



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMIÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ANA PAULA CALDAS DAVI

OBTENÇÃO DE PIGMENTOS À BASE DE CINZAS DE ALGAROBA E CAJUEIRO,
IMPREGNADOS COM ÍONS COBALTO E COBRE, PARA APLICAÇÃO EM
ESMALTES CERÂMICOS

MOSSORÓ
2020

ANA PAULA CALDAS DAVI

OBTENÇÃO DE PIGMENTOS À BASE DE CINZAS DE ALGAROBA E CAJUEIRO,
IMPREGNADOS COM ÍONS COBALTO E COBRE, PARA APLICAÇÃO EM
ESMALTES CERÂMICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal Rural do Semiárido, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Linha de Pesquisa: Aplicações tecnológicas de materiais regionais

Orientadora: Prof.^a. Dr.^a Patrícia Mendonça Pimentel

Co-Orientadora: Prof.^a Dr.^a Sâmea Valensca Barros

MOSSORÓ
2020

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

D2490 Davi, Ana Paula Caldas.
Obtenção de pigmentos à base de cinzas de
algaroba e cajueiro, impregnados com íons cobalto
e cobre, para aplicação em esmaltes cerâmicos / Ana
Paula Caldas Davi. - 2020.
69 f. : il.

Orientadora: Patrícia Mendonça Pimentel.
Coorientadora: Sâmea Valensca Alves Barros.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, 2020.

1. Biomassa . 2. Cinza Residual. 3.
Colorimetria . 4. Impregnação. 5. Pigmento
inorgânico. I. Pimentel, Patrícia Mendonça, orient.
II. Barros, Sâmea Valensca Alves, co-orient. III.
Título.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

ANA PAULA CALDAS DAVI

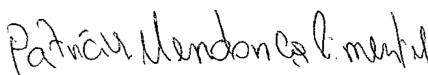
OBTENÇÃO DE PIGMENTOS À BASE DE CINZAS DE ALGAROBA E CAJUEIRO,
IMPREGNADOS COM ÍONS COBALTO E COBRE, PARA APLICAÇÃO EM
ESMALTES CERÂMICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal Rural do Semiárido, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

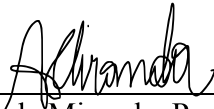
Linha de Pesquisa: Aplicações tecnológicas de materiais regionais.

Defendida em: 21 / 12 / 2020.

BANCA EXAMINADORA



Patrícia Mendonça Pimentel, Prof. Dra. (UFERSA)
Orientadora
Presidente



Auristela Carla de Miranda, Prof. Dra. (UFPB)
Examinadora Externa a Instituição

FRANCISCO KLEBSON GOMES DOS SANTOS:00779263405
Assinado de forma digital por FRANCISCO KLEBSON GOMES DOS SANTOS:00779263405
Dados: 2021.03.17 13:39:00 -03'00'

Francisco Klebson Gomes dos Santos, Prof. Dr. (UFERSA)
Examinador Interno ao Programa

FRANCISCO SOUTO DE SOUSA JUNIOR:05242652403
Assinado de forma digital por FRANCISCO SOUTO DE SOUSA JUNIOR:05242652403
Dados: 2021.03.17 14:08:16 -03'00'

Francisco Souto de Sousa Junior, Prof. Dr. (UFERSA)
Examinador Externo ao Programa

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a minha família, minha mãe, meu pai, meus irmãos, Eliene e meu noivo Ykaro, pelo suporte e incentivo que sempre me deram.

Agradeço a minha co-orientadora Prof.^a Sâmea, pelos ensinamentos e sugestões.

Agradeço a minha orientadora Prof.^a Patrícia, por toda sua dedicação à pesquisa e ao ensino. Obrigada por continuar a me incentivar em todas as etapas desenvolvidas nesse trabalho, que para mim foi bastante desafiador.

Aos meus colegas de trabalho da Superintendência de Infraestrutura, por todo apoio que me deram quando precisei me dividir para realizar as tarefas de pesquisa.

Aos professores que compõem o PPGCEM, que me ajudaram a ampliar meus conhecimentos acerca da Ciência dos Materiais.

Aos meus colegas do mestrado, que me ajudaram muito com minhas dúvidas e no desenvolvimento de vários trabalhos, fica aqui meu agradecimento especial a Nathaly, Liliane, Jordana, Gerbeson e Kristy.

Ao meu grande amigo Francisco Filho.

À professora Flávia, pelas análises de reflectância.

Ao técnico Jussier Vitoriano, pelas análises.

À técnica Rudna e ao técnico Marcelo, pela ajuda de grande valor no laboratório de solos da UFERSA, para que fosse possível a preparação do resíduo a ser usado nesse trabalho.

Ao técnico Luiz Carlos, por toda ajuda na preparação dos pigmentos e ao aluno Fábio, pela ajuda com a preparação das peças cerâmicas.

Ao Centro de Síntese e Análise de Materiais Avançados – CSAMA, pertencente ao Departamento de Física da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, pelas análises realizadas.

A todos que não foram citados, que direta ou indiretamente me ajudaram a concluir esse trabalho.

Na vida, não existe nada a se temer, apenas a
ser compreendido.

Marie Curie

RESUMO

No interior do Rio Grande do Norte, há uma grande produção de cerâmica vermelha, existindo ainda a produção artesanal (olarias), que usa a biomassa como fonte energética. De acordo com o Balanço Energético Nacional do Ministério de Minas e Energia, o consumo da biomassa como fonte de energia corresponde a 8,3% da matriz energética brasileira. Na composição setorial, o consumo da biomassa pela indústria cerâmica corresponde a 3,0% do total consumido em todo país. A cinza de biomassa é o resíduo sólido resultante da sua combustão completa ou incompleta de biomassa e representa uma mistura heterogênea de composição variável com componentes orgânicos e inorgânicos. Na perspectiva do aproveitamento tecnológico dessas cinzas, o presente trabalho visa aproveitar a cinza residual da queima da biomassa de algaroba e cajueiro para produzir pigmentos cerâmicos alternativos. O desenvolvimento de pigmentos cerâmicos é importante, uma vez que grande parte dos pigmentos consumidos pela indústria cerâmica brasileira é importada dos países europeus. A cinza residual foi obtida em uma olaria setORIZADA no polo cerâmico do Vale do Açu, localizada no interior do estado do Rio Grande do Norte. Os pigmentos foram preparados impregnando os íons cobalto e cobre na cinza residual por via úmida. As amostras foram calcinadas a temperaturas de 700°C e 900°C e usadas para colorir esmalte transparente brilhante. Os esmaltes foram aplicados sobre peças cerâmicas e sinterizadas a temperaturas de 1100 e 1150°C. Foram usadas as técnicas de caracterização: fluorescência de raios X, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia na região do UV-Visível e análise colorimétrica. No esmalte comercial, os pigmentos obtidos usando cobalto como íon cromóforo apresentaram tons do lilás ao azul escuro, os pigmentos obtidos usando cobre apresentaram tons de verde claro. A incorporação por via úmida se mostrou viável para a produção de pigmentos derivados da cinza residual.

Palavras-chave: Biomassa. Cinza residual. Colorimetria. Impregnação. Pigmento inorgânico.

ABSTRACT

In the countryside of Rio Grande do Norte, there is a large production of red ceramics, and there is also the artisanal production (potteries), which uses biomass as an energy source. According to the National Energy Balance of the Ministry of Mines and Energy, the consumption of biomass as an energy source corresponds to 8.3% of the Brazilian energy matrix. In the sector composition, the consumption of biomass by the ceramic industry corresponds to 3.0% of the total consumed in the whole country. Biomass ash is the solid residue resulting from complete or incomplete combustion of biomass and represents a heterogeneous mixture of variable composition with organic and inorganic components. From the viewpoint of the technological use of these ashes, this work aims to take advantage of the residual ash from the burning of the biomass of algaroba and cashew tree, to produce alternative ceramic pigments. The development of ceramic pigments is important, since most of the pigments consumed by the Brazilian ceramic industry are imported from European countries. The residual ash was obtained from a pottery sector in the Assu's Valley ceramic pole, located in the interior of the state of Rio Grande do Norte. The pigments were prepared by impregnating the cobalt and copper ions in the residual ash by means of a wet process. The samples were calcined at temperatures of 700°C and 900°C and used to color transparent gloss enamel. The enamels were applied on ceramic pieces and sintered at temperatures of 1100 and 1150°C. The techniques of X-ray fluorescence characterization, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, UV-Visible spectroscopy and colorimetric analysis were used. In the commercial enamel, the pigments obtained using cobalt as chromophore ion presented lilac tones to dark blue. The pigments obtained using copper, presented light green tones. Wet incorporation has proved viable for the production of pigments derived from residual ash.

Keywords: Biomass. Residual ash. Colorimetry. Impregnation. Inorganic pigment.

LISTA FIGURAS

Figura 1 - Polos cerâmicos do Rio Grande do Norte # 01/02.	19
FONTE: INT, 2012. Figura 2 - Polos cerâmicos do Rio Grande do Norte # 02/02.	19
Figura 3 - Interação da luz incidente com as fases cristalinas presentes no esmalte.	26
Figura 4 – Espectro eletromagnético com destaque para região do visível.	28
Figura 5 – Exemplos de luminosidade, faixa do lado esquerdo e saturação de uma cor, faixa do lado direito.	30
Figura 6 - Representação gráfica do Espaço de cor CIEL*a*b.	32
Figura 7 - Diagrama de cromaticidade.	33
Figura 8 - Fluxograma processamento do resíduo após coleta.	37
Figura 9 – Fluxograma das etapas para obtenção dos pigmentos	38
Figura 10 - Fluxograma do revestimento das placas cerâmicas.	40
Figura 11 - Difrátogramas de raios X da CR, CRCo700 e CRCu700.	46
Figura 12 - Difrátogramas de raios X da CR, CRCo900 e CRCu900.	47
Figura 13 - Imagens MEV ampliadas em 15.000 x das amostras CR (a), CRCo900 (b,d) e CRCo700 (c,e).	49
Figura 14 - Espectros de reflectância da cinza residual e da cinza impregnada com cobalto e calcinada em 700°C e 900°C	51
Figura 15 - Espectros de reflectância da cinza residual e da cinza impregnada com cobre e calcinada em 700°C e 900°C	51
Figura 16 - Imagens dos pigmentos usando o cobalto como íon cromóforo e cinza residual na forma de pó calcinados a 700°C (a) e a 900°C (b); esmaltes pigmentados com as amostras CRCo700 (c) e CRCo900 (d) sinterizadas a 1100 °C; esmaltes pigmentados com as amostras CRCo700 (e) e CRCo900 (f) sinterizadas a 1150 °C.	55
Figura 17 - Imagens dos pigmentos usando cobre como íon cromóforo e cinza residual na forma de pó calcinados a 700°C (a) e a 900°C (b); esmaltes pigmentados com as amostras CRCu700 (c) e CRCu900 (d) sinterizadas a 1100 °C; esmaltes pigmentados com as amostras CRCu700 (e) e CRCu900 (f) sinterizadas a 1150 °C.	55
Figura 18 - Cores obtidas pelo programa open RGB para amostras de cinza residual e das impregnadas com cobalto e cobre.	56
Figura 19 - Cores obtidas pelo programa open RGB dos esmaltes pigmentados com as amostras de cinza impregnadas com cobre e cobalto.	57
Figura 20 – Comparação de cor nas peças cerâmicas através do Diagrama de Cromaticidade CIE 1931 para os pigmentos produzidos com a cinza residual e o cobalto.	58
Figura 21 - Comparação de cor nas peças cerâmicas através do Diagrama de Cromaticidade CIE 1931 para os pigmentos produzidos com a cinza residual e o cobre.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Panorama dos três principais polos cerâmicos do Rio Grande do Norte.....	18
Tabela 2 - Parâmetros do sistema de cores CIE-L*a*b*.....	31
Tabela 3 - Reagentes usados na fabricação dos pigmentos.....	36
Tabela 4 - Siglas das denominações dos pigmentos produzidos.....	39
Tabela 5 - Composição do vidrado utilizado para o esmalte.	39
Tabela 6 - Composição química da amostra por FRX das amostras CR, CRCo700 e CRCu900.	44
Tabela 7 - Cartas JCPDS identificadas.	48
Tabela 8 - Coordenadas colorimétricas L*a*b*ΔE para as amostras em forma de pó.	53
Tabela 9 - Coordenadas colorimétricas L*a*b* para os esmaltes pigmentados.	54

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E FÓRMULAS QUÍMICAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al_2O_3	Óxido de alumínio
ANICER	Associação Nacional da Indústria Cerâmica
B_2O_3	Óxido bórico
BaO	Óxido de bário
BEN	Balanço Energético Nacional
CaO	Óxido de cálcio
CaOH_2	Hidróxido de cálcio
CHI	Cal hidratada
CIE	Commission Internationale de l'Eclairage
Co	Cobalto
$\text{CoN}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de Cobalto II Hexahidratado
CoO	Óxido de Cobalto
CR	Cinza residual da queima da biomassa de algaroba e cajueiro
CRCo	Cinza residual impregnada com cobalto
CRCu	Cinza residual impregnada com cobre
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de Cobre II Trihidratado
CuO	Óxido de cobre
DRX	Difração de Raio X
DTA	Análise térmica diferencial
EAFD	Electric-Arc Furnace Dust
EMPRABA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Fe_2O_3	Óxido de ferro (III)
FRX	Espectrometria de Fluorescência de Raios X
INT	Instituto Nacional de Tecnologia
ISO	International Organization for Standardization
K_2O	Óxido de potássio
Li_2O	Óxido de lítio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MgO	Óxido de magnésio
Na_2O	Óxido de sódio

NBR	Norma Técnica
O	Oxigênio
PbO	Óxido de chumbo
PEI	Porcelain Enamel Institute
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
Si	Silício
SiO ₂	Sílica
SnO ₂	Dióxido de estanho
SrO	Óxido de estrôncio
TG	Análise termogravimétrica
TiO ₂	Dióxido de titânio
UV	Raio ultravioleta
VBPI	Valor Bruto da Produção Industrial
ZnO	Óxido de zinco
ZrO ₂	Óxido de zircônio

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	14
2.	REVISÃO DE LITERATURA	18
2.1.	INDÚSTRIA DA CERÂMICA VERMELHA	18
2.2.	ALGAROBEIRA	20
2.3.	CAJUEIRO	20
2.4.	PIGMENTOS	21
2.4.1.	Definição	21
2.4.2.	Classificação.....	21
2.4.3.	Pigmentos Cerâmicos e suas propriedades.....	22
2.4.4.	Reaproveitamento de resíduos e uso de materiais naturais para fabricação de pigmentos cerâmicos.....	22
2.5.	REVESTIMENTOS CERÂMICOS.....	23
2.6.	ESMALTES CERÂMICOS.....	23
2.6.1.	Definição	23
2.6.2.	Propriedade dos vidrados	24
2.7.	ANÁLISE DA COR.....	27
2.7.1.	Definições	27
2.7.2.	Teoria de formação da cor.....	27
2.7.3.	Elementos que influenciam a visualização das cores	28
2.7.4.	Comissão Internacional de Iluminação (CIE)	30
2.7.5.	Espaços de cores CIE	30
2.7.5.1.	Espaço de cores CIEL*a*b	30
2.7.5.2.	Espaço de cores CIExyY	32
2.7.5.3.	Iluminantes	33
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1.	MATERIAIS E REAGENTES	36
3.2.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	36
3.2.1.	Processamento do resíduo após coleta	36
3.2.2.	Preparação dos Pigmentos.....	37
3.2.3.	Preparação dos esmaltes.....	39
3.3.	CARACTERIZAÇÃO	41
3.3.1.	Fluorescência de Raios-X.....	41
3.3.2.	Difração de Raios-X.....	41

3.3.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	41
3.3.4.	Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível	42
3.3.5.	Coordenadas Colorimétricas	42
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1.	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.....	44
4.2.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	45
4.3.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	48
4.4.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL	50
4.5.	ANÁLISES COLORIMÉTRICAS	52
5.	CONCLUSÕES.....	61
	REFERÊNCIAS	63
	APÊNDICE A – Imagens do local de coleta da cinza residual.....	68
	APÊNDICE B – Imagem do moinho de esferas usado no preparo da cinza residual	69

Capítulo 1
INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A construção civil é um dos setores econômicos que mais utilizam os recursos naturais e que produzem resíduos no nosso planeta. Porém, ao longo das últimas décadas, vem se tornando sustentável absorvendo os materiais alternativos, produzidos como os resíduos gerados pelo próprio setor ou pelas indústrias que atendem às suas demandas, a exemplo da indústria cerâmica, que no processo de fabricação dos insumos para a construção civil gera resíduos.

No interior do Rio Grande do Norte o polo ceramista é uma das principais atividades econômicas desenvolvidas na região; a maioria de suas olarias usa a biomassa como fonte energética. De acordo com o Balanço Energético Nacional do ministério das minas e energia (BEN, 2018), o consumo da biomassa como fonte de energia corresponde a 8,3% da matriz energética brasileira, dos quais 3,0% correspondem ao total consumido pela indústria cerâmica. A cinza de biomassa é o resíduo sólido resultante da combustão completa ou incompleta, de biomassa e representa uma mistura heterogênea de composição variável com componentes orgânicos e inorgânicos (HURTADO et al., 2014; VASSILEV et al., 2013).

As cinzas que são descartadas sem nenhum tipo de controle estimulam as pesquisas para sua reutilização em produtos da construção civil (VASSILEV et al., 2013). Estima-se que somente na região do Vale do Açu a produção de cinzas é da ordem de 240 m³ por mês, sendo tal região responsável pelo consumo de 20,62% (INT, 2012) da lenha consumida pelo setor ceramista do estado do Rio Grande do Norte.

A preocupação mundial com a preservação do meio ambiente vem crescendo muito nos últimos anos. Inúmeros fatores apontam este aumento, sobressaindo-se o aumento do interesse do grande público que pouco a pouco vai tornando a marca ambiental argumento de marketing; o aumento na quantidade e nível das organizações da sociedade civil dedicadas ao tema e a exigência de certificação ambiental às empresas brasileiras exportadoras trazem reflexos, mesmo no mercado interno. Tais fatores podem ser percebidos de maneira direta em políticas públicas de estado de preservação ambiental e ainda em textos normativos da série ISO 14000 que servem de instrução para transações comerciais. Além disso, a contínua necessidade, por parte do mercado, do aproveitamento de resíduos e de novos produtos cerâmicos dotados de propriedades funcionais sempre melhores tem notadamente estimulado a pesquisa em direção à aplicação de materiais de baixo custo (CASAGRANDE et al., 2008).

Em relação ao aproveitamento de resíduos, o campo de pigmentos cerâmicos é uma área promissora, uma vez que agrega valor ao resíduo, inova e reduz os custos dos reagentes utilizados para produção de pigmentos sintéticos. Os pigmentos, quimicamente, podem ser classificados como inorgânicos ou orgânicos, e em relação a sua forma de obtenção, podem ser naturais ou sintéticos. Além disso, no Brasil, pesquisas sobre pigmentos cerâmicos ainda são pouco numerosas. Com este pretexto, a maior fatia dos pigmentos consumidos pela indústria cerâmica é importada do continente Europeu (DANTAS et al., 2019).

Pigmentos inorgânicos são mais estáveis termicamente, mais resistentes a radiação ultravioleta e agredem menos ao meio ambiente de acordo com o cromóforo adicionado em sua composição (FERNANDES, 2018; FURUKAWA; MASUI; IMANAKA, 2006).

Segundo KAUR et al., (2012) os esmaltes cerâmicos coloridos são fabricados primordialmente adicionando-se óxidos corantes - especialmente ferro, cobre, cobalto, cromo, manganês – cátions de metais de transição que possuam seus orbitais “d” ou “f” parcialmente cheios. Normalmente, a cor desses cátions depende de seu ambiente cristalino, principalmente os ânions óxidos que atuam como ligantes com uma geometria específica. O oxigênio ao redor pode alterar a energia dos níveis eletrônicos de cromóforo, o que produz uma mudança de cor. Em um esmalte, a coloração é produzida pela absorção de certos comprimentos de onda do cromóforo (LAVAT; GAYO, 2014).

Os pigmentos de cobalto são frequentemente usados na decoração de cerâmica. O cobalto é um corante forte que produz uma tonalidade perceptível até em concentrações tão baixas quanto 0,02% de CoO e quase todos os esmaltes desenvolvem cor azul com Co (II) (LLUSAR et al., 2001). Entretanto, segundo EPPLER, (1999), a síntese de pigmentos à base de cobalto precisa ser otimizada visto que seu custo de produção é elevado, bem como racionalizar os impactos ambientais em sua fabricação, não perdendo assim o desempenho almejado na aplicação do esmalte.

O cobre, principalmente Cu (II), também é um corante ancestral que, dependendo do seu estado, pode se apresentar numa faixa de cores do azul ao verde e, para certas composições e condições de queima, é possível obter uma tonalidade vermelha (KARASU; TURAN, 2002). Além disso, atua como fluxo com alta solubilidade em qualquer tipo de esmalte (LAVAT; GAYO, 2014).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi aproveitar a cinza residual (CR) da queima da biomassa de algaroba e cajueiro para desenvolver pigmentos cerâmicos alternativos, usando os íons Cobre (II) e Cobalto(III) como íons cromóforos. As cinzas foram obtidas em uma das olarias artesanais do polo cerâmico do Vale do Açu, localizada no município de Itajá-RN. Pretende-se estudar a microestrutura do resíduo e caracterizar os pigmentos obtidos através das técnicas de FRX, DRX, Espectroscopia na região do UV-Visível, MEV e Colorimetria.

A avaliação do uso desse material como pigmento cerâmico proposta nessa pesquisa é relevante porque poderá contribuir promovendo uma utilização desses resíduos na cadeia produtiva regional, reduzindo o impacto da própria, ocasionado pela destinação inadequada dos mesmos e trazer valor agregado ao material.

Capítulo 2
REVISÃO DA LITERATURA

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. INDÚSTRIA DA CERÂMICA VERMELHA

O conjunto de materiais usados com bastante frequência na construção civil, como blocos, telhas, tijolos maciços, tubos para saneamento, elementos de enchimentos (laje), *green wall*, elementos vazados e também argila expandida. Além disso, está presente em itens de uso doméstico, como filtros e placas de barro são denominados de cerâmica vermelha. Recebendo essa nomenclatura devido à presença de compostos ferrosos que lhe conferem coloração avermelhada. (SEBRAE, 2015)

Segundo dados de 2015 do SEBRAE, o segmento é responsável por 4,8% da indústria da construção civil do país, gerando aproximadamente 300 mil empregos diretos e 1,5 milhão de empregos indiretos, sendo a maior parte das empresas de pequeno e médio porte. O faturamento do setor ceramista vermelho é da ordem dos 18 bilhões, representando cerca de 1% do Valor Bruto da Produção Industrial (VBPI).

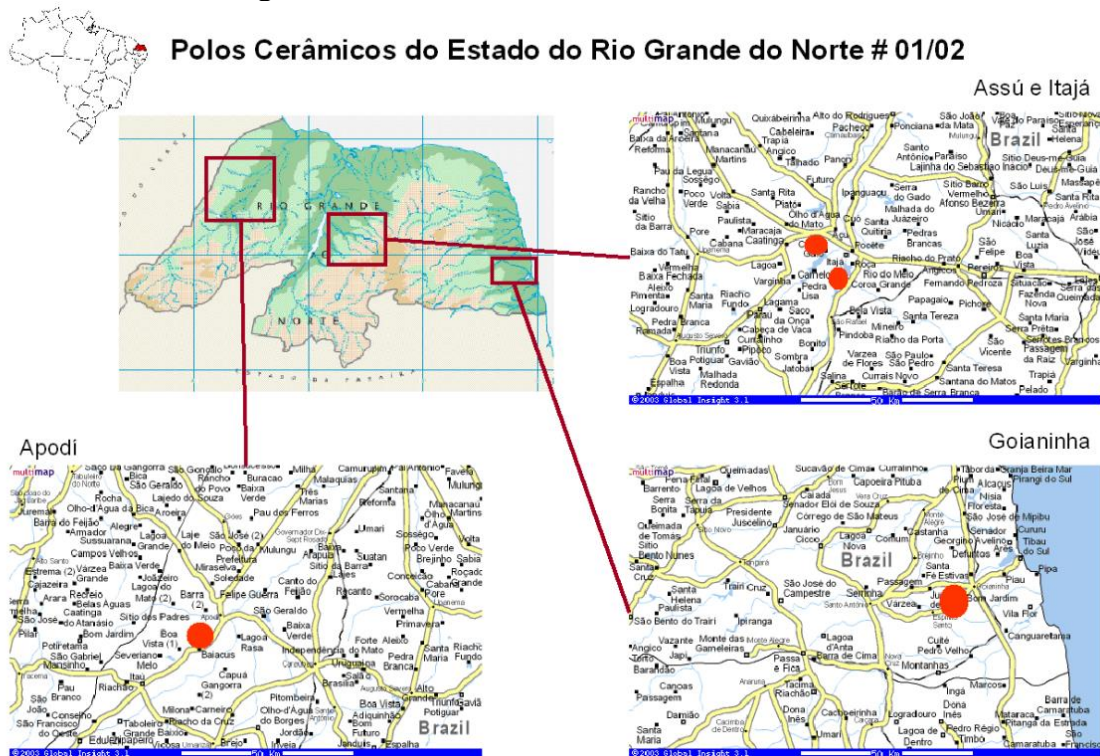
Conforme estudo do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) do ano de 2012, a região Nordeste apresentou um aumento da participação relativa no número de empresas (15,7%). O Rio Grande do Norte possui um setor bastante difundido contando com 170 cerâmicas ao longo de seus principais polos: Vale do Açu, Grande Natal, Seridó. Na Tabela 1 se tem um resumo do panorama dos principais polos.

Tabela 1 – Panorama dos três principais polos cerâmicos do Rio Grande do Norte

	Vale do Açu	Grande Natal	Seridó
Número de empresas	33	38	99
Número de empregados	1.400	1.200	3.500
Produção (milheiros/mês)	24.000	17.000	64.000
Consumo de lenha (m ³ /mês)	20.000	17.000	60.000

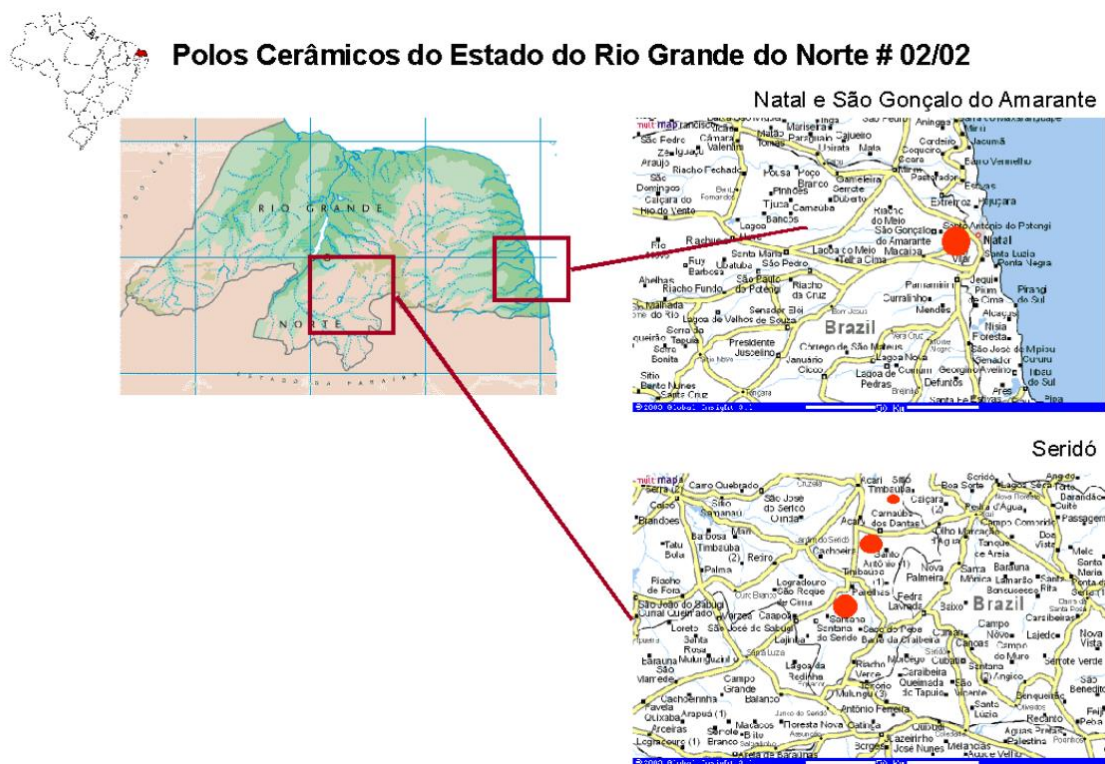
FONTE: Adaptado de INT, 2012.

Figura 1 - Polos cerâmicos do Rio Grande do Norte # 01/02.



FONTE: INT, 2012.

Figura 2 - Polos cerâmicos do Rio Grande do Norte # 02/02.



FONTE: INT, 2012.

A indústria de cerâmica vermelha consome combustível em veículos e máquinas e, principalmente, nos processos de secagem e queima do produto. O processo de queima é

considerado a principal etapa da fabricação de produtos cerâmicos, envolvendo, no geral, mais de 95% de toda a energia consumida. Os outros 5% estão associadas à secagem dos produtos (ANICER & SEBRAE, 2014). Segundo os dados do BEN publicados em 2018, referentes ao ano base de 2017, o consumo de lenha lidera com 48,6% do total usado pelo setor ceramista. No Rio Grande do Norte, as principais espécies usadas para a produção de lenha são a algarobeira e o cajueiro.

2.2. ALGAROBEIRA

A algarobeira (*Prosopis juliflora*) é uma leguminosa que foi introduzida no Nordeste Brasileiro na década de 1940, com sementes oriundas do Peru e Sudão. Estima-se que ela foi cultivada em uma área de 150.000 hectares no semiárido nordestino. Seu cultivo foi interrompido devido a problemas relacionados à sua toxicidade relacionado ao consumo de suas vagens pelo rebanho bovino, porém, a planta se espalhou como invasora em basicamente toda a região, especialmente em margens de rios e áreas com presença de água. Trata-se de uma árvore xerófila com crescimento rápido, variando de 8 a 12 metros de altura. Devido a sua facilidade de manejo, seus frutos são usados para alimentação de várias criações pecuárias (TABOSA et al. 2006).

Devido à baixa produção de madeira nas vegetações naturais do semiárido, o cultivo da algarobeira encontrou mais um motivo a ser difundido, pois sua madeira é durável sendo usada na construção rural, bem como para a produção de carvão e lenha (RIBASKI, 2009). Segundo Pereira e Lima (2002), o teor de produção de cinzas da algarobeira é de 1,2%, tal taxa se mostra menor que outras espécies vegetais usadas em outras partes do mundo, conferindo assim a algaroba uma ótima característica para seu uso como fonte de energia.

2.3. CAJUEIRO

O cajueiro (*Anacardium occidentale*) é uma planta nativa do Nordeste brasileiro com considerável capacidade adaptativa a solos de baixa fertilidade, a temperaturas elevadas e ao estresse hídrico. Devido a essas características, o cajueiro se tornou uma importante fonte de renda para os estados do Nordeste, principalmente para aqueles que possuem regiões semiáridas (SERRANO; PESSOA, 2016). O cajueiro fornece matérias-primas que dão origem a inúmeros produtos. O pseudofruto ou pedúnculo, além de ser consumido *in natura*, é

utilizado na obtenção de diversos alimentos. A lenha, decorrente da poda e, sobretudo, da substituição da copa de cajueiros, é largamente usada em fornos de cerâmicas e padarias (EMBRAPA, 2015).

2.4. PIGMENTOS

2.4.1. Definição

Define-se pigmento como um particulado sólido, orgânico ou inorgânico, branco, preto, colorido ou fluorescente, que seja insolúvel no substrato no qual venha a ser incorporado e que não reaja quimicamente ou fisicamente com este. Ao contrário do que acontece com as tintas (ou corantes), as quais são solúveis no substrato, perdendo as próprias características estruturais e cristalinas, o pigmento fornece a cor através da simples dispersão mecânica no meio a ser colorido (BONDIOLI; MANFREDINI; OLIVEIRA, 1998; ALMEIDA, 2019).

Diferentes propriedades ópticas de produtos cerâmicos, como cor, translucidez e brilho da superfície, devem ser levadas em conta para diferentes aplicações. Entre essas aplicações, tem-se a fabricação de produtos cerâmicos como azulejos, porcelana, porcelana sanitária e esmaltes, além de cosméticos e plásticos.

2.4.2. Classificação

A classificação dos pigmentos pode ser feita de vários modos: com base na origem, cor, constituição química, método de preparação e uso. Todavia, a classificação basicamente é aquela que divide os pigmentos em dois grupos muito gerais: pigmentos orgânicos e pigmentos inorgânicos. Cada grupo pode, por sua vez, ser subdividido em pigmentos naturais, encontrados na natureza, e sintéticos, produzidos através de processos químicos (ALMEIDA, 2019; BONDIOLI et al., 1998).

Os pigmentos inorgânicos são conhecidos por apresentarem uma excelente estabilidade térmica e química e, geralmente, uma menor toxicidade, tanto para o homem quanto para o ambiente (ALMEIDA, 2019; BONDIOLI et al., 1998). Estes pigmentos conferem cor por meio de simples dispersão mecânica e encontram grande aplicação na

indústria cerâmica. Neste caso, a produção de cor ocorre por ação de íons cromóforos que absorvem a radiação visível de forma seletiva, sendo estabilizados por mecanismos químicos apropriados que permitem a manutenção de sua ação pigmentante mesmo sob condições químicas e de temperatura desfavoráveis (ALMEIDA, 2019; BONDIOLI et al., 1998).

Os pigmentos orgânicos se diferenciam dos inorgânicos, principalmente, pela variedade de tons muito brilhantes e pelo elevado poder de coloração. Entretanto, apresentam como inconveniente a baixa reprodutibilidade, especialmente se provenientes de locais diferentes, uma vez que podem apresentar características intrínsecas dos locais de origem e, portanto, serem pouco homogêneos, contendo diversos tipos e quantidades de impurezas (ALMEIDA, 2019; BONDIOLI et al., 1998).

2.4.3. Pigmentos Cerâmicos e suas propriedades

De modo geral, pigmentos cerâmicos são substâncias inorgânicas coloridas que, ao serem dispersas em esmaltes cerâmicos, em proporções entre 1 e 5 % em massa, conferem coloração uniforme a matriz vítrea.

Dentre as principais características de um pigmento cerâmico estão a baixa solubilidade nos vidrados, resistência ao ataque físico e químico de abrasivos, como ácidos e álcalis, alta estabilidade térmica, distribuição granulométrica adequada (0,1-10 μm) e ausência de emissão de gases no seio dos vidrados cerâmicos (ALMEIDA, et al., 2007; DIAS, 2009; MONRÓS et al., 2003; RANGEL et al., 2014).

2.4.4. Reaproveitamento de resíduos e uso de materiais naturais para fabricação de pigmentos cerâmicos

Há diversos trabalhos na literatura relatando várias alternativas para o resíduo oriundo da queima de biomassa, ou outros resíduos produzidos pelo uso de fornos industriais ou mais rudimentares. O uso de tais resíduos se demonstra atrativo para pesquisadores, pois as matérias-primas possuem baixo custo e fácil disponibilidade, além de ter pouca dificuldade em fazer seu armazenamento.

Casagrande et al. (2008), citaram vários exemplos vindos de pesquisas originais em desenvolvimento que são relacionados à utilização de resíduos gerados no processo de

anodização de alumínio para o desenvolvimento de pigmentos, engobes e esmaltes.

Silva et al. (2019), usou o resíduo gerado pelo forno industrial elétrico (EAFD) gerado no processo siderúrgico através da volatilização de metais como matéria-prima na produção de pigmentos cerâmicos. O EAFD apresentou estabilidade próxima à temperatura usada na queima dos ladrilhos cerâmicos (1130 °C), obtendo amostras com resistência a abrasão PEI 3.

Silva (2017), estudou a viabilização do uso de um resíduo industrial, xisto retornado, que disperso de maneira inadequada é danoso à saúde e ao meio ambiente. O xisto foi impregnado com metais produziu pigmentos de tonalidades marrom claro, vermelha e cinza, sendo as tonalidades mais escuras produzidas a partir de uma maior temperatura de calcinação.

Monteiro, (2018) pesquisou o uso de um material natural para a fabricação de pigmentos, usando uma amostra de latossolo vermelho, obtida no semiárido nordestino, submeteu-o a um tratamento de remoção de impurezas e após isso incorporou amostras de solo natural e solo tratado termicamente, com percentuais de 2,3 e 5% a um esmalte brilhante e transparente, obtendo assim tons marrons após a aplicação em peças cerâmicas.

2.5. REVESTIMENTOS CERÂMICOS

A NBR 1316/97 define como revestimento cerâmico o conjunto de placas cerâmicas, argamassa e rejunte. As placas são compostas principalmente de argila e outros compostos inorgânicos e usadas no revestimento de pisos, paredes e fachadas. Podendo ser conformadas por extrusão, prensagem ou outros processos. As placas secas são submetidas a queima, chamada de sinterização.

As placas usadas na construção civil geralmente são compostas por três camadas, o suporte ou biscoito, formado pela argila; o engobe, camada responsável pela impermeabilização e aderência da última camada; e o esmalte, camada vítrea que também promove a impermeabilização e decora a peça.

2.6. ESMALTES CERÂMICOS

2.6.1. Definição

Definem-se vidros e esmaltes como sendo líquidos de altíssima viscosidade sub-resfriados. Na temperatura ambiente eles têm aparência de sólidos, devido a sua rigidez mecânica, dada pela sua elevada viscosidade. Nesse caso não podem ser considerados sólidos, já que possuem sua estrutura amorfa, carecendo, portanto, de uma estrutura cristalina, que caracteriza e define o estado sólido. Do ponto de vista mecânico, os esmaltes assemelham-se aos sólidos, mas se considerada sua estrutura, atendem aos líquidos. Tendo em vista a estrutura amorfa e o processo de obtenção, pode-se defini-los como “corpos amorfos obtidos de uma massa fundida”. Os vidrados têm estrutura reticular ao acaso, sem nenhuma ordem, neles só se encontram uma unidade ordenada, que é a cela elementar (tetraedro Si-O). Os constituintes de um vidrado acham-se irregularmente dispostos no espaço, formando uma estrutura mais ou menos distorcida, porque nas condições de resfriamento de sua formação, as celas unitárias não se reordenaram com regularidade geométrica de um cristal (PRACIDELLI, 2008).

2.6.2. Propriedade dos vidrados

A composição dos esmaltes (vidrados) é bastante variada e sua formulação depende das características do corpo cerâmico, das características finais do esmalte e da temperatura de queima (OLIVEIRA, 2006).

Segundo Pracidelli (2008), os esmaltes podem ter as seguintes propriedades: físico-químicas (impermeabilidade, resistência ao desgaste e risco, resistência aos agentes químicos, resistência a manchas, resistência mecânica e térmicas), propriedades na aplicação (com relação ao processo: viscosidade do material fundido, fusibilidade entre os limites de temperatura estabelecidos, homogeneidade na superfície, granulometria, reologia da suspensão) e propriedades estéticas responsáveis pelo resultado estético do produto acabado (brilho, opacidade, transparência, cor, textura).

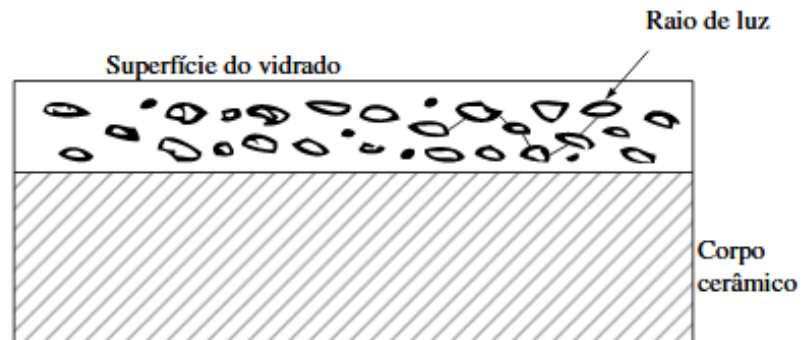
A opacidade é conseguida pela adição de compostos que não fundem completamente, sendo mais ou menos intensa conforme o tamanho e o caráter dispersante das partículas adicionadas.

Em um vidrado mate, suas pequenas partículas opacificantes se encontram junto a superfície, enquanto que uma fase 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 (SILVA, 2017).

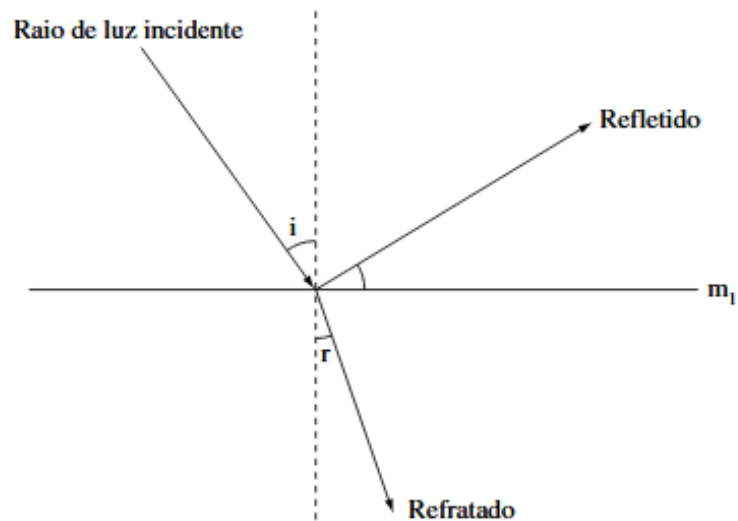
Num vidro transparente (100% de fase vítrea e homogêneo) o raio luminoso o atravessa linearmente e, portanto, pode-se ver a superfície do suporte cerâmico a Figura 3 apresenta a interação da luz incidente com as fases cristalinas presentes no esmalte. A opacificação depende da velocidade de propagação da luz entre os componentes do esmalte, que é caracterizada pelos seus índices de refração, além do tamanho das partículas e sua quantidade no esmalte (PRACIDELLI, 2008).

Durante a fusão os vidrados são compostos por uma ou mais fases líquidas, podendo apresentar fases gasosas em suspensão, portando-se como líquido viscoso durante sua temperatura de maturação. As propriedades dos vidrados durante a fusão são: capacidade de cristalização, tensão superficial e viscosidade do fundido. A cristalização ocorre em certos intervalos de temperatura e certas condições (PRACIDELLI, 2008).

Figura 3 - Interação da luz incidente com as fases cristalinas presentes no esmalte.



Índices de refração: ($n = \sin i / \sin r$)



$\text{SnO}_2 \rightarrow 1,99 - 2,09$

TiO_2 - anatásio $\rightarrow 2,50 - 2,90$

TiO_2 - rutilo $\rightarrow 2,60 - 2,70$

$\text{ZrO}_2 \rightarrow 2,19 - 2,20$

$\text{ZrSiO}_4 \rightarrow 1,90 - 2,05$

$\text{CeO}_2 \rightarrow 2,10 - 2,33$

Anatásio e rutilo são obtidos a partir da Ilmenita (FeTiO_3).

FONTE: PRACIDELLI (2008).

Em geral, os pigmentos são óxidos metálicos (ferro, cobalto, manganês, cobre, cromo, etc.). Os constituintes básicos dos esmaltes cerâmicos são mostrados a seguir (OLIVEIRA, 2006):

- Agentes vitrificantes: SiO_2 e B_2O_3 ;
- Fundentes: Na_2O ; K_2O ; PbO ; B_2O_3 e Li_2O ;
- Estabilizadores: CaO ; BaO ; MgO ; PbO ; Al_2O_3 ; ZnO ;
- Opacificantes: ZrO_2 ; SnO_2 ; TiO_2 ;
- Devitrificantes: ZnO ; CaO ; BaO ; MgO ; TiO_2 .

2.7. ANÁLISE DA COR

2.7.1. Definições

A cor não é uma característica absoluta, mas sim uma percepção humana, ou seja, a cor de um objeto é uma sensação. Cada indivíduo tem uma percepção diferente da cor de um objeto e essa percepção depende da interação entre três elementos distintos: a fonte de luz, o objeto e o observador (MELCHIADES; BOSCHI, 1999; ZASSO, 1997; MONRÓS et al, 2003).

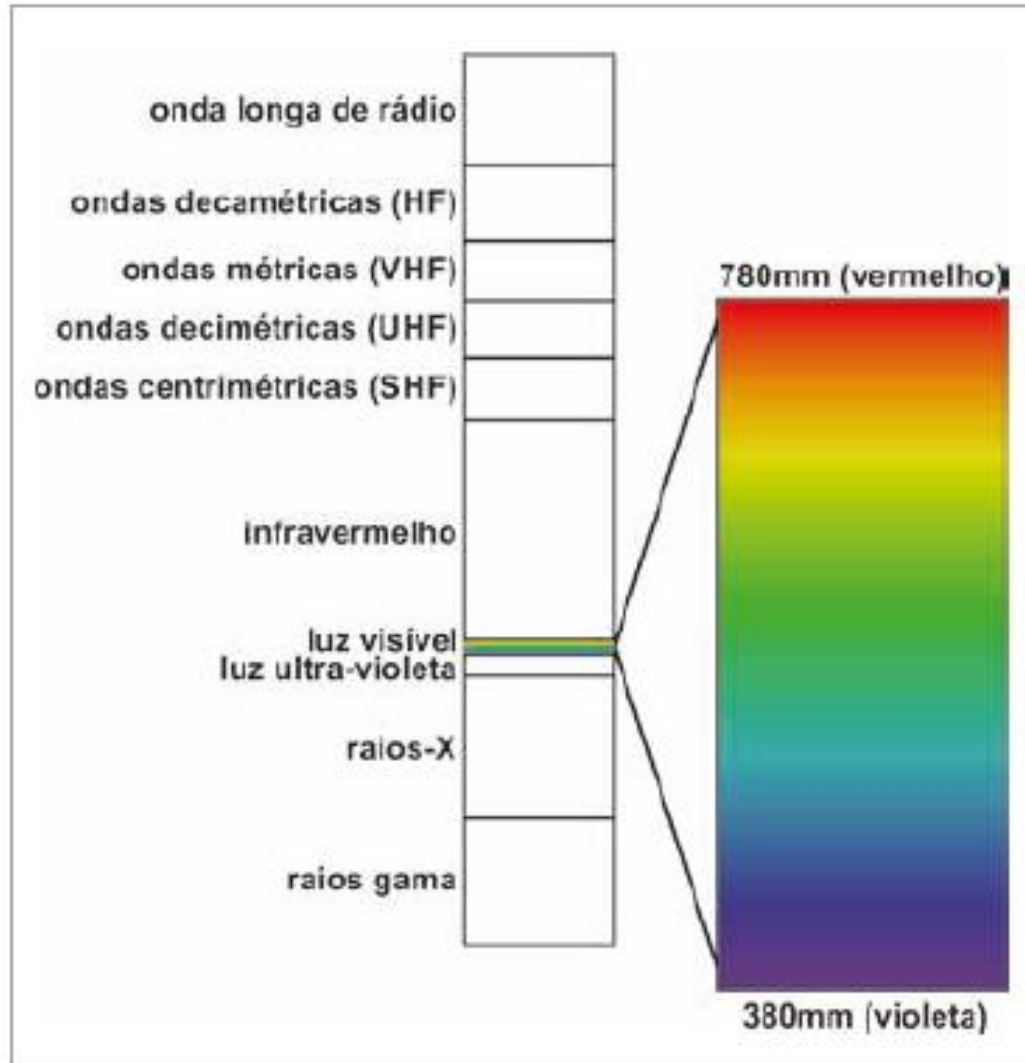
Os primeiros aspectos que se devem considerar nos estudos sobre a cor são os aspectos físicos da aparição da cor, que compreendem, entre outros, os conhecimentos sobre a trajetória luminosa da fonte para o objeto e daí para os nossos órgãos visuais. Isto significa que se trata da aparição da cor ainda sem a interpretação do ser humano (SILVEIRA, 2015).

2.7.2. Teoria de formação da cor

A luz visível está localizada em uma região muito estreita do espectro eletromagnético com comprimentos de onda que variam de 400nm a 700nm. Nessa região estão situadas as radiações correspondentes a todas as cores que o olho humano é capaz de identificar, conforme ilustra a Figura 4. Existem, pelo menos, sete cores básicas com comprimentos de onda característicos que compõem toda a região visível do espectro. Dentre estas cores estão,

em ordem decrescente de comprimento de onda: vermelho, laranja, amarelo, verde, azul, anil e violeta. A soma de todas estas cores resulta na cor branca (CALLISTER; RETHWISCH, 2015).

Figura 4 – Espectro eletromagnético com destaque para região do visível.



FONTE: CALLISTER; RETHWISCH, 2015

2.7.3. Elementos que influenciam a visualização das cores

Para Melchiades e Boschi (1999), a percepção das cores é a relação entre três elementos fundamentais: fonte de luz, objeto e observador. De acordo com Vandergriff (2008), a energia da luz pode se comportar como uma onda enquanto se move pelo espaço, ou pode se comportar como uma partícula com uma quantidade discreta de energia (quântica) que pode ser absorvida e emitida, possuindo três propriedades, a saber: velocidade de

propagação, o comprimento de onda e a sua frequência. A relação entre essas propriedades da luz pode ser descrita na Equação (1):

$$\lambda \cdot \nu = c \quad (1)$$

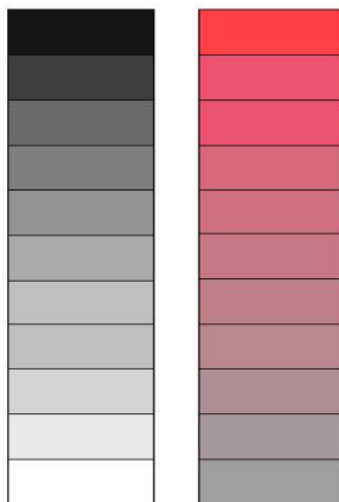
onde λ é o comprimento da onda associado a onda eletromagnética, ν a frequência em Hz, e c é velocidade que a luz percorre uma região do espaço.

De acordo com Melchiades e Boschi (1999), sob o ponto de vista da percepção das cores, os fenômenos mais relevantes são os da absorção e da reflexão, uma vez que a transmissão está relacionada à translucência do objeto. Tanto absorção e reflexão são características intrínsecas a cada material, como por exemplo, quando um objeto é visto como vermelho significa que o mesmo reflete somente a fração do espectro correspondente ao comprimento de onda da cor vermelha, portanto a cor de um objeto é resultado dos comprimentos de onda que ele é capaz de absorver e logo dos que pode refletir.

O primeiro contato de um observador com a cor de um objeto ocorre através da recepção da energia luminosa pelo olho do observador. O olho humano é capaz de detectar três cores básicas e combiná-las para visualizar as outras (ALMEIDA, 2019; MELCHIADES; BOSCHI, 1999).

Três são os parâmetros de caracterização de uma cor: tonalidade (comprimento de onda predominante), luminosidade (intensidade da energia eletromagnética) e saturação (proporções dos comprimentos de onda). Resumindo, a cor pode ser clara ou escura conforme a luminosidade; a saturação está relacionada com o deslocamento para tons de cinza ou para o branco (COSTA, 2010). A Figura 5 ilustra um exemplo de saturação, na qual um tom de vermelho escuro, com alta saturação, passa para tons mais claros conforme a saturação diminui, atingindo o tom cinza.

Figura 5 – Exemplos de luminosidade, faixa do lado esquerdo e saturação de uma cor, faixa do lado direito.



FONTE: Autoria própria.

2.7.4. Comissão Internacional de Iluminação (CIE)

Por um consenso geral, em todos os países as especificações de padrões de observação para uso em colorimetria e fotometria são providas pelo CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage* – Comissão Internacional de Iluminação). A CIE é uma organização autônoma, não designada por qualquer órgão político, que desde o princípio tem sido aceita como a maior autoridade no que se refere à iluminação e é reconhecida pela ISO como um corpo internacional de padronização (FERREIRA, 2017). A CIE 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 (COSTA, 2010).

2.7.5. Espaços de cores CIE

2.7.5.1. Espaço de cores CIEL*a*b

De acordo com Monteiro (2018), para se aferir a intensidade de uma cor de forma correta, uniforme e objetiva são usados equipamentos como o espectrofotômetro ou o colorímetro, os quais se baseiam em métodos espectrais.

Nos colorímetros, a radiação refletida pelo objeto é filtrada, separando-se as frações correspondentes aos comprimentos de onda do vermelho, verde e azul. Com base na intensidade relativa de cada um desses comprimentos de onda e do modelo escolhido, CIE L a*b* (Figura 6) ou HUNTER L a*b*, os parâmetros L, a*, b* são calculados e utilizados para se identificar a cor do objeto (MONTEIRO, 2018). A Tabela 2 apresenta os parâmetros do sistema de cores CIE-L*a*b* e na Figura 6 temos a representação gráfica desse mesmo espaço de cores.

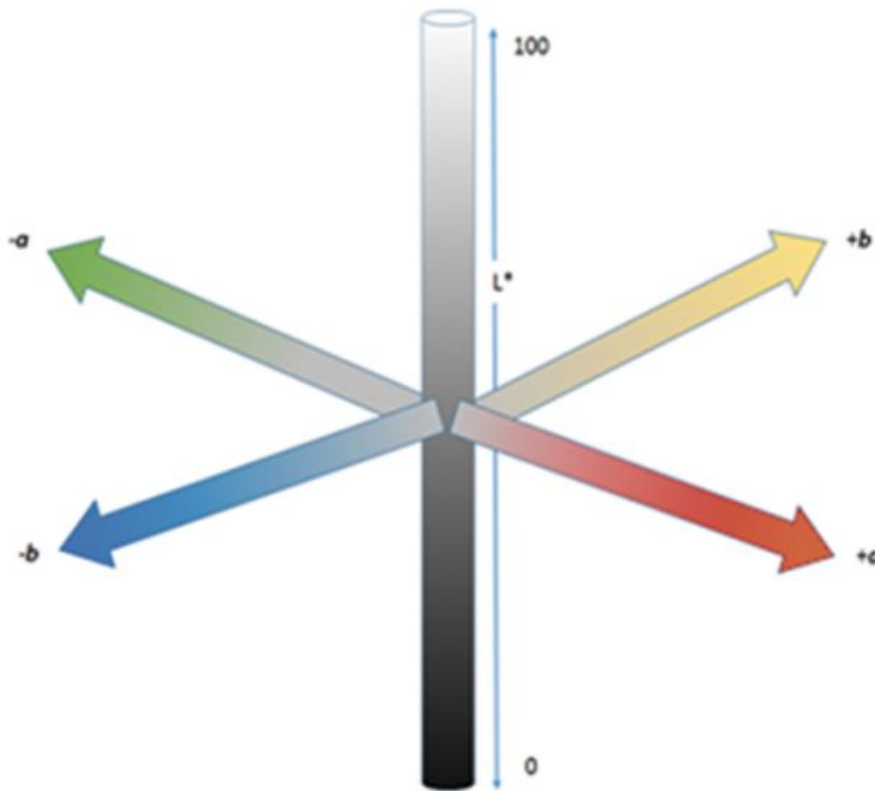
A diferença entre duas cores pode ser definida como uma comparação entre duas amostras, indicando a diferença absoluta nas coordenadas de cor, tais diferenças são conhecidas com Deltas (Δ). As diferenças entre os parâmetros L*, a*, b* podem ser positivas ou negativas. Para determinar a diferença total (ΔE) usa-se a Equação (2):

$$(\Delta E) = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2} \quad (2).$$

Tabela 2 - Parâmetros do sistema de cores CIE-L*a*b*

Parâmetros	Definição	Variação
Parâmetro L	Grau de luminosidade	0 a 100
Parâmetro a*	Cores vermelho e verde	a*>0 – maior participação da cor vermelha a*< 0 – maior participação da cor verde
Parâmetro b*	Cores amarelo e azul	b*>0 – maior participação da cor amarela b*< 0 – maior participação da cor azul

Figura 6 - Representação gráfica do Espaço de cor CIEL*a*b.

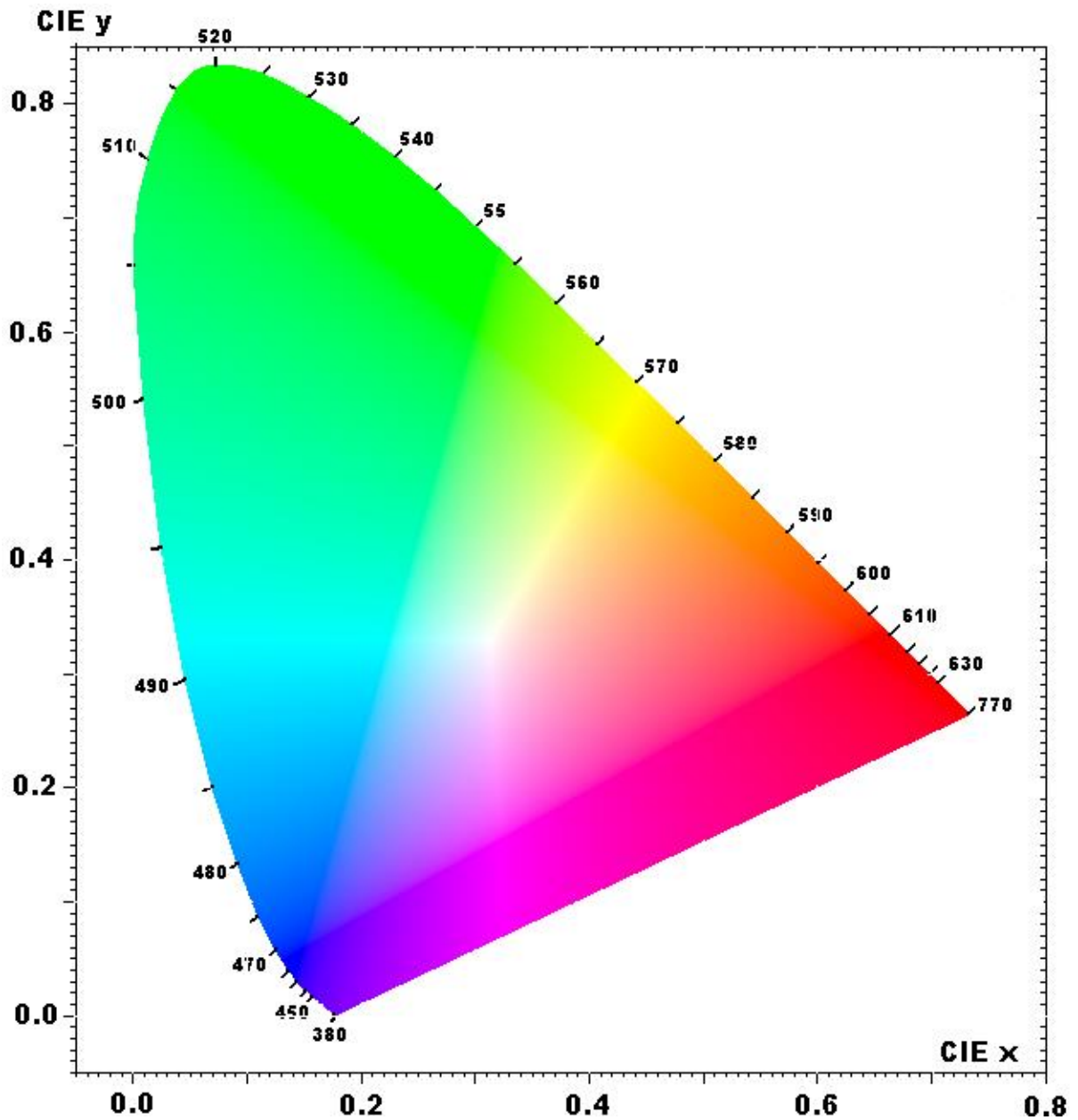


FONTE: FERREIRA, 2017.

2.7.5.2. Espaço de cores CIExyY

O diagrama de cromaticidade representa a distribuição bidimensional das cores, equivalentes a x e a y. A curva em forma de ferradura se produz plotando-se dados de tristimulus respectivos a cada comprimento de onda de um espectro de energia constante. (EPIPHANIO et al., 1992). Na Figura 7 é apresentado o diagrama de cromaticidade. Para Olegário (2012), partindo-se da intensidade relativa dos comprimentos de onda referente as cores primárias, localiza-se os pontos referente a cor.

Figura 7 - Diagrama de cromaticidade



FONTE: CIE.

2.7.5.3. Iluminantes

A percepção de cor em um pigmento pode mudar de acordo com a fonte de luz incidente. Como existem variadas fontes de iluminação, a resposta visual muda conforme o iluminante, a CIE, assim criou vários iluminantes do A ao D (FERNANDES, 2018). O iluminante C é uma modificação do iluminante B, sendo a luz média do sol para uma temperatura de cor em torno de 6800K. O iluminante padrão mais utilizado é o CIE D65, que

é a representação de uma fase da luz do dia, com temperatura de cor de aproximadamente 6.504 K (COSTA, 2010).

Capítulo 3
MATERIAIS E MÉTODOS

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS E REAGENTES

Os materiais usados na preparação dos pigmentos foram amostras de cinza de algaroba e cajueiro, com granulometria inferior a 200mesh (0,075mm); a cinza residual foi coletada em uma cerâmica pertencente ao polo cerâmico do Vale do Açu, localizada no município de Itajá-RN. Também foram usados os reagentes apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Reagentes usados na fabricação dos pigmentos

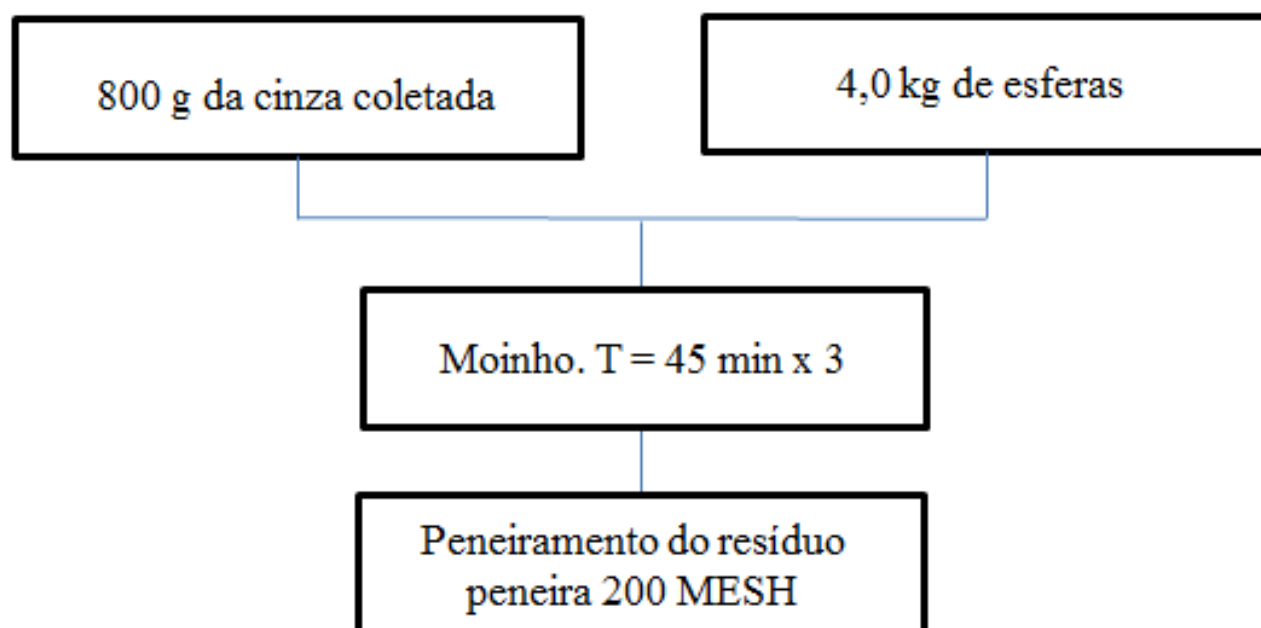
Reagentes	Fórmula	Pureza (%)	Procedência
Nitrato de Cobre II Trihidratado	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99	Vetec
Nitrato de Cobalto II Hexahidratado	$\text{CoN}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99	CRQ

3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1. Processamento do resíduo após coleta

Para preparação do resíduo foi utilizado um moinho de bolas, com o objetivo de reduzir o tamanho de partícula das cinzas. A proporção de esferas usadas foi de cinco vezes o peso do material a ser triturado. Após as cinzas terem sido coletadas, seu processamento ocorreu da seguinte forma: foi pesado em uma balança 800 gramas da cinza e 4,0kg de esferas com dois tamanhos diferentes, distribuídas igualmente. O tempo de moagem foi dividido em três rodadas de 45 minutos a uma rotação média. Em seguida retiraram-se as esferas e o resíduo foi peneirado em peneira de malha 200 MESH. Por se tratar de um material muito fino, um pincel de cerdas macias foi usado para auxiliar a passar o material. O processo da preparação da cinza está descrito no fluxograma demonstrado na Figura 8, que descreve as etapas para o processamento do resíduo após a coleta.

Figura 8 - Fluxograma processamento do resíduo após coleta.



FONTE: Autor

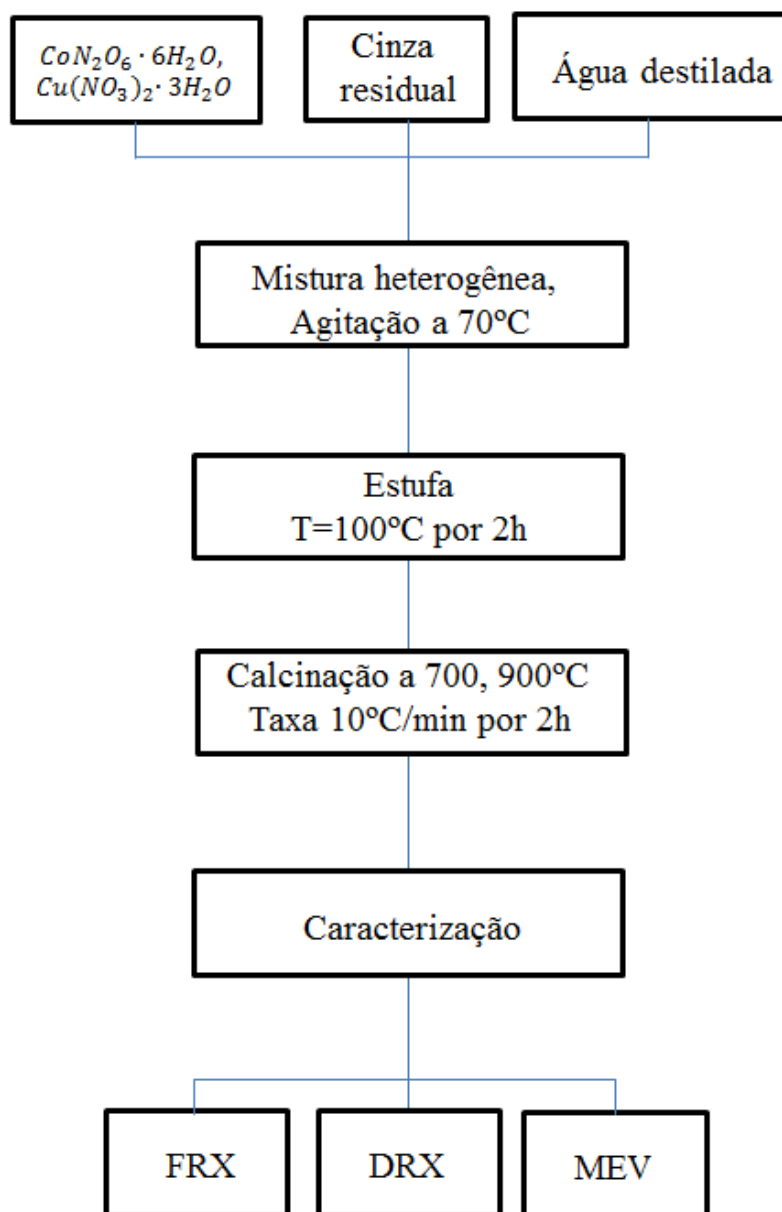
3.2.2. Preparação dos Pigmentos

Os pigmentos de cobre e cobalto foram preparados pelo método de impregnação por via úmida, o qual consiste em preparar sólidos com uma boa dispersão metálica sobre um suporte inorgânico. Os sais precursores selecionados foram os nitratos de cobre e cobalto, sendo o nitrato um ânion de fácil remoção através dos procedimentos de calcinação, garantindo a eliminação de eventuais influências do ânion do sal, que algumas vezes é difícil eliminar.

Na preparação da mistura, utilizou-se a razão massa/massa, aproximadamente, 10% de cátions metálicos com relação à massa da cinza de algaroba e cajueiro, foram usadas 10 gramas da cinza para a preparação de cada pigmento. Inicialmente, foram adicionadas as cinzas em um béquer, juntamente com os nitratos metálicos (cobre ou cobalto) devidamente pesados. Em seguida, foi adicionada água destilada, sob agitação e temperatura de 70°C, para até que a mistura se tornasse homogênea. Após esta etapa, 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 iniciada a etapa de calcinação em duas temperaturas máximas (700 e 900 °C) a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Quando a temperatura de calcinação atingiu a máxima, o material foi mantido nessas condições durante duas horas, para, em seguida, deixá-lo esfriar até a temperatura ambiente. As siglas com as nomenclaturas dadas aos pigmentos produzidos são mostradas na Tabela 4. Um resumo desse procedimento está apresentado no fluxograma representado na Figura 9, que descreve as etapas para a obtenção dos pigmentos.

Figura 9 – Fluxograma das etapas para obtenção dos pigmentos



FONTE: Autor

Tabela 4 - Siglas das denominações dos pigmentos produzidos

Pigmentos	Siglas
Cinza residual do forno	CR
Cinza residual do forno impregnado com cobalto calcinado a 700°C	CRCo700
Cinza residual do forno impregnado com cobalto calcinado a 900°C	CRCo900
Cinza residual do forno impregnado com cobre calcinado a 700°C	CRCu700
Cinza residual do forno impregnado com cobre calcinado a 900°C	CRCu900

3.2.3. Preparação dos esmaltes

O vidro utilizado, transparente brilhante, foi fornecido pela Empresa Rocha Forte, situada no município de Nossa Senhora do Socorro-SE. A composição de óxidos desse vidro, determinada por fluorescência de raios-X, é apresentada em valores na Tabela 5. Conforme os dados obtidos, são verificados o baixo teor de minerais portadores de ferro e outros óxidos que confeririam cor e que viessem a afetar a qualidade do produto final.

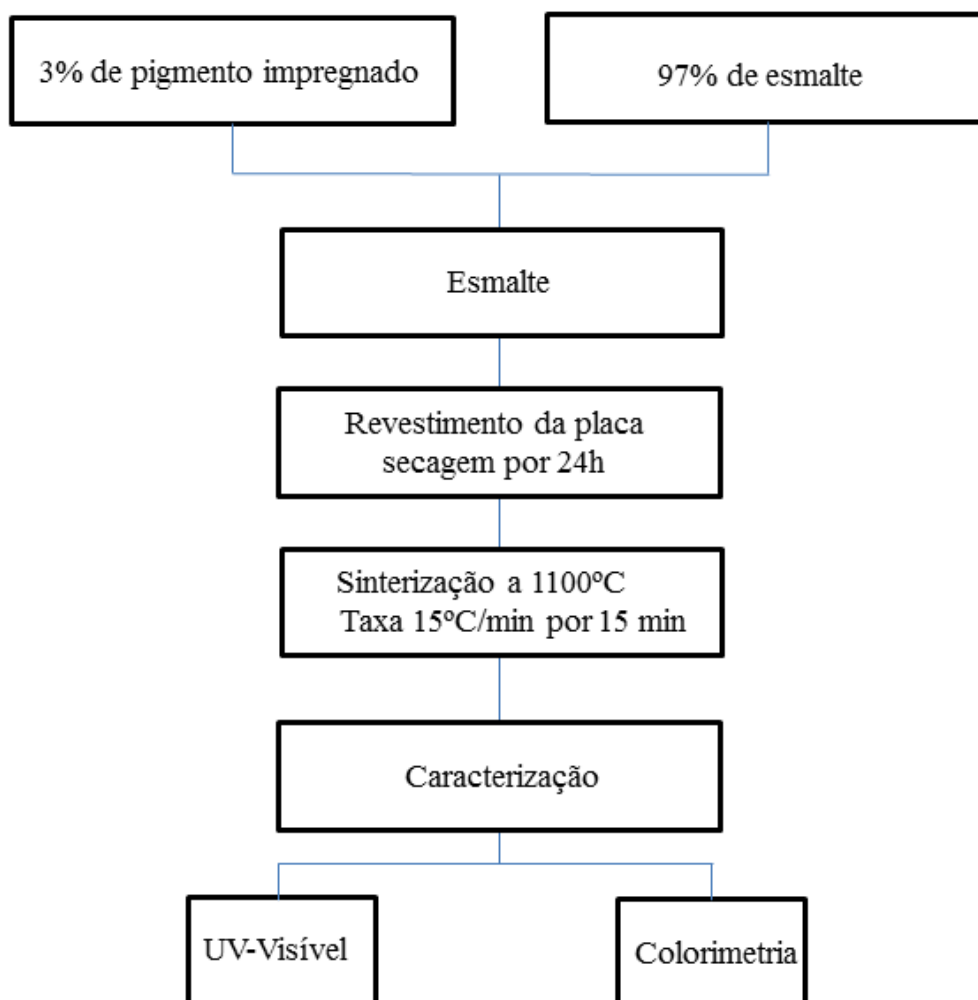
Tabela 5 - Composição do vidro utilizado para o esmalte.

Óxidos	Composição (%)
CaO	58,89
SiO ₂	58,89
Al ₂ O ₃	12,94
ZnO	6,55
SrO	5,10
K ₂ O	3,03
MgO	2,55
Al ₂ O ₃	2,24
MgO	1,64
Na ₂ O	1,00
PbO	0,31
Fe ₂ O ₃	0,16
Outros óxidos	0,44

FONTE: Empresa Rocha Forte

Na preparação do esmalte, foram usados 3,88g (97%) de vidro transparente brilhante e 0,12 g (3%) do pigmento CRCo700, colocados em um béquer e misturados em agitador magnético por 1 hora. Em seguida, foi colocado o esmalte sobre as placas cerâmicas (2,5cm x 2,5cm) e estas foram secas durante um período de 24 horas. Após secas, as peças foram sinterizadas na temperatura de 1100°C, com uma taxa de aquecimento de 15°C/min durante 15min. O mesmo procedimento foi repetido para os demais pigmentos: CRCo900, CRCu700 e CRCu900. A Figura 10 mostra o fluxograma com as etapas para o revestimento das placas cerâmicas.

Figura 10 - Fluxograma do revestimento das placas cerâmicas.



3.3. CARACTERIZAÇÃO

3.3.1. Fluorescência de Raios-X

De acordo com Callister e Rethwisch (2015), a fluorescência de raios-X (FRX) consiste na exposição de amostras a um feixe de radiação para excitação e detecção da radiação fluorescente resultante da interação da radiação com o material da amostra, a fim de que seja determinada a composição química quantitativa e qualitativa da amostra. O equipamento utilizado foi Shimadzu modelo EDX-720.

3.3.2. Difração de Raios-X

A difração de raios-X é a ferramenta experimental padrão para analisar estruturas cristalinas. O arranjo atômico regular dos cristais serve como uma grade de difração subnanométrica para a radiação X (com um comprimento de onda subnanométrico). O uso da lei de Bragg em conjunto com as regras de reflexão permite uma medição precisa dos espaçamentos interplanares na estrutura cristalina. Materiais monocristalinos e policristalinos (ou em pó) podem ser analisados dessa maneira (SHACKELFORD, 2012)

O equipamento utilizado para obtenção dos difratogramas de raios-X foi o Difrátometro de Raios X da Shimadzu, modelo XRD-6000 operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$), voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Os dados foram obtidos na faixa de 2θ de 0 a 80 graus. Para seleção das cartas foi usado o software *X'Pert Highscore Plus*.

3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Segundo Silva (2007), essa técnica nos permite identificar a superfície das amostras morfológicamente, permitindo a investigação da microestrutura do material estudado. No MEV, um feixe de elétrons com aproximadamente $1\mu\text{m}$ de diâmetro, varre repetidamente a superfície da amostra. Pequenas variações na topografia da superfície produzem variações notáveis na intensidade do feixe de elétrons secundários – elétrons ejetados da superfície da amostra em função da colisão com os elétrons primários do feixe eletrônico. O sinal do feixe de elétrons secundários é exibido em uma tela, de acordo com um padrão de varredura

sincronizado com a varredura do feixe de elétrons da superfície da amostra. Devido a interação do feixe eletrônico com a amostra, é preciso que a amostra seja condutora para conduzir alguns elétrons absorvidos nela para o fio-terra, se a amostra não possuir condutividade esta deve passar pelo processo de metalização (recobrimento com ouro) ou recobrimento por carbono. O MEV é especialmente útil para inspeções convenientes de estruturas granulares (SHACKELFORD, 2012).

Foi utilizado um microscópio de varredura eletrônica modelo VEGA3 da TESCAN do Centro de Pesquisas Vegetais, Sociais e Aplicadas da Universidade Federal Rural do Semiárido - UFERSA. Antes da análise, as amostras foram recobertas como uma fina camada de ouro para torná-las condutoras.

3.3.4. Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível

Esse método é utilizado para a medição de cor, tendo como finalidade fornecer a curva de distribuição de reflectância da amostra (SILVA, 2017). É medido através da absorção da radiação eletromagnética dentro das regiões visível e ultravioleta do espectro.

3.3.5. Coordenadas Colorimétricas

Para a medida das coordenadas colorimétricas do sistema CIEL*a*b, foi usado um colorímetro Konica Minolta, modelo CR-10. A coordenada a^* varia do vermelho (coordenada $+a^*$) ao verde (coordenada $-a^*$) e a coordenada b^* representa uma variação do amarelo, em sua coordenada positiva, ao azul em sua coordenada negativa e L^* varia de 0 (mínimo) a 100 (máximo) para o fator da luminosidade.

As medições foram realizadas colocando-se as amostras entre duas placas transparentes e então submetidas à leitura do colorímetro. Para cada pigmento realizaram-se três medições.

Capítulo 4
RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Os resultados da análise química da cinza residual pela fluorescência de raios X estão apresentados na Tabela 6, onde estão descritos os percentuais de óxidos que compõe a CR, na qual se pode observar que a amostra CR, em sua composição, apresenta alto teor de cálcio (CaO), com concentração de 36,09%, seguido pelo potássio (K₂O), com concentração de 28,93%. Resultados similares foram encontrados por Melo e colaboradores (2018), quando estudaram a viabilidade de se produzir cal através da biomassa da cinza de algaroba e cajueiro.

Os resultados das análises para os pigmentos impregnados com íons de cobalto e cobre, para as amostras calcinadas a 700 °C estão apresentados na Tabela 6. As análises foram realizadas nas amostras CRCo700 e CRCu700, uma vez que a calcinação, não alteraria os elementos químicos presentes nessas amostras.

A amostra de CRCo calcinada a 700 °C apresentou, em sua composição, 46,99% de óxido de cobalto, confirmando a impregnação da cinza residual com cobalto. O mesmo pode-se confirmar para a amostra de CRCu calcinada a 700 °C, que apresentou em sua composição mássica de 43,07% de cobre, reafirmando a impregnação desse elemento na cinza residual. O percentual do ferro se manteve praticamente igual ao da amostra CRCo700 em relação ao observado na amostra CR, enquanto na amostra CRCu700 houve uma redução com relação a amostra da cinza residual do forno.

Tabela 6 - Composição química da amostra por FRX das amostras CR, CRCo700 e CRCu900.

Composição (%)			
Óxidos	CR	CRCo700	CRCu700
CaO	36,09	23,75	25,52
K ₂ O	28,93	13,26	14,33
SiO ₂	15,55	7,23	7,96
Fe ₂ O ₃	5,26	2,76	3,42
SrO	5,10	1,68	1,20
MgO	2,55	1,31	1,22

Al ₂ O ₃	2,24	0,97	1,09
CoO	-	46,99	-
CuO	-	-	43,07
Outros óxidos	6,53	2,03	3,99

4.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A Figura 11 apresenta os difratogramas das amostras da cinza residual e da cinza impregnada com cobalto e calcinada nas temperaturas de 700°C e 900°C. Nessas amostras foram observadas as seguintes fases minerais: CR: Carbonato de cálcio (1) em sua reflexão mais intensa, óxido de potássio (2), quartzo (3), silicato de cálcio (4) e silicato de potássio (5). Na amostra CRCo700 houve o desaparecimento do carbonato de potássio, já que com o aumento de temperatura, ela se decompõe dando surgimento ao óxido de cálcio. Ocorre, também, a formação de óxido de cobalto, os demais minerais se mantiveram. Com o aumento da temperatura de calcinação na amostra CRCo900, percebe-se uma maior definição dos picos de óxido de cobalto (7), podendo indicar um possível aumento de cristalinidade nas amostras conforme se dá a elevação de temperatura.

Na Figura 12 estão representados os difratogramas das amostras impregnadas com cobre calcinadas a 700°C e 900° C junto com o da cinza residual. Foi o aumento da temperatura levou a degradação do carbonato de cálcio e surgimento do óxido de cálcio. Na amostra CRCu700, houve a presença do óxido de cobre e ao observar o aumento da temperatura a que a amostra foi submetida, notou-se um aumento na intensidade dos picos de óxido de cobre (8), indicando um aumento na cristalinidade da estrutura com o aumento da temperatura usada no tratamento térmico.

Figura 11 - Difratomogramas de raios X da CR, CRCo700 e CRCo700.

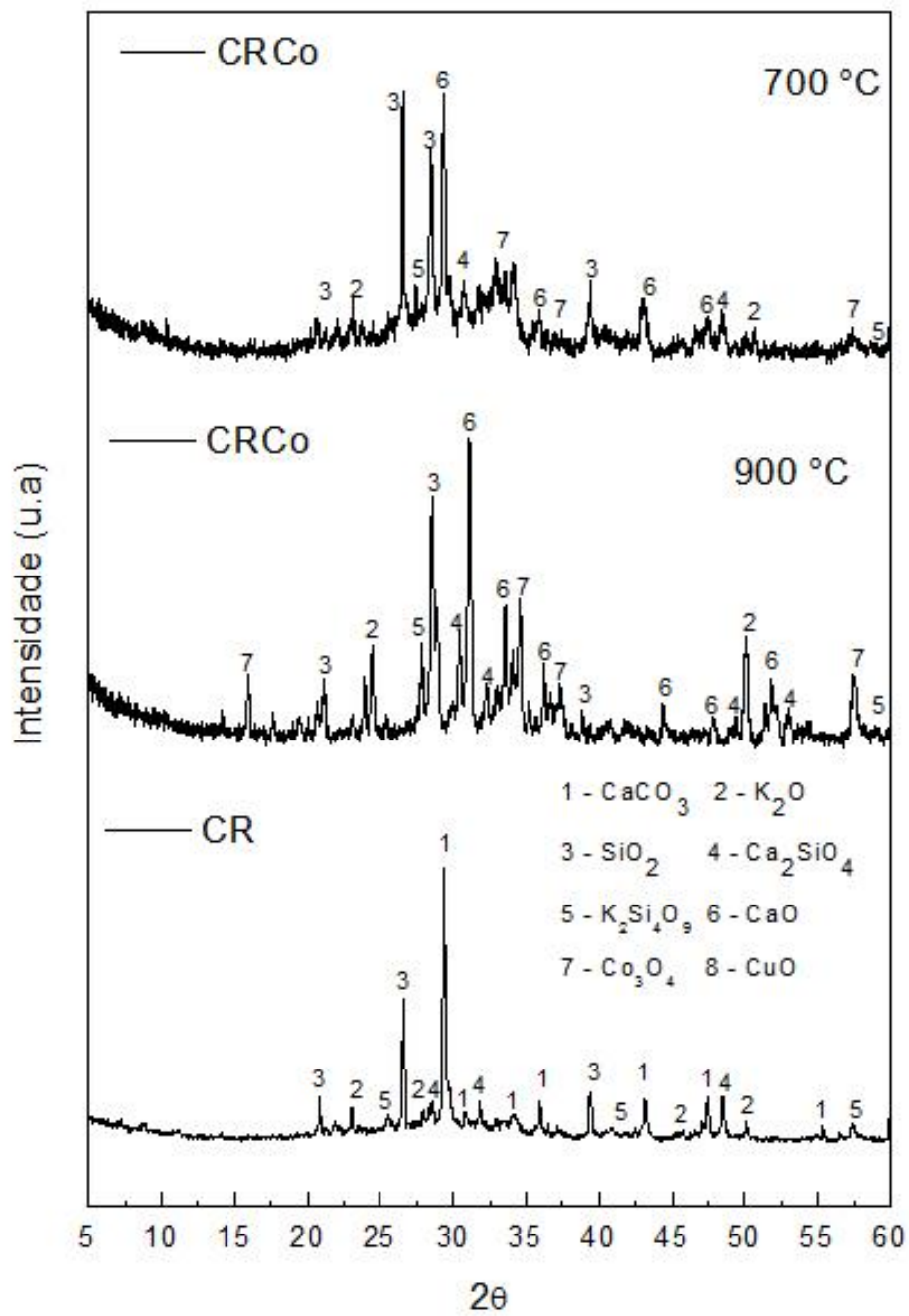
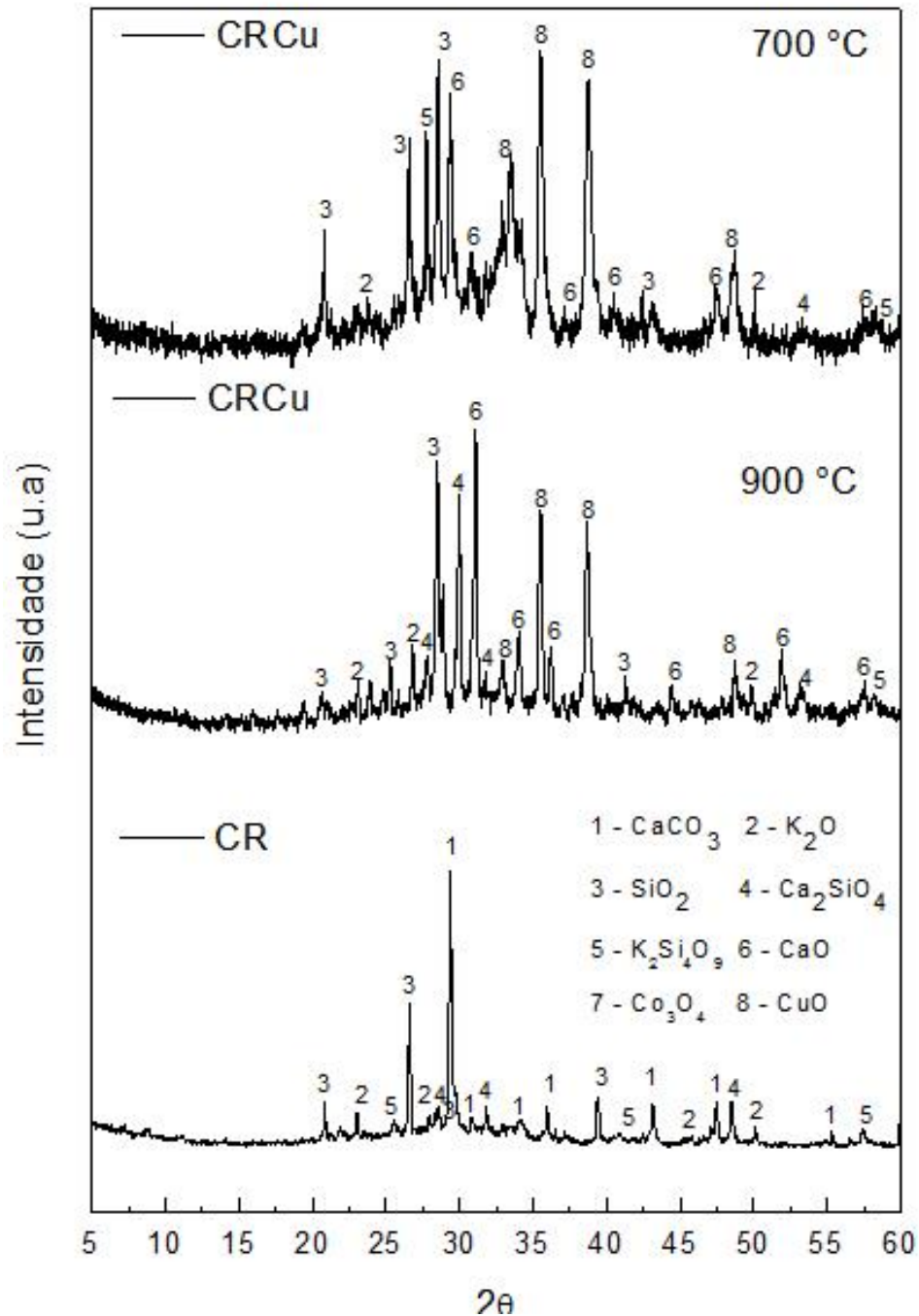


Figura 12 - Difratomogramas de raios X da CR, CRCo900 e CRCu900.



Observando a amostra da cinza, a reflexão do carbonato de cálcio se mostrou bem mais intensa que as demais reflexões. Quando a amostra passou pelo tratamento térmico houve uma transformação desse pico em óxido de cálcio devido à decomposição térmica do carbonato de cálcio que se decompôs a temperaturas em volta dos 700°C.

As reflexões foram encontradas com auxílio do programa computacional X'Pert High Score Plus e a biblioteca usada foi do *Internacional Center of Diffractional Data* (JCPDS). As cartas que foram identificadas estão listadas na Tabela 7.

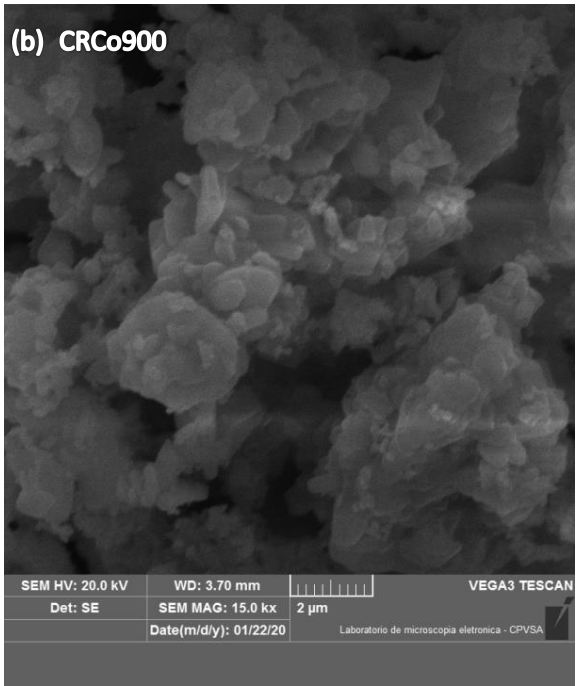
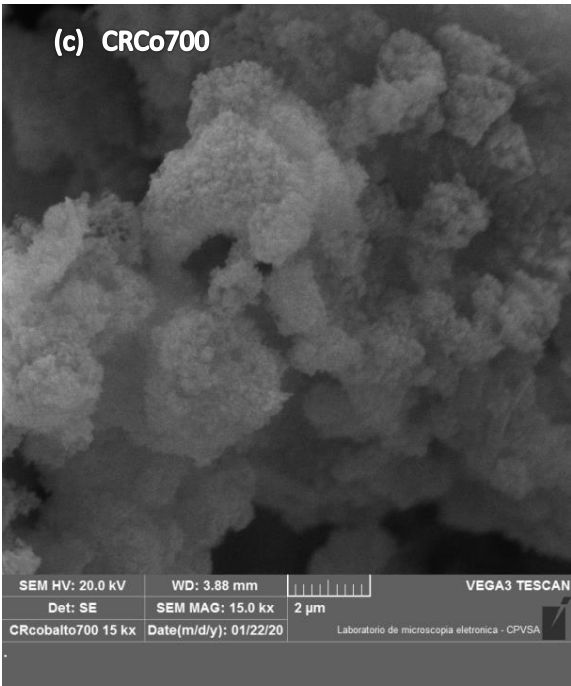
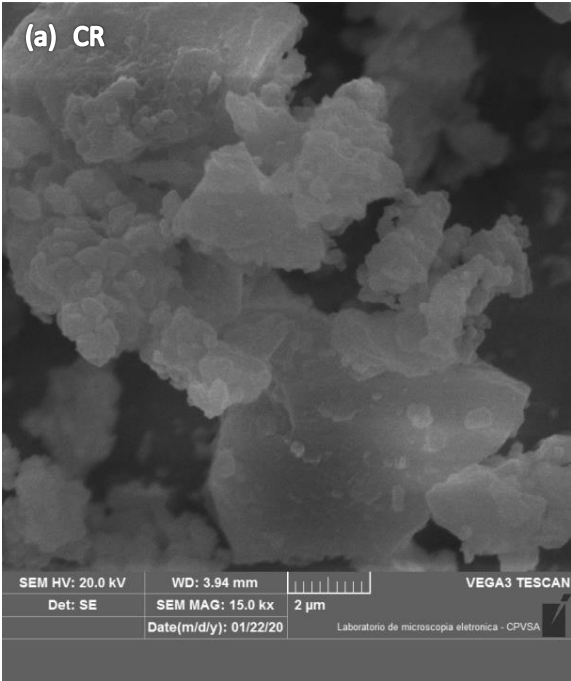
Tabela 7 - Cartas JCPDS identificadas.

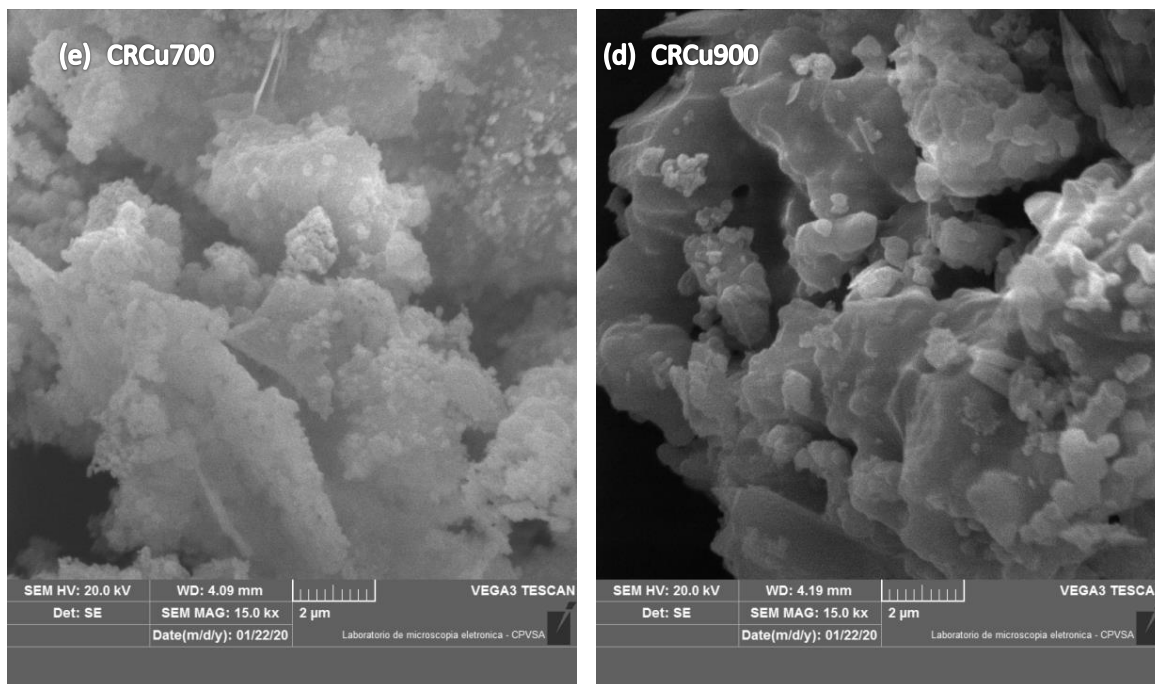
Carta	Composição
JCPDS 28-0775	CaCO ₃
JCPDS 23-0493	K ₂ O
JCPDS 34-0717	SiO ₂
JCPDS 23-1045	Ca ₂ SiO ₄
JCPDS 26-1463	K ₂ Si ₄ O ₉
JCPDS 28-07758	CaO
JCPDS 74-1657	Co ₃ O ₄
JCPDS 45-0937	CuO

4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens da cinza residual e dos pigmentos calcinados a 700 e 900°C são mostrados na Figura 13. Comparando as amostras, observou-se um aumento no tamanho das partículas, com o aumento da temperatura de calcinação. As amostras apresentaram tamanhos e formatos de partículas heterogêneas e se encontraram aglomeradas; as imagens mostraram a heterogeneidade da amostra, resultado esperado por se tratar de um material que possui uma considerável quantidade de minerais.

Figura 13 - Imagens MEV ampliadas em 15.000 x das amostras CR (a), CRCo900 (b,d) e CRCo700 (c,e).





4.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL

Nas Figuras 14 e 15, têm-se os espectros de reflectância na região UV-visível das amostras em forma de pó da cinza residual e das impregnadas com cobalto e cobre. O espectro da cinza residual é característico de materiais com coloração cinza claro, no qual a reflectância aumenta com o aumento do comprimento de onda, uma vez que reflete altas parcelas do fluxo radiante incidente das regiões verde a vermelho. Comparando os espectros, observou-se que o percentual de reflectância da amostra de cinza residual foi maior, quando comparados com os pigmentos impregnados com cobre e cobalto. Isso acontece porque as amostras, quando impregnadas, ficam mais escuras, conforme constatado com os valores da Luminosidade (L^*), apresentada na Tabela 10. Em relação às amostras calcinadas a 700 e 900° C, observou-se que com o aumento da temperatura, reduziu o percentual de reflectância, indicando que a cor foi levemente mais escura em maiores temperaturas. Isso acontece em virtude de o aumento da temperatura proporcionar o aumento do tamanho e também a sinterização de partículas, consequentemente, diminuindo a superfície refletora da amostra (PIMENTEL et. al, 2017).

Figura 14 - Espectros de reflectância da cinza residual e da cinza impregnada com cobalto e calcinada em 700°C e 900°C

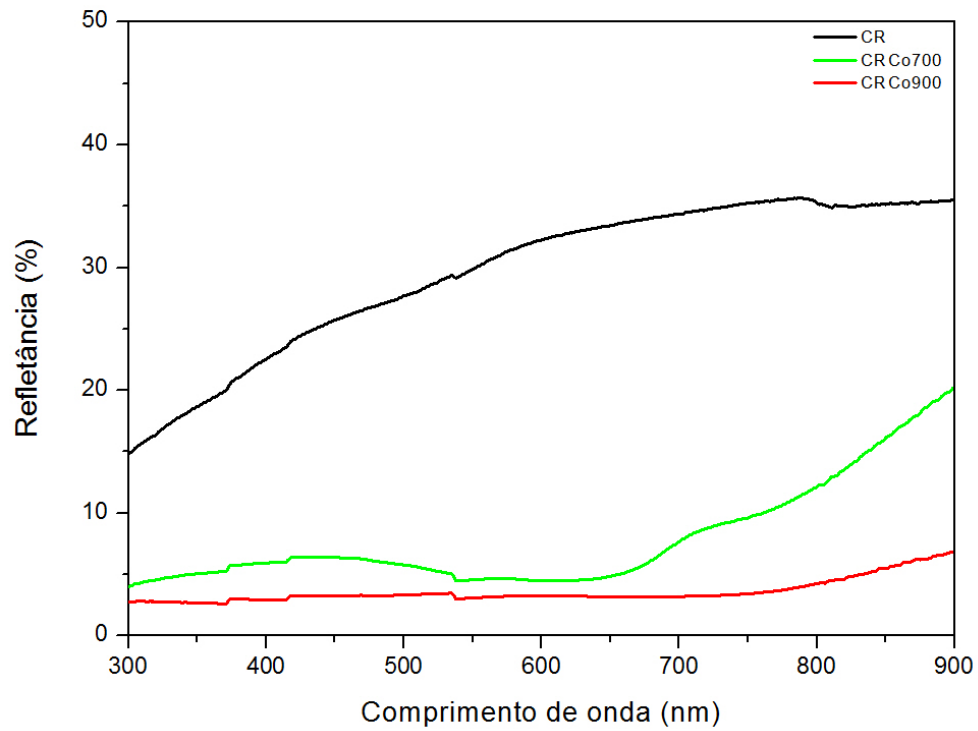
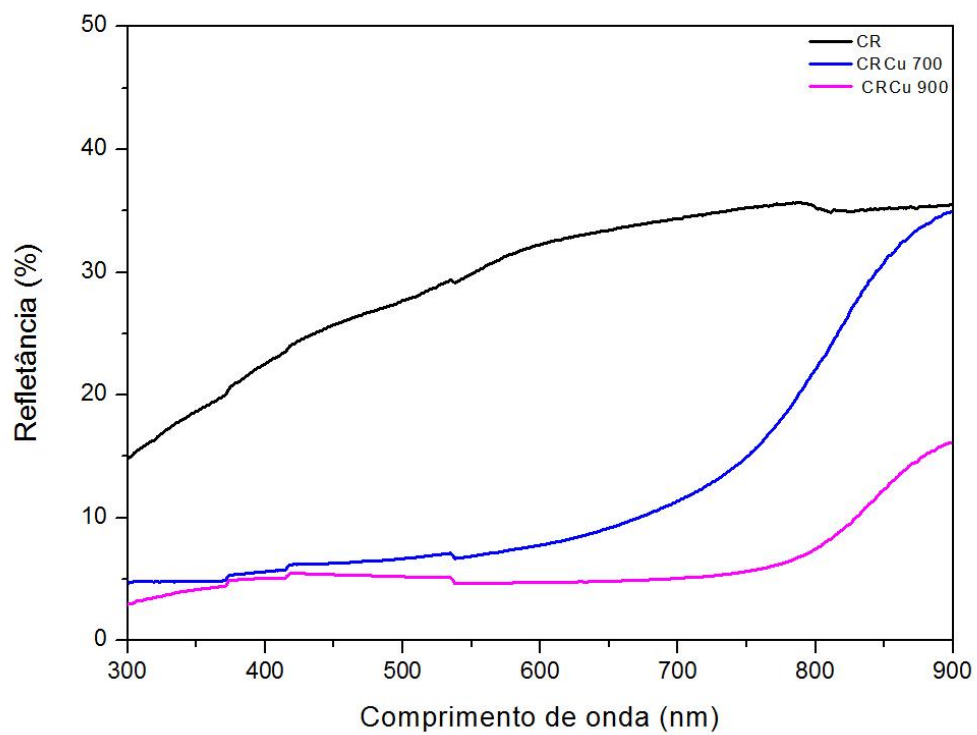


Figura 15 - Espectros de reflectância da cinza residual e da cinza impregnada com cobre e calcinada em 700°C e 900°C



4.5. ANÁLISES COLORIMÉTRICAS

Os parâmetros colorimétricos são mostrados na Tabela 8. Pode-se observar que as amostras, após impregnação e tratamento térmico de calcinação, sofreram uma redução no valor do parâmetro L^* , tanto como nos pigmentos na forma de pó quanto adicionados no esmalte transparente brilhante. Valores menores de luminosidade indicam que as amostras apresentam cores mais escuras.

As coordenadas colorimétricas para as amostras impregnadas com cobalto e cobre, calcinadas em duas temperaturas diferentes, apresentaram valores bem aproximados. Isso é constatado, principalmente, nos valores aproximados da diferença de cor (ΔE), que representa a magnitude da diferença total da cor entre as três coordenadas da amostra e de um padrão. Nesse caso, a amostra de Cinza residual é o padrão. Os baixos valores negativos do parâmetro a^* indicam pouca contribuição do componente vermelho, estando mais próxima da região central cinza do espaço CieLab. As amostras impregnadas apresentaram uma redução no valor do parâmetro b^* , ou seja, uma redução na contribuição do componente amarelo, em relação à cinza residual. As semelhanças nas cores dos pós são mostradas nas Figuras 21 a 23.

Diferenças significativas nos valores das coordenadas colorimétricas $L^*a^*b^*$ foram observadas nas amostras usadas como pigmento, no esmalte transparente brilhante e sinterizadas a 1100 e 1150°C (Tabela 9). Nos pigmentos contendo o cobalto como cromóforo, observa-se uma pequena contribuição positiva do parâmetro a^* (região do vermelho), e uma maior contribuição negativa do parâmetro b^* (região do azul). Isso resultou numa tonalidade lilás nas amostras sinterizadas a 1100°C. Nas amostras sinterizadas a 1150 °C observou-se uma redução mais significativa no valor de L^* , tornando a coloração mais escura, e um valor mais negativo do parâmetro b^* , ou seja, um deslocamento maior para região do azul, tornando a tonalidade do esmalte azul marinho, conforme mostra a Figura 20. A temperatura alta da sinterização pode ter levado a mudança de fase e, conseqüentemente, modificação do campo cristalino em torno do cobalto, para que houvesse essa mudança de cor do pigmento no esmalte com o aumento da temperatura.

Nos pigmentos contendo cobre como cromóforo, os valores da coordenada L^* foram maiores, portanto, os esmaltes ficaram mais claros do que os pigmentados com cobalto. Nas peças sinterizadas a 1100°C observou-se uma contribuição negativa no parâmetro a^* (região do verde) e uma positiva do parâmetro b^* (região do amarelo), resultando numa tonalidade azul claro. Na temperatura de sinterização de 1150°C houve um aumento do deslocamento

para região do verde e uma redução na contribuição do componente amarelo. Portanto, o esmalte se tornou um azul esverdeado, conforme mostra a Figura 21.

Outra observação importante é que existe compatibilidade térmica entre os pigmentos e o esmalte transparente brilhante comercial, uma vez que não foram observados gretamento nas peças revestidas. O revestimento esmaltado a maior temperatura (1150°C) apresentou muitas bolhas, as quais podem ser provenientes da decomposição da cola que sela o substrato. Essa cola, que substitui o engobe no substrato (peça cerâmica) fornecido pela empresa Rocha Forte, provavelmente não resiste a temperaturas maiores que 1100°C, e os constituintes produzem gases durante a decomposição.

As Tabelas 8 e 9 apresentam as coordenadas colorimétricas $L^*a^*b^*$ dos pós para pigmento e dos pigmentos incorporados ao esmalte transparente brilhoso e aplicados nas peças cerâmicas, respectivamente.

Tabela 8 - Coordenadas colorimétricas $L^*a^*b^*\Delta E$ para as amostras em forma de pó.

Amostra	L	a*	b*	ΔE
CR	62.2	-1,0	15,7	0,0
CRCo700	34.6	-2,3	10,6	8,76
CRCo900	34.5	-2,4	10,8	8,41
CRCu700	34.7	-2,8	10,7	8,55
CRCu900	34.6	-2,5	10,7	8,54

Tabela 9 - Coordenadas colorimétricas L*a*b* para os esmaltes pigmentados.

Amostra	Temperatura	L	a*	b*
CRCo700	1100	45,13	4,80	-10,17
CRCo900	1100	43,20	1,93	-8,93
CRCo700	1150	29,60	7,23	-18,77
CRCo900	1150	26,93	6,90	-14,57
CRCu700	1100	68,17	-16,30	9,00
CRCu900	1100	65,93	-15,50	10,13
CRCu700	1150	57,57	-20,97	6,27
CRCu900	1150	55,83	-20,33	6,50

Na Figura 16 tem-se as imagens das formulações dos pigmentos usando o cobalto, pigmento em pó usando a cinza residual e o cobalto calcinado a 700°C, CRCo700 (a); pigmento em pó obtido com a cinza residual e o cobalto calcinado a 900°C, CRCo900 (b); pigmento CRCo700, incorporado a esmalte transparente brilhante, aplicado em peça cerâmica calcinada a temperatura de 1100°C (c); da mesma forma o pigmento CRCo900 foi aplicado à peça e calcinada também a 1100° (d); pigmentos CRCo700 e CRCo900 foram incorporados a esmalte transparente brilhante e aplicados em peças cerâmicas com temperatura de sinterização de 1150°C representados em (d) e (f), respectivamente.

Na Figura 17 temos as imagens das formulações dos pigmentos usando o cobre, na forma de pó, CRCu700 (a); pigmento em pó obtido com a cinza residual e o cobre calcinados a 900°C, CRCu900 (b); pigmento CRCu700, incorporado a esmalte transparente brilhante, aplicado em peça cerâmica calcinada a temperatura de 1100°C (c); da mesma forma o pigmento CRCu900 foi aplicado a peça e calcinada também a 1100° (d); pigmentos CRCu700 e CRCu900 foram incorporados a esmalte transparente brilhante e aplicados em peças cerâmicas com temperatura de sinterização de 1150°C representados em (d) e (f), respectivamente.

Figura 16 - Imagens dos pigmentos usando o cobalto como íon cromóforo e cinza residual na forma de pó calcinados a 700°C (a) e a 900°C (b); esmaltes pigmentados com as amostras CRCo700 (c) e CRCo900 (d) sinterizadas a 1100 °C; esmaltes pigmentados com as amostras CRCo700 (e) e CRCo900 (f) sinterizadas a 1150 °C.

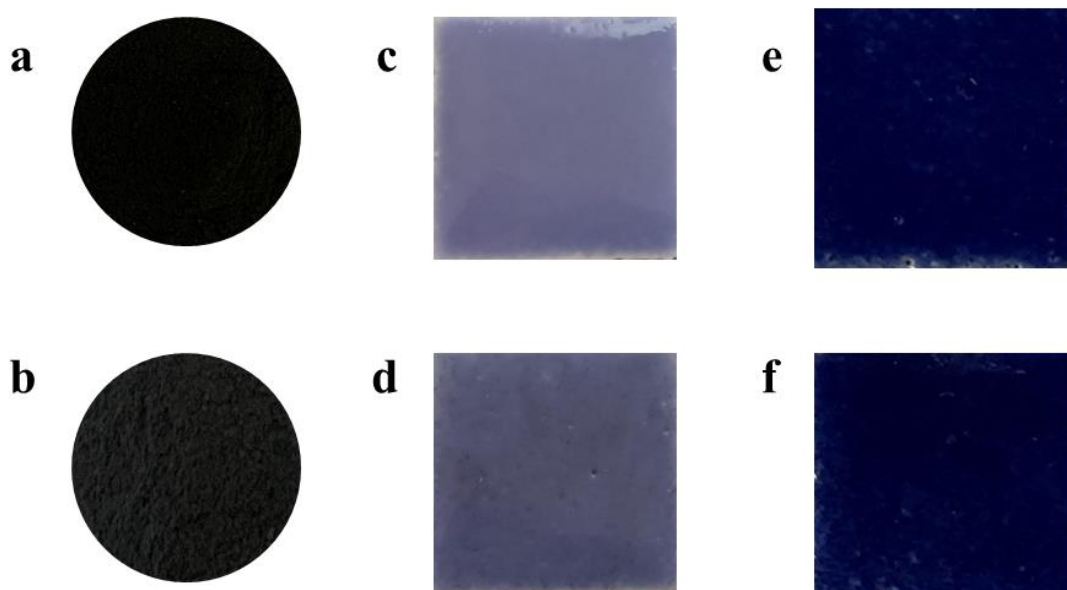
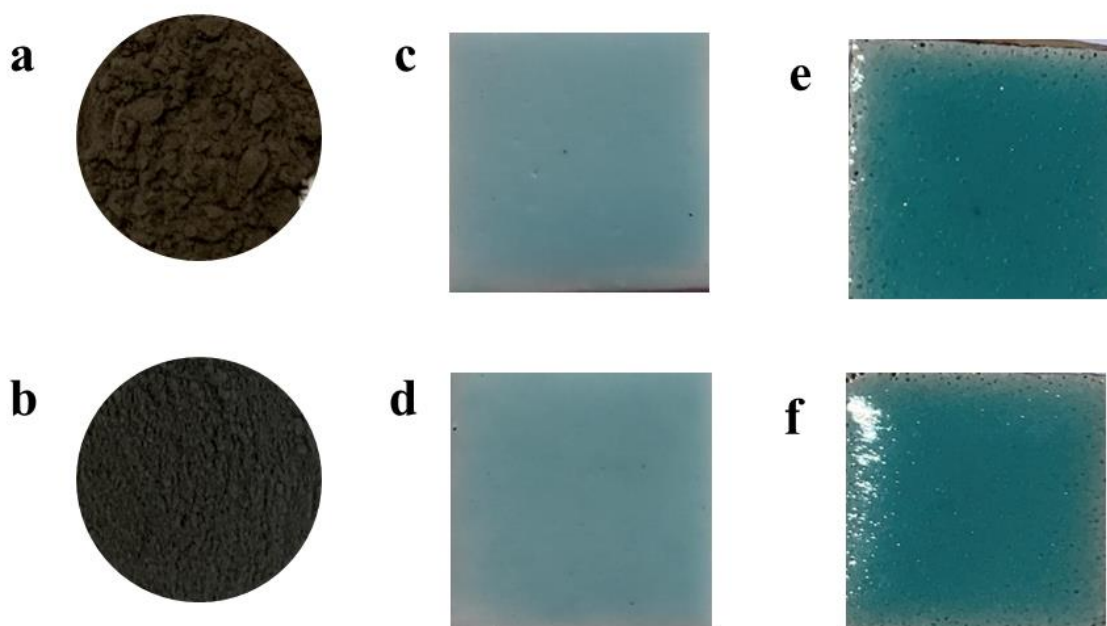


Figura 17 - Imagens dos pigmentos usando cobre como íon cromóforo e cinza residual na forma de pó calcinados a 700°C (a) e a 900°C (b); esmaltes pigmentados com as amostras CRCu700 (c) e CRCu900 (d) sinterizadas a 1100 °C; esmaltes pigmentados com as amostras CRCu700 (e) e CRCu900 (f) sinterizadas a 1150 °C.



Nas Figuras 18 e 19, tem-se a representação gráfica das cores através da representação no sistema de cor RGB. Na Figura 18 tem-se a representação das cores dos pigmentos em forma de pó, e na Figura 19 tem-se a representação em RGB dos esmaltes pigmentados. Comparando com as Figuras 16 e 17, as cores mostradas no programa de *open RGB* são bem próximas das observadas nos pós e nas peças cerâmicas, principalmente para amostras com cobalto como íon cromóforo.

Figura 18 - Cores obtidas pelo programa open RGB para amostras de cinza residual e das impregnadas com cobalto e cobre.

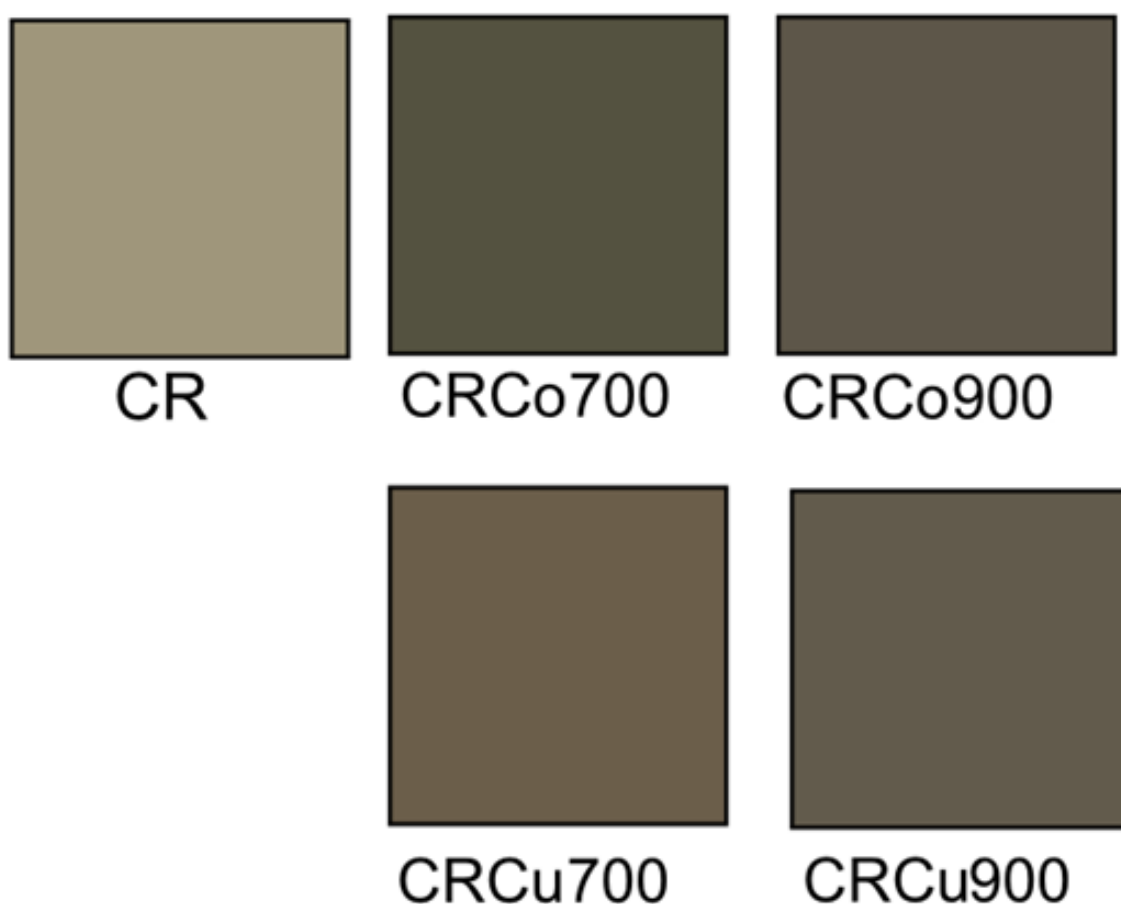
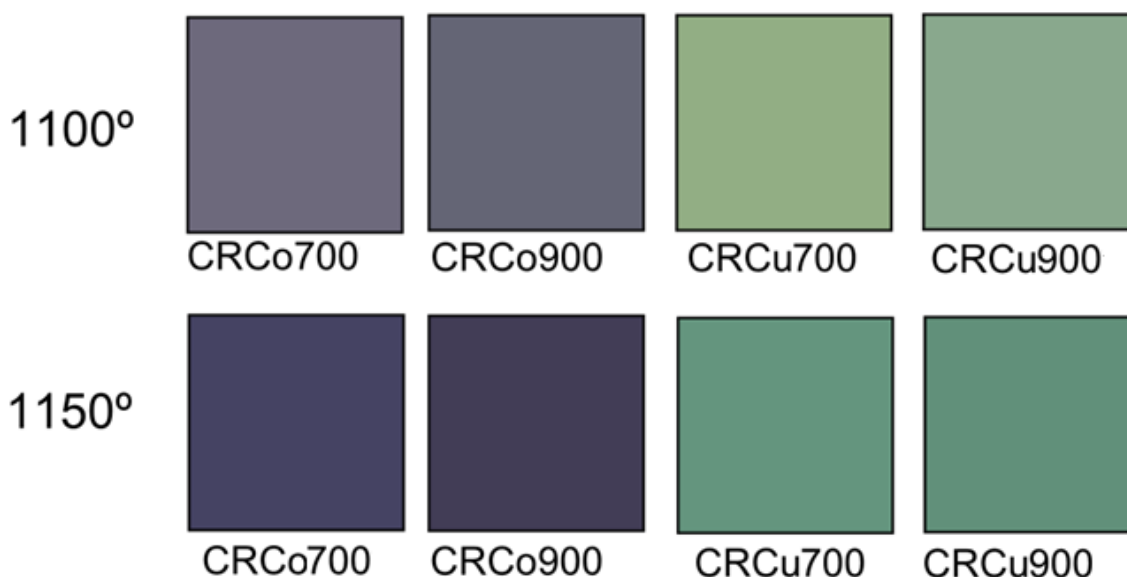


Figura 19 - Cores obtidas pelo programa open RGB dos esmaltes pigmentados com as amostras de cinza impregnadas com cobre e cobalto.



A Figura 20 representa o diagrama de cromaticidade de cor CIE para os pigmentos esmaltados nas peças cerâmicas, referentes às fórmulas obtidas através da cinza e do cobalto, representadas pelas siglas CRCo. Ao se aumentar a temperatura de calcinação de ambos os pigmentos CRCo700 e CRCo900, a cor da peça esmaltada sofre um deslocamento para a região do azul.

Na Figura 21 tem-se a representação do diagrama de cromaticidade de cor CIE para os pigmentos esmaltados nas peças cerâmicas referentes às formulações produzidas com o cobre, representadas pelas siglas CRCu. Com o aumento da temperatura de calcinação das peças após aplicação do esmalte, vê-se que as cores das peças sofrem um deslocamento para o espaço de cor correspondente aos tons verde azulados. A temperatura de 1100°C ocorre um deslocamento para região dos tons verdes amarelados, que no esmalte enxerga-se azul claro.

Figura 20 – Comparação de cor nas peças cerâmicas através do Diagrama de Cromaticidade CIE 1931 para os pigmentos produzidos com a cinza residual e o cobalto.

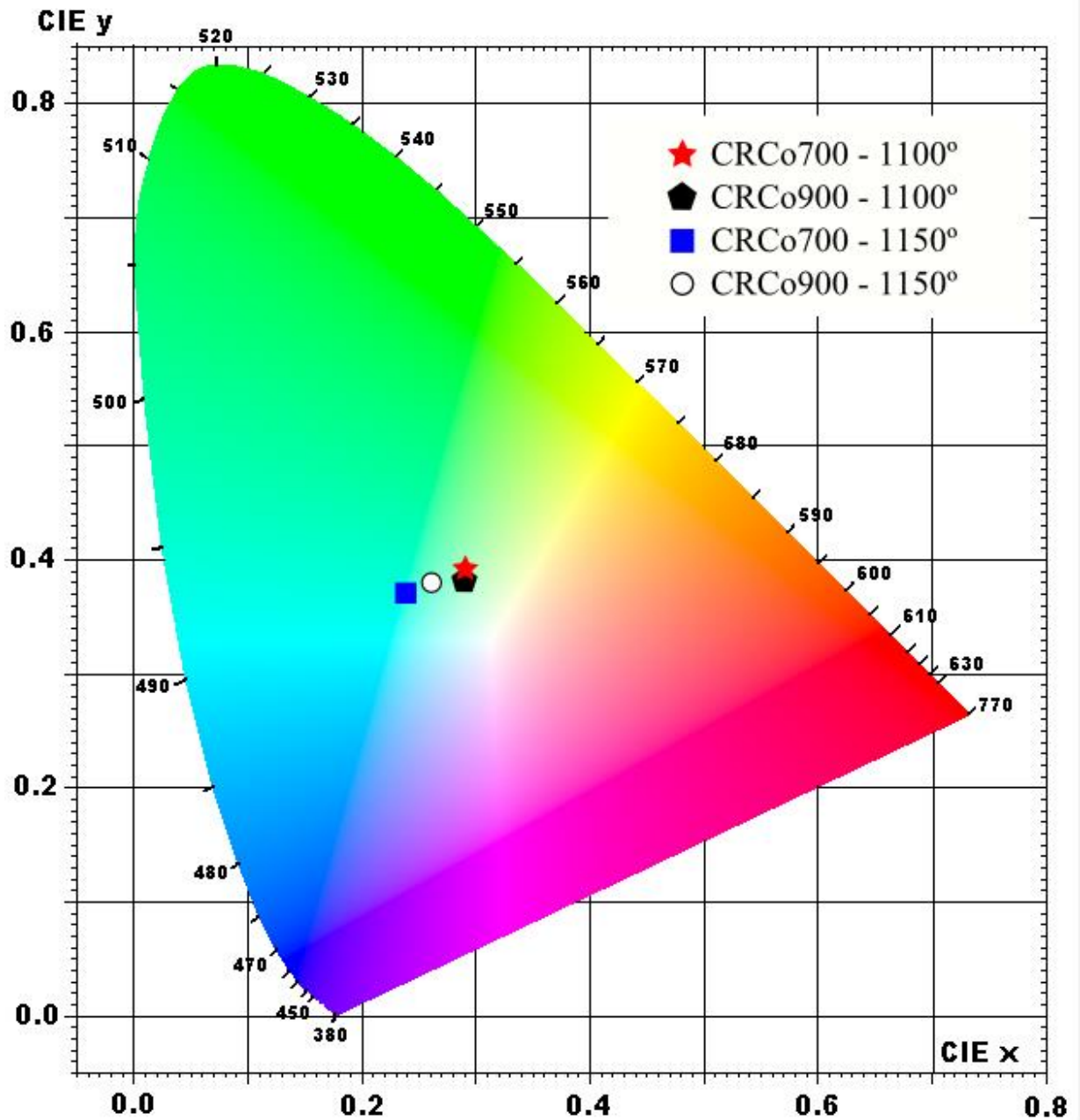
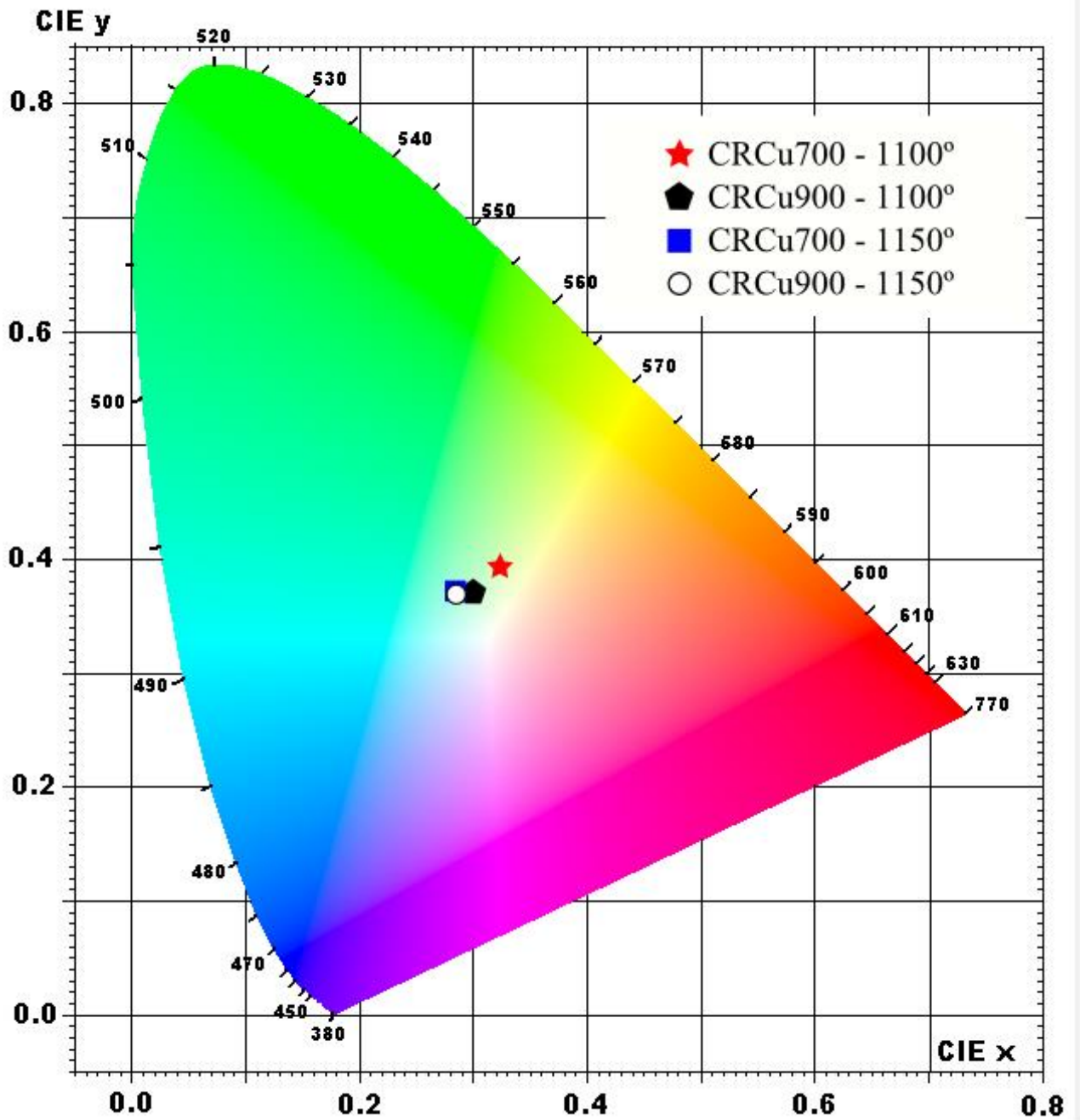


Figura 21 - Comparação de cor nas peças cerâmicas através do Diagrama de Cromaticidade CIE 1931 para os pigmentos produzidos com a cinza residual e o cobre.



Capítulo 5
CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

A incorporação por via úmida se mostrou extremamente viável para a produção de pigmentos derivados da CR, sendo uma boa alternativa ao mercado cerâmico, pois é um resíduo que seria descartado na natureza e com essa aplicação existe a viabilidade de lhe agregar valor econômico.

Os dados obtidos na análise colorimétrica não mostraram diferenças significativas na cor dos pigmentos estudados em relação à temperatura que foi realizado o procedimento de impregnação. Diferenças na cor foram observadas, quando utilizados para pigmentar o esmalte transparente brilhante nas duas temperaturas de sinterização.

Os esmaltes preparados com pigmentos contendo íon cobalto como cromóforo apresentaram tons lilás e azul marinho. Enquanto os esmaltes incorporados com pigmentos contendo íon cobre como cromóforo, apresentaram tons azul claro e azul esverdeado. Isso demonstrou que a temperatura influencia diretamente na luminosidade do esmalte pigmentado, tornando mais escuro com o aumento das temperaturas de sinterização aplicadas.

Pode-se concluir que a cinza residual da queima da algaroba e do cajueiro impregnadas com íons cromóforos (Co^{2+} e Cu^{2+}) se mostrou eficaz para colorir peças cerâmicas, pois além de ser um material de baixo custo, apresentou compatibilidade térmica com esmalte comercial.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, L. J. **Síntese de pigmentos inorgânicos por incorporação de componentes de pilhas alcalinas e pilhas zinco-carbono exauridas**. 2019.135f. Dissertação Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa/PR, 2019.

ANICER – Associação Nacional da Indústria Cerâmica & SEBRAE – Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. **Cartilha Ambiental: Cerâmica Vermelha**. Disponível em:<<https://www.anicer.com.br/wp-content/uploads/2020/03/CartilhaAmbientalCeramicaVermelha.pdf>>. Acesso em: 07 de outubro de 2018.

ANICER – Associação Nacional da Indústria Cerâmica. **Relatório Anual 2015**. Disponível em:< https://www.anicer.com.br/wp-content/uploads/2016/11/relatorio_2015.pdf>. Acesso em: 07 de outubro de 2018.

BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A.P.N. Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial. **Cerâmica Industrial**, v.3, n.4-6, p.13-17, 1998.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução**. LTC, 9ª ed., 2015.

CARRASCO-HURTADO, B; CORPAS-IGLESIAS, F. A; CRUZ-PEREZ, N; TERRADOS-CEPEDA, J.; PÉREZ-VILLAREJO, L. Addition of bottom ash from biomass in calcium silicate masonry units for use as construction material with thermal insulating properties. **Construction and Building Materials**, v.52, p.155-165, 2014.

CASAGRANDE, M.C; SARTOR, M. N.; GOMES, V.; DELLA, V. P.; HOTZA, D.; DE OLIVEIRA, A. P. N. Reaproveitamento de Resíduos Sólidos Industriais : Processamento e Aplicações no Setor Cerâmico. **Cerâmica Industrial**, v.13, p.34-42, 2008.

COSTA, A. F. DA. **Síntese e Caracterização de Espinélios a Base de Cu, Fe e Cr Para Pigmentos Cerâmicos**. 2010. 83f, 2010. Dissertação Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte/RN, 2010.

DANTAS, G. C. B.; PIMENTEL, P. M.; VITORIANO, J. O; BARROS, S. V. A. Synthesis of perovskite-type $\text{LaAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ for application in transparent glaze. **Revista Materia**, 24, n. 4, 2019.

EPIPHANIO, J. C. N.; FORMAGGIO, A. R.; VALERIANO, M. M.; OLIVEIRA, J. B. **COMPORTAMENTO ESPECTRAL DE SOLOS DO ESTADO DE SÃO PAULO**, 1992.

EPPLER, R. A.; EPPLER, D. R. **Glazes and Glass Coating**. Weasterville: American Ceramic Society, 2000. 332 p. ISBN 9781574980547.

FERNANDES, L.C. **Síntese de Óxidos Ni1-XCuXWO4 Tipo Wolframatos por Coprecipitação e Precipitação Química**. 2018. 83 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal Rural do Semi-árido, Mossoró/RN, 2018.

FERREIRA, M.D. **Instrumentação pós-colheita em frutas e hortaliças**. Brasília, Brasil. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/instrumentacao/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1075734/instrumentacao-pos-colheita-em-frutas-e-hortalicas>>. Acesso em: 24 jun. 2020.

FURUKAWA, S.; MASUI, T.; IMANAKA, N.. Synthesis of new environment-friendly yellow pigments. **Journal of Alloys and Compounds**, v.418, p.255-258, 2006

INT, INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA. **Panorama da Indústria de Cerâmica Vermelha no Brasil**, 2012.

KARASU, B.; TURAN, S. Effect of cobalt oxide and copper oxide additions to zinc-containing soft porcelain glazes. **American Ceramic Society Bulletin**, 2001.

KARASU, B.; TURAN, S. Effects of cobalt, copper, manganese and titanium oxide additions on the microstructures of zinc containing soft porcelain glazes. **Journal of the European Ceramic Society**, 22, n. 9–10, p. 1447–1455, 2002.

KAUR, R. et al. Community Impacts of Prosopis juliflora Invasion: Biogeographic and Congeneric Comparisons. **PLoS ONE** , v. 7, n. 9, 2012.

LAVAT, A. E.; GAYO, G. X. In situ formation of coloured M(II)-doped Zn₂SiO₄-willemitite in ceramic glazes (M=Mn, Co, Ni, Cu). **Ceramics International**, v. 40, n. 8, p. 11947–11955, 2014.

LLUSAR, M. et al. Colour analysis of some cobalt-based blue pigments. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 8, p. 1121–1130, 2001.

MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Cores e Tonalidades em Revestimentos Cerâmicos Introdução Aspectos que Influenciam a Visualização das Cores. **Cerâmica Industrial**, v. 4, p. 11–18, 1999.

MELO, M. C. S.; NEVES, R.; MENEZES, R.R.; NÓBREGA A.C.V; MARINHO, E.P. Cal produzida a partir de cinza de biomassa rica em cálcio. **Cerâmica**, v. 64, p. 318–324, 2018.

MONTEIRO, F. M. L. **Caracterização Físico-Química dos Latossolos Vermelhos para Aplicação como Pigmento Cerâmico Natural**. 2018. 67f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal Rural do Semi-árido, Mossoró/RN, 2018.

OLIVEIRA, M. C. **GUIA TÉCNICO AMBIENTAL DA INDÚSTRIA DE CERÂMICA BRANCA E DE REVESTIMENTO**. São Paulo: CETESBE, 2006. 85 p.

PIMENTEL, P.M.; LIMA, A.F.; CÂMARA, M.S.C.; CARREGOSA, J.C.D.; OLIVEIRA, R.M.P.B. Gelatin synthesis and color properties of (La, Pr, Nd) lanthanide aluminates. **Ceramics International**, v. 43, p. 6592-6596, 2017.

PRACIDELLI, S. Estudo dos Esmaltes Cerâmicos e Engobes. **Cerâmica Industrial**, v. 13, p. 8-20, 2008.

Produção e Aplicação Industrial. **Cerâmica Industrial**, v.3, n.4-6, p.13-17, 1998.

RIBASKI, J. D. **Algaroba (Prosopis juliflora): Árvore de Uso Múltiplo para a Região Semiárida Brasileira**, p. 1–8, 2009. (EMBRAPA-CPATSA. Comunicado Técnico, 240)

SEBRAE. **Cerâmica Vermelha**. Boletim De Inteligência, [s. l.], p. 1–5, 2015. Disponível em: <<http://www.fatecsaocaetano.edu.br/fascitech/index.php/fascitech/article/view/31>>

SHACKELFORD, JAMES F. **Fundamentos Da Engenharia E Ciência Dos Materiais**, 2012.

SILVA, M.F.D. **Pigmentos a base de xisto retornado impregnado com metais para aplicação em esmaltes cerâmicos**. 2017. F. Tese (Doutorado), Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2017.

SILVA, V. S. et al. Preparation of glaze using electric-arc furnace dust as raw material. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 6, p. 5504–5514, 2019.

SILVA, VANESSA SANTANA. **Preparação e Caracterização de Vidrados Obtidos a Partir do Pó de Aciaria Elétrica para Aplicação em Revestimentos Cerâmicos**. 2020. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, 2020.

VANDERGRIFF, L. J. Nature and Properties of Light. **Fundamentals of Photonics**, p. 1–38, 2008.

VASSILEV, Stanislav V. et al. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. **Fuel**, v. 105, p. 40–76, 2013.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Imagens do local de coleta da cinza residual

Local da coleta da cinza (a), forno usado na cerâmica (b) e amostra recolhida bruta (c).



APÊNDICE B – Imagem do moinho de esferas usado no preparo da cinza residual

