



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

GERBESON CARLOS BATISTA DANTAS

**PREPARAÇÃO DE PIGMENTOS CERÂMICOS À BASE DE CINZA DA CASCA DE
ARROZ IMPREGNADOS COM ÍONS FERRO E CROMO**

MOSSORÓ/RN
2021

GERBESON CARLOS BATISTA DANTAS

**PREPARAÇÃO DE PIGMENTOS CERÂMICOS À BASE DE CINZA DA CASCA DE
ARROZ IMPREGNADOS COM ÍONS FERRO E CROMO**

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

Linha de Pesquisa: Aplicações tecnológicas de materiais regionais

Orientador (a): Profa. Dra. Patrícia Mendonça Pimentel

Co-orientador (a): Profa. Dra. Sâmea Valensca Alves Barros

MOSSORÓ/RN
2021

©Todos os direitos estão reservados à 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 tornar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata, exceto as pesquisas que estejam vinculadas ao processo de patenteamento. Esta investigação será base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) seja devidamente citado e mencionado os seus créditos bibliográficos.

Dantas, Gerbeson Carlos Batista.

Preparação de pigmentos cerâmicos à base de cinza da casca de arroz impregnados com íons ferro e cromo/ Gerbeson Carlos Batista Dantas. - 2021. 67 f.: il.

Orientador: Patrícia Mendonça Pimentel. Co-orientador: Sâmea Valensca Alves Barros. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural do Semi-árido, Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2021.

1. Resíduos agroindustriais. 2. Materiais regionais. 3. Indústria cerâmica. 4. Revestimentos cerâmicos. 5. CCA. I. Pimentel, Patrícia Mendonça, orient. Doutor.

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.

GERBESON CARLOS BATISTA DANTAS

**PREPARAÇÃO DE PIGMENTOS CERÂMICOS À BASE DE CINZA DA CASCA DE
ARROZ IMPREGNADOS COM ÍONS FERRO E CROMO**

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

Defendida em: **17/ 12 / 2021**

BANCA EXAMINADORA



Profª. Dra. Patrícia Mendonça Pimentel (UFERSA)
Presidente

Francisco Klebson Gomes dos
Santos

Assinado de forma digital por Francisco Klebson
Gomes dos Santos
Dados: 2021.12.21 08:46:34 -03'00'

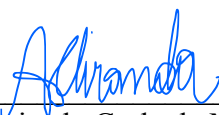
Prof. Dr. Francisco Klebson Gomes Dos Santos (UFERSA)
Membro Examinador Interno ao Programa

SILEIDE DE OLIVEIRA

RAMOS:23774479453

Assinado de forma digital por SILEIDE
DE OLIVEIRA RAMOS:23774479453
Dados: 2021.12.22 00:20:26 -03'00'

Profª. Dra. Sileide de Oliveira Ramos (UFERSA)
Membro Examinador Externo ao Programa



Profª. Dra. Auristela Carla de Miranda (UFRB)
Membro Examinador Externo à Instituição

MOSSORÓ/RN
2021

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo o que representa em minha vida, um ser Onisciente, Onipresente e Onipotente, que preparou todos os caminhos necessários para que este momento fosse possível.

Aos meus pais, Lúcia e Gilvan, por me darem vida e significado a ela. A cada lágrima chorada junta. Por cada joelho rezado. Por cada suor derramado. Sem vocês nada seria possível. Obrigado por terem sacrificado a vida para que eu possa ter conquistado mais um título. Amo muito vocês.

A minha irmã e meus sobrinhos, Luana, Yan e Yza, obrigado por existirem na minha vida. Amo muito vocês.

A meus familiares, pelas ausências, em datas importantes de vossas vidas. A vocês, meu muito obrigado, pela compreensão.

A minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Patrícia Mendonça Pimentel, agradeço e credencio a você boa parte do que me tornei hoje. Muito mais do que uma orientadora acadêmica, você me orientou para a vida. Há uma gratidão que eu jamais poderei retribuir a altura, apesar do esforço. A academia precisa de mais orientadoras como você. É importante ressaltar que a amizade, a admiração, a confiança e o trabalho permanecerão conosco após o mestrado. Muita gratidão por você existir na minha vida!

A minha coorientadora, Prof.^a Dr.^a Sâmea Valensca Alves Barros. Muita gratidão e luz por nossa aproximação e hoje como colegas de trabalho. Sua amizade, orientação e trabalho conjunto ajudou a conclusão desta etapa na minha vida, como também, me fez ganhar uma pessoa que eu admiro. Muita gratidão por sua amizade e orientação.

Aos membros da banca, Dr. Francisco Klebson Gomes Dos Santos, Dra Sileide de Oliveira Ramos e Dra. Auristela Carla de Miranda, por terem aceitado o convite para avaliar meu trabalho e, ao mesmo tempo, pela significativa contribuição que deram na minha trajetória. Aos senhores, minha admiração.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), fundação do Ministério da Educação (MEC), pela concessão de bolsa na modalidade Demanda Social durante o transcorrer da Pós graduação.

Ao Centro Integrado de Inovação Tecnológica (CITED), especialmente, ao Laboratório de Difração de Raios X da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA), aos Professores Dr. Clodomiro Alves Junior e Dr. Geovani Ferreira Barbosa e ao operador do equipamento Jussier de Oliveira Vitoriano pelas análises de difração de raios-X.

Ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) e ao Professor Dr. Osmar Roberto Bagnato pelas análises morfológicas e de mapeamento utilizadas neste trabalho.

Ao Laboratório de Tecnologia dos Materiais (LTM) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) e ao Professor Dr. Gelmires de Araújo Neves pela realização das análises químicas (fluorescência de raios-X) e granulometria das amostras objetos deste trabalho.

Ao Laboratório de Materiais e Química Ambiental (LabMaQ) pertence ao Departamento de Engenharia de Energias Renováveis (CEAR) da Universidade Federal da Paraíba e, especialmente, à Professora Dra. Flavia de Medeiros Aquino pelas análises de reflectância Uv-Visível.

Aos colegas de cursos, por muitas dúvidas sanadas, aos técnicos de laboratório: Jussier de Oliveira Vitoriano e Hugo de Paiva Nunes pelo apoio a este projeto.

Aos meus colegas discentes da Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Essa caminhada foi mais suave graças ao apoio que todos concediam aos outros.

Aos meus amigos e companheiros de trajetória de vida: Henriqueta Monalisa, Valtair Medeiros, Thiago Couto, Djair Oliveira, Suely de Medeiros, José Caetano, Tarcyó Ponniev, Romisélia Araújo, Rogério Castilho, Francisco Edcarlos, Alessandra Spinelli, Alexandre Spinelli, Leda Maria, Marcilene Nobrega, Osvaldo Neto, Maria das Neves, Jacimara Forbeloni, Roselene Alcântara. A vocês, meu eterno agradecimento. Sem vocês, não conseguiria.

À Universidade Federal Rural do Semi-Árido, por toda a infraestrutura disponibilizada, seja por suporte financeiro, técnico, corpo docente, servidores, terceirizados e aparato de salas. Agradeço imensamente pela excelente formação que foi dada no decorrer dos últimos anos, bem como, pelas oportunidades científicas proporcionadas. Saio daqui com a certeza de que tive a melhor condição de evoluir profissionalmente.

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

MUITO OBRIGADO!!!

RESUMO

A casca de arroz é um resíduo agroindustrial que, devido ao grande volume e destino inadequado, pode causar contaminação dos sistemas ambientais, além de representar riscos à saúde humana. As cinzas provenientes da queima desse resíduo, já foram utilizadas como matéria-prima na síntese de catalisadores de sílica, adsorção, em argamassas, concretos e tijolos de solo-cal. No entanto, com o aumento cada vez maior da produção de arroz no Brasil, torna-se necessário desenvolver alternativas para aplicação desse resíduo. Nesse contexto, este trabalho tem por objetivo estudar a viabilidade técnica do uso da cinza de casca de arroz como pigmento cerâmico proveniente da impregnação dos cromóforos Fe^{3+} e Cr^{3+} , avaliando a estabilidade e suas propriedades de cor. Inicialmente, a cinza do arroz foi peneirada em uma malha 200 (0,0074mm). Em seguida, 15% de íons Fe^{3+} e Cr^{3+} foram incorporados no material através do método de impregnação por via úmida, seco em estufa e tratado termicamente nas temperaturas de 800 °C ou 1000 °C. Então, foram caracterizados por fluorescência de raios-X e, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura com mapeamento EDS e colorimetria. Os pigmentos foram misturados a esmaltes transparente brilhante nas proporções de 3% em peso. Em seguida, estas misturas foram utilizadas para revestir os substratos. Os substratos revestidos foram levados à sinterização nas temperaturas 1050, 1100 ou 1150 °C para determinação da estabilidade térmica. Os resultados mostraram que as cinzas de casca apresentaram alto teor de sílica (> 70%), com elevado teor de óxido de ferro e presença de óxido de cromo nas amostras modificadas pelos íons Fe^{3+} e Cr^{3+} , respectivamente. Os difratogramas de raios-X revelaram presença predominante de sílica amorfa, com cristalização parcial quando tratado termicamente. O mapeamento detectou, além do aumento das concentrações de Fe^{3+} e Cr^{3+} nas amostras modificadas, uma distribuição homogênea dos cromóforos nos pigmentos. Os pigmentos incorporados com Fe^{3+} e Cr^{3+} apresentaram coloração de vermelho e verde, respectivamente. No entanto, após o revestimento cerâmico, os esmaltes incorporados com o pigmento modificado por Fe^{3+} mostraram deslocamento para região do amarelo. Nenhuma mudança significativa foi observada na tonalidade do esmalte com a variação da temperatura de sinterização, exceto a 1050 °C, que não vitrificou. Portanto, com base nos resultados a cinza de casca de arroz incorporada com Fe^{3+} ou Cr^{3+} pelo método da impregnação via úmida apresentou propriedades compatíveis com de pigmentos amplamente empregados na indústria cerâmica.

Palavras-chave: Resíduos agroindustriais, Materiais regionais, Indústria cerâmica, Revestimentos cerâmicos, CCA.

ABSTRACT

Rice husk is an agro-industrial residue that, due to its large volume and inadequate destination, can cause contamination of environmental systems, in addition to posing risks to human health. The ashes from the burning of this residue have already been used as raw material in the synthesis of silica catalysts, adsorption, in mortars, concretes and soil-lime bricks. However, with the increasing increase in rice production in Brazil, it becomes necessary to develop alternatives for the application of this residue. In this context, this work aims to study the technical feasibility of using rice husk ash as a ceramic pigment from the impregnation of Fe^{3+} and Cr^{3+} chromophores, evaluating its stability and color properties. Initially, the rice ash was sieved through a 200 mesh (0.0074mm). Then, 15% of Fe^{3+} and Cr^{3+} ions were incorporated into the material through the wet impregnation method, dried in an oven and heat treated at temperatures of 800 °C or 1000 °C. Then, they were characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, scanning electron microscopy with EDS mapping and colorimetry. The pigments were mixed with glossy clear glazes in proportions of 3% by weight. These mixtures were then used to coat the substrates. The coated substrates were sintered at temperatures 1050, 1100 or 1150 °C to determine thermal stability. The results showed that the bark ash had high silica content (> 70%), with high iron oxide content and presence of chromium oxide in the samples modified by Fe^{3+} and Cr^{3+} ions, respectively. X-ray diffractograms revealed a predominant presence of amorphous silica, with partial crystallization when heat-treated. The mapping detected, in addition to the increase in Fe^{3+} and Cr^{3+} concentrations in the modified samples, a homogeneous distribution of chromophores in the pigments. Pigments incorporated with Fe^{3+} and Cr^{3+} were colored red and green, respectively. However, after ceramic coating, the glazes incorporated with the pigment modified by Fe^{3+} showed a shift towards the yellow region. No significant change was observed in the glazes hue with the variation of the sintering temperature, except at 1050 °C, which did not glaze. Therefore, based on the results, rice husk ash incorporated with Fe^{3+} or Cr^{3+} by the wet impregnation method presented properties compatible with those of pigments widely used in the ceramic industry.

Keywords: Agro-industrial waste, Regional materials, Ceramic industry, Ceramic coatings, RHA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Pigmento Negro-de-Fumo	17
Figura 2 – Escultura utilizando o pigmento Lápis-Lazúli	18
Figura 3 - Diversidade de cores dos pigmentos sintéticos	22
Figura 4 - Espectro eletromagnético em diferentes comprimentos de onda	24
Figura 5 - Sistema colorimétrico RGB	26
Figura 6 - Espaço CIE-XYZ	27
Figura 7 - Comportamento das coordenadas de luminosidade versus cromaticidade para um tom azul	28
Figura 8 - Espaço CIE-L*a*b*	29
Figura 9 - Espaço CIE-Lch	30
Figura 10 - Vista lateral de um revestimento cerâmico esmaltado	31
Figura 11 - Estruturas das cadeias da a) molécula de celulose e b) molécula do carboximetilcelulose de sódio	34
Figura 12 - Estrutura química do Hexametáfosfato de sódio	35
Figura 13 - Casca de arroz utilizada no trabalho	36
Figura 14 - Fluxograma do processo de impregnação por via úmida	38
Figura 15 - Fluxograma do procedimento de esmaltação	40
Figura 16 - Distribuição granulométrica da amostra de CCA natural	43
Figura 17 - Difrátogramas de raios-X das amostras de CCA natural e modificadas por a) ferro e b) cromo ambas em diferentes temperaturas	47
Figura 18 - Imagens MEV da CCA natural	48
Figura 19 - Imagens MEV com mapeamento EDS da amostra CCAFe1000	50
Figura 20 - MEV com mapeamento EDS da amostra CCACr1000	52
Figura 21 - Espectros de reflectância difusa na região do Uv-visível das amostras	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Demonstrativo dos pigmentos e seus componentes químicos correspondentes	21
Tabela 2 - Descrição das amostras	37
Tabela 3 - Composição química das amostras de CCA natural e modificadas	45
Tabela 4 – Identificação das cartas e fases mineralógica da CCA natural e modificadas nas diferentes temperaturas	48
Tabela 5 - Parâmetros CIE-L*a*b* dos pigmentos	56
Tabela 6 - Composição química do esmalte transparente brilhante	57
Tabela 7 - Parâmetros CIE-L*a*b* das cerâmicas em diferentes temperaturas de sinterização	58

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVO	15
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3. REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1 ORIGEM DAS CINZAS DA CASCAS DE ARROZ.....	16
3.2. PIGMENTOS	16
3.2.1 Breve histórico	16
3.2.2 Definição e Classificação dos pigmentos cerâmicos	19
3.3 PERCEPÇÃO E ANÁLISE DE COR.....	23
3.3.1 A cor versus sua percepção pelo observador	23
3.3.2 Formação da cor	25
3.3.4 Observador Padrão	30
3.4.1 Revestimento cerâmico.....	31
3.4.2 Tipos de esmaltes	32
3.4.3 Componentes do esmalte.....	33
4. MATERIAIS E MÉTODO	36
4.1 MATERIAIS E REAGENTES.....	36
4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	36
4.3.1 Beneficiamento da casca de arroz	36
4.3.3 Preparação dos esmaltes e revestimento cerâmico	39
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	40
4.4.1 Fluorescência de raios X	41
4.4.2 Difração de raios-X.....	41
4.4.3 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	41
4.4.4 Medidas colorimétricas	42
4.4.5 Teste de estabilidade térmica	42
4.4.6 Análise Granulométrica da CCA	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DAS AMOSTRAS DE CINZA DA CASCA DE ARROZ NATURAL	43

5.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE CINZA NATURAL E MODIFICADA.....	44
5.3 DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DA CCA NATURAL E MODIFICADA	45
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E MAPEAMENTO EDS	48
5.5 REFLECTÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL	53
5.6 ANÁLISE COLORIMÉTRICA DAS AMOSTRAS	55
6. CONCLUSÃO.....	59
REFERÊNCIAS	60

1. INTRODUÇÃO

O campo de produção de pigmentos continua sendo um tema promissor, tanto como assunto de pesquisa, quanto como potencialidade comercial, apesar dos importantes avanços observados na última década. Dentre as novas demandas, destaca-se: a necessidade de inovações; aproveitamento de pigmentos baseados em materiais naturais e abundantes; redução de custos derivados dos métodos de síntese e, especialmente no âmbito brasileiro, a competitividade frente indústrias consolidadas e a superação da dependência estrangeira, dado que em 2016, o Brasil desponta como o terceiro maior partícipe do mercado global (produção e consumo) desta matéria-prima (BARALDI, 2017; DANTAS et al., 2019).

Somando-se a isso, com a necessidade de adequação das indústrias as políticas e tratados ambientais, é crescente o interesse no prolongamento da vida útil dos materiais produzidos e na reciclagem dos resíduos sólidos industriais gerados nos seus processos produtivos. Mais especificamente na indústria de pigmentos, o interesse está centrado na redução dos impactos ambientais negativos provocados pelos métodos sintéticos de produção (lançamentos de efluentes líquidos e gasosos, gasto energético), adequação as exigências técnicas e a possibilidade de aumento da sua competitividade pela redução de custos com matérias-primas (WENDUSU et al., 2014; CHEN et al., 2016).

Nesse contexto, inserem-se os resíduos agroindustriais, mais especificamente de arroz. De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), a produção brasileira de arroz na safra de 2018/2019 atingiu a marca de 10,4 milhões de toneladas, com projeção de crescimento de 6,5% para a safra 2019/2020 (BRASIL, 2019; BRASIL, 2020). Desse total, 20% em média são resíduos, totalizando 2,04 milhões de toneladas de cascas de arroz gerados em 2019. Portanto, é importante desenvolver alternativas ambientais para destinação final ambientalmente adequada destas cascas. Estudos vêm sendo realizados no sentido de reutilizar estes resíduos após obtenção da cinza da casca de arroz (CCA), dentre os quais se destacam a utilização como suporte para catalisador e adsorção (PEREIRA et al., 2020; KIELING et al., 2009), bem como, na construção civil como matéria-prima para argamassas, concretos e tijolos solo-cal-cimento (ARAÚJO et al., 2021). Entretanto, estas aplicações não são suficientes para absorver completamente o volume gerado de resíduos decorrentes do beneficiamento do arroz (MURARO et al., 2018).

Dentro deste contexto desafiador e aliado ao potencial brasileiro na produção de arroz, é necessário desenvolver alternativas ambientais que visem oferecer uma destinação adequada a estes resíduos. Assim, o enfoque deste trabalho é aproveitar a grande disponibilidade e a

composição química favorável dos resíduos de CCA para desenvolver pigmentos de variadas cores e tonalidades baseados em CCA, oferecendo uma alternativa viável economicamente, ambientalmente sustentável e tecnologicamente possível para os resíduos de arroz.

2. OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho visou estudar a viabilidade técnica do uso da cinza de casca de arroz como pigmento cerâmico proveniente da impregnação dos cromóforos Fe^{3+} e Cr^{3+} , avaliando a estabilidade e suas propriedades de cor.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Intensificar e/ou modificar a coloração da CCA com Fe(III) e Cr(III) ;
- Caracterizar, física, química e mineralogicamente, a CCA, natural e modificada;
- Avaliar as propriedades e distribuição da cor dos pigmentos obtidos;
- Investigar o desenvolvimento da cor dos pigmentos quando incorporados em matrizes vítreas transparentes brilhantes;
- Testar a estabilidade térmica dos revestimentos obtidos nas temperaturas de 1050 °C, 1100 °C e 1150 °C.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 ORIGEM DAS CINZAS DA CASCA DE ARROZ

As buscas pela preservação ambiental fazem com que a construção civil seja uma das áreas mais importantes, dado sua grande geração de resíduos, como pelo seu potencial de absorver soluções sustentáveis. Dentre as soluções, destaca-se o reaproveitamento de resíduos sólidos gerados nos mais variados parques industriais, dentro as quais está inserida a casca de arroz. O reaproveitamento da casca de arroz pode ser considerado como uma alternativa de mitigação do volume de resíduos gerados e, sobretudo, como ressignificação dos resíduos gerados no processo de beneficiamento do arroz, contribuindo para o gerenciamento adequado destes resíduos em atendimento à Política Nacional de Resíduos Sólidos, regulamentada pela Lei Federal 12.305/2010 (BRASIL, 2010; PETTA et al., 2014; MOREIRA; MANHÃES; HOLANDA, 2008).

Mundialmente são gerados 600 milhões de toneladas de arroz em casca. Desse montante, 20% da produção é casca, resultando em um total de 120 milhões de toneladas de casca de arroz por ano, destinada inadequadamente no meio ambiente. Em âmbito brasileiro, de acordo com dados da CONAB, a geração de resíduos de casca de arroz atinge a bagatela de 2,04 milhões de toneladas (BRASIL, 2019). Estes números revelam um vertiginoso passivo ambiental resultante da produção de arroz, ainda que esta produção beneficie a economia do país, representando um desafio no que diz respeito à destinação da grande quantidade de resíduos gerados durante seu beneficiamento e o pleno atendimento à legislação ambiental vigente no país (IBRAM, 2020; BARROS et al., 2020; BRASIL, 2020).

3.2. PIGMENTOS

3.2.1 Breve histórico

A etimologia da palavra pigmento advém do latim *pigmentum*, isto é, o que denota cor (HEINE, 1998). De maneira histórica, registrou-se que o homem utiliza as cores há pelo menos 20 mil anos. Dentre os pigmentos utilizados desde os primórdios, destacou-se o corante Negro-de-Fumo (Figura 1), o qual era bastante utilizado pelos caçadores, ainda no período Glacial, para pintar com estas fuligens as paredes dos abrigos temporários para contar histórias, deixar rastros das eventuais mudanças de cavernas (dado que eram nômades) ou ainda, para evocar os

seres mitológicos. Quimicamente falando, o Negro-de-Fumo é obtido pela combustão da matéria orgânica, de acordo com as equações (1) e (2) (ABIQUIM, 2018; ABIQUIM, 2020):



Combustão parcial do metano (CH_4)



Combustão parcial do acetileno (C_2H_2)

Figura 1 - Pigmento Negro-de-Fumo



FONTE: AINC (2021)¹.

Os povos egípcios e da Ásia central utilizavam um pigmento natural de cor azul escuro e brilhante chamado de Lápis-Lazúli (um mineral de uma rocha metamórfica) que era usado nas pinturas dos sarcófagos, hieróglifos nas grandes pirâmides e em várias esculturas egípcias, conforme Figura 2 (BOMFORD; ROY, 2009)

¹Disponível em:

<<https://static1.squarespace.com/static/5fd161c5b1bc2872873bd5ee/t/5fdcee1590d688540a58cac4/1608314390607/2016-ICBA-Carbon-Black-Users-Guide-Brazilian-Portuguese.pdf>>. Acesso em 22 de agosto de 2021.

Figura 2 – Escultura utilizando o pigmento Lápis-Lazúli



FONTE: GOOGLE (2021)².

Outro pigmento datado era o pigmento vermelho Murex, um molusco marinho que era frequentemente utilizado como corante das capas dos centuriões. Este vermelho representava o pertencimento destes às camadas mais altas da sociedade do império romano. Outro pigmento utilizado era o índigo natural, conhecido pelos egípcios, extraído da planta *Isatis tinctoria*. Havia também utilização de pigmentos de origem vegetal, pelas tribos, para diversos rituais e adereços. Ao longo do desenvolvimento, a utilização de pigmentos de origem mineral foi sendo cada vez mais usada. Os povos passaram a usar cada vez mais as cores vermelho e amarelos que representavam sangue e poder. Desse modo, estas cores tornaram-se bases dos artistas, dos monges, dos monumentos e dos tecidos. Estas cores eram obtidas pela utilização de diferentes óxidos de ferro, sobretudo pela hematita (Fe_2O_3) e óxido férrico monohidratado ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (ABIQUIM, 2018; QUIMICA, 2018).

Somente no início do século XVIII, na Alemanha, datou-se o primeiro uso de pigmentos sintéticos. O cientista Heinrich Diesbach, em 1704, estava manufacturando pigmentos vermelhos usando potássio e outros álcalis quando contaminou, acidentalmente, com óleo animal, obtendo uma cor púrpura. Este pigmento ficou conhecido como azul da Prússia (BARNETT; MILLER; PEARCE, 2006).

²Disponível em: <<https://pt.wikipedia.org/wiki/L%C3%A1pis-laz%C3%BAli#/media/Ficheiro:Lapis.elephant.800pix.060203.jpg>>. Acesso em 22 de agosto de 2021

O desenvolvimento de cores passou a ter caráter industrial somente no final do século XIX, com o advento das revoluções industriais. Os industriários estabeleceram-se na Europa, mais especificamente, Alemanha, Inglaterra, França, Espanha e Itália, suprimindo as demandas industriais mercantilistas, substituindo parcialmente os corantes naturais extraídos das plantas que eram, em geral, bastante solúveis em água. Não obstante, estas indústrias de pigmentos ainda são as mais competitivas do mundo (CASQUEIRA; SANTOS, 2008).

3.2.2 Definição e Classificação dos pigmentos cerâmicos

Um pigmento é um material particulado sólido, orgânico ou inorgânico, natural ou sintético, de diferentes cores e tonalidades, que seja insolúvel em dado substrato e utilizados em diversas aplicações (BONDIOLI et al., 1998).

Na indústria cerâmica, esta definição restringe-se como pigmentos constituídos de substâncias inorgânicas de matriz cerâmica, de natureza cristalina e um elemento cromóforo responsável pela coloração, que após o processo de esmaltação em substrato argiloso e tratamento térmico, mantêm estáveis termicamente, quimicamente, não emitem gases e possuam distribuição granulométrica e de cor uniforme. Com o desenvolvimento desta indústria, os pigmentos estão tornando-se cada vez mais multifacetados, podendo obter propriedades especiais diversas, tais como, reflexivos, anticorrosivos, antibacteriano, fosfóricos, termoluminescentes, fotoluminescentes, piezelétricos, etc. (DUTRA et al., 2018; COSTA, 2010; BELLAKKI et al., 2010; RUSSO et al., 2008).

Os pigmentos orgânicos são quimicamente derivados do petróleo, portanto, são baseados em carbono e hidrogênio, organizados de modo a terem ligações simples e duplas conjugadas. Outros pigmentos de origem orgânica são obtidos por meio do extrativismo de matérias-primas naturais (sem processamento), de origem animal ou vegetal (madeira, papel, lã, plantas). Os pigmentos de origem orgânica são mais diversos e acetinados. Em contraposição são instáveis quando submetidos a tensões de origem térmica, química e fotocatalítica. Em geral, estes pigmentos são pouco empregados na Indústria Cerâmica (COSTA, 2010; DANTAS, 2019).

Já os pigmentos inorgânicos são baseados em óxidos com elementos cromóforos, isto é, àqueles que possuem elementos que conferem cor. Neste sentido, são classificados em dois tipos, sendo aqueles obtidos por vias industriais, tais como, por simples moagem de óxidos com cromóforos (responsáveis pela cor), cujo resultado é pigmentos de maior heterogeneidade de cor ou ainda, àqueles sintetizados em laboratório por processos de química, de modo a resultar

em estruturas químicas definidas, tornando estes pigmentos estáveis termicamente e quimicamente. Estas estruturas tendem a resultar em pigmentos de menor toxicidade ao homem e ao meio ambiente, quando realizados por rotas de síntese atóxicas (COSTA, 2010; DANTAS, 2019). De acordo com Costa (2010), os pigmentos inorgânicos são subdivididos em naturais e sintéticos.

3.2.2.1 Pigmentos naturais

Os pigmentos naturais são aqueles encontrados na natureza e por um período muito longo estes foram os únicos pigmentos conhecidos e utilizados. O pigmento inorgânico natural com destaque histórico industrial é o óxido de ferro. Isso se justifica por que a partir deste óxido originam-se diversas colorações e tonalidades, tais como, amarelo, vermelho, marrom, pastel e alaranjado. Estes óxidos simples naturais e espinélios encontram, ainda hoje, grande emprego industrial, já que apresentam ótimas propriedades, capacidade de coloração e baixo custo. Um dos inconvenientes maiores para a utilização destes, em produção seriada, é a reprodutibilidade, especialmente se provenientes de locais diferentes (DUTRA et al., 2020; MONTEIRO, 2018).

Os óxidos naturais de ferro são encontrados em uma ampla faixa de cores, tais como amarelo (goethita, limonita), vermelho (hematita, pirita), marrom (siderita calcinada) e preto (magnetita). A Tabela 1 evidencia as diferentes possibilidades de cores dos óxidos de ferro (FURUKAWA et al., 2006).

Tabela 1- Demonstrativo dos pigmentos e seus componentes químicos correspondentes

Cor	Tons	Componente	Fórmula
Vermelho	Amarelo - Azul	Óxido de Ferro III	α - Fe_2O_3
Amarelo	Verde - Vermelho	Hidróxido de Ferro	α - FeOOH
Preto	Azul - Vermelho	Óxido de Ferro II e III	Fe_3O_4
Marrom	Tonalidades pastéis - marrom	Óxido de Ferro	Misturas de óxidos
Verde	Azul - Amarelo	Óxido de Cromo	Cr_2O_3
Azul	Vermelho - Verde	Óxido de Cobalto	$\text{Co}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$

FONTE: ADAPTADO DE CASQUEIRA E SANTOS (2008).

Além dos óxidos de ferro, como matérias-primas minerais que podem ser utilizadas como pigmentos, destacam-se, ainda, manganês, cromita, quartzo, feldspato, monazita, zirconita, titânia e micas (muscovita e biotita), dentre outras (COSTA, 2010).

De maneira geral, os pigmentos naturais apresentam baixo custo, possuem ampla variedade de tons e certo poder de coloração. Entretanto, apresentam dificuldades na reprodutibilidade devido suas condições pouco controláveis. Somando-se a isso, apresentam heterogeneidade das propriedades, sobretudo, na estabilidade da cor, reduzindo seu valor agregado e o desempenho na esmaltação (DANTAS et al., 2016).

3.2.2.2 Pigmentos Sintéticos

Os pigmentos inorgânicos sintéticos são aqueles obtidos por rotas químicas de síntese laboratorial, de modo a possuírem controle do processo, dos constituintes e do tratamento térmico, resultando em compostos com estrutura cristalina definida, baseados em complexos inorgânicos. Diferentemente dos naturais, os pigmentos sintéticos apresentam ampla variedade de possibilidades, cores estáveis e diversificadas, bem como, apresentam propriedades especiais, conforme exemplificado na Figura 3.

Figura 3 - Diversidade de cores dos pigmentos sintéticos



FONTE: PIGMENT (2021)³.

Esta variedade de cores é definida pelo tipo de rota empregada, os cromóforos da estrutura (que podem ser metais de transição ou do grupo dos lantanídeos) e da estrutura cristalina formada, que depende além dos raios atômicos dos materiais, como também, sofre influência significativa do ciclo térmico empregado.

Estes pigmentos apresentam vantagens quando equiparados com os pigmentos naturais. Em termos gerais, como são sintetizados em processos industriais, apresentam propriedades homogêneas, sobretudo, estabilidade térmica e química e a uniformidade da cor. Somando-se a isso, alguns pigmentos sintéticos, conforme supracitado, além de possuir alto poder pigmentante, podem possuir propriedades especiais, em função dos constituintes químicos, estrutura cristalina e tratamento térmico empregado (BADENES et al., 2002; AHMED et al., 2005). Entretanto, segundo Zanini (2003) e Silva (2017) estes pigmentos são mais caros e necessitam de equipe técnica especializada em síntese, caracterização e tratamento térmico.

Os pigmentos inorgânicos sintéticos são obtidos pela mistura de nitratos metálicos e precursores orgânicos que complexam as espécies químicas em estruturas após tratamento térmico com parâmetros controlados (taxa de aquecimento, tempo e temperatura de patamar)

³ **Pigment**. Disponível em: <<http://farby-dekoracyjne.pl/tag/pigment/>>. Acesso: 12 de julho de 2021.

(DANTAS, 2019). Os pigmentos sintéticos são produzidos, sobretudo, por países europeus. Isso ocorre por que estas indústrias são mais consolidadas em tecnologia e financiamento, resultando em competitividade frente aos mercados emergentes. Em contrapartida, apesar da elevada disponibilidade de matéria-prima, o Brasil produz, predominantemente, pigmentos inorgânicos por meio da moagem de diferentes óxidos e calcinação a altas temperaturas ($>1200\text{ }^{\circ}\text{C}$), método intitulado como rota cerâmica (COSTA et al., 2010).

Nos últimos anos, diversas pesquisas (COSTA et al., 2010; PIMENTEL et al., 2017) vêm sendo desenvolvidas, em âmbito nacional, na busca de formular pigmentos sintéticos de diversas cores e aplicações que sejam ambientalmente seguros (*environmentally friendly*⁴), bem como que sejam obtidos por novas rotas de síntese. O intuito destas pesquisas é aproveitar o potencial brasileiro, para desenvolver a indústria nacional nesse segmento, uma vez que o Brasil é um dos maiores consumidores de pigmentos do mundo. De acordo com tais autores, as principais rotas alternativas que frequentemente vem sendo estudadas pelos pesquisadores são: Método Pechini; Método de Reação de Combustão; Método Sol-Gel; Método Gelatina; Rota cerâmica; e Impregnação via úmida.

3.3 PERCEPÇÃO E ANÁLISE DE COR

3.3.1 A cor versus sua percepção pelo observador

A cor é um fenômeno espectrofotométrico resultante da reflexão da luz por um objeto em um dado comprimento de onda. Portanto, deve-se ser explicada pela mecânica quântica, de acordo com a teoria de formação da cor (BROWN et al., 2017). Entretanto, a observação desta cor pode ser diferente para cada observador ou circunstâncias. Nesse contexto, surge o conceito de percepção de cor, cuja definição está centrada em como aquela cor espectrofotométrica é observada pelo olho humano; desse modo, alguns fatores interferem nesta percepção de cor, tais como: intensidade e composição espectral da luz que incide sobre o objeto; reflectância, absorbância ou transmitância do objeto; resposta do observador ou do equipamento decodificador e geometria óptica de visualização. Segundo Porto (2007), a cor é proveniente da interação de três elementos: foco da luz, objeto iluminado e observador. Por esta razão, diferentes pessoas podem enxergar objetos iguais de formas diferentes em função da

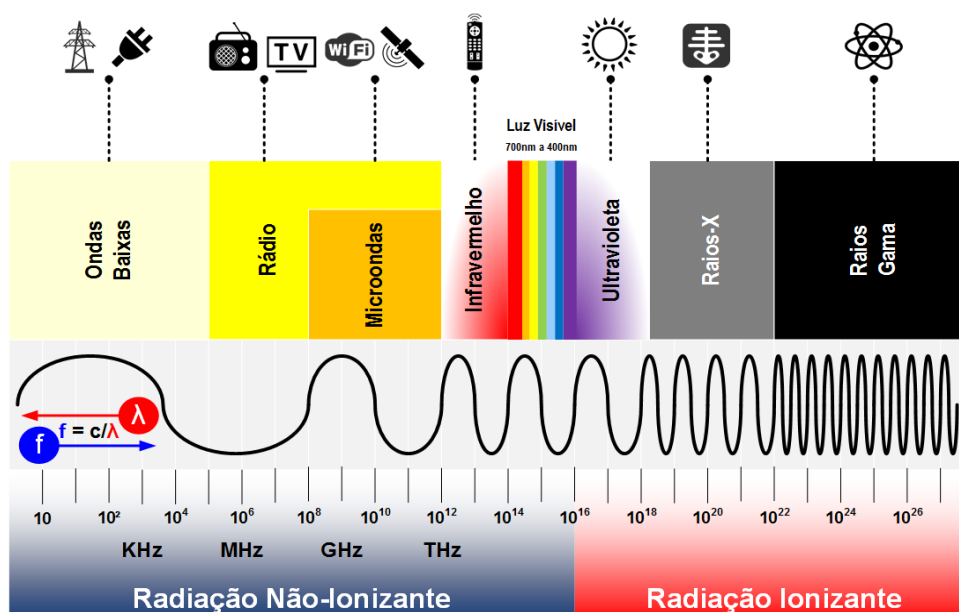
⁴ *Environmentally friendly* é um termo que vêm do inglês que quer dizer “amigo do meio ambiente”.

intensidade da luz (observação diurna x observação noturna), posição da observação (proximidade do objeto ou posição de reflexão), estímulo visual, dentre outros critérios.

De acordo com Billmeyer (1981), a percepção humana da cor é produzida pelos raios luminosos nos órgãos visuais, isto é, é uma percepção humana do objeto e não propriedade do objeto. Os seres humanos têm seu sistema visual sensível à percepção de cor, pois os raios luminosos atingem os seus olhos propagando-se na forma de ondas eletromagnéticas na região do visível. Então, apesar do espectro eletromagnético compreender um amplo espectro de radiações (ionizantes e não ionizantes), os órgãos visuais humanos são capazes de captar apenas uma fração denominada região do visível. Esta região compreende a radiação com comprimentos de onda situados entre 380 a 760 nanômetros. Nesta região do visível podem ser identificados sete tipos de cores principais, gerando diversas tonalidades por meio da combinação das cores principais, de modo que cada tipo de cor transmite sensações ao humano de acordo com o seu comprimento de onda em nanômetro característico à energia radiante responsável pela excitação dos elétrons (BRUNI; CRUZ, 2006).

O espectro da região do visível é compreendido pelas seguintes faixas espectrais: entre 380-430 nm, violetas; entre 430-485 nm, azuis; 485-570 nm, verdes; 570-585, amarelos; 585-610 nm, alaranjado; 610-760 nm, vermelhos (BILLMEYER, 1981). A Figura 4 ilustra o espectro eletromagnético em seus diferentes comprimentos de onda.

Figura 4 - Espectro eletromagnético em diferentes comprimentos de onda



FONTE: BRITO (2013)⁵.

⁵ BRITO, S.H.B. **O Espectro Eletromagnético na Natureza**. Disponível em: <<http://labcisico.blogspot.com/2013/03/o-espectro-eletromagnetico-na-natureza.html>>. Acesso em: 12 de setembro de 2020.

3.3.2 Formação da cor

O fenômeno espectrofotométrico da cor nos materiais é explicada pela mecânica quântica. Quando um elétron recebe uma carga luminosa (excitação), a radiação eletromagnética é transferida para os átomos que compõem as espécies e, por conseguinte, excitando os elétrons. De acordo com a teórica quântica, os elétrons orbitam os núcleos dos átomos em níveis energéticos característicos mais baixos, probabilisticamente. Como há a absorção de fótons pelos elétrons, este movimento implica na excitação de elétrons entre uma camada de mais baixa energia, E_0 (mais baixa energia – estado fundamental) e uma camada de maior energia, E_1 (mais alta energia – estado excitado). Esse movimento quântico obedece a expressão matemática descrita pela Equação 3 (BROWN et al., 2017):

$$E_0 - E_1 = \frac{hc}{\lambda} \quad (3)$$

Onde,

E_0 e E_1 são os estágios iniciais e finais de energia (eV);

h é a constante de Plank ($6,62607004 \times 10^{-34}$ m .kg.s⁻¹);

c é a velocidade da luz e (m/s);

λ é o comprimento de onda (nm).

A este salto quântico nos comprimentos de onda característicos supracitados, há uma energia associada. De acordo com Tiley (2000), para os saltos quânticos caírem na região do visível, as energias dos fótons devem estar compreendidas entre 1,77 eV e 3,1 eV, para comprimentos de onda situados no intervalo entre 400 a 700 nm. Quando a energia $E_0 - E_1$ é imediatamente superior a 3,1 eV ou inferior a 1,77 eV, a luz visível não tem energia suficiente ou excede a capacidade para excitar os elétrons na forma visível, gerando radiação na região do ultravioleta e infravermelho, respectivamente. Nesse contexto, as excitações não emitem cor nos materiais.

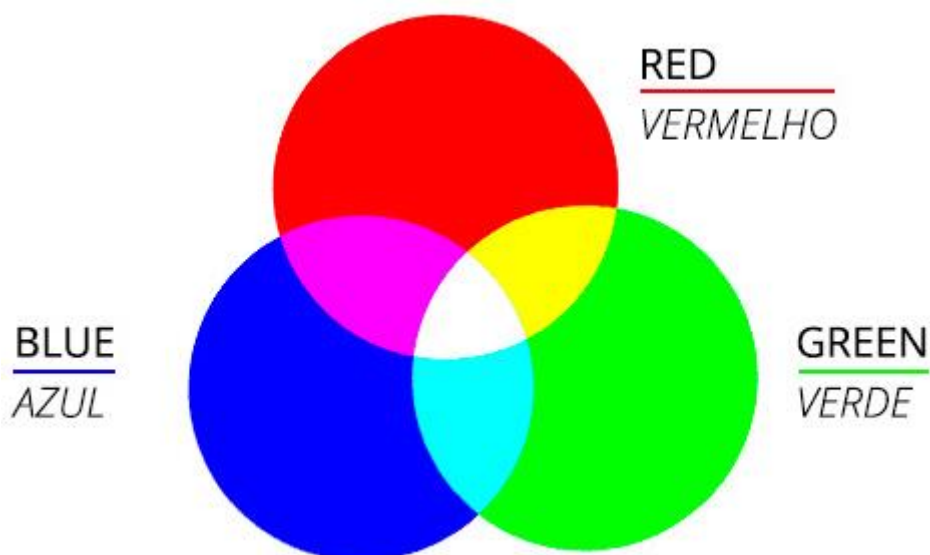
Nos pigmentos inorgânicos, as espécies responsáveis pelas cores das amostras, ou seja, os cromóforos, são os íons dos grupos dos metais de transição e/ou do grupo dos lantanídeos que tem orbitais d ou f incompletos, respectivamente. O surgimento da cor ocorre porque um campo ligante quebra a degenerescência desses orbitais, promovendo transições eletrônicas entre eles, e tais transições geram diferenças de energia ($E_0 - E_1$) no intervalo de 1,77 eV e 3,1 eV, correspondendo às energias da radiação visível (SILVA, 2017).

3.3.3 Sistemas de classificação das cores dos pigmentos

Em razão da complexidade na percepção das cores e a busca pela padronização das cores, abriu-se uma corrida científica para representá-las numericamente. Com este propósito, foi criada a *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE) que estatuiu os sistemas de coordenadas de cor. Estes sistemas são baseados em tristímulus, isto é, baseiam-se em contribuições tri-cromáticas em cada uma das três direções para descrever a cor resultante do objeto (WALSH; MARSDEN, 1990).

A CIE é a Comissão Internacional de Iluminação sem fins lucrativos criada no início do século XX para os estudos das cores. Inicialmente, a primeira e mais antiga tentativa de padronização das cores expressa em números foi o sistema de cor CIE-RGB. Neste sistema, o R (*red*) representa o vermelho, o G (*green*) representa o verde e B (*blue*) representa o azul. Esse sistema foi definido com base nas cores primárias dos estudos científicos de cor (LOPES, 2004; HASSEL et al., 2007). A Figura 5 ilustra a configuração característica do Sistema colorimétrico RGB.

Figura 5 - Sistema colorimétrico RGB



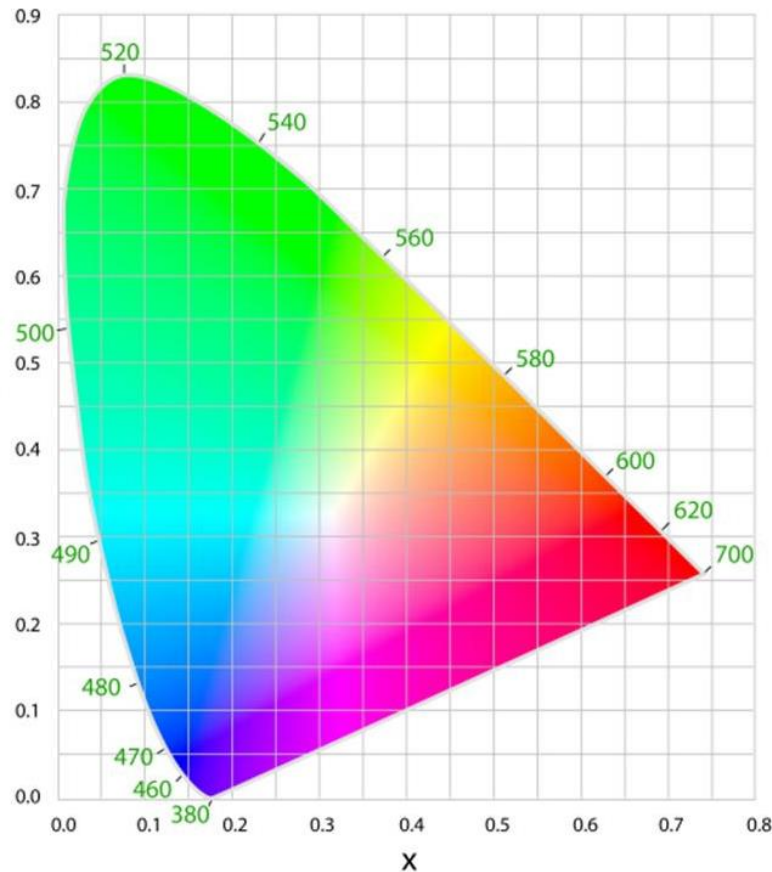
FONTE: QUEIROZ (2021)⁶.

Em 1964, na tentativa de aprimoramento do sistema ao evitar coordenadas negativas, foi desenvolvido o sistema CIE-XYZ. Neste sistema, havia apenas coordenadas positivas

⁶ QUEIROZ, J. **O que Significa RGB?**. Disponível em: <<http://www.afixgraf.com.br/o-que-significa-rgb/>>. Acesso em: 22 de agosto de 2021.

determinadas em um eixo cartesiano tridimensional, onde as coordenadas eram em três pontos, denominadas X, Y e Z para um observador padrão (Figura 6).

Figura 6 - Espaço CIE-XYZ



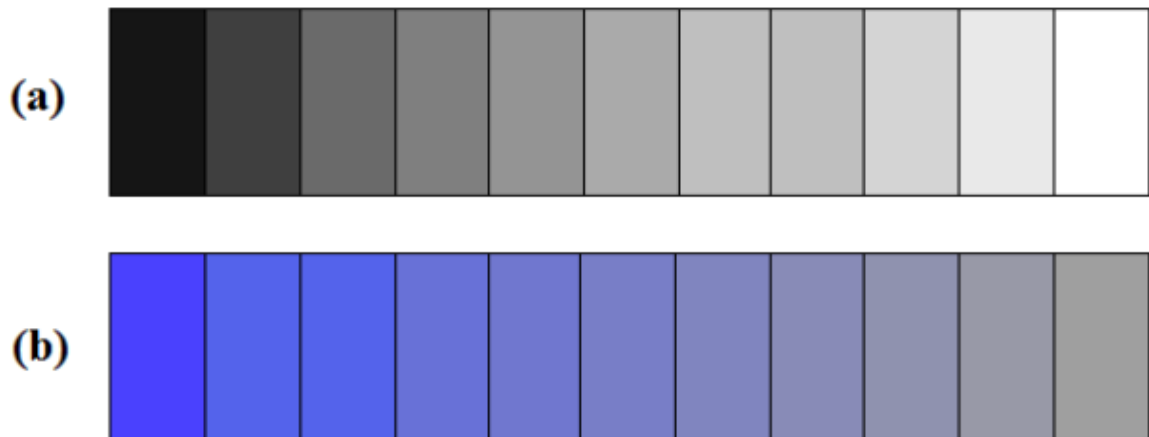
FONTE: GERENCIAMENTO DE COR (2021)⁷.

Em 1976, com o objetivo de reduzir os problemas do espaço de cor original no qual as distâncias do diagrama de cromaticidade não representavam as diferenças visuais das cores, foi criado um sistema tridimensional, o sistema CIE-L*a*b* (LOPES, 2004; HASSEL et al., 2007).

No sistema de cores L*a*b*, o termo L* representa a luminosidade; quando o valor de L* se aproxima de 0, a cor se desvia para tonalidade preta, já quando o valor de L* se aproxima de 100, a cor se desvia para o branco. As outras duas coordenadas, a* e b*, são coordenadas de cromaticidade. A Figura 7 ilustra a diferença entre as coordenadas de luminosidade e cromaticidade para uma cor azul.

⁷ Disponível em: <<https://gerenciamentodecor.wordpress.com/2016/03/04/dimensoes-e-espacos-de-cor/>>. Acesso em: 16 de dezembro de 2021.

Figura 7 - Comportamento das coordenadas de luminosidade versus cromaticidade para um tom azul



FONTE: FERNANDES (2017).

As coordenadas CIE- $L^*a^*b^*$ são traduzidas da seguinte forma: quando o termo a^* for negativo, a cor desloca para o sentido da cor verde; enquanto se o valor de a^* for positivo, ocorre um deslocamento para o vermelho; o termo b^* quando é negativo, a cor desloca-se para o sentido azul; já quando b^* é positivo, a cor desvia para a tonalidade amarela (LOPES, 2004; ROCHA, 2011). A Figura 8 exhibe o espaço tridimensional CIE- $L^*a^*b^*$.

A variação total da cor neste sistema é dada pelo parâmetro ΔE . Este parâmetro advém da palavra alemã *Empfindung*, isto é, sensação (WEE, 2002; LOPES, 2004). A Equação 4 expressa matematicamente a variação da cor:

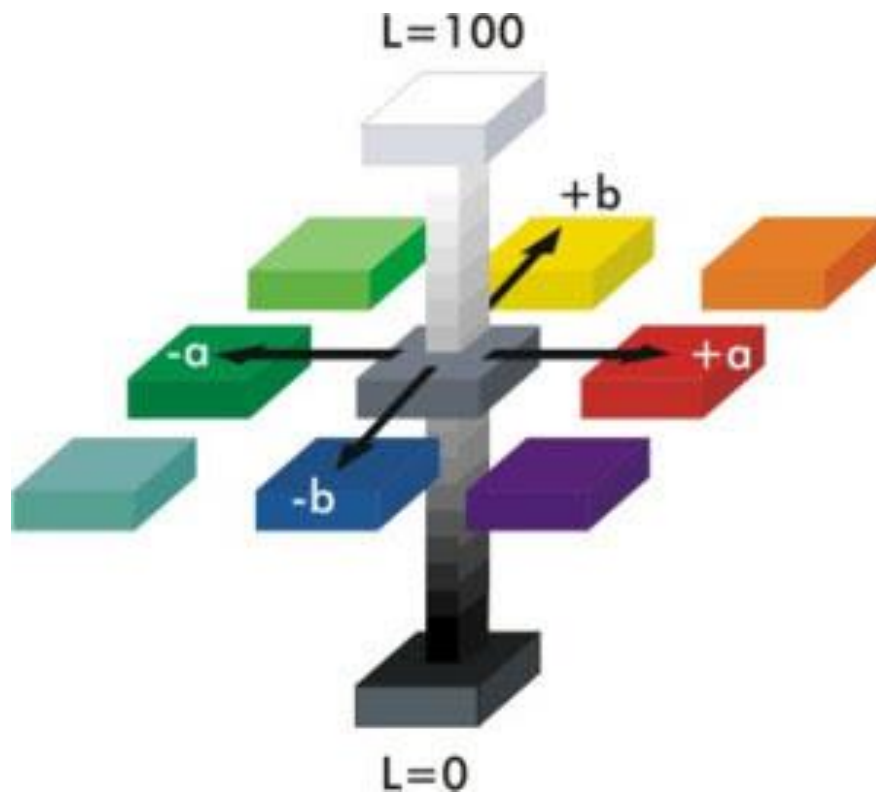
$$\Delta E = [(L_1 - L_0)^2 + (a_1 - a_0)^2 + (b_1 - b_0)^2]^{1/2} \quad (4)$$

Onde,

L_0 , a_0 e b_0 representam as leituras iniciais ou leitura padrão e;

L_1 , a_1 e b_1 representam as leituras finais.

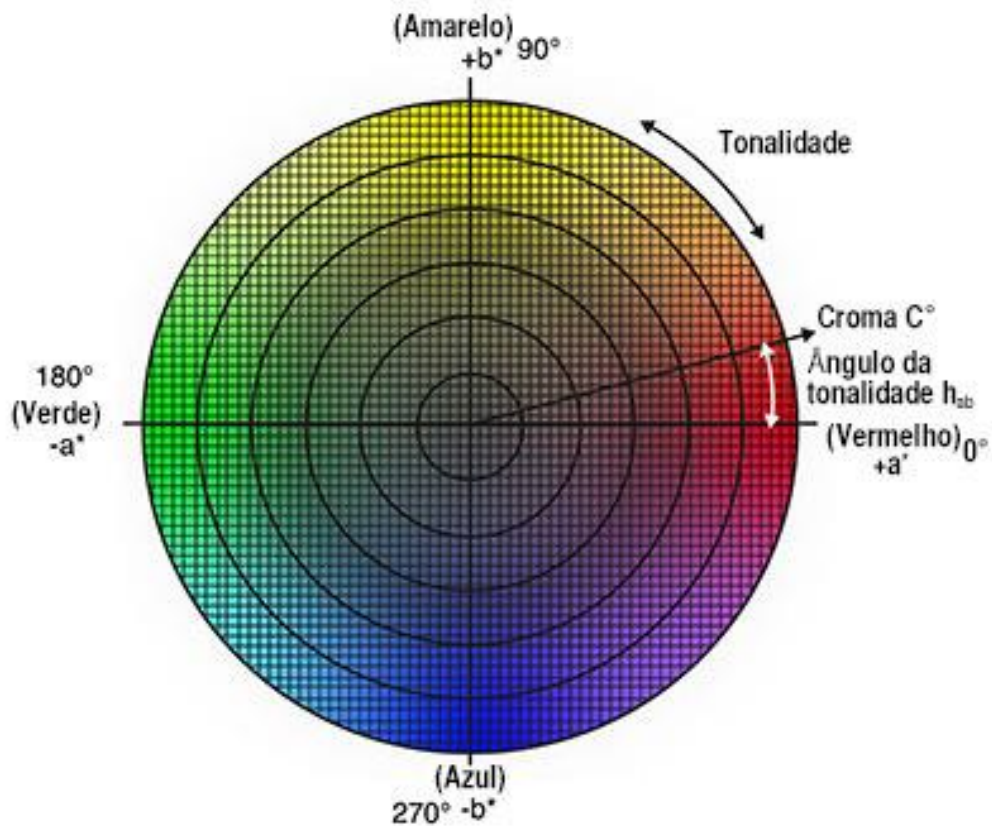
Figura 8 - Espaço CIE-L*a*b*



FONTE: MINOLTA (2018)⁸.

Outro sistema associado ao CIE-L*a*b* é o sistema CIE-Lch. Nesse sistema, as coordenadas cartesianas do CIE-L*a*b* são transformadas em coordenadas cilíndricas. Desse modo, o parâmetro L continua sendo a luminosidade e, portanto, não altera seu valor. As coordenadas C e h são coordenadas de cromaticidade, de modo que o C é o raio e h é o ângulo de inclinação (Figura 9).

⁸ SANCHES, M. **A reprodução de cor**. Disponível em: < <http://reproducaodacor.blogspot.com/2012/09/modelo-cie-lab.html> >. Acesso em: 19 de novembro de 2020.

Figura 9 - Espaço CIE-LchFONTE: MINOLTA (2018)⁹.

3.3.4 Observador Padrão

Um material pode mudar a sua percepção de cor conforme a fonte de luz incidente. Nesse sentido, a CIE também construiu uma padronização para as medições de cores: iluminante padrão e observador padrão. A resposta visual muda conforme a variação da fonte de iluminação (sol, lâmpadas incandescentes ou fluorescentes). Os iluminantes variam do A ao D. O iluminante A representa as lâmpadas incandescentes, cuja temperatura de cor é igual a 2856 K. O iluminante B tem uma temperatura de cor em torno de 4900 K e representa a luz do sol. O iluminante C é uma modificação do iluminante B, sendo a luz média do sol para uma temperatura de 6800K. Já o iluminante D é um intermédio dos iluminantes B e C, uma vez que foram acrescentados os parâmetros ambientais, atmosféricos e localização geográfica. Deste

⁹ Konica Minolta. **Compreendendo o Espaço de Cor CIE L*C*h**. Disponível em: <<https://sensing.konicaminolta.us/br/blog/compreendendo-o-espaco-de-cor-cie-lch/>>. Acesso em: 22 de agosto de 2021.

modo, o iluminante D é constituído de uma série de iluminantes, de modo que os mais usados são D₅₀ e D₆₅, 5003K e 6504K, respectivamente (COSTA, 2010; FERNANDES, 2017; BYK-GARDNER, 2009).

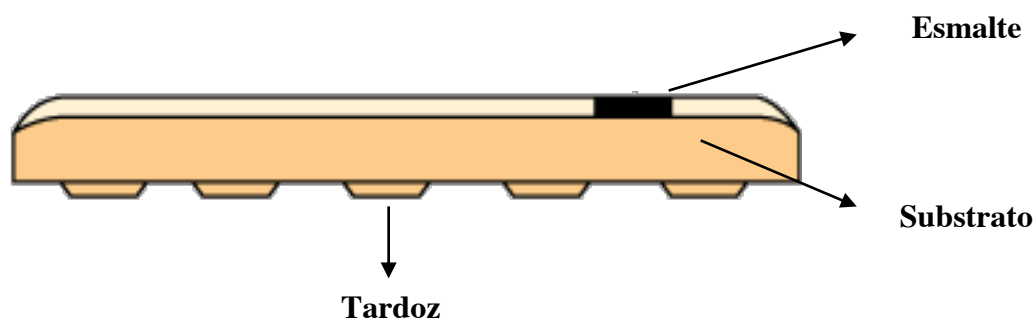
Já o observador padrão é composto por um pequeno grupo, de cerca de 20 indivíduos com o sistema visual normal e distantes a meio metro do objeto. O campo de visão do observador é de 10°, possibilitando que uma área maior da retina fosse alcançada e, conseqüentemente, melhor acuidade visual (CIE, 1986).

3.4. ESMALTE CERÂMICO

3.4.1 Revestimento cerâmico

Uma cerâmica de revestimento é composta por dois elementos prioritários: o substrato cerâmico e o esmalte cerâmico (ABNT, 2017). A Figura 10 ilustra os componentes de uma placa de revestimento cerâmico.

Figura 10 - Vista lateral de um revestimento cerâmico esmaltado



FONTE: SHOWROOM (2021)¹⁰.

O substrato cerâmico possui composição bastante heterogênea, compostos por materiais silicatados do grupo dos filossilicatos, do subgrupo das argilas. São conformados por prensagem ou extrusão, conforme o índice de plasticidade (IP). Passam pelo processo de secagem e podem ser sinterizados ou crus a depender do processamento adotado. Esse substrato deve apresentar baixa porosidade e expansão por unidade (EPU) inferior a 0,06%. Além disso,

¹⁰ Disponível em: <https://www.iau.usp.br/pesquisa/grupos/arqtema/guiaceramica-completo/02/content/020102_classificacao_placa_ceramica.htm>. Acesso em: 21 de setembro de 2021.

devem apresentar ranhuras na face não esmaltada, denominado de tardo, para que haja aderência com a argamassa de colante (ABNT, 2017; SILVA; BRITO; VEIGA, 2010).

Os esmaltes cerâmicos, que também são conhecidos por vidrados, têm composição de natureza vítrea ou vitrocrystalina e têm como finalidade principal revestir superfície de um substrato cerâmico. Esse recobrimento tem como finalidade tornar a peça impermeável a líquidos e gases, aumentar a resistência mecânica, melhorar ou propiciar características (nitidez, impermeabilidade, grau de transparência ou de fosco) ao substrato e, quando misturado a pigmentos, aprimoram a estética do produto. É importante frisar que são adicionados pigmentos aos esmaltes para conferir cor e outras propriedades à cerâmica esmaltada. Os esmaltes são a última camada do revestimento cerâmico (COELHO, 2014; SILVA, 2017; MELCHIADES, 2009). Esta última camada é constituída por uma camada predecessora denominada engobe, os quais têm importantes funções, tais como: formar uma camada impermeável, que evite problemas, devido à porosidade do suporte, manchas de umidade, por exemplo. Além de favorecer um acoplamento adequado entre o esmalte-suporte, evitando, dessa forma, problemas de curvaturas indesejadas, absorção do esmalte pelo substrato, gretamento e descolamento, por fim, tem-se um substrato branco e opaco, que permite um desenvolvimento ótimo dos esmaltes que serão aplicados sobre ele (SÁNCHEZ, 1997).

O processo de revestimento cerâmico consiste em recobrir com esmalte cerâmico pigmentado uma superfície de argila conformada e, posteriormente, sinterizadas em temperatura superior a 1100 °C (ABNT, 2017). Este processo produtivo pode ocorrer por monoqueima, biqueima ou terceira queima. Na monoqueima, o substrato cerâmico revestido passa pela sinterização completa em apenas um ciclo de 1100 °C. Na biqueima, o substrato é previamente sinterizado a 980 °C. Após o resfriamento, é realizada a esmaltação e novamente a cerâmica é sinterizada a 1100 °C. Na terceira queima, o processo é similar ao processo da biqueima, exceto que após o segundo tratamento térmico, a peça pode ganhar uma camada decorativa na face esmaltada para adquirir incremento estético (DANTAS, 2019; ABNT, 2017; CARGNIN et al., 2011).

3.4.2 Tipos de esmaltes

Os esmaltes podem ser classificados em três tipos: crus, fritas ou uma mistura de ambos. Os esmaltes com fritas são aqueles que possuem uma matriz insolúvel em água, de natureza vítrea em sua composição. O processo de fritagem é aquele que implica na insolubilização dos componentes solúveis em água após tratamento térmico, em geral, entre 1300 °C e 1500 °C,

quando ocorre a fusão das matérias-primas e a formação de um vidro. Os esmaltes contendo fritas são utilizados em produtos submetidos a temperaturas inferiores a 1200 °C. Já os esmaltes crus constituem-se de uma mistura de matérias-primas numa granulometria bastante fina, que é aplicada, na forma de suspensão, à superfície da peça cerâmica. Na operação de queima a mistura se funde e adere ao corpo cerâmico, adquirindo o aspecto vítreo durante o resfriamento. Esse tipo de vidrado é aplicado em peças que são queimadas em temperaturas superiores a 1200 °C, como sanitários e peças de porcelana (FERNANDES, 2018; DAL BÓ et al., 2012).

3.4.3 Componentes do esmalte

Os esmaltes são obtidos a partir da moagem de matérias-primas minerais rochosas e de subprodutos da indústria química. Dentre as matérias-primas, destacam-se: quartzito, caulim, lepidolita, espodumênio, ambligorita, feldspato, calcita, fluorita, talco, dolomito e zirconita. Esses compostos são enquadrados em 4 categorias: formadores vítreos, estabilizadores, modificadores e opacificantes. Além destas categorias principais, há os aditivos químicos que são adicionados para melhorar ou reduzir propriedades reológicas dos esmaltes (DANTAS, 2019).

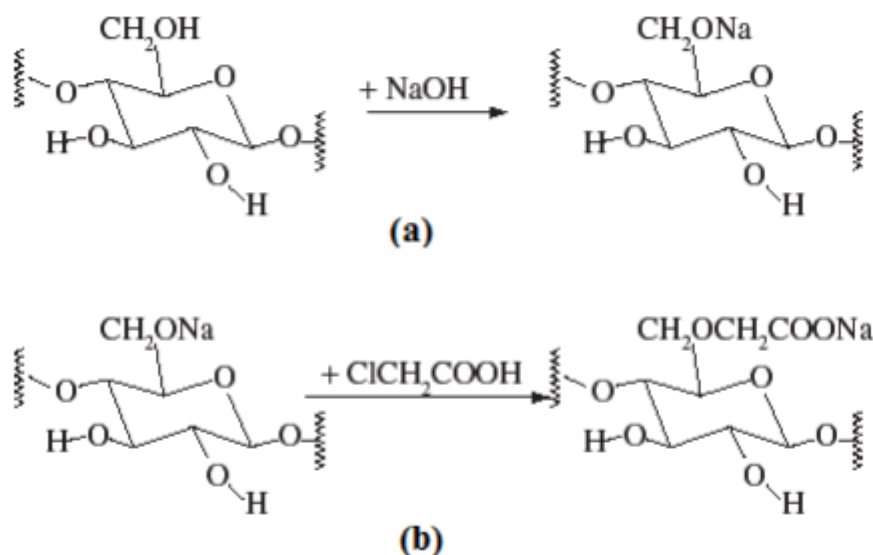
Os formadores de vidro têm como finalidade desenvolver a cadeia vítrea. Os compostos formadores mais utilizados são os mesmos do vidro: a sílica (SiO_2) e boráx (B_2O_3). Devido à natureza do processamento do vidro (gradiente de temperatura elevado com rápido resfriamento), a cadeia deformar-se continuamente, sendo necessário estabilizar por meio dos estabilizadores. Os principais compostos estabilizadores são a alumina (Al_2O_3) e o óxido de titânio (TiO_2). Estes são os componentes base dos vidrados e também do vidro (DANTAS, 2019).

No sentido de aperfeiçoar as propriedades a fim de adequar a aplicação, há introjeção de componentes denominados modificadores. As principais características dos modificadores são: fundentes, amolecedores de vidro, dureza etc. Os principais compostos são os óxidos dos grupos dos alcalinos e alcalinos terrosos, tais como óxido de lítio (Li_2O), óxido de sódio (Na_2O), óxido de potássio (K_2O), óxido de cálcio (CaO), óxido de bário (BaO), óxido de magnésio (MgO) dentre outros. Os opacificantes tendem a mudar o grau de transparência do vidro, variando de transparentes para opacos. Os principais opacificantes é o óxido de chumbo (PbO), óxido de zinco (ZnO), zirconita (ZrSiO_4) e óxido de prata (Ag_2O). Ainda podem conter impurezas por compostos ferruginosos que tendem a alterar suas condições reológicas devido sua ação cimentante e conferir cor.

Existem os aditivos que são adicionados à massa vítrea com a finalidade de aperfeiçoar ou melhorar características, como viscosidade, reologia e aderência. Os mais importantes são os ligantes, aglutinantes e dispersantes. A principal função dos ligantes é reter água e fornecer maior adesividade ao esmalte. São extremamente importantes no processo de monoqueima, pois neste ciclo de queima, o esmalte tende a sofrer grande variação dimensional, podendo causar trincas. Outro aditivo importante são os aglutinantes, que tem como função controlar a perda de água rápida (DANTAS, 2019).

Os principais aglutinantes são polímeros aniônicos derivados da celulose que possuem cadeia linear e são solúveis em água, dentre os quais se destaca o carboximetilcelulose (CMC) (NASCIMENTO et al., 2013). O CMC é o aditivo mais consumido do mundo por causa da sua versatilidade (comporta-se como ligante e aglutinante), bem como pelo seu custo reduzido (GUGLIELMI, D.; NEVES, W.; BUOSO, 2008). A Figura 11 evidencia as estruturas das cadeias da celulose e do CMC.

Figura 11 - Estruturas das cadeias da a) molécula de celulose e b) molécula do carboximetilcelulose de sódio

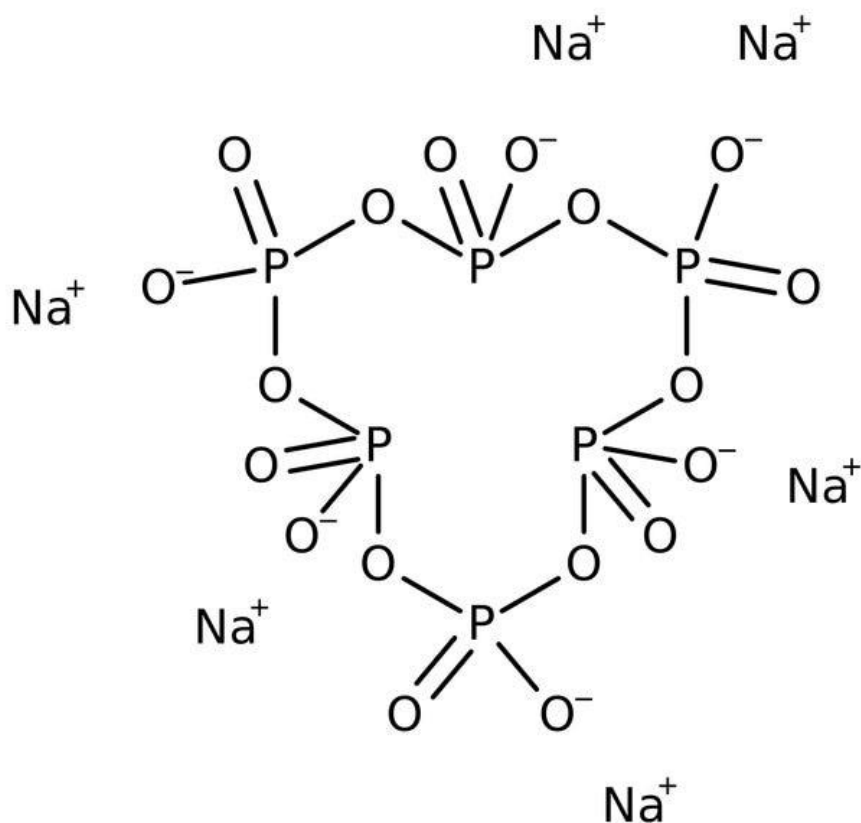


FONTE: GUGLIELMI et al. (2008).

Os dispersantes têm a função de fornecer estabilidade aos particulados dos esmaltes, isto é, permitem que os diferentes grãos mantenham-se coesos. Dentre os mais usados, destacam-se os compostos orgânicos à base de polímeros acrílicos e os sais inorgânicos à base

de fosfatos como o hexametafosfato de sódio ou potássio (SILVA, 2017). A Figura 12 ilustra a estrutura molecular dos dispersantes.

Figura 12 - Estrutura química do Hexametafosfato de sódio



FONTE: FISCHER CIENTIFIC (2021)¹¹.

¹¹ FISCHER CIENTIFIC. Disponível em: <<https://www.fishersci.es/shop/products/sodium-hexametaphosphate-technical-grade-alfa-aesar-2/11327018>>. Acesso em: 22 de outubro de 2021.

4. MATERIAIS E MÉTODO

4.1 MATERIAIS E REAGENTES

Os materiais utilizados na modificação da cinza da casca de arroz foram: nitrato de ferro (III) nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, pureza 98,9%, Vetec) e nitrato de cromo (III) nonahidratado ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, pureza 99,1%, Vetec). Os esmaltes cerâmicos, substrato, engobe e os aditivos hexametáfosfato de sódio e carboximetilcelulose foram obtidos junto à empresa BQMIL. A casca de arroz (Figura 13) foi gentilmente fornecida pela empresa J Brito & Cia Ltda, localizada no município de Caicó/RN.

Figura 13 - Casca de arroz utilizada no trabalho



FONTE: SILVA et al. (2020).

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.3.1 Beneficiamento da casca de arroz

Inicialmente, a casca de arroz passou por queima em olaria para transformação em cinza da casca de arroz. Em seguida, a cinza denominada *in natura* passou por peneiramento em malha ABNT nº 200 (0,074mm) para remoção de grãos grosseiros.

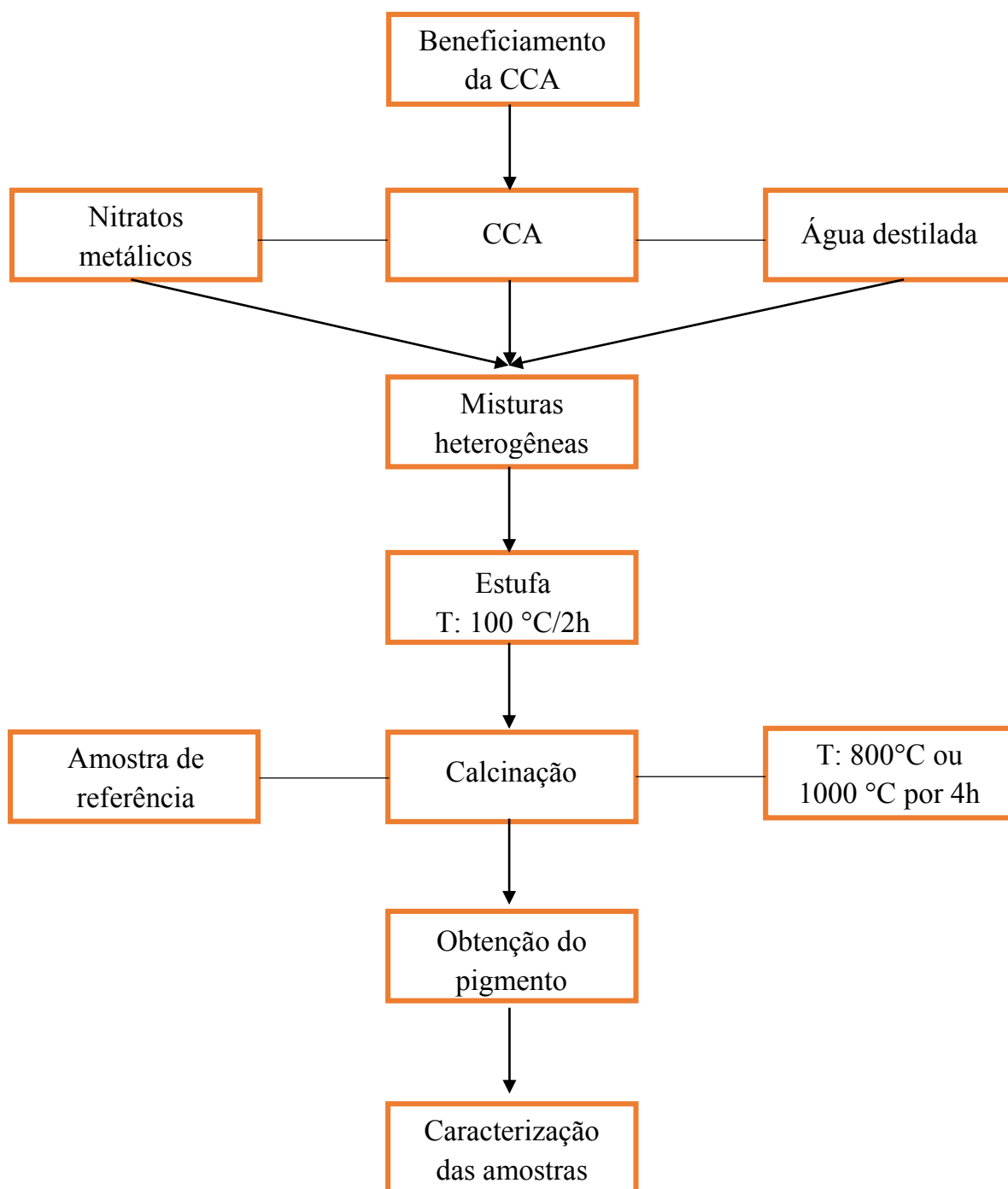
4.3.2 Preparação dos pigmentos via impregnação via úmida

A incorporação dos íons cromóforos na CCA ocorreu por meio do método de impregnação via úmida. Este método é baseado na preparação de soluções entre sólidos por meio da dispersão de sais precursores que neste caso, foram os nitratos de ferro e de cromo. A escolha pelo nitrato justifica-se devido a fácil eliminação deste por meio da calcinação, dispensando a necessidade de processos químicos de remoção e garantindo a eliminação das influências que este poderia exercer nos pigmentos.

O método utilizado nesta síntese foi a impregnação via úmida, conforme Silva (2017). Na preparação das amostras utilizou-se a relação estequiométrica 1:1 de CCA:cátions metálicos. Inicialmente, a amostra foi dividida em três partes, sendo uma amostra de referência e as outras duas para impregnação de 15% (m/m) dos íons ferro e cromo, conforme mostrado na Tabela 2. Para cada amostra a ser impregnada, foi adicionado em um béquer quantidade estequiométrica de CCA, o nitrato metálico e água destilada. Essa dispersão foi mantida sob agitação a 70 ± 5 °C por 1h. Então as amostras foram levadas à estufa sob aquecimento de 100 °C, por 2h para evaporação do solvente. Posteriormente, o material seco foi macerado e calcinado em ciclo térmico com temperaturas de patamar de 800 °C ou 1000 °C, tempo de patamar de 4h e taxa de aquecimento de 10 °C/min. A Figura 14 denota a sequência da metodologia de impregnação via úmida. A Tabela 2 descreve as amostras.

Tabela 2 - Descrição das amostras

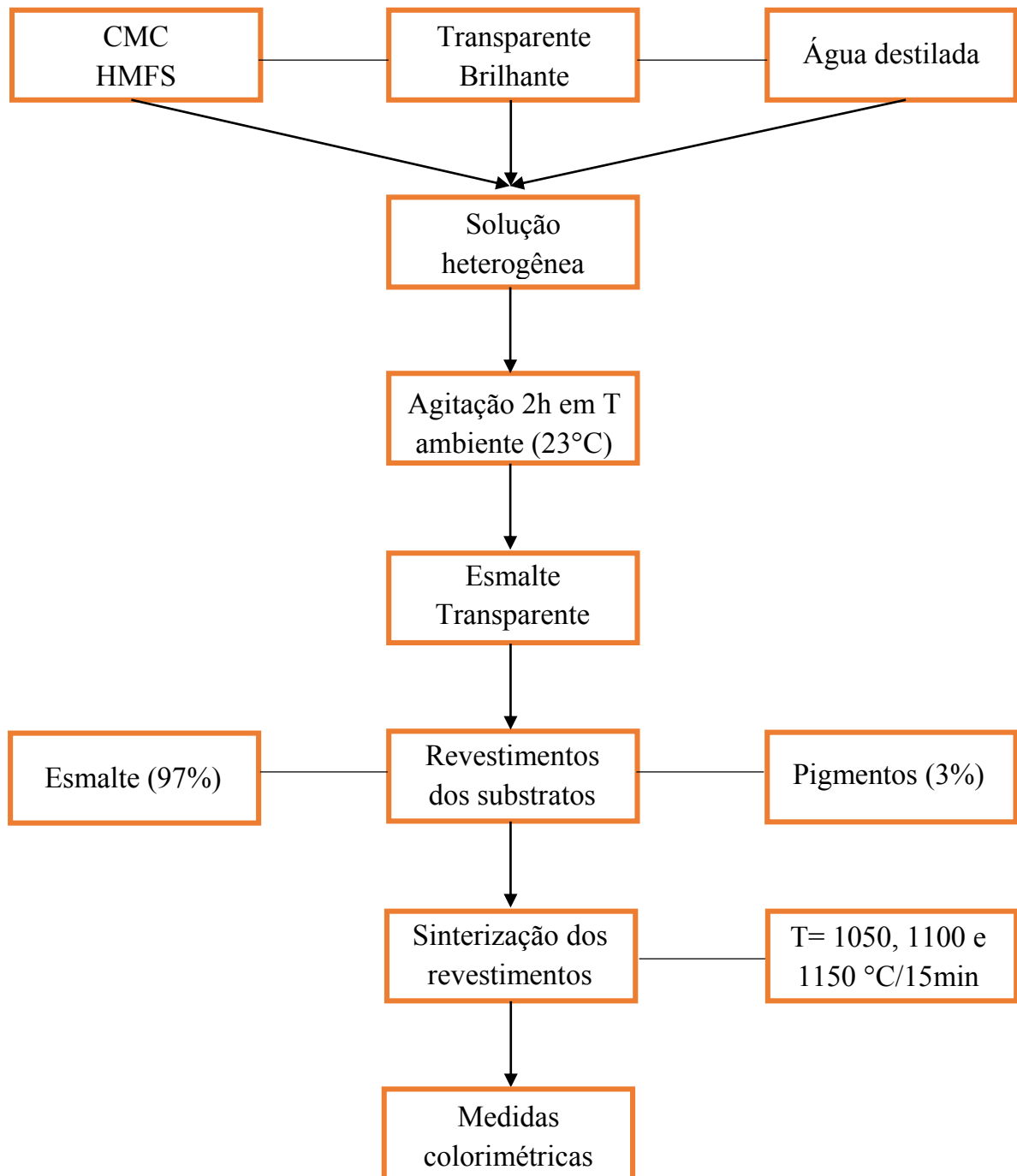
Pigmentos	Siglas
CCA <i>in natura</i>	CCA
CCA impregnado com ferro calcinado a 800 °C	CCAF _e 800
CCA impregnado com ferro calcinado a 1000 °C	CCAF _e 1000
CCA impregnado com cromo calcinado a 800 °C	CCAC _r 800
CCA impregnado com cromo calcinado a 1000 °C	CCAC _r 1000

Figura 14 - Fluxograma do processo de impregnação por via úmida

4.3.3 Preparação dos esmaltes e revestimento cerâmico

O esmalte utilizado neste trabalho foi proveniente da Empresa Vittra Fritas e Esmaltes cerâmicos, localizada no Centro Industrial Avançado, Macaíba/RN. O procedimento para preparação dos esmaltes foi estabelecido conforme (COSTA et al., 2010). Para preparar a barbotina, foram utilizados 200g da massa do esmalte transparente brilhante, 60mL de água, 0,4g (2%) de carboximetilcelulose (CMC 99,5%) e 0,2g (1%) de hexametilfosfato de sódio. Em seguida, os materiais foram misturados em um béquer e agitados em moinho planetário por 2h, em temperatura ambiente de laboratório (23 °C).

Os esmaltes preparados foram incorporados com 3% em peso com os pigmentos sintetizados. Para isso, misturou-se em agitador por 40 min, o esmalte e o pigmento em cada proporção desejada. A mistura resultante foi aplicada sob os substratos cerâmicos e, posteriormente, sinterizados em três temperaturas pré-determinadas, sendo 1100 °C temperatura de referência industrial e duas temperaturas variantes à referência, em função de possíveis variações de temperatura do forno industrial durante o processo de sinterização, 1050 e 1150 °C, com taxa de aquecimento de 15 °C/min e tempo de patamar de 15 min. A Figura 15 ilustra o processo delineado neste item.

Figura 15 - Fluxograma do procedimento de esmaltação

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.4.1 Análise Granulométrica da CCA

A análise granulométrica da cinza da casca de arroz (CCA) foi realizada executando a análise granulométrica por difração de laser. Utilizou-se o equipamento CILAS modelo 1064. A técnica foi realizada no Laboratório de Tecnologia dos Materiais (LTM) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

4.4.2 Análise química

A análise química foi realizada utilizando a técnica Fluorescência de raios X (FRX), que é um dos métodos analíticos mais usados na identificação quantitativa dos elementos com número atômico maior do que o oxigênio, ou seja, com números atômicos maiores do que 8 (oito). O ensaio foi realizado nas amostras modificadas e de referência. O equipamento usado foi o modelo EDX-720 da Shimadzu da Universidade Federal de Campina Grande/PB.

4.4.3 Análise cristalina

Os difratogramas de raios X das amostras foram registrados com o objetivo de identificar os compostos cristalinos presentes nas amostras. Esses foram obtidos por meio do método do pó, utilizando radiação Cu-K α e velocidade de varredura de 2° min⁻¹, com 2 θ , variando de 10 a 80 °C. Utilizou-se o difratômetro de raios X da Shimadzu, modelo XRD 6000, do Laboratório de Difração de Raios-X, do Centro Integrado do Desenvolvimento do Semiárido - CITED, da Universidade Federal Rural do Semiárido - UFERSA.

4.4.4 Análise morfológica

As micrografias das amostras impregnadas com ferro e cromo foram obtidas em microscópio FEI-Quanta 650 FEG, com acessório detector espectroscópio por energia dispersiva (EDS). Essas análises foram obtidas no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) em Campinas/SP.

4.4.5 Medidas colorimétricas

As amostras de CCA, natural e modificada, e dos esmaltes obtidos foram analisadas por meio de um Colorímetro Color Reader - CR-10, fabricado pela empresa KONICA MINOLTA SENSING, para obtenção dos parâmetros de cor CIE-L*a*b*. O aparelho pertence ao Laboratório de Tecnologia de Alimentos do Centro de Engenharia da Universidade Federal Rural do Semiárido. Também foram determinadas as variações de cor entre o pigmento e o esmalte por meio do parâmetro ΔE por meio da seguinte expressão matemática:

$$\Delta E = [(L_1 - L_0)^2 + (a_1 - a_0)^2 + (b_1 - b_0)^2]^{1/2} \quad (4)$$

Onde,

ΔE = Variação total de cor;

L_1 , a_1 e b_1 são os parâmetros CIE-L*a*b* dos pigmentos;

L_2 , a_2 e b_2 são os parâmetros CIE-L*a*b* dos esmaltes incorporados com os pigmentos.

4.4.6 Teste de estabilidade térmica

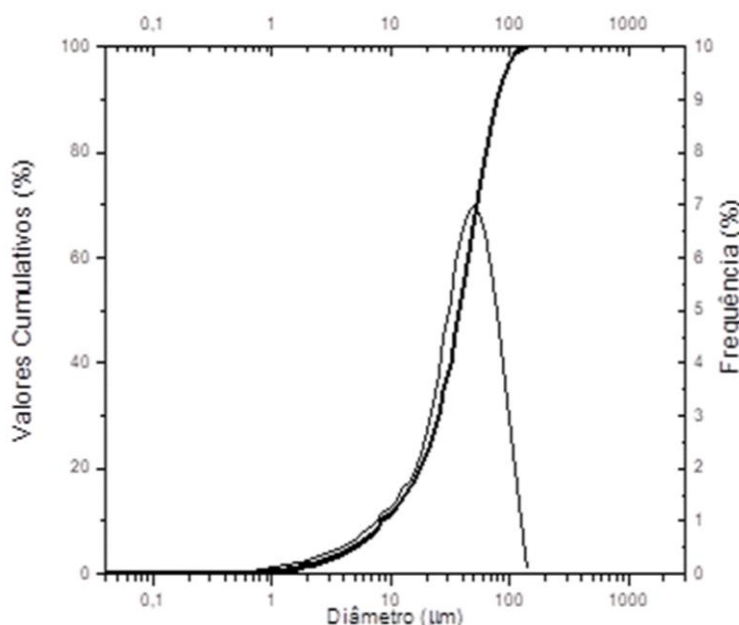
Para realização desse ensaio, foram revestidos substratos cerâmicos com os esmaltes preparados com 3% em peso de pigmentos e divididos em três grupos: o primeiro grupo foi considerado a temperatura de referência industrial 1100 °C; os grupos seguintes foram definidos como variações (1100 ± 50 °C), sendo, o segundo grupo na temperatura limítrofe inferior, 1050 °C, e o terceiro grupo a temperatura limítrofe superior 1150 °C. Em seguida, as amostras de cada grupo foram submetidas à colorimetria CIE-L*a*b* e realizado os cálculos de variação de cor (Equação 4) em relação aos parâmetros da temperatura de referência industrial (1100 °C).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DAS AMOSTRAS DE CINZA DA CASCA DE ARROZ NATURAL

A distribuição granulométrica da amostra de CCA natural está apresentada na Figura 16. Observa-se que a curva tem comportamento unimodal com diâmetro de partículas variando de 0,1 μm a 100 μm , com tamanho de partículas correspondente a D10 com 1,79 μm , D50 com 13,65 μm , D90 com 44,78 μm . Para o diâmetro D de 5 μm , obteve-se o valor de 23,26% indicando provável presença de aglomerantes, atribuído a sua alta finura e baixa presença de grãos de frações particulados (areias e pedregulhos) em sua composição. Este perfil de curva de distribuição granulométrica foi semelhante aos estudos de Bezerra et al. (2011) e Silva et al. (2020). De acordo com os referidos autores, as cinzas de casca de arroz apresentaram granulometria favorável a sua utilização como material cimentante, cujas características padrões são similares à aplicação como pigmentos: baixo teor de particulados, distribuição granulométrica uniforme e elevada área superficial.

Figura 16 - Distribuição granulométrica da amostra de CCA natural



5.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE CINZA NATURAL E MODIFICADA

Os resultados da análise química na amostra de CCA natural e modificada obtidos por fluorescência de raios X estão apresentados na Tabela 3. Com base nos resultados, evidencia-se que amostra de CCA apresentou um maior percentual de óxidos de silício (SiO_2) e cálcio (CaO), similar ao encontrado por Xiong et al., (2009) e Soltani et al. (2015). A presença predominante da sílica (SiO_2) deve-se ao fato da composição química da casca de arroz, baseada em silício, cálcio e potássio. Em razão deste teor elevado de sílica, as CCA são comumente utilizadas como fontes de extração de silício. Os óxidos de cálcio (CaO), potássio (K_2O) e fósforo (P_2O_5) são considerados fundentes no processo de calcinação e são atribuídos à composição da casca de arroz, bem como, o tipo de solo e os fertilizantes utilizados (DELLA, KÜHN, HOTZA, 2005).

Outros óxidos (óxidos de alumínio, ferro) identificados são inferiores a 5%, comportando-se como impurezas (RAMOS et al., 2019; CARGNIN et al., 2011). É válido ressaltar que o óxido de ferro é uma espécie cromófora e, portanto, pode conferir leve coloração da CCA em função da temperatura de processamento. A composição química das CCA assemelha-se à composição apresentada em outros trabalhos da literatura (NASCIMENTO et al., 2015; LOPES et al., 2017). Observa-se, também, o teor de perda ao fogo (PF) de 5,53%. Este teor é atribuído a não volatilização completa da água e da matéria orgânica presente na casca de arroz *in natura*.

De acordo com o observado, nas amostras impregnadas com ferro, houve acréscimo deste na composição química, aumentando de 0,43% na amostra natural, para teores aproximados de 20% nas amostras modificadas. Em relação às amostras modificadas por cromo, observa-se que não havia Cr_2O_3 na composição da CCA natural, passando para aproximadamente 20% nas amostras modificadas. Nesse sentido, pode-se afirmar que o método de impregnação via úmida foi capaz de introduzir íons metálicos na composição química da CCA, transformando-se em óxidos com a calcinação.

Tabela 3 - Composição química das amostras de CCA natural e modificadas

Amostras	Natural	CCAF_e800	CCAF_e1000	CCACr₈₀₀	CCACr₁₀₀₀
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
SiO ₂	75,93	72,90	70,24	69,72	72,00
Al ₂ O ₃	1,87	1,57	2,17	1,91	1,85
Fe ₂ O ₃	0,43	19,00	21,41	0,51	0,276
Cr ₂ O ₃	-	-	-	21,26	20,19
SO ₃	0,99	0,66	-	0,60	1,55
P ₂ O ₅	1,64	0,48	0,76	0,67	0,82
K ₂ O	3,14	2,10	2,02	1,95	1,42
CaO	9,40	3,16	3,18	3,34	3,35
Outros óxidos	1,24	0,17	0,20	0,045	-
PF	5,53	-	-	-	-

5.3 DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DA CCA NATURAL E MODIFICADA

Os difratogramas de raios-X das amostras de CCA natural e modificadas podem ser observados na Figura 17, enquanto as fases cristalinas estão mostradas na Tabela 4. Com base nos resultados, a CCA natural pode ser caracterizada pelo aparecimento de um halo amorfo entre $20 < \theta < 25^\circ$, atribuída a sílica não cristalina e uma região com reflexões definidas que são atribuídas à presença da calcita (CaO), corroborando com o resultado da fluorescência de raios-X (Tabela 3), cuja composição química da CCA natural foram predominantemente sílica (SiO₂) e óxido de cálcio (CaO).

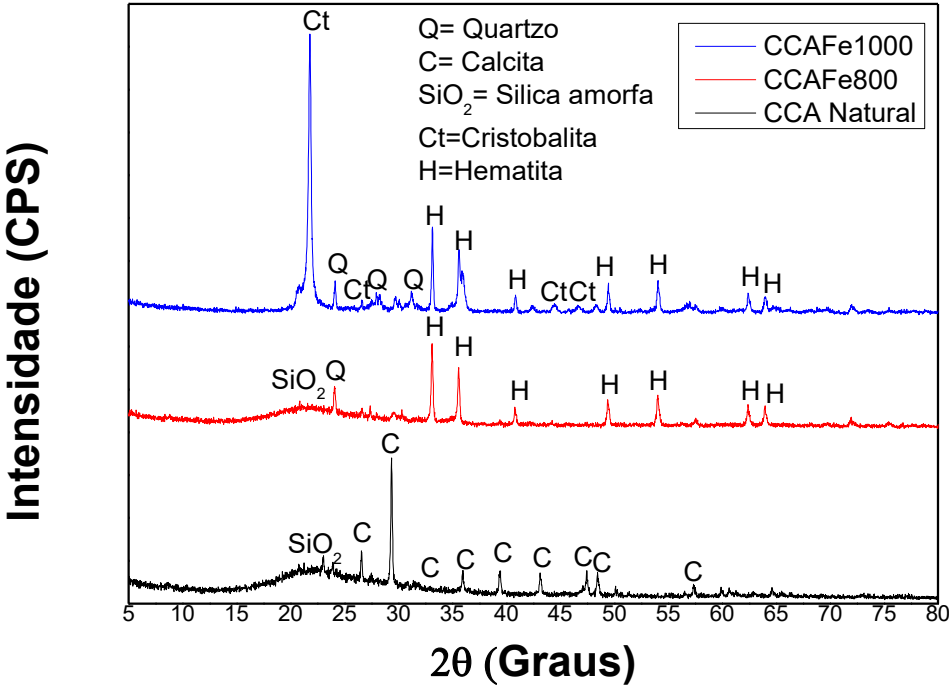
Nas amostras incorporadas com óxido de ferro, observa-se a formação da fase mineralógica hematita (Fe₂O₃), atribuída a temperatura de calcinação adotada e do teor de óxido de ferro incorporado na amostra. As reflexões características da hematita são observadas entre $32 < \theta < 37,5^\circ$. Já nas amostras incorporadas com óxido de cromo, observa-se a formação da fase cromita (Cr₂O₃) que está relacionada à incorporação do óxido de cromo na amostra. De maneira análoga, observam-se as reflexões características desta fase mineralógica entre $25 < \theta < 27,5^\circ$, ficando mais estreitas e alongadas com aumento da temperatura de tratamento térmico. Esse resultado evidencia que as temperaturas (800 e 1000 °C), bem como o ciclo térmico (4h, 10 °C/min) adotado neste trabalho foram eficientes em formar a fase pretendida.

Observa-se também a transformação de fase cristalina atribuída ao halo amorfo da sílica. Quando a temperatura de queima da casca de arroz é baixa ou quando o tempo de exposição em altas temperaturas é pequeno, a sílica apresenta-se em maior porcentagem na forma amorfa, conforme visto nos difratogramas da cinza in natura. À medida que a temperatura de calcinação aumenta, observa-se a redução do halo amorfo e o aparecimento de reflexões atribuídas ao quartzo, indicando uma cristalinização parcial da CCA em 800 °C.

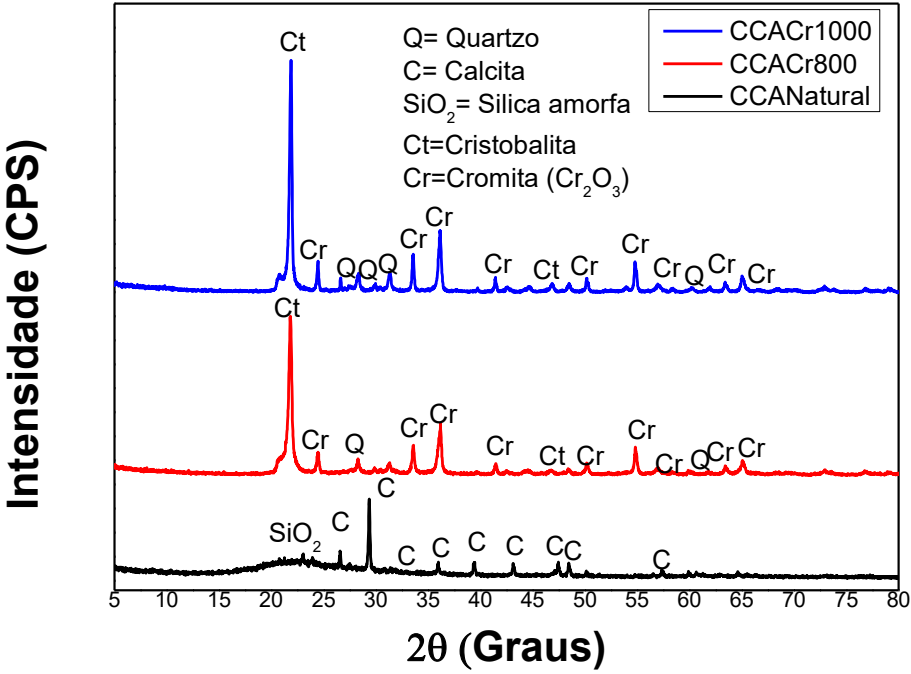
Nas amostras calcinadas a 1000 °C observa-se que a cinza atingiu um grau de cristalinidade maior. Isso é explicado pela presença de reflexões mais intensas atribuídas ao quartzo e ao estreitamento da largura da meia altura da reflexão da cristobalita entre $20 < \theta < 25^\circ$. De acordo com Nakata et al. (1989), o potássio presente na composição química do material natural reduz o ponto de fusão da CCA, contribuindo para a obtenção da cristobalita cristalina em temperaturas de processamento mais baixas. Os resultados obtidos nessa pesquisa para caracterização da CCA a 800 °C e a 1000 °C se assemelham aos encontrados por Cordeiro, Masuero e Molin (2014).

Os difratogramas de raios-X das amostras corroboram os resultados da composição química evidenciada na Tabela 3. O teor elevado de sílica nas amostras ($>70\%$) é justificado principalmente pela presença dos minerais quartzo, cristobalita e halo amorfo. O teor significativo de óxido de cálcio (CaO) é justificado pela reflexão característica atribuída à calcita na amostra da CCA natural que se decompõe em 600 °C. Os demais óxidos são atribuídos a minerais acessórios com cristalinidade não significativa ou impurezas inorgânicas nos minerais principais.

Figura 17 - Difratomogramas de raios-X das amostras de CCA natural e modificadas por a) ferro e b) cromo ambas em diferentes temperaturas



a)



b)

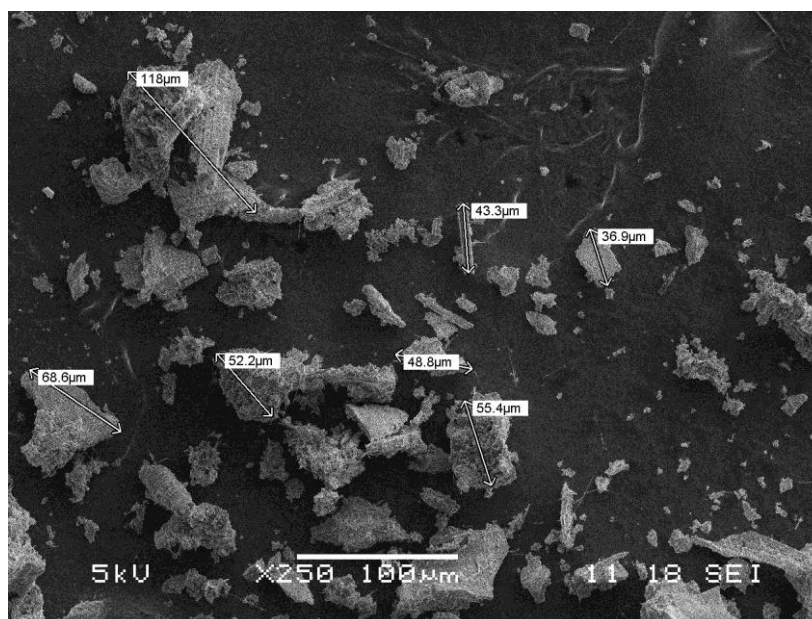
Tabela 4 – Identificação das cartas e fases mineralógica da CCA natural e modificadas nas diferentes temperaturas

Fases mineralógicas	Legenda	Fórmula química	ICDD	CCA Natural	CCA Fe800	CCA Fe1000	CCA Cr800	CCA Cr1000
Quartzo	Q	SiO ₂	00-033-1161					
Sílica amorfa	S	SiO ₂	-					
Cristobalita	C	SiO ₂	00-082-0512					
Hematita	H	Fe ₂ O ₃	00-024-0072					
Calcita	Ct	CaCO ₃	00-005-0586					
Cromita	Cr	Cr ₂ O ₃	00-038-1479					

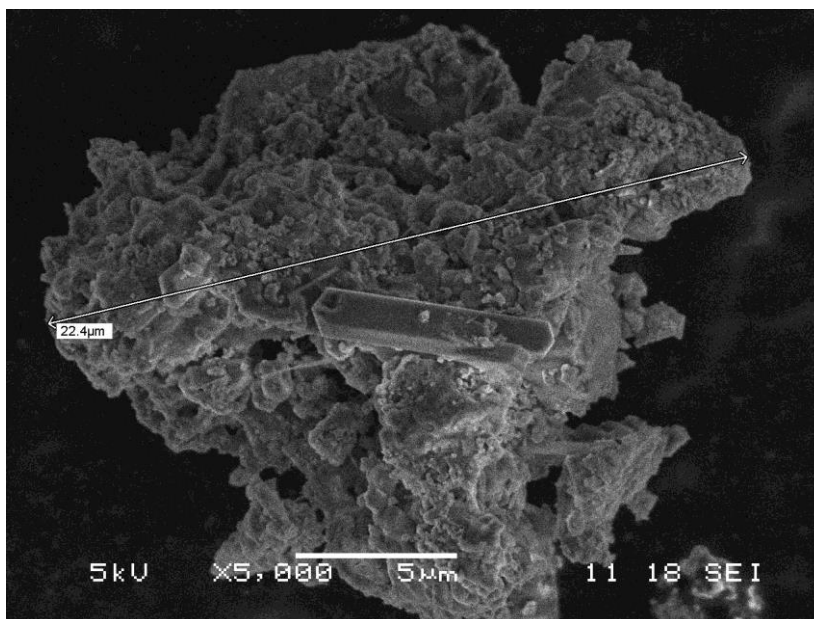
5.4 ANÁLISE QUÍMICA E MORFOLÓGICA

As micrografias (Figura 18) revelam morfologias heterogêneas, com tamanhos de aglomerados variados em razão da sua quantidade de diferentes óxidos, conforme observado na Figura 18a. Na micrografia 18b observa-se a porosidade superficial dos aglomerados em razão do tratamento térmico ter removido a matéria orgânica presente na amostra natural.

Figura 18 - Imagens MEV da CCA natural



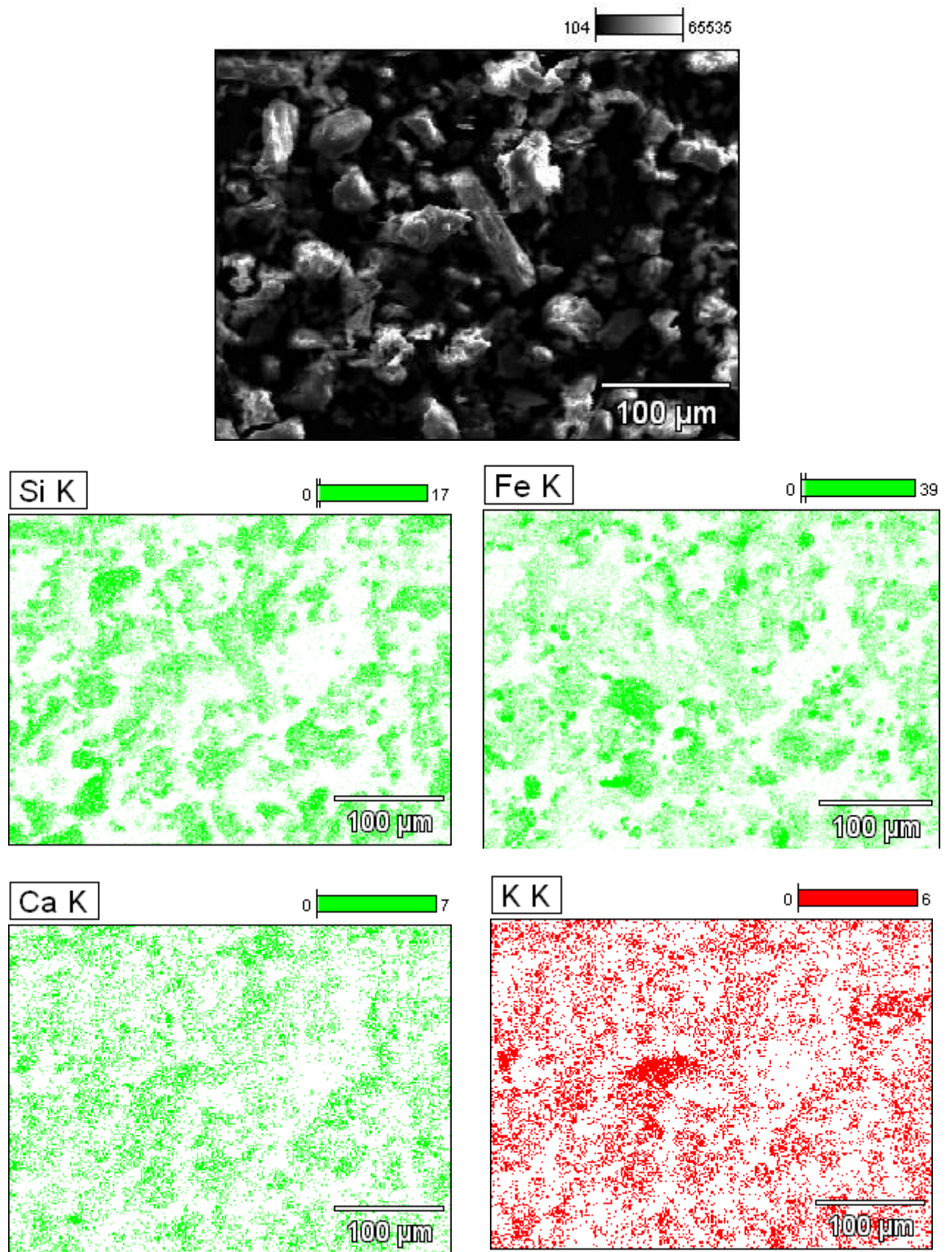
a)



b)

As Figuras 19 e 20 apresentam as imagens MEV das amostras CCAFe1000 e CCACr1000 com o mapeamento por espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Os espectros de EDS da amostra CCAFe1000 revelaram que os principais elementos na amostra são, predominantemente, o silício e ferro, enquanto a amostra CCACr800 apresentou maior componente o cromo, seguido de silício. Estes resultados do mapeamento semi-quantitativo por EDS mostram que o ferro e o cromo estão em altas concentrações nas amostras, corroborando os resultados observados na composição química (Tabela 3). Somando-se a isso, o mapeamento EDS evidenciou que estes elementos estão distribuídos homogeneamente nas amostras. Este resultado é importante, pois o ferro e o cromo são espécies responsáveis pela cor dos pigmentos, o que confere cobertura regular da superfície dos esmaltes e, conseqüentemente, melhor dispersão (DUTRA et al., 2018).

Figura 19 - Imagens MEV com mapeamento EDS da amostra CCAFe1000



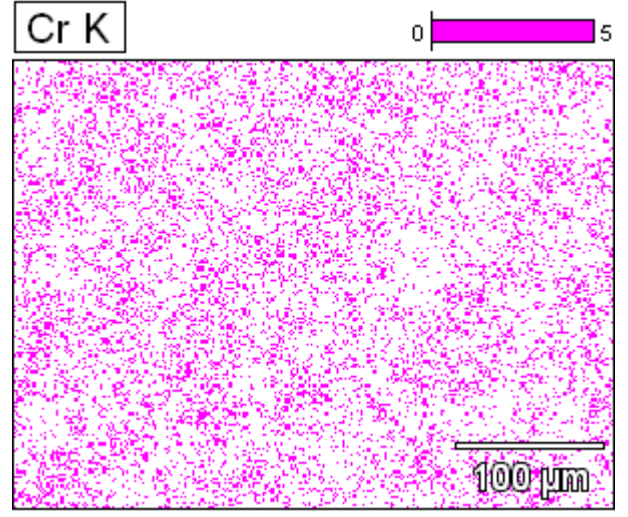
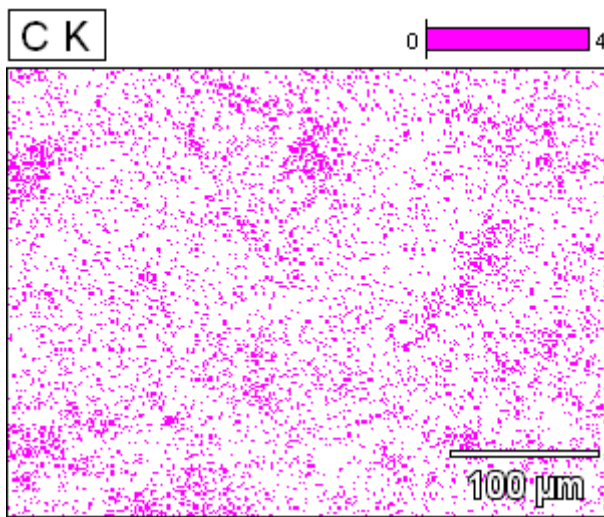
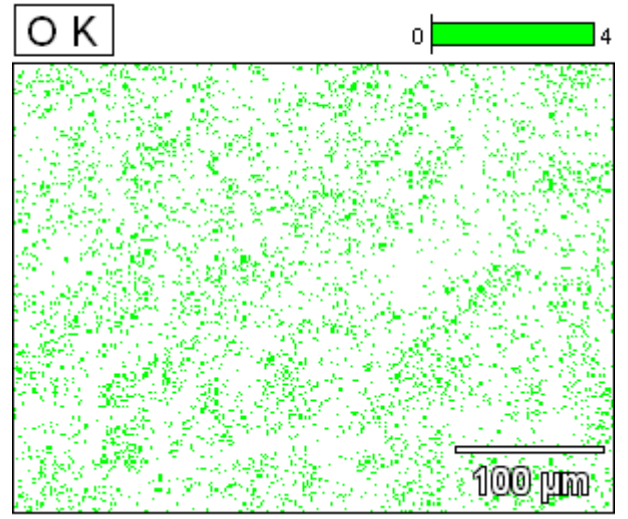
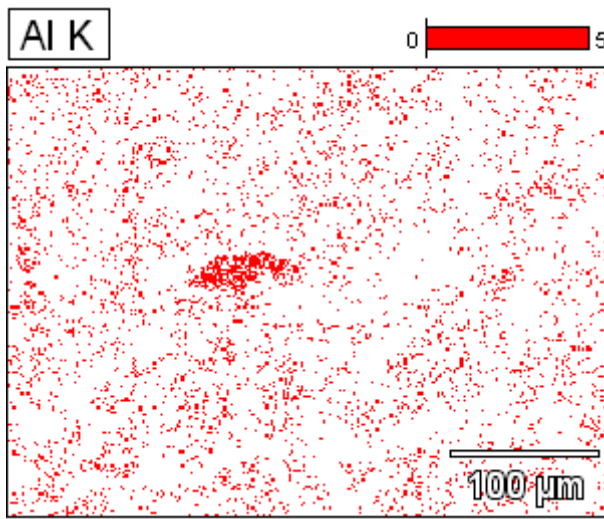
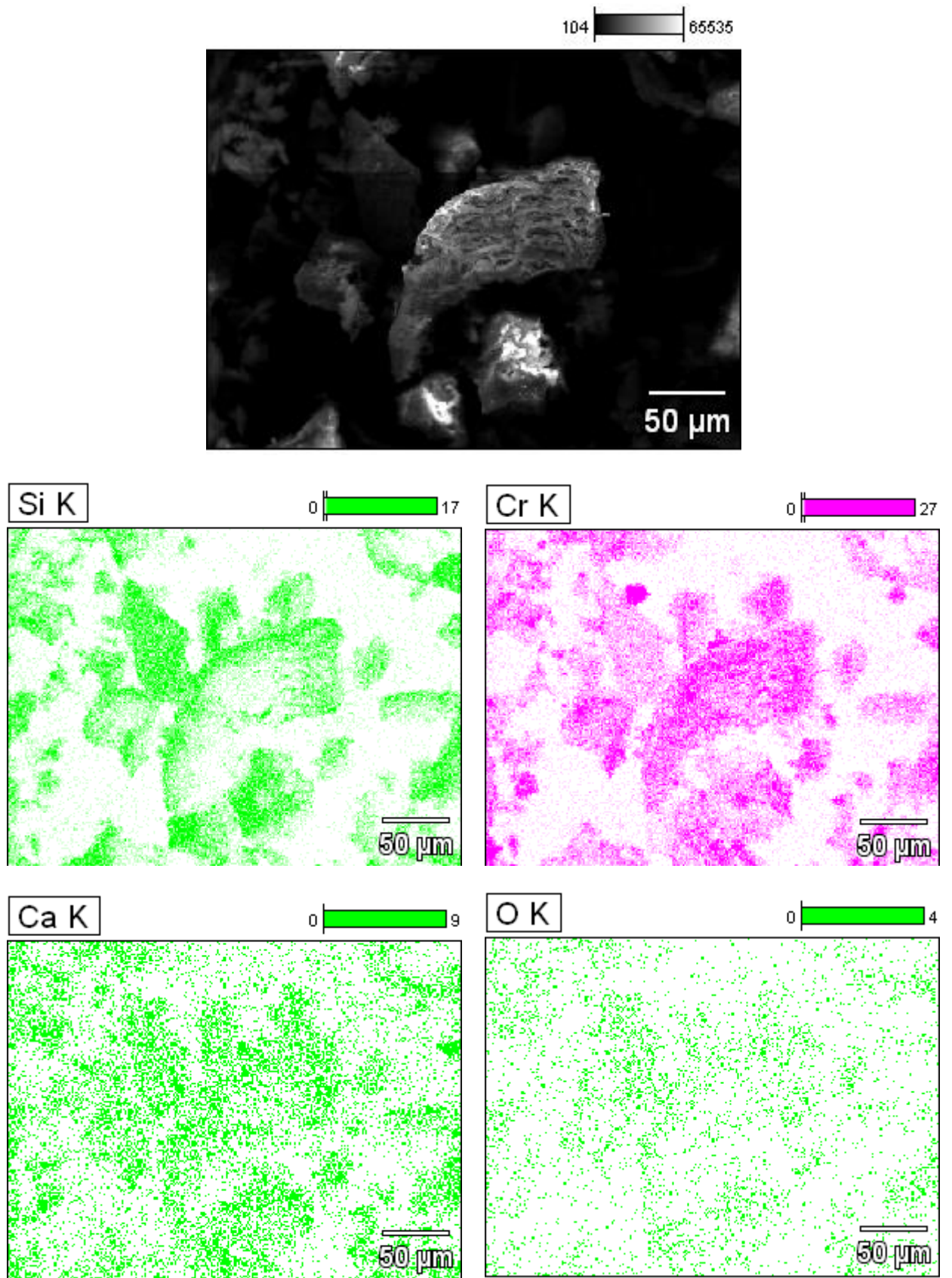
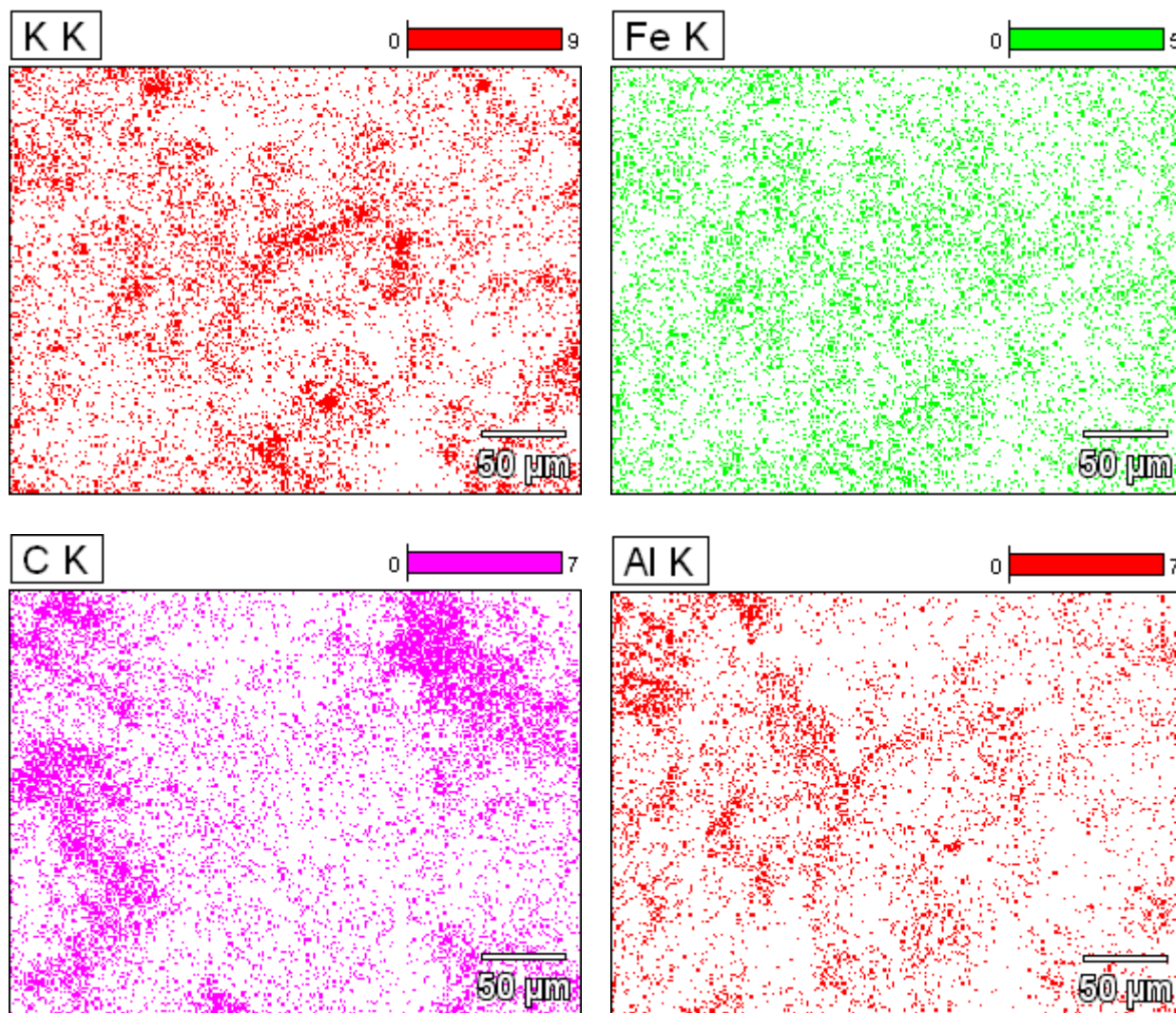


Figura 20 - MEV com mapeamento EDS da amostra CCACr1000





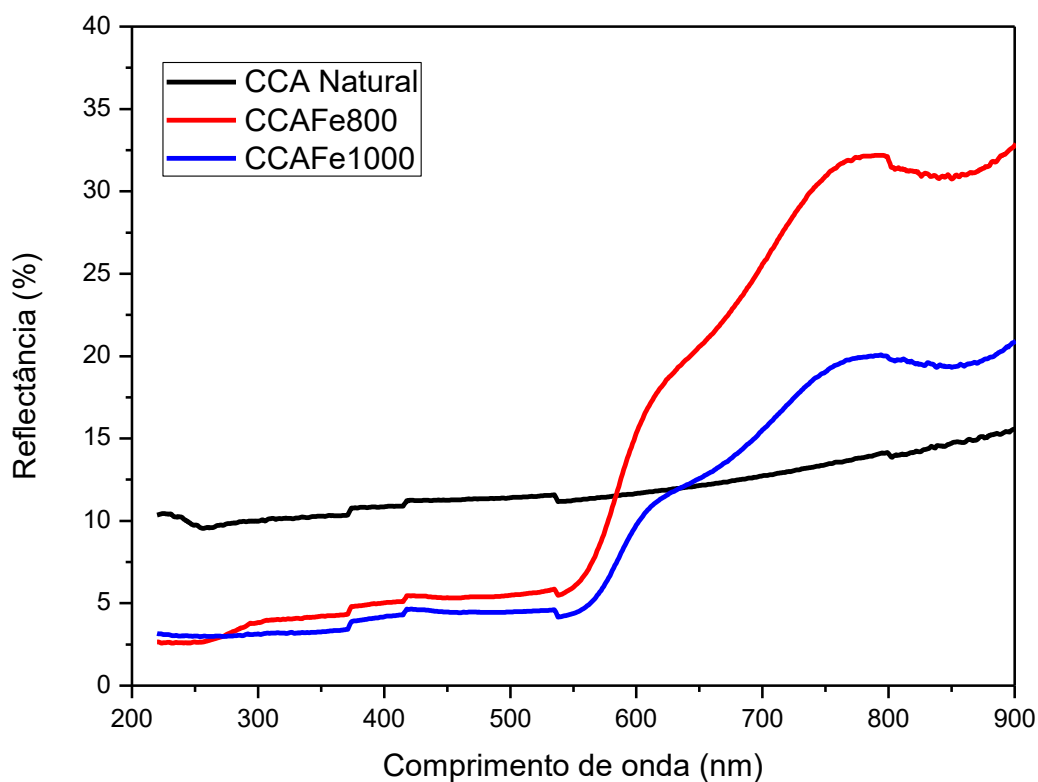
5.5 REFLECTÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL

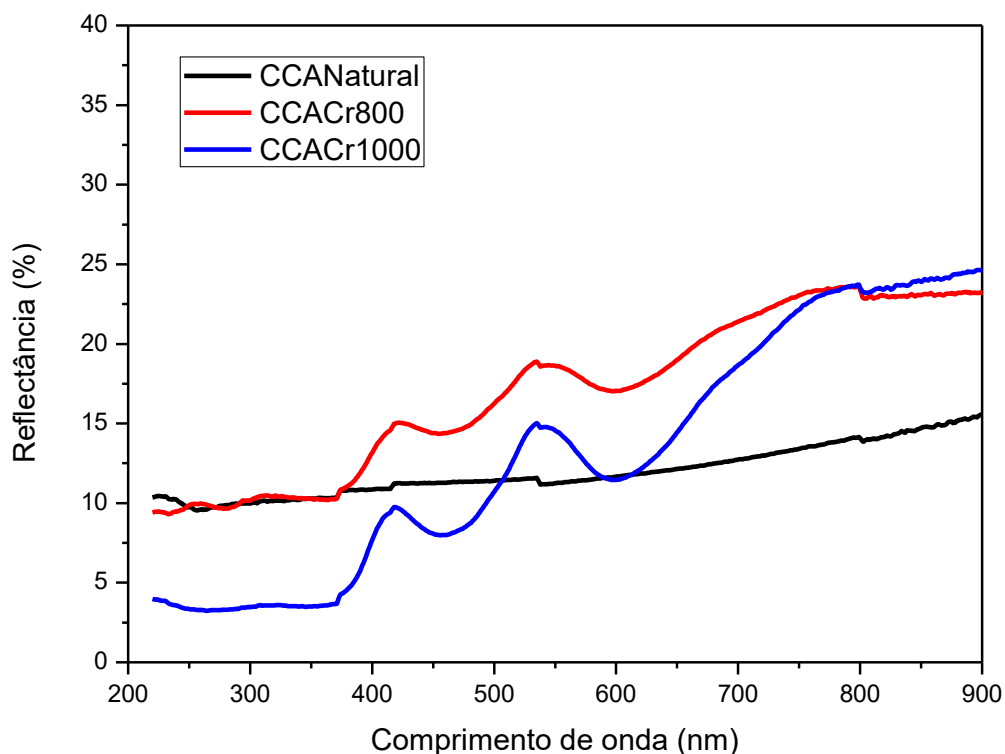
Os espectros de reflectância difusa das amostras CCA, CCAFe800, CCAFe1000, CCACr800 e CCACr1000 são ilustradas na Figura 21. Os espectros da amostra natural não apresentaram nenhuma transição na região do visível; isso se deve a presença de cromóforo na amostra natural, conforme observado na análise química (Tabela 3). As amostras CCAFe800 e CCAFe1000 apresentaram comportamento semelhante, uma vez que ambas apresentam um único íon cromóforo, o Fe^{3+} . Observa-se que uma transição pronunciada na região do vermelho próxima de 700 nm; este fato é atribuído à transição ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ do íon Fe^{3+} em sítio octaédrico (KUMARI, RAO, REDDY, 2008; PAILHE et al., 2008; WANG et al., 2005).

As amostras CCACr800 e CCACr1000, apresentaram cor devido às transições d-d do Cr^{3+} incorporado na estrutura, sendo este o único contribuinte para a cor das amostras. De

acordo com Dondi et al. (2006), o Cr^{3+} apresenta quatro transições possíveis na região do visível, quando em sítio octaédrico. A primeira transição ocorre em cerca de 570 nm e é atribuída a $^4\text{A}_{2g}(4\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{2g}(4\text{F})$, a segunda ocorre próximo de 440 nm, corresponde a $^4\text{A}_{2g}(4\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(4\text{F})$ e as duas últimas ocorrem em 640 e 740 nm, sendo atribuídas as transições $^4\text{A}_{2g}(4\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(2\text{G})$ e $^4\text{A}_{2g}(4\text{F}) \rightarrow ^2\text{E}(2\text{G})$, respectivamente. Nas amostras CCACr800 e CCACr1000, a banda em torno de 570 nm, atribuída à transição $^4\text{A}_{2g}(4\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{2g}(4\text{F})$ do íon Cr^{3+} em sítio octaédrico é a responsável pela cor verde na amostra (DANTAS et al., 2019; PIMENTEL et al., 2016).

Figura 21 - Espectros de reflectância difusa na região do Uv-visível das amostras





5.6 ANÁLISE COLORIMÉTRICA DAS AMOSTRAS

As coordenadas colorimétricas no CIE- $L^*a^*b^*$ estão apresentadas na Tabela 5. De acordo com os parâmetros colorimétricos, a amostra CCA natural apresentou cor acinzentada, resultado da luminosidade L^* próximo de 100 e as coordenadas a^* e b^* apresentaram-se em torno do eixo central, não exercendo contribuição cromática à cor final da amostra. Este comportamento corrobora o observado na reflectância difusa de Uv-Visível (Figura 21), cujo resultado mostra a ausência de transições na região do visível.

As amostras CCAFe800 e CCAFe1000 apresentaram comportamentos similares. Nestas amostras, a coordenada a^* apresentou um deslocamento positivo na direção do vermelho, sendo levemente mais intenso para as amostras tratadas a 1000 °C. Já a coordenada b^* apresentou um deslocamento positivo na direção do amarelo. Os parâmetros do Croma C e h° confirmam que estas amostras estão na região colorimétrica do vermelho, sendo a amostra CCAFe1000 a de tonalidade e cromaticidade mais avermelhada.

Nas amostras CCACr800 e CCACr1000, a coordenada a^* apresentou valores negativos, o que resultou em deslocamento significativo na direção do verde. A coordenada b^* apresentou um pequeno deslocamento na direção do azul, porém concentrado na região central do eixo, resultando na cor verde. Os parâmetros do Croma e h° corroboram com estes resultados e sinalizam que a amostra CCACr1000 apresentou maior tonalidade e cromaticidade verde.

Em todas as amostras, observou-se um deslocamento da luminosidade L na direção do 0 da escala colorimétrica com o aumento da temperatura de tratamento térmico e, portanto, os pós são mais escuros com o aumento da temperatura de calcinação. Este resultado é confirmado pelo percentual de reflectância visto na Figura 21. Quanto maior a temperatura de tratamento térmico do pigmento, menor o percentual de reflectância e, portanto, menor o valor da luminosidade L, tornando os pós mais escuros com o aumento da temperatura. Pimentel et al. (2017) também observaram fenômeno similar em seus compostos de LaAlO_3 , de modo que em temperaturas maiores, os pigmentos se tornaram mais escuros. De acordo com os autores, este fenômeno ocorre devido à redução da área superficial e, conseqüentemente, com a diminuição da superfície de reflexão da luz, o que reduz a magnitude da luminosidade L.

Outro resultado relevante identificado foi a capacidade de modificação na cor da cinza da casca de arroz. O parâmetro ΔE determina a variação de cor das amostras modificadas em relação à amostra natural. Observa-se que a magnitude da variação de cor está entre 43,23 a 52,47, evidenciando que os óxidos cromóforos (ferro e cromo) incorporados foram capazes de provocar um tingimento abrupto na cor acinzentada da CCA.

Tabela 5 - Parâmetros CIE-L*a*b* dos pigmentos

Amostras	L*	a*	b*	Croma	h°	ΔE_1
CCA	85,50	-3,42	5,20	6,22	-56,66	-
CCAF _{Fe800}	42,85	8,40	16,10	18,15	64,45	45,58
CCAF _{Fe1000}	38,20	13,55	20,30	24,40	56,28	52,47
CCACr ₈₀₀	44,15	-5,25	17,70	18,46	-73,48	43,23
CCACr ₁₀₀₀	42,10	-6,20	19,90	20,84	-72,69	45,90

A Tabela 6 apresenta a composição química do esmalte transparente brilhante. Com base nos resultados, constatou-se que o constituinte químico predominante do esmalte foi a sílica (SiO_2), sendo este o formador de vidro (LEGODI; WAAL, 2007; OZEL; TURAM, 2003). A alumina constituída na amostra de vidro é identificada como estabilizadora de rede, de modo que seu teor determina a classe do esmalte. Os altos teores de alumina presente nesta amostra corroboram com a classe de vidrados transparentes (PEREIRA; BERNARDI, 2012). Os óxidos de cálcio e potássio presentes na amostra resultam em maior passagem de luz, tornando o esmalte mais brilhante e, portanto, menos opaco. O vidro apresentou baixo teor de impurezas provenientes de óxidos cromóforos que podem modificar a cor do esmalte após sinterização (COSTA et al., 2020). Compostos deletérios, como PbO , não foram encontrados na composição desses esmaltes (PEREIRA; BERNARDI, 2012).

Tabela 6 - Composição química do esmalte transparente brilhante

Composição química (óxidos)	Transparente Brilhante (%)
SiO ₂	64,57
Al ₂ O ₃	21,251
CaO	6,614
K ₂ O	3,428
ZnO	3,207
SO ₃	0,609
Fe ₂ O ₃	0,253
MgO	0,0199
Outros (%)	0,0400

Os parâmetros CIE-L*a*b* das cerâmicas sinterizadas em diferentes temperaturas estão mostrados na Tabela 7. Observou-se que o parâmetro a^* dos pigmentos CCAFe800 e CCAFe1000 foram modificadas depois da incorporação no esmalte. O parâmetro a^* apresentou um deslocamento significativo na direção do centro do eixo, enquanto o parâmetro b^* permaneceu praticamente inalterado e, quando combinado com o aumento da luminosidade L^* , resultou na distorção da cor para o amarelo.

Os esmaltes incorporados com os pigmentos CCACr800 e CCACr1000 apresentaram coordenadas CIE-L*a*b* praticamente iguais ao pigmento. A coordenada a^* apresentou um deslocamento na direção do centro do eixo, à medida que a coordenada b^* permaneceu praticamente inalterada. A luminosidade L^* sofreu um deslocamento para a direção do branco, alterando a saturação da cor, resultando na cor verde com menor saturação (tons mais claro) que o pigmento.

A Tabela 7 mostra também a estabilidade térmica das cores dos esmaltes em função da sua variação à temperatura industrial de sinterização das cerâmicas (1100 °C). Para isso, além da temperatura industrial, as cerâmicas foram calcinadas nas temperaturas de 1050 °C e 1150 °C e determinado a variação da cor em relação à temperatura industrial, sendo ΔE_1 a variação entre 1100 e 1050 e ΔE_2 a variação da cor entre 1100 e 1150. Nesse sentido, observou-se que as cerâmicas sinterizadas a 1050 °C não vitrificaram. Isso ocorre por que a temperatura não foi suficiente para vitrificar o esmalte na superfície do substrato. Em relação às amostras sinterizadas a 1100 e a 1150 °C, observa-se que as cores foram praticamente iguais, conforme observado nos parâmetros CIE-L*a*b* e confirmado pela variação de cor ΔE_2 inferior a 5, demonstrando que os esmaltes são estáveis termicamente nas temperaturas entre 1100 e a

1150 °C, sendo a amostra CCACr800 com melhor desempenho no teste térmico de estabilidade de cor (DANTAS et al., 2019).

Tabela 7 - Parâmetros CIE-L*a*b* das cerâmicas em diferentes temperaturas de sinterização

Amostras	1050 °C			1100 °C			1150 °C			ΔE_2
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
CCA	Não vitrificou			85,50	-5,42	15,20	81,50	-4,52	12,17	
CCAFc800				78,80	-7,25	33,00	75,20	-5,90	33,30	3,85
CCAFc1000				73,90	-0,05	33,50	72,85	-1,10	31,75	2,29
CCACr800				60,40	-9,50	24,30	59,35	-8,70	25,25	1,62
CCACr1000				57,45	-7,80	24,60	56,65	-9,10	25,28	1,67

6. CONCLUSÃO

Este trabalho demonstra que é tecnologicamente viável utilizar a cinza da casca de arroz (CCA) como matéria-prima para pigmento cerâmico, aproveitando o potencial brasileiro na produção de arroz e, sobretudo, como alternativa à destinação final ambientalmente adequada das cascas de arroz resultante da produção da indústria nacional.

Observou-se que o método de impregnação via úmida foi eficiente para introduzir e modificar a cor da CCA a fim de se obter pigmentos com características industriais similares aos pigmentos obtidos pelas rotas tradicionais de síntese industrial, de forma simples, rápida e atóxica.

A CCA apresentou composição química caracterizada pela presença predominante dos óxidos de silício (>70%) e de cálcio, sem presença significativa de óxidos cromóforos ou impurezas indesejadas. Mineralogicamente, a CCA é composta por um halo amorfo atribuído a sílica não cristalina e por reflexões características de calcita. Em altas temperaturas, observa-se a decomposição térmica da calcita e formação da caulinita e quartzo. As imagens MEV evidenciam morfologias bastante heterogêneas e com tamanhos de aglomerados diversos.

As amostras incorporadas apresentaram intensificação dos teores de óxido de ferro e cromo. Os difratogramas mostraram que as amostras apresentaram composição mineralógica na hematita) e cromita (para as amostras incorporadas com óxido de cromo). O mapeamento EDS evidenciou boa distribuição das espécies químicas cromóforas nas amostras modificadas, apontando que o método de impregnação, bem como as quantidades adicionadas foram eficientes.

As medidas colorimétricas resultaram em coordenadas CIE-L*a*b* nas cores vermelhas para as amostras incorporadas com ferro e verdes para as amostras incorporadas com cromo, sendo mais escuras para as amostras calcinadas a temperaturas mais altas. No entanto, quando aplicadas no vidro transparente brilhante, a cor das amostras incorporadas com ferro foi deslocada para região do amarelo, enquanto aquelas incorporadas com cromo permaneceram praticamente inalteradas, modificando apenas a saturação da cor devido ao aumento da luminosidade originada pela diluição no vidro.

O teste de estabilidade térmica das cores evidenciou que os esmaltes foram estáveis nas temperaturas de 1050, 1100 e 1150 °C. Portanto, conclui-se que os pigmentos obtidos por meio da impregnação de íons cromóforos de ferro e cromo por via úmida utilizando CCA foram bem-sucedidos e compatíveis com materiais amplamente utilizados na indústria cerâmica nacional.

REFERÊNCIAS

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

ARAUJO, A. L.; FRANCA NETA, M. L. X.; BARROS, S. V. A.; DANTAS, G. C. B.; NEVES, G. A. Poder de mitigação da cinza de casca de arroz ao ataque por sulfatos em argamassas confeccionadas com resíduos de scheelita. **Materia-Rio de Janeiro**, v.26, n.03, p.1-9, 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE QUÍMICA. **A química da cor**. Disponível em: <<https://abiquim.org.br/voceQuimica/quimicaDaCor>>. Acesso em: 22 de agosto de 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE QUÍMICA. **Atividades Setoriais: Corantes e Pigmentos**. Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br/corantes/cor.asp>>. Acesso em: 22 de agosto de 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10545** – Placas cerâmicas. ABNT: Rio de Janeiro, 2017.

BADENES, J.A; LLUSAR, M.; TENA, M.A.; CALBO, J.; MONROS, L. Praseodymium-Doped Cubic Ca-ZrO₂ Ceramic Stain. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 12, pp. 1981-1990, 2002.

BARALDI, L. World production and consumption of ceramic tiles. **Ceramic World Review**, p. 56–71, 2017.

BARNETT, J.R.; MILLER, S.; PEARCE, E.E. Color and Art: A Brief History of Pigments. **Optics & Laser Technology**, v.38, n.-6, p. 445-453, 2006.

BARROS, S. V. A.; DANTAS, G. C. B.; SILVA, A. S.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R.; FIQUENE, A.; PIMENTEL, P. M.; MELO, S. B. Behavior of mortar blended with quartzite residues when subjected to natural aging. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 1, pp. 1-10, Feb 2020.

BELLAKKI, M.B.; MADHU, C.; GREINDL, T.; KOHLI, S.; MCCURDY, P.; MANIVANNAN, V. Synthesis and measurement of structural and magnetic properties of K-doped LaCoO₃ perovskite materials. **Rare Metals**, v.29, p.491-500, 2010.

BEZERRA, I. M. T.; SOUZA, J.; CARVALHO, J. B. Q. de; NEVES, G. A. Aplicação da cinza da casca do arroz em argamassas de assentamento. **Revista Brasileira Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.15, n.6, 2011.

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

BOMFORD, D.; ROY, A. A Closer Look- Colour. [s.l.] National Gallery Company, 2009
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.

BRASIL. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Observatório Agrícola: acompanhamento da safra brasileira de grãos safra 2019/20 - julho**. 1Ed. Brasília/DF, v.7. 32p.

BRASIL. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Observatório Agrícola: acompanhamento da safra brasileira de grãos safra 2020/21 - julho**. 1Ed. Brasília/DF, v.7. 32p.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Brasília, **DOU de 3 de agosto de 2010**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm>. Acesso em: 02 de maio de 2021.

BRASIL.INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO (IBRAM). www.ibram.org.br. Acesso em janeiro de 2020.

BROWN, T.E.; LEMAY JR.; EUGENE, H.; BRUCE B.E. **Química: a ciência central**. 13ªEd. São Paulo: Pearson Universidades, 2017.

BRUNI, L.F.; CRUZ, A.A.V. Sentido cromático: tipos de defeitos e testes de avaliação clínica. **Arq. Bras. Oftalmol**, v. 69, n. 5, p. 766-775, 2006.

BYK-GARDNER. **Color perception, light source, color systems and color instrumental**. Disponível em: <<http://www.byk-gardner.com/color.php>>. Acesso em: 30 de novembro de 2018.

CARGNIN, M., SOUZA, S.M.A.G., SOUZA, A.A.U., et al, Determinação de parâmetros cinéticos da sinterização de revestimentos cerâmicos de monoqueima do tipo BIIa. **Cerâmica**, v.57, n.344, pp.461-466, 2011.

CARMO FILHO, F.; ESPÍNOLA SOBRINHO, J.; MAIA NETO, J.M. **Dados climatológicos de Mossoró**. 1ed. Mossoró: Coleção mossoroense, 1991. 121p.

CASQUEIRA, R.G.; SANTOS, S.F. **Pigmentos inorgânicos**: Propriedades, Métodos de Síntese e Aplicações. 1ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. 46p.

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. Comissão Internationale de L'éclairage. **Technical Report**. Viena, Austria. CIE, 1986.

COELHO, J. L. **Utilização do resíduo de beneficiamento mineral de uma rocha com espudomênio no desenvolvimento de fritas e esmaltes cerâmicos**. 2014.118f. Dissertação Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre/RS, 2014.

CORDEIRO, L. N. P., MASUERO, A. B., DAL MOLIN, D.C.C. Análise do potencial pozolânico da cinza de casca de arroz (CCA) através da técnica de Refinamento de Rietveld. **Matéria**, v.19, n.2, p.150-158, 2014.

COSTA, A. F.; PIMENTEL, P. M.; FONTES, L. A. O.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; DANTAS, G. C. B. Pigmentos à base de cobalto para aplicação em revestimentos cerâmicos. **Cerâmica**, v. 66, p. 7-13, 2020.

COSTA, A.F. **Pigmentos a base de cobalto para aplicação em revestimentos cerâmicos**. 2014. F. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2014.

COSTA, A.F. **Síntese e caracterização de espinélios à base de Cu, Fe e Cr para pigmentos cerâmicos**. 2010.83f. Dissertação Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2010.

DAL BÓ, M.; MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.; HOTZA, D. Efeito das propriedades dos esmaltes e engobes sobre a curvatura de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica**, v. 58, n. 345, p. 118–125, 2012.

DANTAS, G. C. B.; FERREIRA, K. M. B.; PIMENTEL, P. M.; GOMES, D. K. S.; MELO, D. M. A. Influência do método de síntese na preparação de cromita de lantânio para utilização como pigmento cerâmico. In: Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, 2016, Natal/RN. **Anais do Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais**, 2016.

DANTAS, G.C.B.; DUTRA, J.L.S.; PIMENTEL, P.M.; BARROS, S.V.A. Obtenção de ferritas de cálcio dopadas com cromo visando aplicação em esmaltes transparentes brilhante e mate. **Materia-Rio de Janeiro**, v. 24, p. 1-10, 2019.

DANTAS, G.C.B.; PIMENTEL, P.M.; VITORIANO, J.O.; BARROS, S.V.A. Síntese de perovskitas tipo $\text{LaAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ para aplicação em esmalte transparente. **Materia-Rio de Janeiro**, v. 24, p. 1-9, 2019.

DELLA, V. P., KÜHN, I., HOZTA, D. Reciclagem de resíduos agroindustriais: cinza de casca de arroz como fonte alternativa de sílica. **Cerâmica Industrial**, v.10, n.2, p.22-25.

DONDI, M., GRUCIANE, G., GUARANI, G. 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**, v.32, pp.393-405, 2006.

DUTRA, J. L. S.; DANTAS, G. C. B.; PIMENTEL, P. M.; AQUINO, F. M.; COSTA, A. F.; LIMA, A. C.; OLIVEIRA, R. M. P. B. Caracterização óptica e estrutural de ortoferritas de lantânio dopadas com cromo e alumínio. **CERÂMICA**, v. 64, p. 413-417, 2018.

DUTRA, J. L. S.; PIMENTEL, P. M.; CAMARA, M. S.; DANTAS, G. C. B.; BAGNATO, O. R.; GODOI, G. S.; OLIVEIRA, R. M. P. B. Synthesis and application of pigments based on lanthanides. **Processing and Application of Ceramics**, v. 14, p. 161-167, 2020.

FERNANDES, L. Síntese de óxidos de $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_4$ tipo wolframatos por Coprecipitação e precipitação química. 83f. 2018. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rural do Semi-Árido, Mossoró/RN, 2018.

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

FRANÇA NETA, M.LX. **Influência da temperatura de calcinação da casca de arroz no comportamento de tijolos ecológicos**. 46f. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso

(Graduação) – Departamento de Engenharias, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Angicos, 2020.

GUGLIELMI, D.; NEVES, W.; BUOSO, A. Caracterização da carboximetilcelulose comercial. **Cerâmica Industrial**, v.13, n.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. **J. of Prosthodontics**, v.20, n.1, p.79-84, 2007.

HEINE, G. **Industrial Inorganic Pigments**. 2.ed. New York: Wiley, 1998. 285p.

KIELING, A.G.; MORAES, C.A.M.; BREHM, F.A. Utilização de cinza de casca de arroz na remoção de cromo hexavalente. **Estudos Tecnológicos**, v. 5, n. 3, p. 351-362, 2009.

KUMARI, L.S.; RAO, P.P.; REDDY, M.L. **J. Alloy Compd.**, v.461, p.509, 2008.

LEGODI, M.A., WAAL, D. The preparation of magnetite goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. **Dyes and Pigments**, v.74, p.161–168, 2007.

LOPES, K.P. **Desenvolvimento de pigmentos manométricos encapsulados**. 2004. 77f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal São Carlos, Departamento de Química, São Carlos, 2005.

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.

MONTEIRO, F.M.L. **Caracterização físico-química dos latossolos vermelhos para aplicação como pigmento cerâmico natural**. 2018. 66f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rural do Semi-Árido, Mossoró/RN, 2018.

MOREIRA, M.S.; MANHÃES, J.P.V.T.; HOLANDA, J.N.F. Processing of red ceramic using ornamental rock powder waste. **Journal of Materials Processing Technology**, v.196, pp. 88-93, Feb.2008.

MURARO, P.; CAMELO, C.O.; DENIS, F.A. **Aproveitamento e valorização da casca de arroz: uma revisão bibliométrica**. In: VI SIMPÓSIO DA CIÊNCIA DO AGRONEGÓCIO. Porto Alegre/RS, 2018.

NASCILMENTO, 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.

NASCIMENTO, G. C.; DOMINGUINI, L.; MELLO, J. M. M.; DAL MAGRO, J.; RIELLA, H. G.; FIORI, M. A. Caracterização físico-química da cinza de casca de arroz oriunda do processo termelétrico do sul de Santa Catarina-Brasil. *Ciência e Natura*, v.37, n.3, p.634-640, 2015.

NAKATA, Y.; SUZUKI, M.; OKUTANI, T. Preparation and Properties of SiO₂ from Rice Hulls. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 97, n. 8, p. 842–849. 1989.

OZEL, E., TURAN, S. Production and characterization of iron–chromium pigments and their interactions with transparent glazes. **Journal of the European Ceramic Society**, v.23, p.2097–2104, 2003.

PAILHE, N.; WATTIAUX, A.; GAUDON, M.; DEMOURGUES, A. **J. Solid State Chem.** v.181, p.1040, 2008.

PEREIRA, F.; DANTAS, G. C. B.; PIMENTEL, P. M.; ANDRADE JUNIOR, T. E. Remoção de íons Cr³⁺ utilizando a cinza da casca de arroz como adsorvente. In: Giovani Seabra. (Org.). **A Saúde Ambiental para a Vitalidade do Planeta**. 1 ed. Ituiutaba: Barlavento, 2020, v. 1, p. 1-12.

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

PETTA, R. A.; SINDERN, S.; SOUZA, R. F.; CAMPOS, T. F. C. Influence of mining activity on the downstream sediments of scheelite mines in Currais Novos (NE Brazil). **Environmental Earth Sciences**, v.72, pp.1843:1852, Feb.2014.

PIMENTEL, P.M.; FERREIRA, K.M.B.; GOMES, D.K.S.; COSTA, A.F.; MELLO, D.M.A. OLIVEIRA, R.M.P.B. **Mater. Sci. Forum**. v.881, p.7, 2016.

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

PORTO, L.P.R.S. **Estudo *in vitro* da estabilidade de cor e opacidade de cinco sistemas cerâmicos sob influência do envelhecimento artificial acelerado**. 2007. 140f. Tese (doutorado) – Universidade de São Paulo, Departamento de Odontologia, Ribeirão Preto, 2007.

RAMOS, S. O.; DANTAS, G. C. B.; LIRA, H. L.; PIMENTEL, P. M.; MARCIANO, J. E. A. Caracterização de argilas de novos jazimentos situados em Parelhas/RN, Brasil, visando aplicação na indústria cerâmica. **Materia-Rio de Janeiro**, v. 24, p. 12352, 2019.

ROCHA, J.C. **Cor luz, Cor pigmento e os Sistemas RGB e CMY**. Belas Artes, p.1-19, 2011.

RUSSO, N.; FINO, D.; SARACCO, G.; SPECCHIA, V. Promotion effect of Au on perovskite catalysts for the regeneration of diesel particulate filters. **Catal. Today**, v.137, p.306-311, 2008.

SÁNCHEZ E. Matérias-primas para a fabricação de fritas e esmaltes cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v.2, p.32-40, 1997.

SILVA, J. O.; BARROS, S. V. A.; DANTAS, G. C. B.; PIMENTEL, P. M. Caracterização da cinza da casca de arroz visando aplicação na confecção de materiais alternativos para construção civil. **Revista De Ciências Ambientais (UNILASALLE)**, v. 14, p. 17-23, 2020.

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, J.; BRITO, J.; VEIGA, R. Recycled red-clay ceramic construction and demolition waste for mortars production. **J. Mater. Civ. Eng.**, v.22, p. 236 – 244, 2010.

SOLTANI, N.; BAHRAMI, A.; PECH-CANUL, M. I., et al. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 899-935, Feb. 2015.

TILEY, R.J.D. **Colour and optical properties of materials**. 1 Ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2000.

WALSH, J. W. T.; MARSDEN, A. M. **History of the Cie 1913-1988**. v. 24, n. 9, p. 85, 1990.

WANG, X.H.; LI, J.G.; KAMIYAMA, H.; KATADA, M.; OHASHI, N.; MORIYOSHI, Y.; ISHIGAK, T. **J. Am. Chem. Soc.** v.127, p.10982, 2005.

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

WENDUSU, MASUI, T.; IMANAKA, N. Novel environment-friendly inorganic red pigments based on (Bi, Er, Y, Fe)₂O₃ solid solutions. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 2, p. 195-198, 2014.

XIONG, L; SEKIYA, E. H; SUJARIDWORAKUN, P., et al. Burning Temperature Dependence of Rice Husk Ashes in Structure and Property. **Journal of Metals, Materials and Minerals**, v.19, n. 2, pp.95-99, Feb. 2009.

ZANNINI, P. **Colore, pigmenti e colorazione**. 1 Ed. Itália: Società Cerâmica Italiana Modena, 2003.