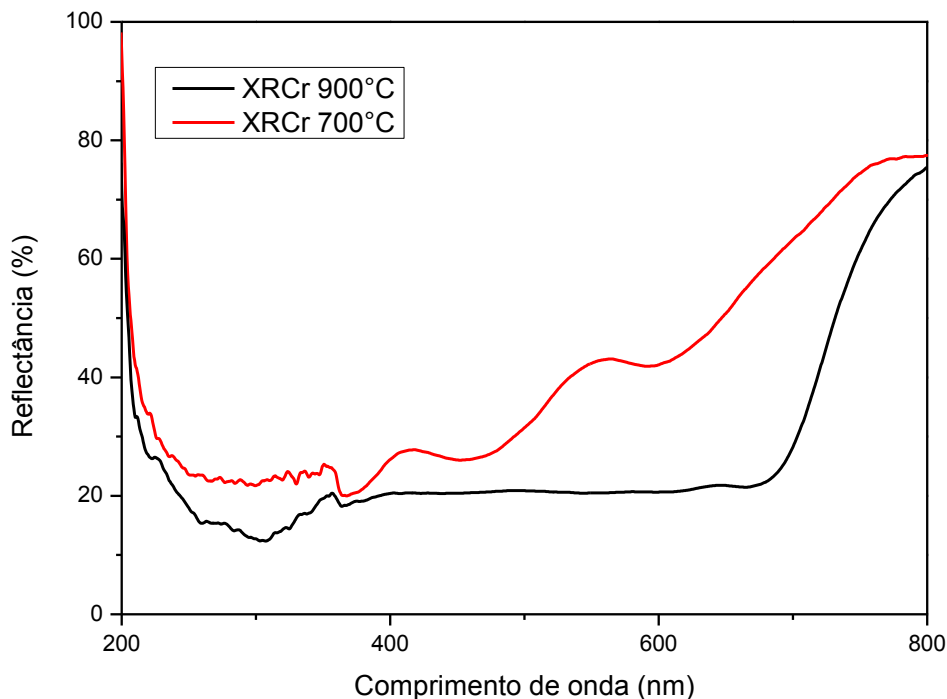


Na Figura 29 temos dois principais íons cromóforos cromo e ferro, há sobreposição de bandas, mas, no espectro as bandas do Cr^{3+} ficaram mais definidas.

A região entre 250 e 370 nm é uma região com baixo percentual de reflectância, ou seja, uma alta absorção, essa região é fora do visível (UV) não influenciando na cor (RANGEL, *et al.*, 2012). Podemos observar uma faixa entre 450 a 600 que é atribuída a região do azul e uma banda intensa que aparece próximo a 700nm, indica que o material está refletindo na região do vermelho.

Os espectros demonstram a presença de bandas de reflectância do Cr^{3+} em sítio octaédrico, com maior intensidade próximo de 400 nm, característico da transição ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$. A banda entre 510 e 650 nm é atribuída as características da transição ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$, próximo a 700 nm atribuída as transições ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^2G)$ e ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^2E({}^2G)$ são classificadas como transições de spin proibido (DONDI *et al.*, 2006; PIMENTEL *et al.*, 2017).

Figura 29 - Espectro de reflectância dos pós de XRCr calcinados as temperaturas de 700 e 900°C.



Para complementar os resultados de espectroscopia de reflectância, uma descrição exata das cores dos pigmentos obtidos neste trabalho foi representada através de números, o que facilita consideravelmente a comunicação e a comparação entre as cores, permitindo inclusive um tratamento quantitativo das diferenças observadas.

4.7 PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS.

As propriedades cromáticas dos pigmentos podem ser avaliadas a partir de seus valores de coordenadas de cor CIE L^* a^* b^* . Esse método permite medir a intensidade de absorção na região visível para obtenção dos parâmetros L^* , referente à luminosidade, quando a luz é refletida ou absorvida pelo objeto que varia do negro (0) ao branco (100), e a tonalidade correspondente ao comprimento de onda predominante (a^* e b^*); a^* que é intensidade de cor vermelho (+) / verde (-) e b^* a intensidade de cor amarelo (+) / azul (-).

Podemos observar que as amostras de pigmentos apresentaram redução nos valores de L^* (diminuiu o percentual de reflectância) com o aumento da temperatura, esses resultados corroboram com os resultados obtidos na reflectância, o que indica que

as amostras tornaram-se mais escuras na cor. Para o parâmetro a^* (que varia do verde ao vermelho) verifica-se redução da cor vermelha com a elevação da temperatura de calcinação para o pigmento XRFe e o parâmetro b^* (que varia do azul ao amarelo) apresenta elevação da cor amarelo com o aumento na temperatura de calcinação do pigmento para as amostras XR e XRCr. Os valores C^* apresentam a riqueza do tom de cor significativamente que aumentou com o aumento da temperatura. A Tabela 12 apresenta as coordenadas colorimétricas L^*a^*b para os esmaltes cerâmicos e a Tabela 13 apresenta as coordenadas colorimétricas L^*a^*b para os pós dos pigmentos.

Tabela 12 - Coordenadas colorimétricas L^*a^*b para os esmaltes cerâmicos.

Referência	Temperatura (°C)	Parâmetros colorimétricos			
		L^*	a^*	b^*	c^*
XR	700°C	87,05	0,83	13,49	13,49
XR	900°C	86,87	1,44	15,22	15,28
XRFe	700°C	56,00	16,97	16,00	35,32
XRFe	900°C	53,19	15,19	12,70	26,01
XRCr	700°C	64,02	5,94	13,66	14,89
XRCr	900°C	54,38	9,27	16,54	18,96

Tabela 13 - Coordenadas colorimétricas L*a*b para os pós.

Referência	Temperatura (°C)	Parâmetros colorimétricos			
		L*	a*	b*	c*
XR	700°C	54,86	11,20	19,61	22,58
XR	900°C	52,46	15,67	24,77	29,31
XRFe	700°C	39,64	30,59	29,61	42,47
XRFe	900°C	36,51	30,45	32,50	44,63
XRCr	700°C	36,54	1,56	14,94	15,02
XRCr	900°C	28,73	8,59	10,18	13,32

Nas Figuras 30, 31 e 32 temos as aparências das superfícies e as cores dos pigmentos obtidos calcinados a 700 e 900°C. As cores dos esmaltes cerâmicos para os pigmentos e os pós estão apresentadas nas Figuras 33 e 34.

Figura 30 - Imagens dos pigmentos XR calcinados a 700 e 900°C.

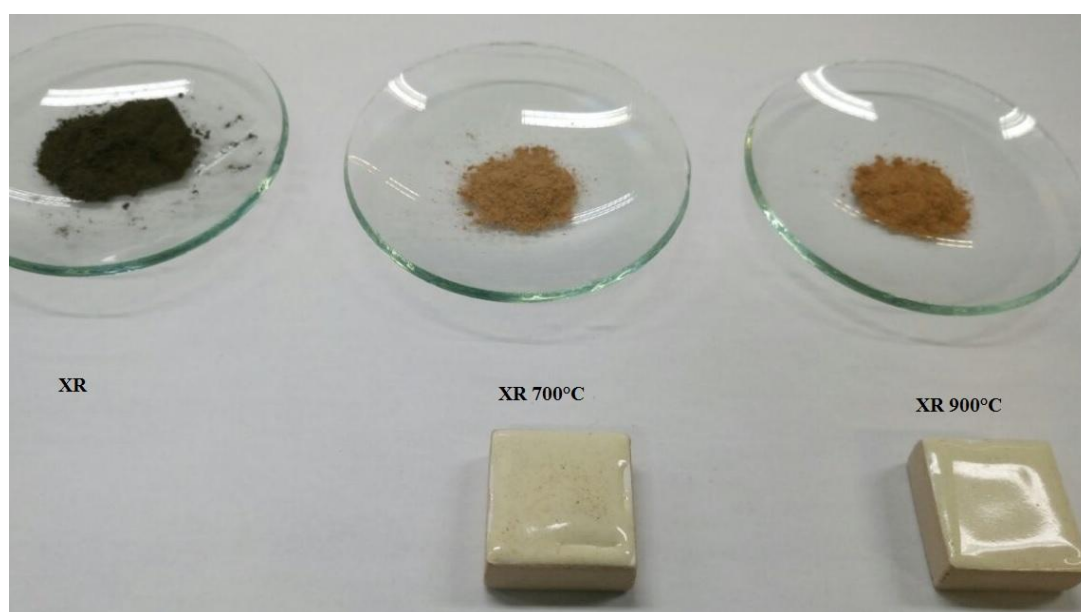


Figura 31 - Imagens dos pigmentos XRFe calcinados a 700 e 900°C.

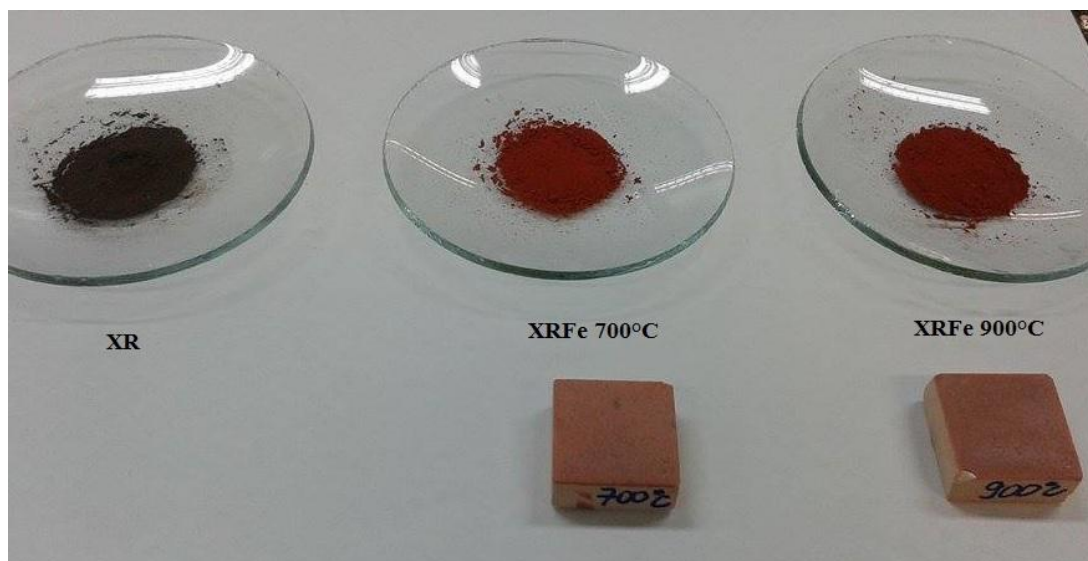


Figura 32 -Imagens dos pigmentos XRCr calcinados a 700 e 900°C.

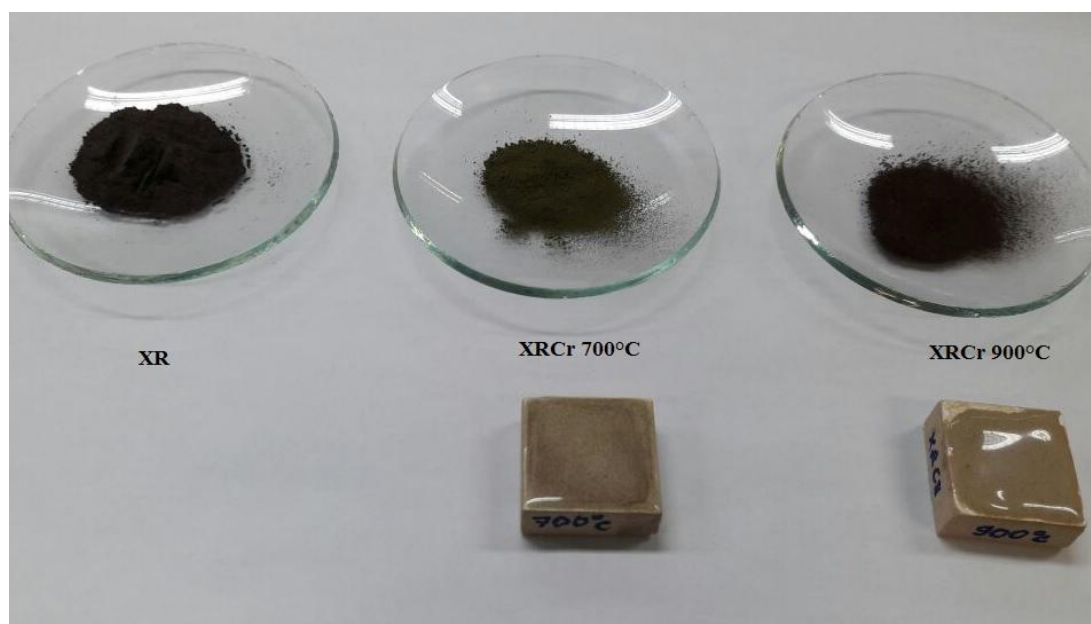


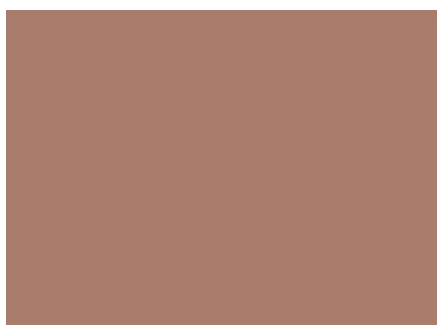
Figura 33 - Cores dos esmaltes cerâmicos para os pigmentos (a) XR 700°C, (b) XR900°C, (c) XRFe 700°C, (d) XRFe 900°C, (e) XRCr 700°C e (f) XRCr 900°C.



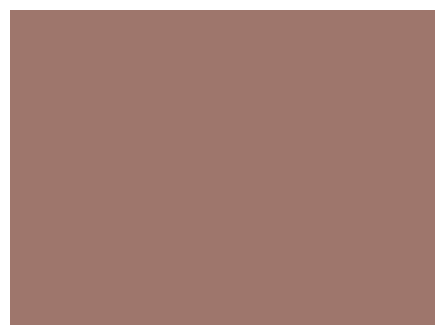
(a) XR 700°C



(b) XR 900°C



(c) XRFe 700°C



(d) XRFe 900°C



(e) XRCr 700°C



(f) XRCr 900°C

Figura 34 - Cores dos pós para os pigmentos (a) XR 700°C, (b) XR900°C, (c) XRFe 700°C, (d) XRFe 900°C, (e) XRCr 700°C e (f) XRCr 900°C.



De acordo com Almeida, *et al.*, (2007) a utilização da frita tem um papel fundamental para manter os pigmentos nos revestimentos principalmente para os revestimentos obtidos em elevadas temperaturas, logo a aplicação de pigmentos industriais é essencial para a obtenção de revestimentos cerâmicos impermeáveis e com características estéticas adequadas.

Em geral, os pigmentos mantiveram suas colorações nas temperaturas de queima do revestimento acima da sua temperatura de decomposição, o que sugere que a utilização da frita proporcionou uma melhor estabilidade do pigmento e uma boa adesão do revestimento ao substrato.

Capítulo 5
CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

Este trabalho demonstra ser tecnologicamente viável, pois o rejeito, xisto retornado, não necessita de pré-tratamento complexo para se adaptar a solução de reciclagem, para uso como pigmento cerâmico.

O procedimento realizado usou o xisto retornado puro e impregnado com ferro e cromo na formulação de pigmentos cerâmicos por impregnação via úmida. Esse método apresenta vantagem de ser rápido, simples e de baixo custo.

A determinação da composição química dos resíduos é essencial para ajustar a estequiometria dos pigmentos. O Xisto retornado é fonte de silício, alumínio, ferro, espécies muito comuns na elaboração de pigmentos. Ele é composto de vários tipos de argilominerais como mica, além de pirita e matéria orgânica.

A análise térmica indica a perda de massa total de aproximadamente 18 % e a temperatura ideal para que ocorra a eliminação do rejeito orgânico desse material é em torno de 500°C, e a partir de 550 °C ocorre desidroxilação da fração dos argilominerais.

As análises de DRX dos XR, XRFe, XRCr todos calcinados a 700 e 900°C mostram alguns compostos com silício, como o quartzo e outros com alumínio, como o feldspato, também aparecem a pirita; o óxido de ferro apareceram reflexões mais intenso nas amostras de XRFe e o óxido de cromo para as amostras de XRCr, como já era esperado. Foi observado nesta análise que com o aumento da temperatura provoca uma reorganização do material.

Esse resultado torna possível a determinação da faixa de temperatura ideal para a produção dos pigmentos que está compreendida entre 700 °C e 900 °C, pois à essas temperaturas as fases se apresentaram-se estáveis. Os resultados do infravermelho para as amostras tratadas a 700 e 900°C não apresentaram as bandas 2921 e 2859 cm^{-1} , que são características grupos alifáticas CH_3 e CH_2 , respectivamente. Essas bandas são atribuídas à matéria orgânicas e só apareceram no XR, conforme esperado, uma vez que a maior parte dessa matéria orgânica foi removida pelo processo de calcinação.

Observa-se nas imagens obtidas por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura nas amostras aglomerados heterogêneos com a tendência ao aumento do tamanho de grão.

Os espectros de reflectância no UV-vis revelaram bandas referentes às transições eletrônicas do Fe^{3+} e Cr^{3+} em sítio octaédrico. Para os pigmentos XR podemos observar um pigmento marrom claro, isso significa a presença de óxido simples naturais e

revelam que o íon Fe^{3+} é o principal íon cromóforo do XR natural e impregnado. As cores dos pigmentos de XRFe - vermelha, resultados da reflectância espectral na região de 600 – 750 nm, referente à região do vermelho. E para os pigmentos XRCr temos dois principais íons cromóforos cromo e ferro no espectro as bandas do Cr^{3+} ficaram mais definidas.

As cores dos pigmentos foram descritas de acordo com os valores das coordenadas cromáticas L^* , a^* e b^* segundo o espaço de cores CIELab. As diferentes cores foram atribuídas principalmente pelos íons cromóforos presentes nas amostras. Observamos que as amostras de pigmentos apresentaram redução nos valores de L^* o que indica que as amostras tornaram-se mais escuras na cor. Para o parâmetro a^* verifica-se redução da cor vermelha com a elevação da temperatura de calcinação para o pigmento XRFe (16,00 – 15,19) e o parâmetro b^* apresenta elevação da cor amarelo com o aumento na temperatura de calcinação do pigmento para as amostras XR (13,49 – 15,28) e XRCr (14,89 – 18,96).

A realização deste trabalho permitiu esclarecer aspectos relevantes da valorização do XR na formulação de pigmentos cerâmicos.

Por se tratar de um rejeito industrial, a utilização do xisto retornado, para este fim ajuda também na minimização do descarte do mesmo no meio ambiente, além de que agrega valor a esse produto. Finalmente, este trabalho revelou novos pigmentos com potencial para serem aplicados em esmaltes cerâmicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS

AHMED, N. M.; ATTIA, A.; SELIM, M. M., “The effect of cobalt oxide on zinc oxide in a new anticorrosive green pigment”, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, v. 52, n. 6, pp. 353-364, 2005.

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, p. 57-61, 2007.

AHLUWALIA P. K., NEMA A. K., “A life cycle based multi-objective optimization model for the management of computer waste”, *Resources, Conservation and Recycling*, 51, p. 792-826 , 2007.

ARREIRO, M. E. A.; SANTOS, R. C.; SILVA, V. J.; LIRA, H. L.; NEVES, G. A., MENEZES, R. R.; SANTANA, L. N. L.. Resíduo de quartzito - matéria-prima alternativa para uso em massas de cerâmica estrutural. *Cerâmica*, 62, p 170-178, 2016.

ARUNA, S.T.; MUKASYAN, A.S., Combustion synthesis and nanomaterials, *Curr. Opin. Solid State & Mater. Sci.* 12 , 3 e 4, p 44 - 50, 2008.

BADENES, J.A ; LLUSAR, M ; TENA, M.A ; CALBO, J ; MONRÓS, G., “Praseodymium-Doped Cubic Ca-ZrO₂ Ceramic Stain”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 22, n. 12, p. 1981-1990, 2002.

BENHAMMOU, A.; HAFIANE E.Y.; ABOURRICHE, A.; ABOULIATIM, Y.; NIBOU, L.; YAACOUBI, A.; TESSIER-DOYEN, N.; SMITH, A. ; TANOUTI, B. Effects of oil shale addition and sintering cycle on the microstructure and mechanical properties of porous cordierite-ceramic, *Ceramics International*, 40 p. 8937–8944, 2006.

BILLMEYER, F. W. Principles of color technology. 2.Ed. New York: **John Wiley Sons**, 1981. 240p.

BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A. P. N. Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial. **Cerâmica Industrial**, 3:13, 1998.

BONDIOLI, F.; FERRARI, A. M.; MANFREDINI, T.; CARACOCHE, M. C., "Inorganic pigments for ceramic application: new systems and synthesis methods", Actas X Congresso Argentino e Internacional de Cerâmica, Vidrio y Refractários /V Congresso de Cerâmica del Mercosul, Buenos Aires, pp. 9-16 (2000).

BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; ROMAGNOLI, M. J. **Euro. Ceram. Soc.**, v. 26, n. 3, p. 311-316, 2006.

BONDIOLI, F. Inorganic pigments to colour ceramic materials: state of the art and future trends, Università di Modena e Reggio Emilia Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente. Via Vignolese 905, 41100 Modena (I), 2008.

BURGYAN, A.; EPPLER, R. A. Classification of mixed-metal-oxide inorganic pigments. **Ceramic Bulletin**, v. 62, n. 9, p. 1001-1003, 1983.

BYK-GARDNER. Color perception, light source, color systems and color instrumental. Disponível em: < <http://www.byk-gardner.com/color.php> > . Acesso em: 30/03/2017.

CASQUEIRA, R. G.; SHIRLENY, S. F. Pigmentos Inorgânicos: propriedades, métodos de síntese e aplicações. Série Rochas e Minerais Industriais, 12, 46p. CETEM/MCT, 46p, Rio de Janeiro, 2008.

CALLISTER JR., W. D., **Fundamentals of materials science and engineering – Uma Introdução**. Quinta edição, LTC editora, 2002.

CASALI, G., Pigmentos cerâmicos nanométricos a base de CeO₂ dopado com Pr₆O₁₁, NiO e CoO., Programa de Pós-Graduação em Química (Tese de Doutorado), UFSCar, São Carlos, p. 114, 2005.

CHEN, Y.; FURMANN, A.; MASTALERZ, M.; SCHIMMELMANN, A.; Quantitative analysis of shales by KBr-FTIR and micro-FTIR. **Fuel**, v. 116, p.538-549, 2014.

CHEN, S.; CAI, M.; MA, X. Environmental-friendly yellow pigments based on Zr doped $y_4\text{MoO}_9$, **Journal of Alloys and Compounds**, 689, 36 - 40, 2016.

CIE. Comission Internationale de L'éclairage. Technical Report. Viena, Austria: CIE 15.2-1986.

COSTA, A. F.; PIMENTEL, P. M.; MELO, D. M. A.; CÂMARA, M. S. C. ; CHANTELE, L.; MELO, M. A. F.; MEDEIROS, R. L. B. A. Preparação de pigmentos de aluminatos de cobalto para aplicação em vidrados cerâmicos. **Cerâmica**, 62, 179-185, 2016.

COSTA, M. G. C. **Valorização de resíduos industriais na formulação de produtos e pigmentos cerâmicos**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de Aveiro, Aveiro, 2009.

COSTA, A. F. **Pigmentos a base de Cobalto para aplicação em revestimentos cerâmicos**, 2014, (Tese) Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

COSTA, G., HAJAJI, W., RIBEIROA, M. J., SEABRAB, M. P., LABRINCHA, J. A. Pigmentos Cerâmicos Formulados com Resíduos Industriais. **Cerâmica Industrial**, 20(2), p.14 - 21, 2015.

COSTA NETO, C.; FONSECA, M. C.; FONSECA, M. V. A.; CUNHA, T. P. **Cerâmica** v. 27, 357. 1981

COSTA NETO, C. Xistos oleígenos: Matéria prima que o Brasil tem. **Química Nova**, v. 3, n. 2, p. 64-103, 1980.

COSTA NETO, C; CONCHA, F.J. M.; AQUINO NETO, F. R.; DÁVILA, L. A.; SILVA ARAÚJO, M. S; PINHO, L. R N.; CARVALHAES, S. F. **Aproveitamento do**

enxofre do xisto da Formação Irati. Anais da Academia Brasileira de Ciências, v. 50, n. 2, p. 173-186, 1978.

CUNHA, J. D.; MELO, D. M. A.; MARTINELLI, A. E.; MELO, M. A. F.; MAIA, L.; CUNHA, S. D. Ceramic Pigment Obtained by Polimeric Precursors. **Dyes and Pigments**, v. 65, n.1, p. 11-14, april. 2005.

CULLITY, B.D. e STOCK, S.R. **Elements of X-Ray Diffraction.** Third Edition. Ed. Pearson Education Limited, p. 654. 2014

DAL BÓ, M.; MELCHIADES , F. G.; BOSCHI , A. O.; HOTZA, D. Efeito das propriedades dos esmaltes e engobes sobre a curvatura de revestimentos cerâmicos. *Cerâmica* 58, p. 118-125. 2012.

DINNEBIER, R.E.; BILLINGE S.J.L., *Powder Diffraction: Theory and Practice*, Royal Society of Chemistry, 2008.

Disponível em: <<http://www.chemat.com/chemattechnology/SolGel.aspx>>. Acesso em: 02 abril 2017.

DONDI, M.; CRUCIANI, G.; GUARINI, G.; MATTEUCCI, F.; RAIMONDO, M. The role of counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni- and V-doped rutile ceramic pigments Part 2. Colour and technological properties, **Ceramics International** 32 p. 393 - 405, 2006.

DOYNOV, M.; DIMITROV, T.; KOZHUKHAROV, S. Alternative technological approach for synthesis of ceramic pigments by waste materials recycling . **Boletín de La sociedad Española de cerâmica y vidrio.** 55, p. 63 -70. 2016.

EPPLER, R. A. Cobalt-free black pigment. **Ceramic Bulletin**, v. 60, p. 562-565, 1981.

EPPLER, R. A.; EPPLER D. R. *Glazes and glass coatings.* 1st edition. Ohio, USA: **The American Ceramic Society**, 332 p. 2000.

FAN, C.; YAN, J.; HUANG, Y.; HAN, X.; JIANG, X. XRD and TG-FTIR study of the effect of mineral matrix on the pyrolysis and combustion of organic matter in shale char. **Fuel** 139, p. 502–510, 2015.

FARIAS, R. F.; OLIVEIRA, O. A.; BEZERRA, C. W. B.; OLIVEIRA, A. B.; AIROLDI, C.; MAIA, E.C.P.; DEMICHELI, C. P.; SALLES, M. R.; GONÇALVES, N. S.; MACHADO, S. P. **Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades**. Campinas: Editora Átomo, 2005.

FETTER, G., BOSCH, P., LÓPEZ, T., ZrO₂ and Cu/ZrO₂ sol-gel synthesis in presence of microwave irradiation. **J. Sol-Gel Sc. Tech.** **23**, 199–203, 2002.

FONSECA, M. V. A.; NASCIMENTO, R. S. V.; SOUZA SANTOS, P.; COSTA NETO, C. **Xisto retornado: estudos fundamentais com vistas a seu aproveitamento (parte 1)**. Boletim Tecnológico da Petrobrás, v. 32, n. 1/2, p. 35-39, 1989.

FONSECA, M. V. A, **Reciclagem de rejeitos sólidos: desenvolvimento, em escala de laboratório, de materiais vítreos a partir do xisto retornado de São Mateus do Sul, PR**. Tese de Doutorado, Programa de Engenharia química, USP, São Paulo, SP, 1990.

FURUKAWA, S., MASUI, T., IMANAKA, N., Synthesis of new environment-friendly yellow pigments, *J. Alloys Compd.* 418 (2006) 255.

FURUKAWA, S., MASUI, T. and IMANAKA, N. “Synthesis of New Environment-Friendly Yellow Pigments”, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 418, n. 1-2, p. 255-258, 2006.

GEOL NA, J.; HYUN IM, C.; CHUNG, S. H.; LEE, K. B. Effect of oil shale retorting temperature on shale oil yield and properties. **Fuel** 95, p. 131–135, 2012.

GOVEIA, J. C. **Estudo colorimétrico da translucidez de materiais restauradores odontológicos**. 2004. 110 p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, 2004.

GONÇALVES, P. R. G.; RANGEL, J. H. G.; OLIVEIRA, M. M.; AZEVEDO E.; SANTOS, L. P. S.; LONGO, E. Síntese de pigmentos pretos à base de Fe, Co e Cr pela rota dos precursores poliméricos. *Cerâmica*, 52: 293, 2006.

GUGLIELMI, D.; NEVES W.; BUOSO A. Caracterização da Carboximetilcelulose Comercial. Cecrisa Revestimento Cerâmicos S/A, Criciúma SC. **Cerâmica Industrial** 13 (5). 2008.

HASSEL, A. J.; GROSSMANN, A. C.; SCHMITTER, M.; BALKE, Z.; BUZELLO, A. M. Interexaminer reliability in clinical measurement of $I^*c^*h^*$ values of anterior teeth using a spectrophotometer. *Int. J. of Prosth Odont Lombard*, v. 20, n. 1, p. 79-84, 2007.

IONASHIRO, M. **Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**, Ed. GIZ, p. 98, 2004.

JENKINS, R.; GOULD; R.W.; GEDCKE, D. **Quantitative X-ray Spectrometry**. 2° ed. New York: Marcel Dekker. p. 202 . 1995.

JOLLY, W. L. **Modern Inorganic Chemistry**. Second edition. McGraw-Hill Book Co., New York, p. 655, 1991.

JOZANIKOHAN, G. ; SAHABI, F. ; NOROUZI, G.H. ; MEMARIAN, H.; MOSHIRI, B. Quantitative analysis of the clay minerals in the Shurijeh Reservoir Formation using combined X-ray analytical techniques. *Russian Geology and Geophysics*, v.57, p. 1048–106,(2016).

KAKIHANA, M., YOSHIMURA, M., “Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method” *Bull. Chem. Soc. Japan* 72, 1427-1443, 1999.

KUMARI, L.S.; GAYATHRI, T.H.; SAMEERA, S.F.; RAO, P.P. Y-doped Bi₂MoO₆ yellow pigments for the coloration of plastic, *J. Am. Ceram. Soc.* V. 94, p. 320-323. 2011.

KUMAR, R.; BANSAL, V.; BADHE, R. M.; MADHIRA, I. S. S.; SUGUMARAN, V.; AHMED, S.; CHRISTOPHER, J.; PATEL, M. B.; BASU, B. Characterization of Indian origin oil shale using advanced analytical techniques. **Fuel**, v. 113, p.610-616, 2013.

LANG, A.R. Dyes and pigments: new research. **Nova Science Publishers, Inc.** New York, 2009.

Lee, D.J. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blucher, p. 328-333, 1999.

LI, C.; SUN, H.; BAI, J.; LI, L. Innovative methodology for comprehensive utilization of iron ore tailings: Part 1. The recovery of iron from iron ore tailings using magnetic separation after magnetizing roasting. **Journal of Hazardous Materials**. 174, p.71-77. 2010.

LI, C.; SUN, H.; YI, Z.; LI, L. Innovative methodology for comprehensive utilization of iron ore tailings: Part 2. The residues after iron recovery from iron ore tailings to prepare cementitious material. **Journal of Hazardous Materials**. 174, p. 78–83. 2010.

LIMA, R. C. **Pigmentos nanométricos de alumina dopada com ferro, níquel e manganês**. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. UFSCar/SP. São Carlos, 2006.

LIU, C.; YE, M.; HAN, A.; LI, J. Structural analysis and characterization of doped spinel $\text{Co}_{2-x}\text{M}_x\text{TiO}_4$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ and Zn^{2+}) coated mica composite pigments. **Ceramics International**, vol. 41, p. 5537-5546, 2015.

LIU, L.; HAN, A.; YE, M.; ZHAO, M. Synthesis and characterization of Al^{3+} doped LaFeO_3 compounds: A novel inorganic pigments with high near-infrared reflectance. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 132, p. 377–384, (2015).

LOPES, K. P. **Desenvolvimento de pigmentos nanométricos encapsulados**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química. UFSCar/SP. São Carlos, 2004.

LOPES, A.; BOM, A. L.; MONTEIRO, C.; BARBOSA, D. Glossário sobre cor e colorimetria. Departamento de consultoria da ITG. 2011. Disponível em: <http://www.itgcom.com/cor_colorimetria.html> Acesso em: 30/03/2017.

MAHATA, T.; DAS, G.; MISHRA, R. K.; SHARMA, B. P. Combustion Synthesis of Gadolinia Doped Ceria Powder. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 391, n. 1-2, p. 129-135, 2005.

MAIA, A. O. G. **Sinterização de nanopartículas de NiO por gelatina comestível**. 121 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Ceará, UFC, Fortaleza, 2005.

MELCHIADES F. G.; BOSCHI A. O., “Cores e tonalidades em revestimentos cerâmicos”, **Cerâmica Industrial**, 4, p. 11-18, 1999.

MELCHIADES, F. G.; NETO, C. L.; ALVES, H. J.; BOSCHI, A. O. Formulação de Fritas Cerâmicas com Auxílio da Técnica de Planejamento Estatístico de Experimentos. *Cerâmica Industrial*, V. 14, n. 3, p. 23-29, 2009.

MONRÓS, G. **El color de la cerámica: nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica**. Castellón de la Plana: Publicacions de la Universitat Jaume I, 2003.

NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D. IR, XRD and SEM studies on the mechanism of adsorption of dyes and phenols by coir pith carbon from aqueous phase. **Microchemical Journal**, 82, p. 43 – 48, 2006.

NASCIMENTO, R. A. M.; MAGALHÃES, J.; PEREIRA, E.; AMORIM, L.V. Degradação térmica de fluidos de perfuração argilosos aditivados com polímeros e lubrificante. **Matéria**, v. 18, n. 2, p. 1329–1339, 2013.

NASSAU K. The physics and chemistry of color. The fifteen causes of color, **Wiley Intersciences**, New York (1983).

NEBORT-DÍAZ, I.; MARCHAL, M.; IRÚN, M.; e CARDA, J. B. **Nuevas tecnologías para el sector cerámico**. Universidad Jaume I. (2000).

NICOLINI, J.; PEREIRA, B. F.; PILLONB, C. N.; MACHADOC, V. G.; LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B.; MANGRICH, A. S. Characterization of Brazilian oil shale byproducts planned for use as soil conditioners for food and agro-energy production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.90, p. 112-117, 2011.

OLIVEIRA, H. J.; LABRINCHA, J. A. Esmaltes e Engobes para Monoporosa. **Cerâmica Industrial**, v. 7 (2), p. 25 – 29, 2002.

OVČAČÍKOVÁ, H.; VLČEK, J.; KLÁROVÁ, M.; TOPINKOVÁ, M. Metallurgy dusts as a pigment for glazes and engobes. **Ceramics International** 43, p. 7789–7796, 2017.

PADULA, V. T. **Estudos geológicos da Formação Irati** – Sul do Brasil. Boletim Tecnológico da Petrobrás, v. 11, n. 8, p. 407-430, 1968.

PAIVA-SANTOS, C.O. **Aplicações do método de Rietveld**, Tese, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.

PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M. ; KRIZ, G.S., **Introdução à espectroscopia**. Tradução da 4º ed. norte-americana. São Paulo: Cengage Learning, p.716. 2010.

PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, U. S. N. 3, 330, 697, JULY 11, 1967.

PEREIRA, O.C. e BERNARDIN, A.M., .Ceramic colorant from untreated iron ore residue. **Journal of Hazardous Materials**, 233– 234, p.103– 111. 2012.

PETRO & QUÍMICA, Brasil deve exportar tecnologia de exploração do xisto. Ed. Valete, v. 263, p. 18 -25, 2004.

PIMENTEL, P. M, SILVA JR.,C. N., MELO, D. M. A., MELO, M. A. F., MALDONADO, G. & HENRIQUE, D. M. Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução. **Cerâmica**, v.52, p. 194-199. 2006.

PIMENTEL, P. M., GONZALEZ, G., MELO, M. F. A., MELO, D. M. A., SILVA, C. N. & ASSUNÇÃO, A. L. C. Removal of lead ions from aqueous solution by retorted shale. **Separation and Purification technology**, v. 56, pp. 348-353, 2007.

PIMENTEL, P. M., OLIVEIRA, R. M. P. B., MELO, D. M. A., ANJOS, M. J., MELO, M. A. F. & GONZÁLEZ, G. Characterization of Retorted Shale for Use in Heavy Metal Removal. **Applied Clay Science**, v.48, p. 375–378, 2010.

Pimentel, P. M.; Ferreira, K. M. B.; Gomes, D. K. S.; Costa, A. F.; Mello, D. M. A.; Oliveira, R. M. P. B. Optical and Structural Properties of Lanthanum Chromite Synthesized by Microwave Assisted Self-Combustion Method. **Materials Science Forum**, V. 881, p. 7-11, 2017.

PRADO, P. F. **Remoção de óleos e graxas e arsênio de efluente industrial utilizando xisto retornado**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil. 2008.

PRESTES, R. C., Colágeno e Seus Derivados: Características e Aplicações em Produtos Cárneos. **Unopar, Cient Ciênc Biol Saúde**;15(1):p.65-74, 2013.

PUC – RIO. Capítulo 2. Fundamentos da colorimetria. Digital nº 0212156/CA. Acessado em fev/ 2017.

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. 26, n. 15, p. 3825-3830, 2001.

RANGEL, J. H. G.; PEREIRA, E. B. S.; GONÇALVES JÚNIOR, P. R. G.; OLIVEIRA, M. M.; VASCONCELOS, J. S.; e LONGO, E. Síntese e caracterização estrutural de pigmentos cerâmicos a base de cromita por método químico. **Holos**, 28, v. 4, p. 3 -13, 2012.

RIBAS, L.; NETO, J. M. dos R.; FRANÇA, A. B. ; PORTO ALEGRE, H. K. The behavior of Irati oil shale before and after the pyrolysis process. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 152, p. 156-164, 2017.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures **J. Appl. Cryst.** 2, p. 65-71, 1969.

SAVAKAR, D.G.; ANAMI, B.S. Recognition and classification of food grains, fruits and flowers using machine vision. **International Journal of Food Engineering**. v. 5, Article 14 . 2009.

SANTIAGO, R. C. **Rejeito de Xisto como Adsorvente para Remoção de Fenol em Águas Produzidas na Indústria de Petróleo**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo). Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

SCHMIDT, H. Chemistry of material preparation by the sol-gel process, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, n. 1-3, p. 51-64, 1988.

SKOOG, D. A.; WEST, D. W.; HOLLER, F. J. **Fundamentals of Analytical Chemistry**, 6th ed., Saunders College Publishing: New York, 1992.

SILVA, A. L. M. F.; FELIPE, A. M. P. F.; SOUZA, J. A. S. Ajuste de modelo reológico para esmalte cerâmico formulado com frita cerâmica de diferente granulometria. **Holos**, 32, v. 7, p. 100 -109, 2016.

SILVA, M. F. D. **Impregnação de metais em xisto retornado para uso como adsorventes**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

SILVA, R. C.; PIANARO, S. A. Vidrados transparentes e opacos obtidos a partir de rejeitos de xisto. **Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2003.

SPINELLI, A. ; OLIVEIRA, A. P. N. ; PASKOCIMAS, C. A. Síntese de Pigmento Cerâmico de Óxido de Ferro Encapsulado em Sílica Amorfa para Aplicações Cerâmicas a Altas Temperaturas (1100-1200 °C). **Cerâmica Industrial**, 8 (1) , p. 46- 50. 2003.

SREERAM, K.J., SRINIVASAN, R., DEVI, J.M., NAIR, B.U., RAMASAMI, T., Cerium molybdenum oxides for environmentally benign pigments, **Dyes Pigments** 75, p. 687 e 692. 2007

SOUZA SANTOS, P.; Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras, Ed. Edgard Blucher, São Paulo, 1975.

STEFANI, R. **Pigmentos cerâmicos rosa de cromo-estanho**. 104p. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, 1998.

SONG, Y.; WEI, W.; QU, X. Colorimetric biosensing using smart materials. **Adv Mater**, 23:4215e36. 2011.

TAYLOR, J.R.; BULL, A.C. Ceramics Glaze Techonology, **Institute of Ceramics**, Pergamon Press, 1986.

TILEY, R. J. D. Colour and optical properties of materials, **John Wiley & Sons**, Chichester (2000).

VIEIRA, F.T.G. Influência dos contra-ions (antimônio ou molibdênio) em pigmentos à base de TiO₂: Cr. Dissertação de Mestrado. João Pessoa. Programa de Pós Graduação em Química, UFPB,2007.

WANG, Z.; DENG, S.; GU, Q.; ZHANG, Y.; CUI, X.; WANG, H. Pyrolysis kinetic study of Huadian oil shale, spent oil shale and their mixtures by thermogravimetric analysis, **Fuel Processing Technology**. V. 110, p. 103–108. 2013.

WANG, J.; XIE, L.; XIE, H.; REN, L.; HE, B.; LI, C.; YANG, Z.; GAO, C. Effect of layer orientation on acoustic emission characteristics of anisotropic shale in Brazilian tests. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, 36, p. 1120 – 1129, 2016.

WEE, A. G.; MONAGHAN, P. and JOHNSTON, W. M. Variation in color between intended matched shade and fabricated shade of dental porcelain. **J Prosthet Dent**, 87. p. 657- 666, 2002.

WEST, A. R. Basic Solid State Chemistry, **Wiley e Sons**, great britain, 1991.

WOOD, P., GLASSER, F.P., “Preparation and properties of pigmentary grade BiVO₄ precipitated from aqueous solution”, **Ceramics International**, v. 30, p. 875-882, 2004.

WU, D.; SUN, D.-W. Colour measurements by computer vision for food quality control - a review. *Trends in Food Science & Technology*, v. 29, n. 1, p. 5 - 20, 2013.

YU, X.; LUO, Z.; YANG, X.; JIANG, H.; ZHOU, E.; ZHANG, B.; DONG, L. Oil shale separation using a novel combined dry beneficiation process, **Fuel**, v.180, p. 148–156. 2016.

ZANNINI, P. Colore, pigmenti e colorazione in: *Ceramica*, Published by Società Ceràmica Italiana Modena. 1^a ed., itàlia, 2003.

ZHANG, J.; LI, X.; WEI, Q.; GAO, W.; LIANG, W.; WANG, Z.; WANG, F. Quantitative characterization of pore-fracture system of organic-rich marine-continental shale reservoirs: A case study of the Upper Permian Longtan Formation, Southern Sichuan Basin, China. **Fuel**, v. 200, p.272-281, 2017.