



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
CENTRO MULTIDISCIPLINAR DE ANGICOS
ENGENHARIA CIVIL

GERBESON CARLOS BATISTA DANTAS

**USO DE LATOSSOLOS VERMELHOS MODIFICADOS POR FERRO E COBALTO
PARA APLICAÇÃO COMO PIGMENTO CERÂMICO NATURAL**

ANGICOS

2019

GERBESON CARLOS BATISTA DANTAS

**USO DE LATOSSOLOS VERMELHOS MODIFICADOS POR FERRO E COBALTO
PARA APLICAÇÃO COMO PIGMENTO CERÂMICO NATURAL**

Trabalho Final de Graduação apresentada ao curso de Engenharia Civil da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dra. Patrícia Mendonça Pimentel

ANGICOS

2019

©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.

M775c Dantas, Gerbeson Carlos Batista.
Uso de latossolos vermelhos modificados por ferro e
cobalto para aplicação como pigmento cerâmico natural/
Gerbeson Carlos Batista Dantas. - 2019. 56 f.: il.

Orientador: Patrícia Mendonça Pimentel. Trabalho
Final de Graduação (Graduação) - Universidade Federal Rural do
Semi-árido, Engenharia civil, 2019.

1. Pigmento natural. 2. Latossolo. 3. Revestimentos
cerâmicos. 4. Desenvolvimento regional. 5. Indústria Cerâmica.
I. Pimentel, Patrícia Mendonça, orient. II. Bacharel.

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.

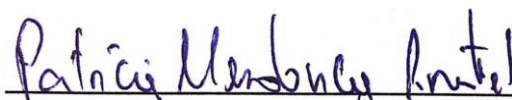
GERBESON CARLOS BATISTA DANTAS

**USO DE LATOSSOLOS VERMELHOS MODIFICADOS POR FERRO E COBALTO
PARA APLICAÇÃO COMO PIGMENTO CERÂMICO NATURAL**

Trabalho Final de Graduação apresentada ao curso de Engenharia Civil da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Civil.

Defendida em: 20/03/2019

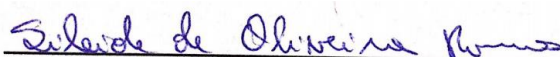
BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Patrícia Mendonça Pimentel (UFERSA)
Presidente



Profa. Dra. Sâmia Valensca Alves Barros (UFERSA)
Membro Examinador



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

ANGICOS

2019

AGRADECIMENTOS

À Deus na Santíssima Trindade, pelo sopro divino que sustenta minha vida, minhas ações e todo conhecimento. Obrigado por ser Onisciente, Onipresente e Onipotente na minha vida, que preparou todos os caminhos necessários para que este momento fosse possível.

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

A minha irmã e meu sobrinho, Luana Larissa Batista Dantas e Yan Pietro Dantas de Azevedo, obrigado por existirem na minha vida. Amo muito vocês.

A meus familiares, pelas ausências, em datas importantes de vossas vidas, em função dos estudos necessários à conclusão desse meu projeto. A vocês, meu muito obrigada 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. Quando vejo quem eu era há 5 anos e o que me tornei hoje, devo te agradecer incomensuravelmente, especialmente por que, além de ensinar, você deixou-me liderar a própria trajetória. Não obstante, o termo orientadora ficou pesado demais para o que te considero hoje: uma verdadeira amiga. A ciência precisa de mais pesquisadoras como você.

Aos professores do Curso de Engenharia Civil, todos, sem exceção, contribuíram substancialmente para minha excelente formação. Professores Kléber Cabral, Luís Costa, Sâmea Barros, Wendel de Souza, Roselene Alcântara, Janaina Salústio, Andreia Saraiva, Klaus Medeiros, Marcílio Correia, Andreza Nobrega, Edwin Barreto, Marcus Rodrigues, Marcilene Nobrega, Lanna Nazário, Arthuro da Silveira, meu muito obrigado.

Aos professores de engenharia civil Kleber Cavalcanti Cabral, Luís Henrique Goncalves Costa, Janaina Salustio da Silva e Wendell Rossine Medeiros de Souza pela grande contribuição acadêmica e profissional que foi dada na minha formação como engenheiro civil. Vocês me inspiraram a ser quem me tornei. Muito obrigado.

Aos membros da banca, Dra Sileide de Oliveira Ramos e Dra Sâmea Valensca Alves Barros por terem aceitado o convite para avaliar meu trabalho e, ao mesmo tempo, pela significativa contribuição que deram na minha trajetória.

Aos professores e amigos Francisco Edcarlos Alves Leite, Gleidson Vieira Marques e Osvaldo Nogueira de Sousa Neto. Muito obrigado pelos conselhos, preocupação e confiança ao longo dos anos. Vocês me inspiram.

Aos professores Dra. Lêda Maria Oliveira de Lima, Tarcísio Elói de Andrade Júnior, Francisco Souto de Souza Júnior e Damilson Ferreira dos Santos, muito obrigado pelos inúmeros momentos agradáveis que passamos juntos nos últimos 5 anos na sala dos químicos e pela confiança de compartilhá-los juntos. Meu muito obrigado.

Às professoras Alessandra Carla Oliveira Chagas Spinelli e Roselene de Lucena Alcântara pela orientação, retidão nas ações e conselhos dados durante minha formação acadêmica. Nunca esquecerei os ensinamentos. Muito obrigado.

Aos Professor Dr.Osmar Roberto Bagnato, Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) pelas análises de Mapeamento EDS e WDS utilizadas neste trabalho.

Aos técnicos de laboratório Jussier de Oliveira Vitoriano e Hugo de Paiva Nunes pelo apoio a este projeto.

À Francinara Maria Lobo Monteiro pela parceria no desenvolvimento deste trabalho.

Aos Servidores Técnicos Administrativos desta Instituição Cecília, Ilana, Fabrícia, Luiz Eduardo, Aline, Marcílio, Adna e Alex Zuza pelo apoio, pela presteza e cordialidade com o que atendem todos os alunos. Vocês são exemplos de servidores.

Aos meus colegas do curso de engenharia civil da UFERSA/Angicos-RN e de publicações: Maisa Cruz, Sarah Sunamita, Jeny Késia, Emanuelle Cardoso, Pablo Niro, Leonardo Silva, Yasmim Dantas, Hericássia Trindade, Maytê Cunha, Rogean Vieira, Ayrton Táliton, Maria França Neta e José Carlos. Meu muito obrigado pela amizade e parceria.

Aos meus amigos Modesto Cornélio Batista Neto, Henriqueta Monalisa Farias e Thiago Couto da Silveira Araújo. Muito obrigado pela amizade. Amo vocês.

À minhas madrinhas do coração, Ana Mary Couto da Silveira Araújo, Zulene Pereira de Araújo e Lucilene Oliveira Lima Oliveira. Muito obrigado pelo apoio que sempre me deram no decorrer da minha vida. Amo vocês.

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

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

RESUMO

O latossolo vermelho é um solo laterítico abundante nas regiões tropicais, caracterizado pela intensa intemperização e lixiviação dos minerais, resultando na baixa atividade deste solo, bem como, na baixa capacidade de trocas catiônicas. Além disso, este solo apresenta boa resistência mecânica e baixa deformabilidade. Essas características conferem a este solo grande interesse nas mais variadas áreas do conhecimento, tais como na geologia, em fundações, em estradas, dentre outros. Recentemente, as propriedades ópticas dos latossolos vermelhos foram estudadas visando aplicação como pigmento cerâmico, aproveitando o crescente interesse da indústria cerâmica em buscar alternativas aos pigmentos cerâmicos importados dos Países Europeus. Nesse contexto, aproveitar as potencialidades naturais brasileiras, por meio do estudo de viabilidade dos latossolos vermelhos como pigmento cerâmico é de importante interesse nacional. Assim, este trabalho tem como objetivo impregnar Fe(III) e Co(II) em latossolos por via úmida visando aplicá-los como pigmentos cerâmicos. Para isso, o latossolo foi beneficiado por destorroamento, secagem, moagem e peneiramento em malha 200 mesh. Em seguida, foram incorporados por via úmida 10% de íons cobalto e ferro no material passante e, posteriormente, secados e calcinados a 600 °C e 800 °C. Então foram caracterizados por fluorescência de raios-x, difração de raios-x, MEV/FEG com mapeamento WDS e EDS, espectroscopia na região do UV-visível e colorimetria. Os pigmentos foram adicionados a esmalte transparente brilhante na proporção de 3% em massa, revestido os substratos cerâmicos e sinterizados a 1100±50 °C. Os difratogramas de raios-x revelaram a presença dos minerais caulinita, quartzo, goethita, hematita, magnetita, gibbsita no latossolo natural, com aumento da intensidade da fase hematita e presença do óxido de cobalto nas amostras modificadas. A análise de fluorescência de raios-x revelou um aumento significativo nos teores dos óxidos de ferro e cobalto, além da presença predominante de sílica e alumina. A incorporação nos esmaltes resultou em cores similares ao pigmento, exceto as amostras com ferro que apresentaram modificação da cor para o amarelo. Portanto, conclui-se que este solo pode ser utilizado como pigmento cerâmico e tem potencial para reprodução em escala industrial.

Palavras-chave: Pigmento Natural. Latossolo. Revestimentos Cerâmicos. Desenvolvimento Regional. Indústria Cerâmica.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de formação dos solos	14
Figura 2 - Mapa de solos do Brasil.....	16
Figura 3 - Mapa de solos do estado do Rio Grande do Norte	16
Figura 4 - Mapa de solos de Mossoró/RN.....	17
Figura 5 - O espectro eletromagnético	22
Figura 6 - O espaço CIE-L*a*b*	25
Figura 7 - Estruturas das cadeias da a) molécula de celulose e b) molécula do carboximetilcelulose de sódio	29
Figura 8 - Localização digital da Fazenda Rafael Fernandes.....	30
Figura 9 - Fluxograma do processo de impregnação via úmida.....	32
Figura 10 - Fluxograma do procedimento de esmaltação	33
Figura 11 - Difratoograma de raios-x das amostras de latossolo natural e modificadas.....	39
Figura 12 - Micrografias da amostra a) LN, b) LFe600°C e c) LCo600°C	40
Figura 13 - Micrografias e mapeamento EDS da amostra LFe800°C.....	42
Figura 14 - Micrografias e mapeamento EDS da amostra LCo800°C	43
Figura 15 - Mapeamento WDS da amostra LFe800 °C	44
Figura 16 - Mapeamento WDS da amostra LCo800 °C.....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Demonstrativo das substâncias mais comuns à base de óxido	20
Tabela 2 - Descrição das amostras	32
Tabela 3 - Frações granulométricas da amostra do latossolo	36
Tabela 4 - Composição química das amostras	38
Tabela 5 - Parâmetros CIE-L*a*b* dos pigmentos	47
Tabela 6 - Composição química do esmalte transparente brilhante	48
Tabela 7 - Parâmetros CIE-L*a*b* das cerâmicas em diferentes temperaturas de sinterização	48

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1 ORIGEM DOS SOLOS.....	13
2.1.1 Formação dos solos.....	13
2.1.2. Latolização e Latossolos.....	15
2.2. PIGMENTOS	17
2.2.1 Breve histórico	17
2.2.2 Definição e Classificação dos pigmentos cerâmicos	18
2.3 ANÁLISE DA COR	21
2.3.1 A percepção da cor	21
2.3.2 Mecanismo de formação da cor.....	23
2.3.4 Observador Padrão	25
2.4.1 Revestimento cerâmico.....	26
2.4.2 Tipos de esmaltes	27
2.4.3 Componentes do esmalte.....	27
3. MATERIAIS E MÉTODO	30
3.1 LOCALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE LATOSSOLO NATURAL	30
3.2 MATERIAIS E REAGENTES.....	31
3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
3.3.1 Preparação dos pigmentos via impregnação via úmida.....	31
3.3.2 Preparação dos esmaltes cerâmicos e esmaltação	33
3.4 CARACTERIZAÇÃO DO LATOSSOLO NATURAL	33
3.4.1 Análise granulométrica	34
3.4.2 Difração de raios-x	34
3.4.3 Fluorescência de raios X	34
3.4.4 Análise termogravimétrica	35
3.4.6 Medidas colorimétricas	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	36
4.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS.....	37
4.3 ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	38

4.4 ANÁLISE E MAPEAMENTO MICROESTRUTURAL	40
4.5 ANÁLISE COLORIMÉTRICA DAS AMOSTRAS DE PIGMENTOS E CERÂMICA..	47
5. CONCLUSÃO.....	49
REFERÊNCIAS	51

1. INTRODUÇÃO

Embora muitos avanços tenham sido alcançados no setor de pigmentos, o campo de produção de pigmentos continua sendo um tema promissor, tanto como assunto de pesquisa, quanto como potencialidade comercial. No tocante às demandas crescentes, destaca-se a necessidade de inovações no aproveitamento de pigmentos naturais; a superação dos custos advindos do uso dos métodos de síntese química e, particularmente no mercado brasileiro, a necessidade de superação da dependência estrangeira.

Recentemente, com as pressões das cada vez mais restritivas políticas ambientais, é crescente o interesse na reutilização de matérias primas naturais e resíduos sólidos industriais para uso como pigmentos, uma vez que diminui o impacto ambiental negativo provocado pelos métodos sintéticos de produção, adequa a indústria cerâmica nas exigências ambientais e possibilita o aumento da sua competitividade pela redução de custos (WENDUSU; MASUI; IMANAKA, 2014; CHEN; CAI; MA, 2016).

Com o intuito de adicionar conhecimentos aos estudos na área de pigmentos, assim como da certeza da abundância dos solos, na natureza, em especial, na região do semiárido nordestino, lançou-se a proposta de usar latossolos como pigmentos cerâmicos naturais. Os latossolos são solos residuais maduros, profundos e intensamente lixiviados, sendo, portanto, rico em ferro e alumínio.

De acordo com o Mapa de Solos do Brasil da Empraba, os latossolos vermelhos, objeto deste estudo, ocupam uma área de 1.643.133,73 km², em todo o território brasileiro. Percentualmente, os latossolos vermelhos compreendem quase 20% da área territorial brasileira (SANTOS et al., 2013). Mais especificamente no estado do Rio Grande do Norte, segundo Silva, Chaves e Lima (2009) estes solos estão presentes numa considerável porção do estado do Rio Grande do Norte, desde o Município de Jundiá, cerca de 90 km de distância da capital do estado (Natal), passando por Gameleira, João Câmara, Afonso Bezerra, Mossoró, entre outras importantes cidades do Estado.

Dentro deste contexto desafiador da indústria cerâmica e aliado ao potencial mercado brasileiro, esse trabalho tem como objetivo desenvolver de pigmentos cerâmicos alternativos, de baixo custo, preparados com latossolos e impregnados com ferro e cobalto para intensificar a pigmentação, estudando a viabilidade técnica desta aplicação.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

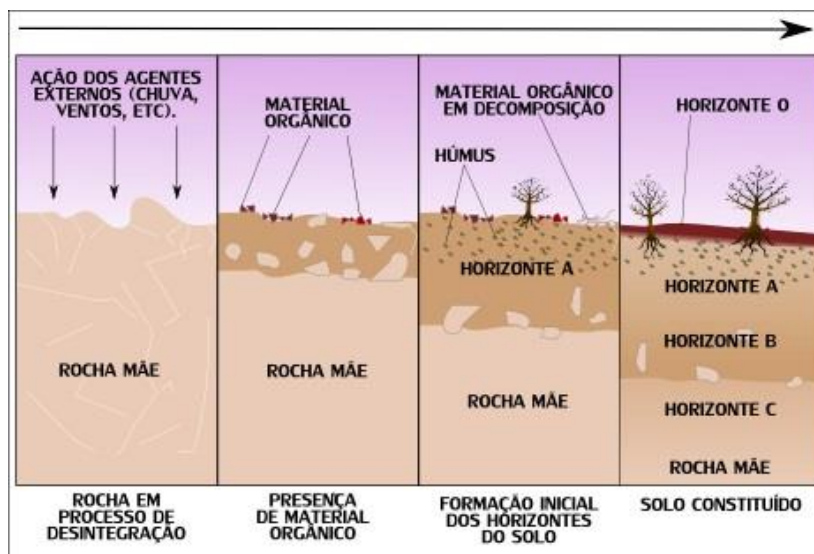
2.1 ORIGEM DOS SOLOS

2.1.1 Formação dos solos

Os solos formam-se a partir do processo de decomposição de rochas de origem. Para que esse processo ocorra é demandado que haja uma série de fatores ambientais que provocam intemperismo durante um longo período de tempo. O intemperismo é um conjunto de processos mecânicos, químicos e biológicos que ocasionam a desintegração e a decomposição das rochas por meio dos fatores de clima, relevo, organismos e tempo. Dentre os principais agentes, destacam-se: variações de temperatura, congelamento da água, cristalização de sais, ação física de vegetais, hidrólise da água, hidratação, oxidação, carbonatação, ação química dos organismos e etc. (MARCIEL FILHO, 2008).

Este processo de formação dos solos se dá em quatro etapas: inicialmente, a rocha mãe (rocha sã) sofre o processo de agressão pelos fatores ambientais; então, com o tempo, acumula-se uma maior presença de material orgânico sobre o solo recém-formado há presença de material orgânico; o qual se decompõe e vai aos poucos enriquecendo o terreno, enquanto os horizontes do solo vão se formando; o solo, em estágio mais avançado, passa a contar com os diferentes horizontes, além de apresentar uma camada superficial orgânica propícia ao plantio e à existência de vegetações (MARCIEL FILHO, 2008). A Figura 1 ilustra este processo.

Figura 1 - Processo de formação dos solos



FONTE: PENA (2018)¹.

Nesse sentido, os solos mais antigos, denominados de lateríticos, apresentam estrutura mais consolidada, enquanto os solos mais jovens, chamados de saprolíticos, ainda se encontram em processo intermediário de formação, sem a existência de todos os seus horizontes e com baixo nível de material orgânico (PINTO, 2006).

Os solos saprolíticos são solos que resultam da decomposição e/ou desagregação "*in situ*" da rocha mãe pela ação dos agentes do intemperismo, mantendo ainda de maneira nítida a estrutura da rocha que lhe deu origem. São solos, essencialmente residuais, isto é, derivam de uma rocha matriz e as partículas que a constituem permanecem praticamente no mesmo lugar em que se encontravam em estado *sã*. Constituem a parte inferior à camada de solo superficial laterítico, aparecendo somente na superfície do terreno através de obras executadas pelo homem ou erosões. São mais heterogêneos e constituídos por uma mineralogia complexa, contendo frequentemente minerais ainda em fase de decomposição química, o que confere a estes solos heterogeneidade de propriedades e comportamentos nas mais diversas solicitações ambientais e/ou mecânicas (MARCIEL FILHO, 2008).

Os solos lateríticos são solos superficiais, típicos das partes bem drenadas das regiões tropicais, resultante de uma transformação da parte superior do subsolo pela atuação do intemperismo, quer seja químico, quer seja físico. São designados também de solos residuais

¹PENA, R.F.A. **Formação dos solos**. Disponível em: <
<https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/geografia/formacao-dos-solos.htm>>. Acesso em: 07 de dezembro de 2018.

maduros, em contraste com os solos superficiais saprolíticos, também denominados de solos residuais jovens. As características mais intrínsecas deste tipo de solo serão discutidas na seção abaixo (MARCIEL FILHO, 2008; KER, 1997).

2.1.2. Latolização e Latossolos

A latolização consiste no processo de remoção considerada de sílica e de hidróxidos, após o intemperismo dos minerais constituintes, resultando em um solo com predominância de óxido hidratados de ferro e alumínio, com permanência da caulinita como argilomineral predominante, conferindo a coloração típica: vermelho, amarelo, marrom e alaranjado. Este processo se dá pela lixiviação da sílica e dos outros minerais constituintes, promovendo o enriquecimento relativo em óxidos de ferro e alumínio (RÊGO, 2015). De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, conforme mostrado na Figura 1, os solos formados dessa classe de processos pedogenéticos são aqueles com horizonte B latossólico (SANTOS et al., 2013).

Os latossolos são profundos, bem drenados e, devido sua alta latolização, apresentam baixa capacidade de troca catiônica, além de apresentar textura média ou mais fina (argilosa, muito argilosa) e, com mais frequência, são pouco férteis. São os mais desenvolvidos da crosta terrestre, ocupando, portanto, as partes há muito tempo expostas da paisagem, em que o tempo de exposição de uma partícula, desde que se desagrega da rocha fresca, transformada até ser removida pela erosão, é muito expressivo (RÊGO, 2015).

De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, os latossolos vermelhos, ocupam uma extensão total de 1.643.133,73 km², equivalente a quase 20% da área territorial brasileira (SANTOS et al., 2013). No estado do Rio Grande do Norte, segundo Silva, Chaves e Lima (2009), essas tipologias de solo situam-se por quase todo o litoral do Estado e na Mesorregião Oeste, mais especificamente, na microrregião de Mossoró. As Figuras 2 e 3 ilustram a distribuição territorial, bem como as áreas de concentração dos latossolos vermelhos no âmbito nacional e estadual, respectivamente.

Figura 2 - Mapa de solos do Brasil

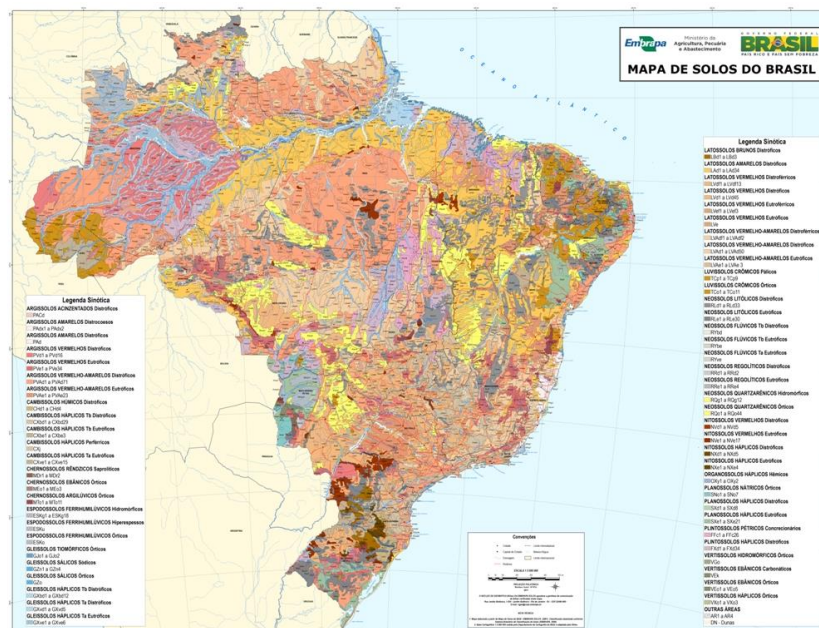
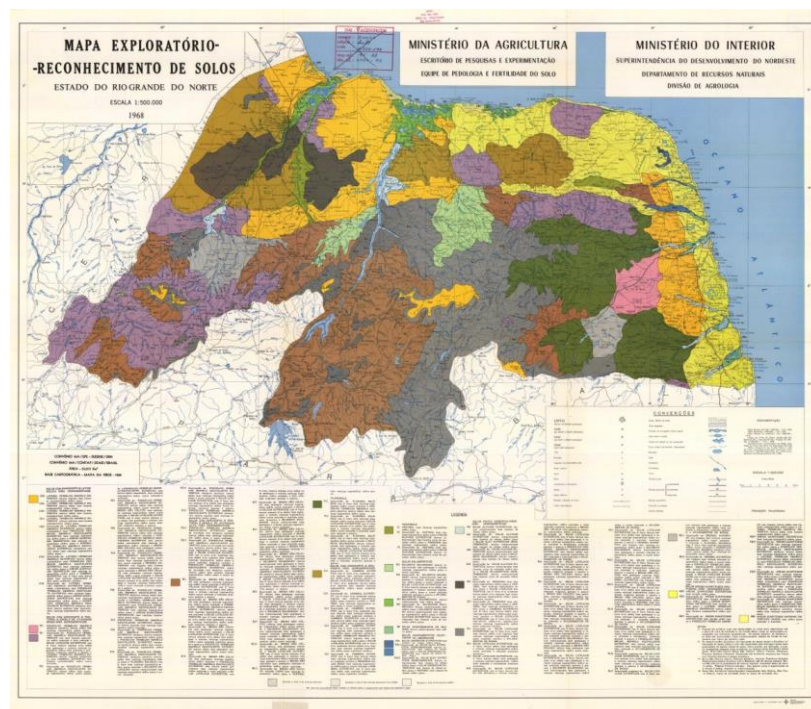
FONTE: CALDEIRA (2013)².

Figura 3 - Mapa de solos do estado do Rio Grande do Norte

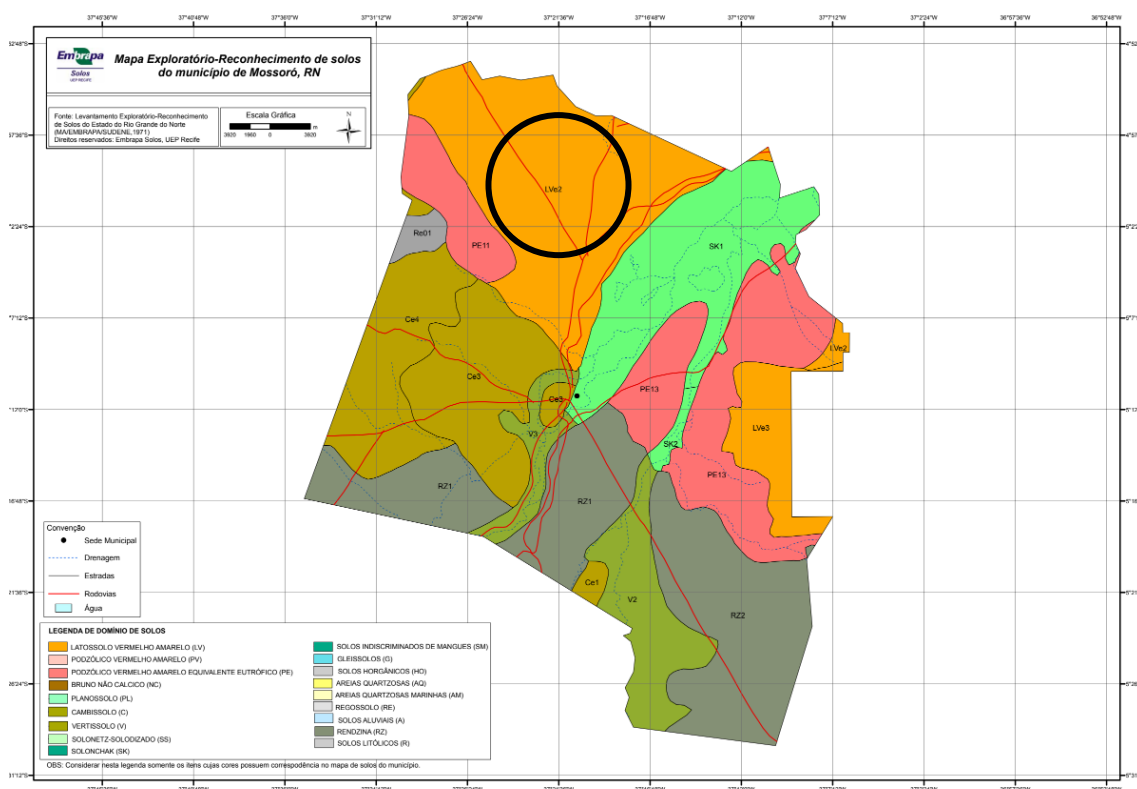
FONTE: RIO GRANDE DO NORTE (2018)³.

² CALDEIRA, G. **Pedogênese**. Disponível em: < <http://geografando.com/pedologia/pedogenese/>>. Acesso em: 07 de setembro de 2017.

³ Disponível em: <https://esdac.jrc.ec.europa.eu/images/Eudasm/latinamerica/images/maps/download/br13011_so.jpg> -> Acesso em 17 de dezembro de 2017.

De acordo com dados da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), os latossolos vermelhos apresentam duas áreas principais de concentração em Mossoró, conforme evidenciado no Mapa de Solos de Mossoró.

Figura 4 - Mapa de solos de Mossoró/RN



FONTE: EMBRAPA (2013).

2.2. PIGMENTOS

2.2.1 Breve histórico

A etimologia da palavra pigmento advém do latim *pigmentum*, isto é, o que denota cor (HEINE, 1998). Historicamente, os registros mostram que o homem utiliza cores há mais de 20 mil anos. O primeiro corante a ser utilizado pela humanidade foi o Negro-de-Fumo. Os caçadores, no Período Glacial, pintavam com fuligem e ocre, as paredes das cavernas, contando histórias ou ainda, para cultos. A maioria destes registros resistem ao envelhecimento até os dias de hoje. O vermelho das capas dos centuriões romanos era obtido a partir do Murex, um molusco marinho. 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. Com o passar dos anos, a utilização de pigmentos de origem mineral foi sendo cada vez mais usada. Os povos passaram a usar cada vez mais a cor vermelho e amarelos que representava sangue. Para tanto, estas foram as cores bases dos artistas, dos monumentos e dos tecidos. Essas 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).

Os registros apontam que pigmentos de outras cores e sintéticos só foram obtidos no início do século XVIII, na Alemanha. Heinrich Diesbach, em 1704, manufaturava 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).

Este desenvolvimento de cores passou a ter caráter industrial somente no final do século XIX. Fabricantes estabeleceram-se na 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).

2.2.2 Definição e Classificação dos pigmentos cerâmicos

Para Bondioli e colaboradores (1998), 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.

Especificamente para a Indústria Cerâmica, os pigmentos podem ser descritos como substâncias inorgânicas constituídas por uma matriz cerâmica de natureza cristalina e um elemento cromóforo responsável pela coloração que, durante o processo de dispersão nos esmaltes cerâmicos e posterior calcinação, se mantêm estáveis termicamente, quimicamente, não emitam gases e possuam distribuição granulométrica uniforme. Além disso, os pigmentos podem possuir propriedades especiais, tais como: reflexivos, fosfóricos, termoluminescentes e etc. (DUTRA et al., 2018; COSTA, 2010; BELLAKKI et al., 2010; RUSSO et al., 2008).

Há várias maneiras de classificar um pigmento. Dentre estas, destacam-se a classificação com base na cor, método de preparação, aplicação, composição química, dentre

outras. No entanto, a classificação mais usual é quanto à sua origem, de modo que podem ser em dois tipos: pigmentos orgânicos e inorgânicos.

Os pigmentos orgânicos são baseados em petróleo ou ainda através da extração de elementos naturais de origem animal ou vegetal (madeira, papel, lã, plantas). São em geral mais diversos e com cores mais brilhantes, porém com menor estabilidade térmica e química. Em geral, estes pigmentos são pouco empregados na Indústria Cerâmica. Já os pigmentos inorgânicos são baseados em misturas de óxidos com cromóforos (responsáveis pela cor) ou ainda, sintetizados em laboratório em estruturas químicas estáveis, de modo que apresentam menor toxicidade para o homem e o meio ambiente. Os pigmentos inorgânicos são subdivididos em naturais e sintéticos (COSTA, 2010).

2.2.2.1 Pigmentos naturais

Os pigmentos naturais são aqueles encontrados na natureza e por um período muito longo estes foram os únicos pigmentos conhecidos e utilizados. Entre os pigmentos naturais mais utilizados podem-se mencionar os óxidos simples e, em particular os óxidos de ferro, já que dão origem a diversas colorações, do amarelo ao marrom, e os espinélios, contendo metais de transição. 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 (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 Figura 1 evidencia as diferentes possibilidades de cor dos óxidos de ferro (FURUKAWA et al., 2006).

Estes pigmentos foram ganhando cada vez mais aplicações ao longo dos anos, nos mais diversos segmentos industriais, tais como: pinturas, plásticos, colorante de esmaltes cerâmicos (devido à alta estabilidade térmica), cerâmica, papéis, vidros, cosméticos, etc. (MONTEIRO, 2018; CASQUEIRA; 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), entre outras (COSTA, 2010).

Tabela 1- Demonstrativo das substâncias mais comuns à base de óxido

Cor	Componente	Fórmula	Variações de Cor
Vermelho	Óxido de Ferro III	α - Fe ₂ O ₃	Amarelo - Azul
Amarelo	Hidróxido de Ferro	α - FeOOH	Verde - Vermelho
Preto	Óxido de Ferro II e III	Fe ₃ O ₄	Azul - Vermelho
Marrom	Óxido de Ferro	Misturas de óxidos	Tonalidades pastéis-marrom
Verde	Óxido de Cromo	Cr ₂ O ₃	Azul - Amarelo
Azul	Óxido de Cobalto	Co(Al,Cr) ₂ O ₄	Vermelho - Verde

FONTE: ADAPTADO DE CASQUEIRA E SANTOS (2008).

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).

2.2.2.2 Pigmentos Sintéticos

Segundo Silva (2017), os pigmentos sintéticos são aqueles compostos com estrutura cristalina definida, baseados em complexos inorgânicos e que são preparados mediante processos químicos. Diferentemente dos naturais, os pigmentos sintéticos apresentam ampla variedade de possibilidades, tanto no que tange as cores, como nas aplicações especiais. 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.

Estes pigmentos apresentam vantagens quando equiparados com os pigmentos naturais. Em suma, como são sintetizados em processos industriais, apresentam propriedades bastante homogêneas, o que proporciona elevada pureza e uniformidade da cor, estabilidade química e térmica, obtenção de colorações complexas e estáveis. Somando-se a isso, alguns pigmentos sintéticos, além de possuir alto poder pigmentante, podem possuir propriedades especiais, tais como anticorrosiva, fotoluminescente, fosforoluminescente, termoluminescente, reflexivos, dentre outras propriedades (BADENES et al., 2002; AHMED

et al., 2005). Entretanto, segundo Zanini (2003) e Silva (2017) estes pigmentos são mais caros e carecem de equipe especializada na síntese.

Na indústria, os pigmentos sintéticos são comumente obtidos pela calcinação de misturas de nitratos metálicos e precursores orgânicos que complexam estruturas após calcinação em temperatura controlada. É válido ressaltar que os pigmentos sintéticos são produzidos principalmente pelos países europeus, uma vez que possuem indústrias de pigmentos mais consolidadas, resultando em tecnologia adequada e dominação das técnicas de síntese. Em contrapartida, o Brasil produz, predominantemente, pigmentos naturais 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, diversos autores brasileiros têm desenvolvido trabalhos de conteúdo 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 estudada pelos pesquisadores são:

- Método dos Pechini;
- Método de Reação de Combustão;
- Método Sol-Gel;
- Método Gelatina.

2.3 ANÁLISE DA COR

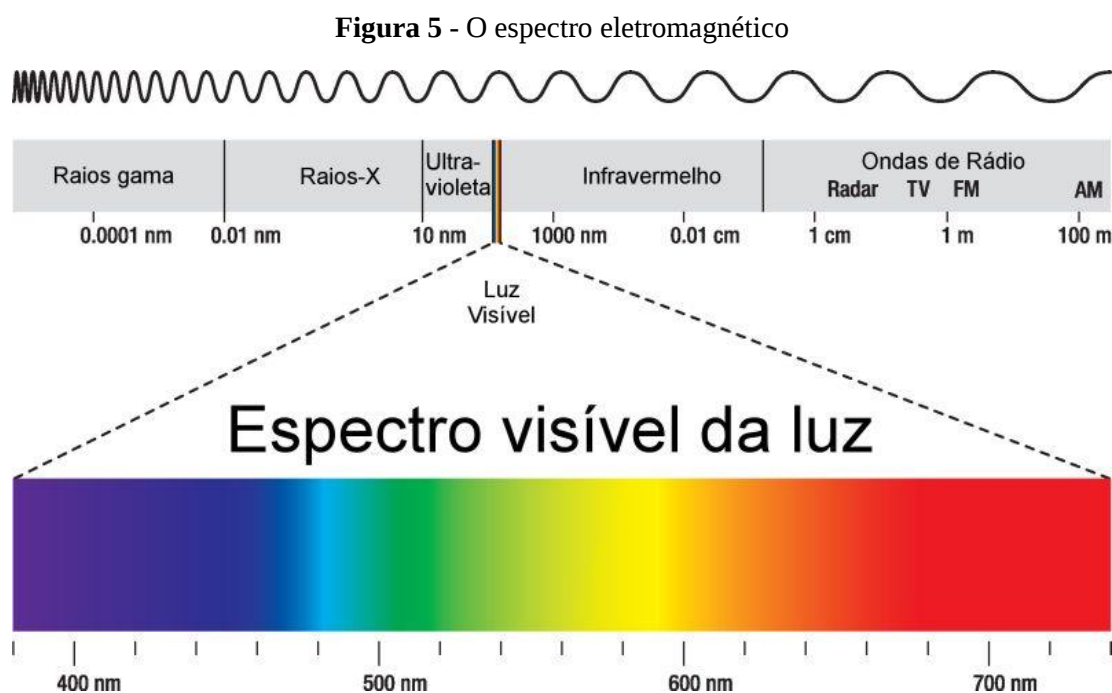
2.3.1 A percepção da cor

A cor é resultante do fenômeno de reflexão em um dado comprimento de onda por um objeto. Nesse contexto, é um atributo dependente de vários fatores, tais como: composição espectral da luz que incide sobre este objeto, da refletância ou transmitância do objeto, da resposta do observador e da geometria óptica de visualização. A luz disso, a cor é proveniente da interação de três elementos: o foco da luz, o objeto iluminado e o observador (PORTO, 2007).

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

Para tanto, segundo Billmeyer (1981), a cor é uma percepção humana 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 a percepção de cor, pois os raios luminosos atingem os seus olhos propagando-se na forma de ondas eletromagnéticas. O espectro eletromagnético compreende todas as radiações eletromagnéticas, todavia, o olho humano é capaz de captar apenas uma região denominada região do visível. Esta região compreende os comprimentos de onda situados entre 380 a 760 nanômetros. Nesta região do visível podem ser identificados sete tipos de cores, cada tipo de cor transmite sensações de acordo com o seu comprimento de onda em nanômetro característico (BRUNI; CRUZ, 2006).

As cores dos espectros para cada um dos comprimentos de onda são: entre 380-430 nm, violetas; entre 430-485 nm, azuis; 485-570 nm, verdes; 570-585, amarelos; 585-610 nm corresponde a região do alaranjado e acima disto corresponde a tons vermelhos (BILLMEYER, 1981). A Figura 5 ilustra o espectro eletromagnético em seus diferentes comprimentos de onda.



FONTE: CARVALHO (2017)⁵.

⁵ CARVALHO, T. **Espectro Eletromagnético**. Disponível em: < <https://www.infoescola.com/fisica/espectro-eletromagnetico/>>. Acesso em: 03 de outubro de 2017.

2.3.2 Mecanismo de formação da cor

O mecanismo da cor nos materiais baseia-se na mecânica quântica. Quando um elétron recebe uma carga luminosa, a radiação eletromagnética é transferida para os átomos que compõem a amostra e, por conseguinte, excitando os elétrons. De acordo com a teoria quântica, os elétrons orbitam os núcleos dos átomos em níveis energéticos característicos, probabilisticamente. Como há a absorção de fótons pelos elétrons, este movimento implica na excitação de elétrons entre camadas E_0 e E_1 , da mais baixa energia para maior energia, segundo a seguinte expressão matemática (BROWN; LEMAY; BURSTEN, 2008):

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

Onde,

E_0 e E_1 são os estágios iniciais e finais;

h é a constante de Planck ($6,62607004 \times 10^{-34} \text{ m}^2.\text{kg}.\text{s}^{-1}$);

c é a velocidade da luz e;

λ é o comprimento de onda.

Segundo Tiley (2000), as energias dos fótons da zona do visível estão compreendidas entre 1,77 eV e 3,1 eV, para comprimentos de onda situados no intervalo entre 400 a 700nm. Quando a energia $E_0 - E_1$ é imediatamente superior a 3,1 eV ou inferior a 1,77 eV, então a luz visível não tem energia suficiente ou excede a capacidade para excitar os elétrons na forma visível, uma vez que atinge a região do ultravioleta e infravermelho, respectivamente, resultando não incoloração do material.

Em geral, na indústria cerâmica, os elementos responsáveis pelas cores das amostras são denominados de cromóforos. Os elementos de transição e os do grupo dos lantanídeos tem diferenças de energia ($E_0 - E_1$) que frequentemente correspondem às energias de radiação que caem na região do visível. A principal razão para este fenômeno se dá devido estes elementos apresentarem configurações eletrônicas dos orbitais d e f incompletamente preenchidos e que podem quebrar a degenerescência, isto é, quando os orbitais se dividem em diferentes níveis de energias, promovendo a transição dos elétrons de menor energia para maior energia (SILVA, 2014).

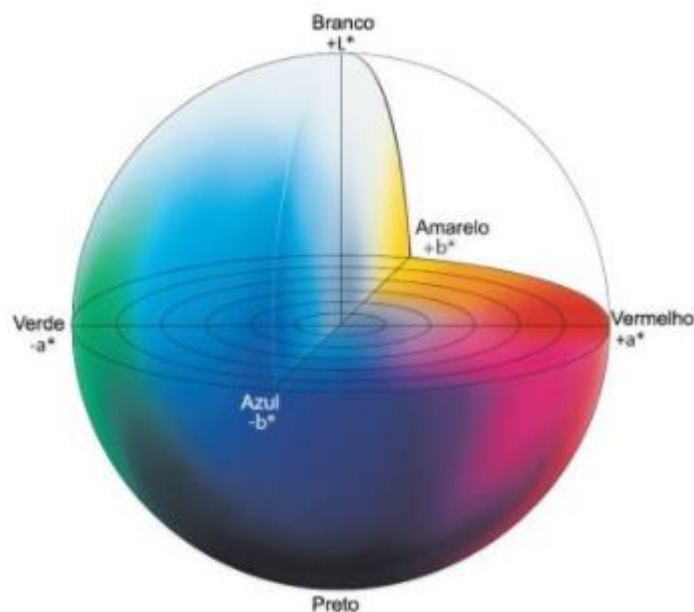
2.3.3 Sistemas de classificação das cores dos pigmentos

Devido as diferentes percepções das cores e a infinidade de possibilidades, tentou-se representar as cores quantitativamente em números, visando permitir a comparação entre estas. Com este propósito, a *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE) estatuiu sistemas de coordenadas de cor.

A CIE é a Comissão Internacional de Iluminação sem fins lucrativos criada no início do século XX. Inicialmente, foi criado a padronização matemática CIE-RGB, onde R (*red*) =vermelho, G (*green*) =verde e B (*blue*) = azul. Esse sistema foi definido com base nas cores primárias dos estudos científicos de cor. Posteriormente, em 1964, visando evitar coordenadas negativas, foi desenvolvido o sistema CIE-XYZ, ou seja, um aprimoramento do primeiro sistema. 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).

Nesse sistema de cores L*a*b*, o termo L* é 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. 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 negativa, 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 6 exhibe o espaço tridimensional CIE-L*a*b*.

Figura 6 - O espaço CIE-L*a*b*



FONTE: MINOLTA (2018).⁶

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 expressão matemática que descreve a variação da cor é da seguinte forma:

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

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.

2.3.4 Observador Padrão

A CIE também construiu uma padronização para as medições de cores: iluminante padrão e observador padrão. Uma cor pode sofrer alteração na percepção conforme a luz incidente no objeto. A resposta visual muda conforme a variação da fonte de iluminação (sol,

⁶ MINOLTA. **Controle de cor da indústria de cuidados pessoais:** Medição e Análise de cor da pele. Disponível em: <<http://sensing.konicaminolta.com.br/2016/06/controle-de-cor-da-industria-de-cuidados-pessoais-medicao-e-analise-de-cor-da-pele/>>. Acesso em: 19 de novembro de 2018.

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 2856K. 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. Desse 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).

2.4. ESMALTE CERÂMICO

2.4.1 Revestimento cerâmico

Uma peça cerâmica esmaltada é composta por três elementos: substratos cerâmico argiloso, engobe e esmalte.

O processo de revestimento cerâmico consiste em recobrir uma superfície de argila conformada. Esses substratos possuem composição bastante heterogênea, compostos por materiais silicatados do grupo dos filossilicatos e 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, devem apresentar ranhuras na face não esmaltada, chamada de tardo, para que haja aderência com a argamassa de colante (SANTOS, 1992).

Os engobes tem 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).

Segundo Coelho (2014), Silva (2014) e Melchiades (2009), os esmaltes cerâmicos que também são conhecidos por vidrados, têm composição de natureza vítrea ou vitrocrystalina e tem 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 ao substrato e, quando misturado à pigmentos, aprimoram a estética do produto. Os esmaltes são a última camada do revestimento cerâmico.

2.4.2 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.

2.4.3 Componentes do esmalte

Os esmaltes são obtidos a partir de matérias-primas naturais de origem mineral e de produtos da indústria química. Entre as matérias-primas naturais, tem-se: quartzo, quartzito, caulim, lepidolita, espodumênio, ambligorita, feldspato, calcita, fluorita, talco, dolomita e zirconita. Esses compostos são enquadrados em 4 categorias: formadores vítreos, estabilizadores, modificadores e opacificantes.

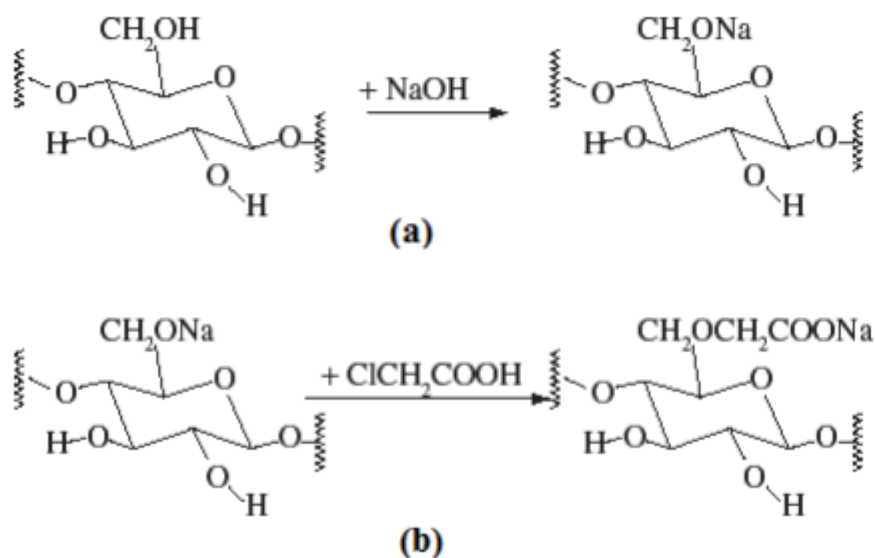
Os formadores de vidro têm como finalidade estruturar a cadeia vítrea inorgânica. Os compostos formadores mais utilizados são os à base de sílica (SiO_2) e boráx (B_2O_3). Devido à natureza do processamento do vidro (rápido resfriamento), a cadeia amorfa tende a deformar-se, então é preciso estabilizar a cadeia base do vidro por meio dos estabilizadores. Os

principais compostos estabilizadores são a alumina (Al_2O_3) e o óxido de titânio (TiO_2). Os modificadores têm a função de aperfeiçoar, alterar ou conferir determinadas características do vidro, dentre as quais: fundentes, amolecedores de vidro, a dureza e 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), 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.

As matérias-primas industriais são os aditivos que são adicionados a massa vítrea com a finalidade de aperfeiçoar ou melhorar características. Frequentemente, essas características são 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. Os principais aglutinantes são polímeros aniônicos derivados da celulose que possuem cadeia linear e são solúveis em água, dentre os quais destaca-se 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. A Figura 7 denota as cadeias das moléculas da celulose e de CMC.

Figura 7 - 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 esmaltes. Dentre os mais usados, sobressalta-se os compostos orgânicos à base de polímeros acrílicos, tais como ácido polimetacrílico (APMA) e ácido poliacrílico (APA), o ácido cítrico e os sais inorgânicos à base de fosfatos como o hexametáfosfato de cátions monovalentes (sódio e potássio) (SILVA, 2014).

3. MATERIAIS E MÉTODO

3.1 LOCALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE LATOSSOLO NATURAL

As amostras de latossolo foram coletadas no distrito de Alagoinha, Fazenda Experimental “Rafael Fernandes”, zona rural do município de Mossoró/RN. O distrito de Alagoinha está situado nas seguintes coordenadas: latitude 5°03'37"S e longitude de 37°23'50"W Gr, com altitude aproximada de 72 m, distando 20 km do centro de Mossoró/RN. Possui clima semiárido, com duas estações bem definidas: uma seca, que geralmente compreende o período de junho a janeiro; e uma chuvosa, entre os meses de fevereiro e maio (CARMO FILHO; ESPÍNOLA SOBRINHO; MAIA NETO, 1991). A precipitação pluviométrica anual é de 750 mm, entretanto, bastante variável, de ano para ano. Quanto à vegetação, o bioma é Caatinga Arbórea Aberta, com fisionomia arbustiva pouco densa e aberta com ocorrências de árvores esparsas (BRASIL, 1971; BRASIL, 1979). A localização em meio digital se encontra a representada na Figura 8.

Figura 8 - Localização digital da Fazenda Rafael Fernandes



FONTE: RÊGO (2015).

3.2 MATERIAIS E REAGENTES

Os materiais utilizados na modificação do latossolo natural 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 cobalto (II) hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pureza 99,1%, Vetec). Os esmaltes cerâmicos, engobe e os aditivos hexametáfosfato de sódio e carboximetilcelulose foram obtidos junto à empresa Vittra. O substrato cerâmico foi cedido pela empresa BQMIL.

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.3.1 Preparação dos pigmentos via impregnação via úmida

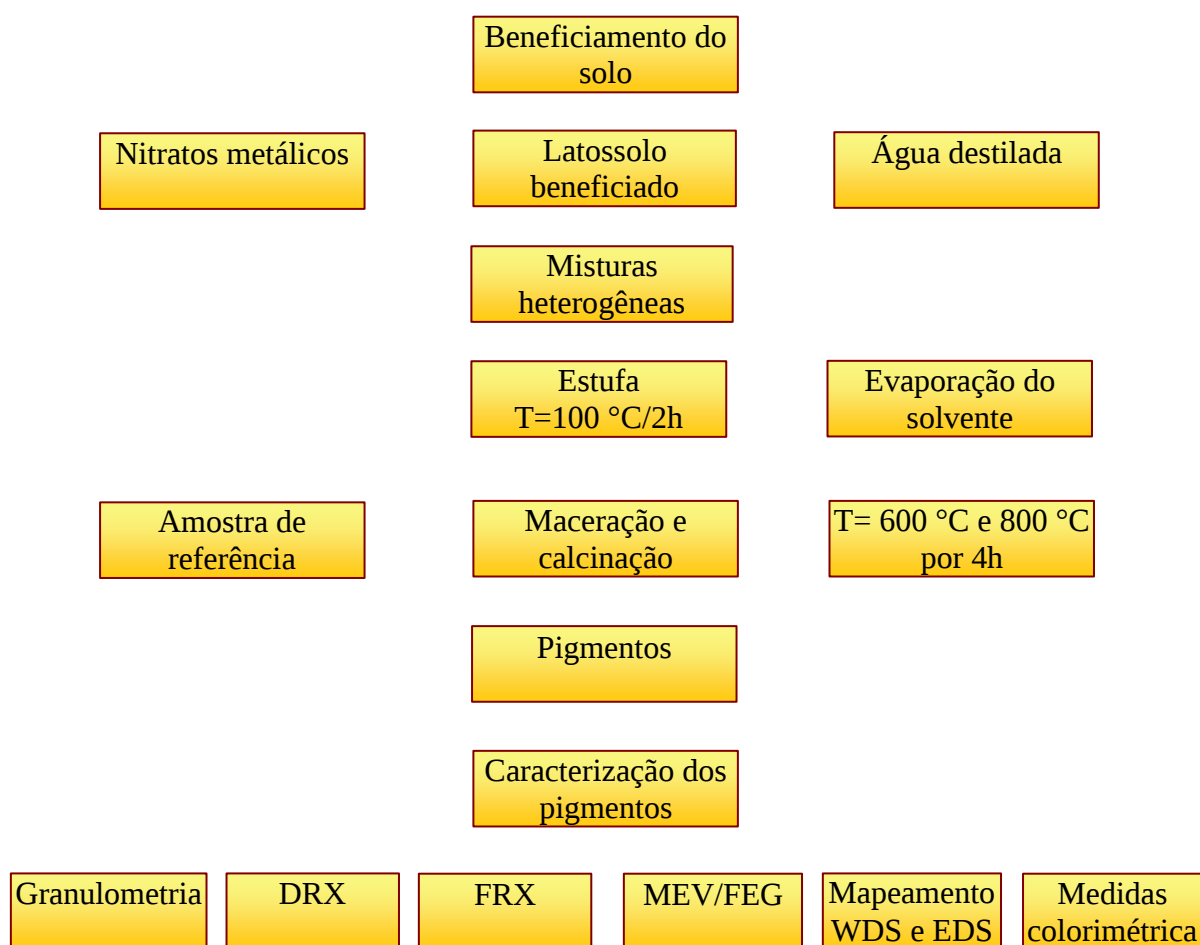
Para modificação do latossolo natural visando sua aplicação como pigmento cerâmico, foi adotado o método de impregnação via úmida. Este método baseia-se na preparação de soluções sólidas por meio da dispersão de sais precursores de nitrato de ferro e cobalto. A predileção pelo nitrato como ânion justifica-se devido a fácil eliminação deste por meio da calcinação, garantindo a eliminação das influências que este poderia exercer nos pigmentos.

Na preparação das amostras utilizou-se a relação estequiométrica 1:1 de latossolo e cátions metálicos. Inicialmente, a amostra de latossolo foi lavada com água destilada quente para remoção de possíveis impurezas, seguida de filtração e secagem em estufa a aproximadamente 100 °C. Então, a amostra foi macerada em um almofariz de ágata para redução do tamanho de grãos e calcinadas a 400 °C para remoção da matéria orgânica.

A amostra foi dividida em três partes sendo uma amostra de referência e as outras duas para impregnação de 10% (m/m) íons cobalto e ferro, conforme mostrado na Tabela 2. Para cada amostra a ser impregnada, foi adicionado em um béquer quantidade estequiométrica de latossolos, os nitratos metálicos (ferro ou cobalto) e água destilada. Essa dispersão foi mantida sob agitação a 70 °C por 1 h. Então as amostras foram levadas à estufa sob aquecimento de 100 °C por 2h para evaporação da água. Posteriormente, o material seco foi macerado e calcinado nas temperaturas pré-determinadas de 600 °C e 800 °C. A amostra de referência foi dividida em três partes, sendo uma das partes solo natural e as outras duas foram calcinadas nas temperaturas de 600 °C e 800 °C por 4h, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. A Figura 9 denota a sequência da metodologia de impregnação via úmida. A Tabela 2 descreve as amostras.

Tabela 2 - Descrição das amostras

Pigmentos	Siglas
Latossolo natural	LN
Latossolo impregnado com ferro calcinado a 600 °C	LFe600°C
Latossolo impregnado com ferro calcinado a 800 °C	LFe800°C
Latossolo impregnado com cobalto calcinado a 600 °C	LCo600°C
Latossolo impregnado com cobalto calcinado a 800 °C	LCo800°C

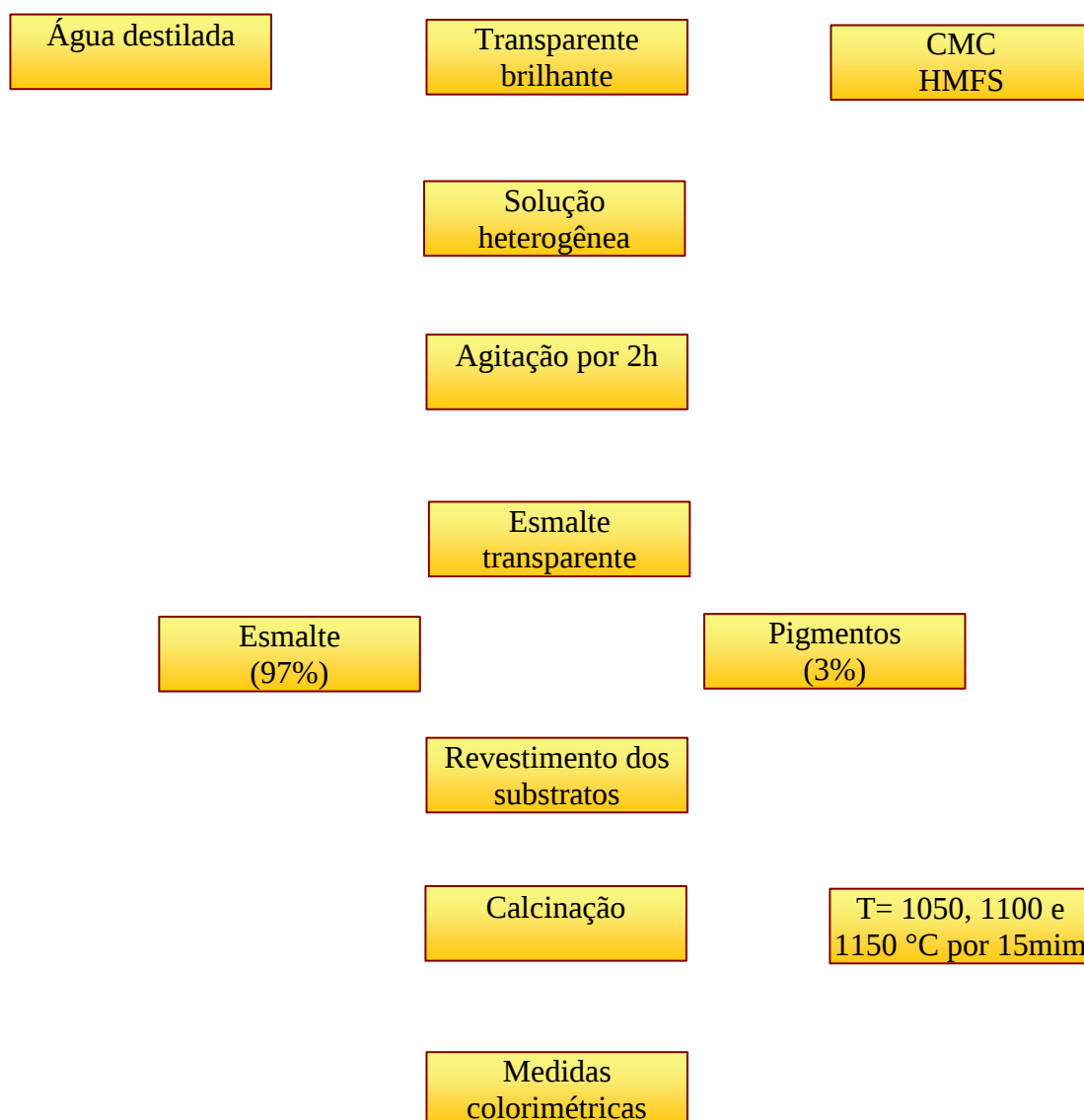
Figura 9 - Fluxograma do processo de impregnação via úmida

3.3.2 Preparação dos esmaltes cerâmicos e esmaltação

O esmalte utilizado neste trabalho é proveniente da Empresa Vitra Fritas e Esmaltes cerâmicos localizada no Centro Industrial Avançado – Macaíba/RN. 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 15 min.

Os esmaltes obtidos foram preparados com 97% de barbotina e 3% de pigmentos sob agitação de 40 min. Então, a mistura foi depositada sobre os substratos cerâmicos e posteriormente calcinados em três temperaturas pré-determinadas de 1050, 1100 e 1150 °C, com taxa de aquecimento de 15 °C/min. A Figura 10 ilustra o processo delineado neste item.

Figura 10 - Fluxograma do procedimento de esmaltação



3.4 CARACTERIZAÇÃO DO LATOSSOLO NATUAL

3.4.1 Análise granulométrica

O solo natural foi submetido ao ensaio físico de granulometria, tendo como objetivo determinar suas frações características e classifica-lo quanto à sua distribuição do tamanho de partículas. Essa técnica de caracterização de material é bastante usada na indústria, visto que a composição granulométrica tem grande influência nas propriedades finais dos produtos.

A classificação textural (análise granulométrica) foi realizada pelo método da pipeta, utilizando o dispersante químico (Hexametáfosfato de sódio). Foram utilizadas amostras coletadas na sub-superfície, com aproximadamente 1,20m de profundidade, que, após secas ao ar, foram desagregadas e passadas em peneira com 2 mm de abertura de malha (TFSA - Terra Fina Seca ao Ar). As análises foram realizadas no Laboratório de Água, Solo e Planta (LASAP) da Universidade Federal Rural do Semi-Árido.

3.4.2 Difração de raios-x

Os difratogramas de raios X das amostras foram registrados com o objetivo de identificar os compostos cristalinos presentes no latossolo. 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.

3.4.3 Fluorescência de raios X

A técnica de Fluorescência de raios X (FRX) 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 no equipamento modelo usando o modelo EDX-720 da Shimadzu da Universidade Federal de João Pessoa.

3.4.4 Análise termogravimétrica

A perda de massa foi realizada com amostra de solo *in natura*, para verificação da temperatura de queima, bem como remoção da matéria orgânica. O aquecimento da amostra foi realizado na faixa de temperatura de 50 a 900°C.

A curva termogravimétrica da amostra de solo foi obtida para identificar a estabilidade e a presença de matéria orgânica presentes na amostra do latossolo, em meio ao processo de aquecimento. O ensaio foi realizado no equipamento modelo SDT- Q600 de fabricação TA Instruments, com faixa de aquecimento entre 0 a 900 °C, atmosfera de oxigênio. Este equipamento pertence ao Laboratório de Tecnologia Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN.

3.4.5 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das amostras do latossolo natural foi observada por meio de micrografias emitidas por um microscópio eletrônico de varredura VEGA3 da TESCAN do Centro de Pesquisas Vegetais, Sociais e Aplicadas da Universidade Federal Rural do Semiárido - UFERSA. As micrografias das amostras impregnadas com ferro e cobalto foram obtidas pelo O microscópio FEI-Quanta 650 FEG com acessório detector espectroscópio por energia dispersiva (EDS) e por espectroscópio por comprimento de onda dispersivo (WDS). Essas análises foram obtidas no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), com fonte de radiação Síncrotron (SIRIUS) em Campinas/SP.

3.4.6 Medidas colorimétricas

Amostras de Latossolos e das peças cerâmicas esmaltadas 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.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

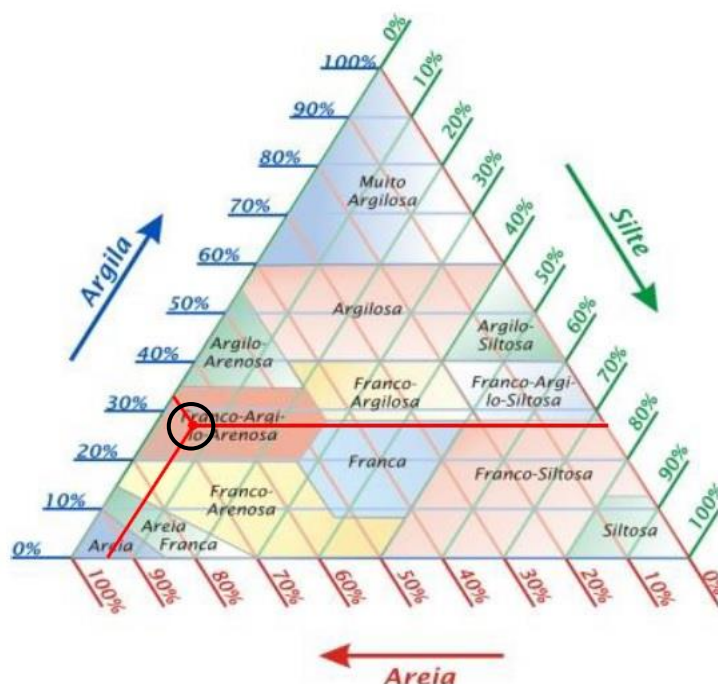
4.1. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Os resultados da análise granulométrica das amostras de solo estão apresentados na Tabela 3. Observa-se que o solo natural apresentou maior teor de areia grossa (44%), o qual justifica-se em função do material de origem pertencer às rochas areníticas e ter sido extraída nos horizontes superficiais e sub superficiais, conforme determinado por Rêgo (2015).

Tabela 3 - Frações granulométricas da amostra do latossolo	
Frações Granulométricas	Percentuais
Areia Grossa ($2 < x < 0,6\text{mm}$)	44,00%
Areia Fina ($0,2 < x < 0,06\text{mm}$)	24,00%
Silte ($0,06 < x < 0,002\text{mm}$)	5,00%
Argila ($x < 0,002\text{mm}$)	27,00%

Com base nas frações granulométricas da Tabela 3, foi realizada a classificação textural do latossolo vermelho, conforme ilustrada na Figura 10. Em posse destas informações, determinou-se que o latossolo vermelho natural apresentou textura franco-argiloarenoso.

Figura 10 - Classificação Textural



4.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS

Os resultados da análise química na amostra de latossolo natural, obtidos por fluorescência de raios X estão apresentados na Tabela 4. Observou-se que a amostra apresentou um maior percentual de óxido de silício (SiO_2) e óxido de alumínio (Al_2O_3) que geralmente estão presentes nas rochas sedimentares como constituintes dos argilominerais, principalmente a caulinita (SANTOS, 1992). O óxido de silício também está presente nas rochas como sílica livre, a qual é resultado da lixiviação de rochas ígneas e metamórficas. O óxido de ferro, em percentual menor, pode ser proveniente da hematita. Por fim, infere-se uma pequena parcela do óxido de potássio (K_2O), associado as transições isomórficas da caulinita (SCAPIN, 2003). Os metais de transição d presentes na amostra de latossolo são o ferro e o titânio, devido o ferro apresentar um teor mais elevado que o titânio, estima-se que aquele terá maior contribuição para a cor final. As amostras LFe600°C, LFe800°C, LCo600°C e LCo800°C apresentaram maiores teores de ferro e cobalto devido a incorporação destes íons metálicos para modificação da cor.

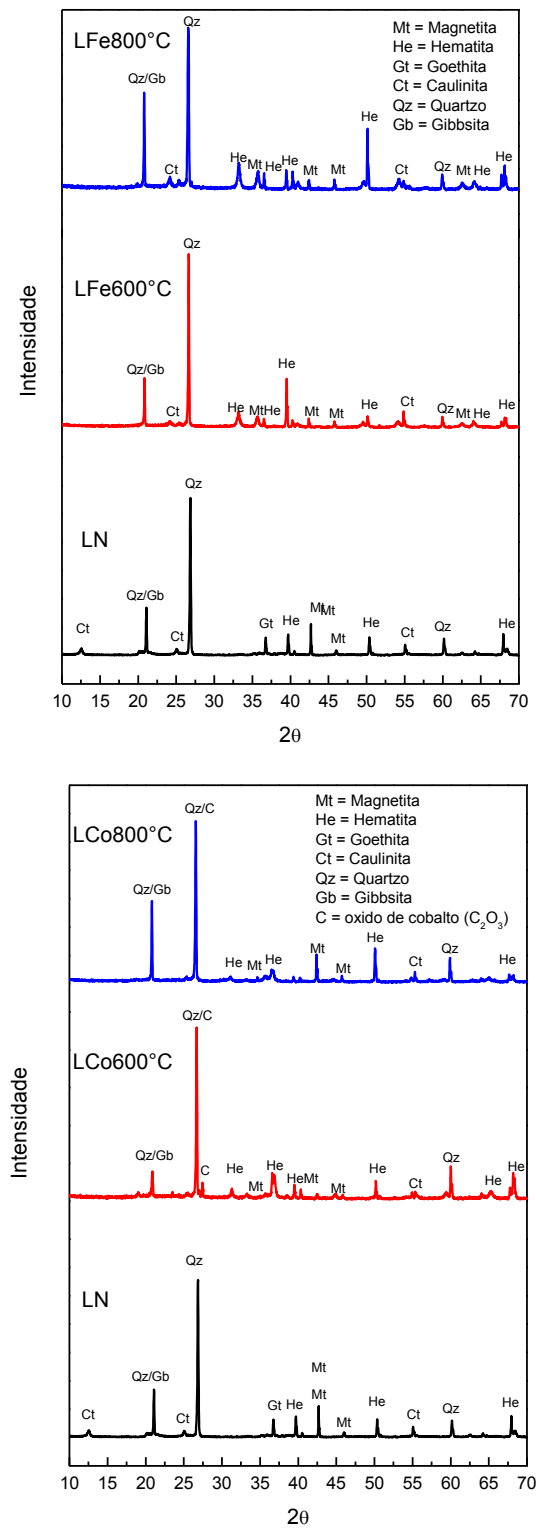
Tabela 4 - Composição química das amostras

Amostras	Natural	LFe600°C	LFe800°C	LCo600°C	LCo800°C
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
SiO ₂	53,38	45,22	33,70	45,23	40,45
Al ₂ O ₃	35,50	24,40	23,22	26,27	24,64
Fe ₂ O ₃	7,96	28,02	41,42	6,36	7,56
SO ₃	1,16	0,75	-	0,99	1,55
TiO ₂	0,92	0,23	1,02	0,931	0,97
Co ₂ O ₃	-	-	-	19,71	24,25
K ₂ O	0,26	0,23	-	0,252	0,13
CaO	0,25	-	-	-	-
Outros óxidos	0,570	1,14	0,64	0,25	0,44

4.3 ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Os difratogramas de raios X das amostras de solo estão apresentados na Figura 11. Observou-se que os difratogramas apresentaram as seguintes fases cristalinas: caulinita, quartzo, goethita, hematita, magnetita, gibbsita e óxido de cobalto (Co₂O₃). Em todas as amostras, a reflexão principal está situada entre $25 < \theta < 27,5^\circ$, coincidente com a reflexão característica do mineral quartzo. Esses resultados corroboram com aqueles observados na composição química (Tabela 4). O teor elevado de sílica nas amostras (>30%) é justificado principalmente pela presença dos minerais quartzo e com menor intensidade da caulinita. A alumina está presente na caulinita e na gibbsita. O potássio, titânio e cálcio estão associados à estrutura da caulinita ou as suas transições isomórficas 1:1. Na amostra sem incorporação, o teor de ferro está associado a goethita e magnetita, entretanto, com a incorporação de ferro, este teor aumentou consideravelmente, resultando na formação de reflexões características da hematita, sendo mais acentuadas entre $30 < \theta < 50^\circ$. Já as amostras LCo600°C e LCo800°C observou-se que formou uma fase cristalina coincidente com o quartzo entre $25 < \theta < 27,5^\circ$, que é correspondente a presença do óxido de cobalto (Co₂O₃).

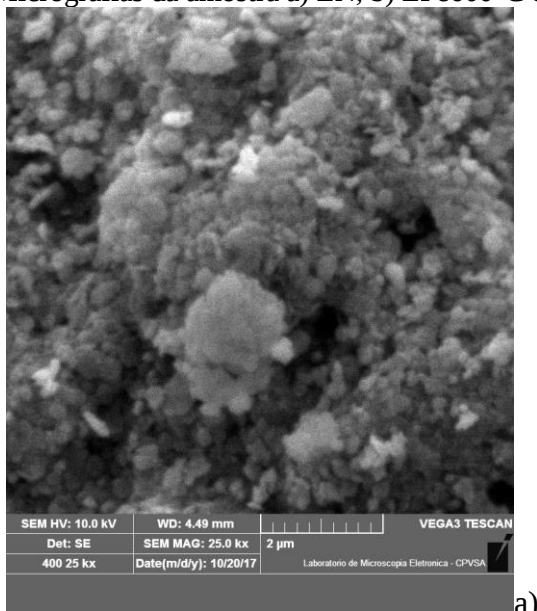
Figura 11 - Difratoograma de raios-x das amostras de latossolo natural e modificadas



4.4 ANÁLISE E MAPEAMENTO MICROESTRUTURAL

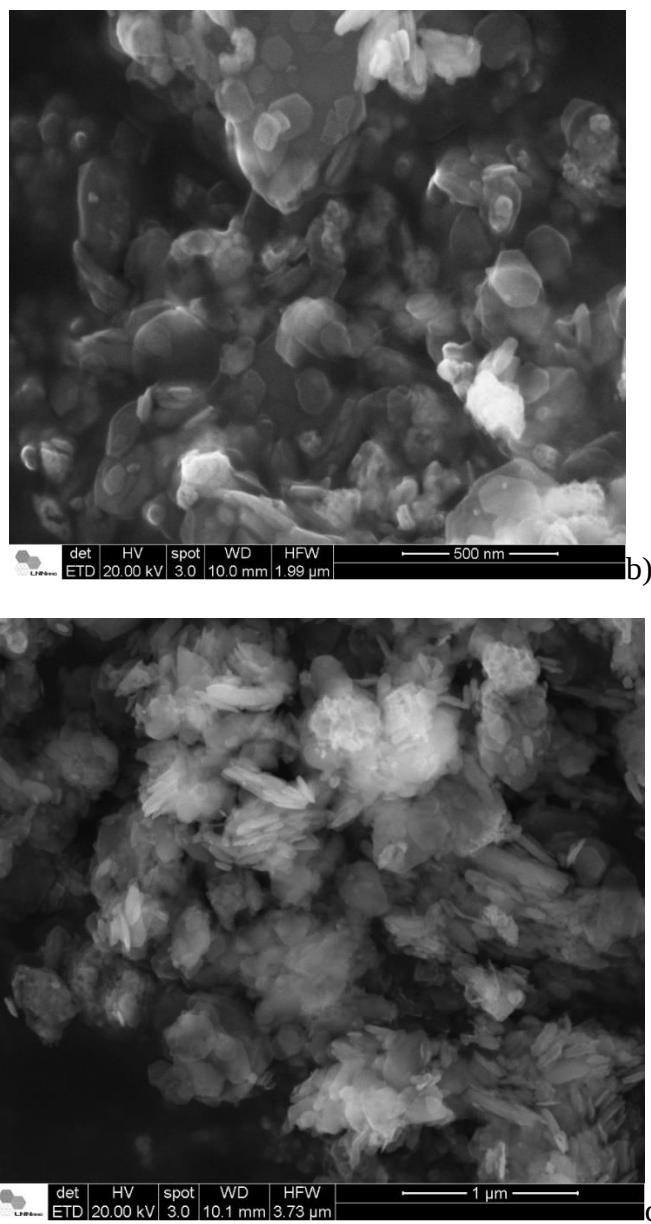
As imagens de latossolo natural está mostrada na Figura 12. As micrografias revelam morfologias bastante heterogêneas e com tamanhos de aglomerados diversos devido a amostra ser um solo natural. Na micrografia b, identifica-se maior concentração de placas hexagonais que são referentes a formação da hematita, enquanto na micrografia c, observa-se maior concentração de estruturas em placas alongadas, que são referentes a formação de óxido de cobalto, conforme evidenciado nos difratogramas de raios-x (Figura 11). Nas micrografias b e c observa-se maior porosidade em razão do tratamento térmico ter removido a matéria orgânica presente no solo natural.

Figura 12 - Micrografias da amostra a) LN, b) LFe600°C e c) LCo600°C



a)

(MONTEIRO, 2018)



As Figuras 13, 14, 15 e 16 apresentam os mapeamentos por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e espectroscopia por comprimento de onda dispersivo (WDS). Os espectros de EDS da amostra LFe800°C revelaram que os principais elementos na amostra são o ferro (42%), silício (33,8%), alumínio (23,1%) e traços de titânio (1,2%), enquanto a amostra LCo800°C apresentou maior componente o cobalto (14,3%), seguido de silício (13,5%), alumínio (12,8%), ferro (4,3%) e ultra traços de titânio (0,5%) e potássio (0,1%). Estes resultados do mapeamento semi-quantitativo por EDS mostram que o ferro e o cobalto estão em altas concentrações nas amostras, o que é bom, haja vista que estes são os principais cromóforos dos latossolos incorporados. Além disso, o mapeamento WDS fez uma busca aleatória para mostrar a distribuição dos elementos na amostra. Esta busca evidenciou uma

distribuição homogênea do ferro e do cobalto na estrutura das amostras, conferindo ao pigmento cobertura regular e, conseqüentemente, melhor dispersão nos esmaltes. Os tamanhos de aglomerados da ordem de micrômetros ($<250\text{ }\mu\text{m}$), o que é considerado aceitável para pigmentos, uma vez que não resultam em floculação ou foliação na superfície, bem como, melhor recobrimento do esmalte (DUTRA et al., 2018).

Figura 13 - Micrografias e mapeamento EDS da amostra LFe800°C

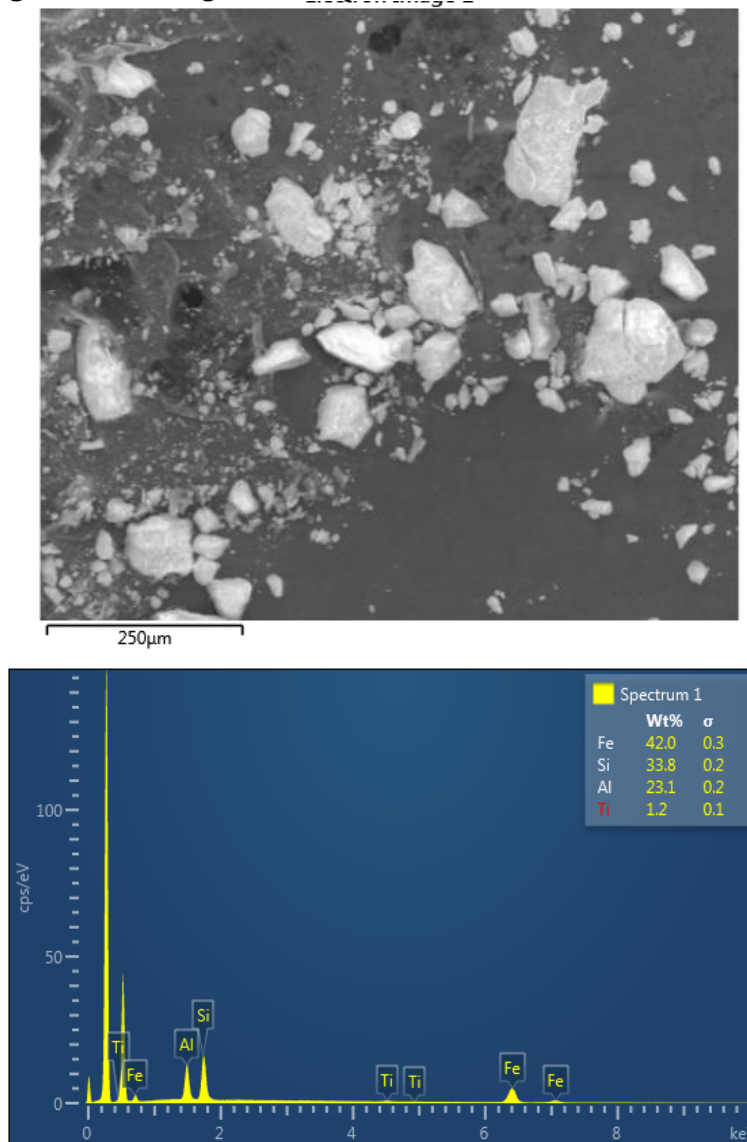


Figura 14 - Micrografias e mapeamento EDS da amostra LCo800°C

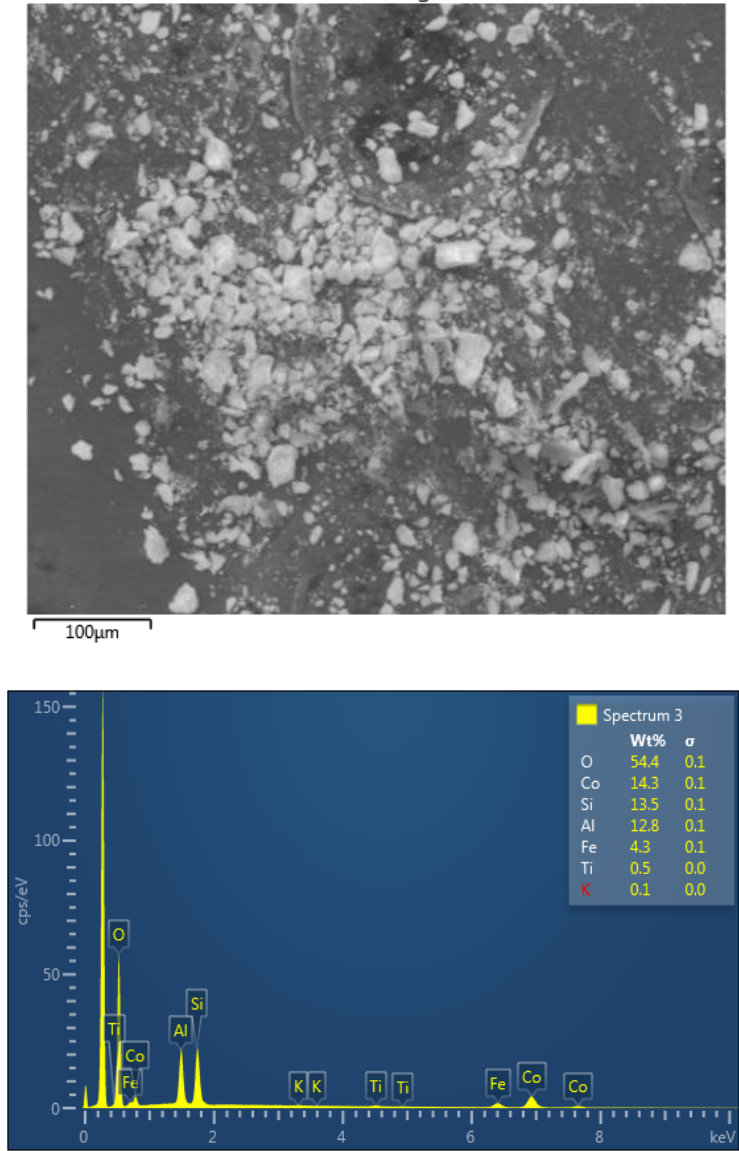
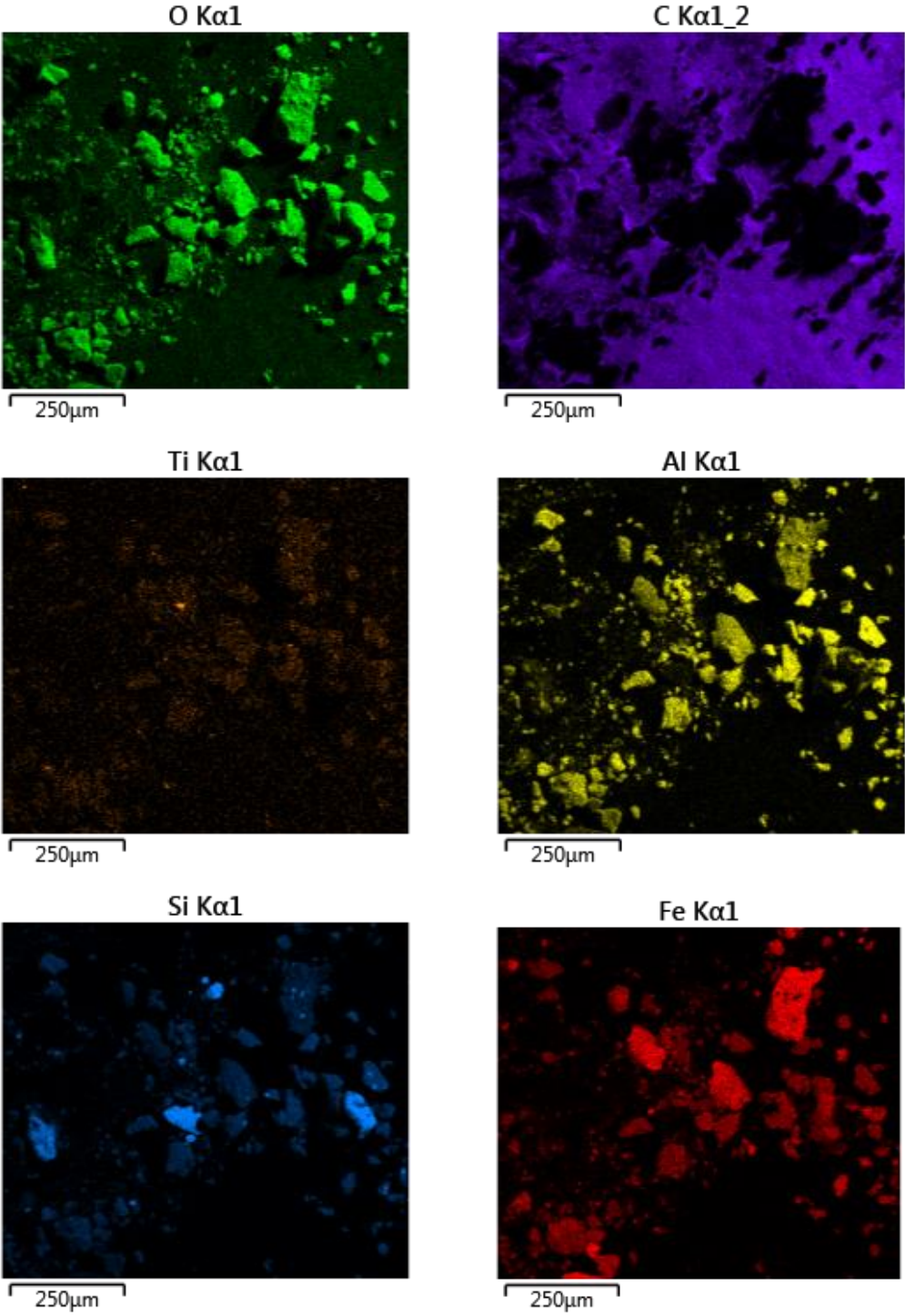


Figura 15 - Mapeamento WDS da amostra LFe800 °C



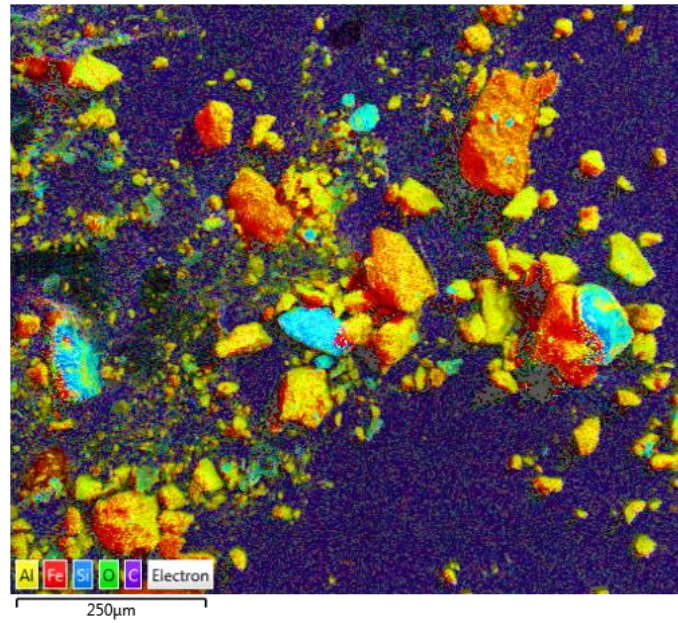
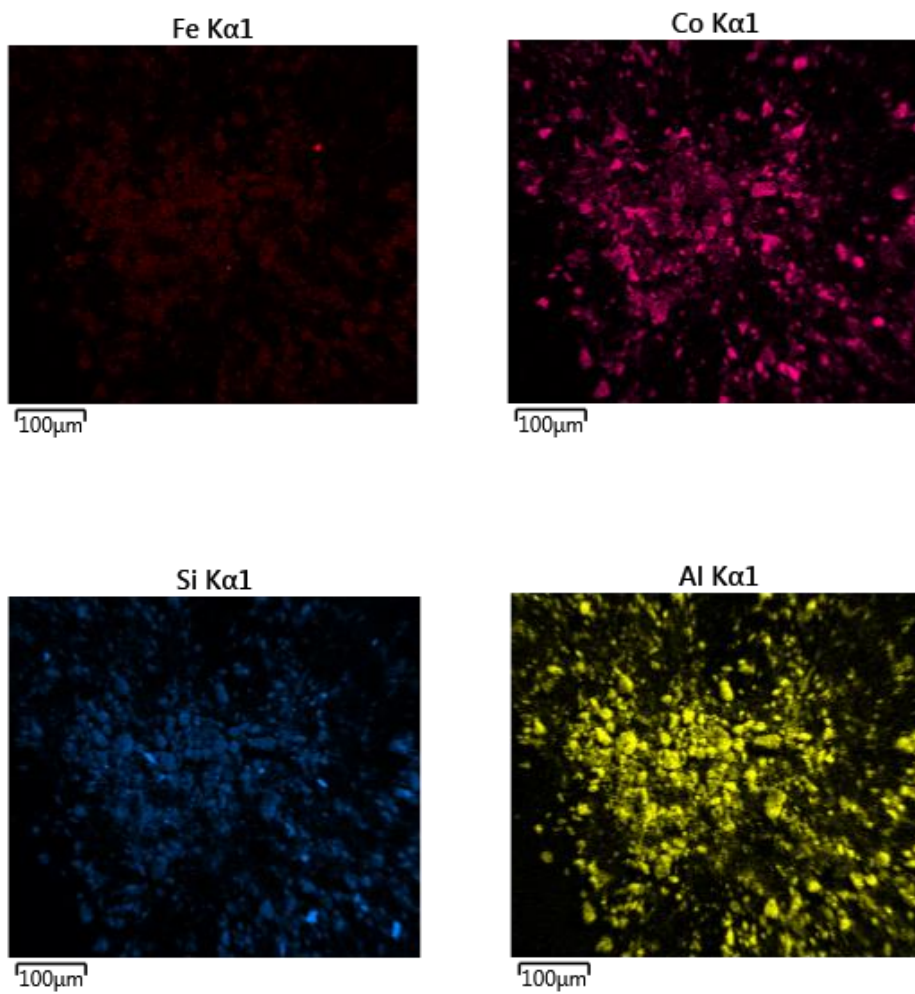
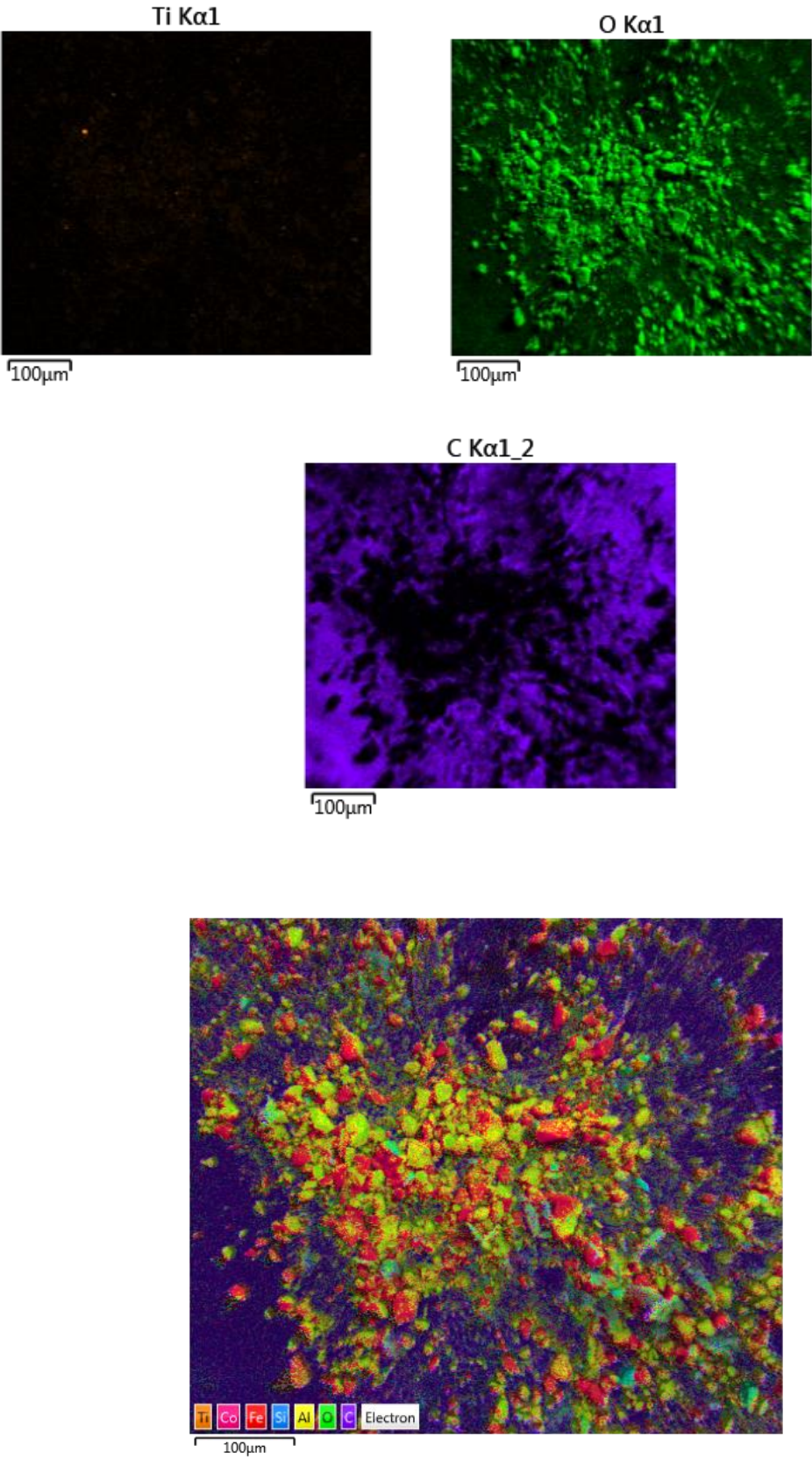


Figura 16 - Mapeamento WDS da amostra LCo800 °C





4.5 ANÁLISE COLORIMÉTRICA DAS AMOSTRAS DE PIGMENTOS E CERÂMICA

A Tabela 5 apresenta as coordenadas colorimétricas CIE-L*a*b* das amostras de pigmentos. De acordo com os parâmetros colorimétricos, as amostras LN, LFe600°C e LFe800°C apresentaram perfis similares. Nestas amostras a coordenada a^* apresentou um deslocamento positivo na direção do vermelho, sendo mais intenso para as amostras incorporadas com ferro. Já a coordenada b^* apresentou um deslocamento positivo na direção do amarelo. Os parâmetros do Croma e h° confirmam que estas amostras estão na região colorimétrica do vermelho, sendo a amostra LFe800°C a de tonalidade mais avermelhada.

Já para as amostras LCo600°C e LCo800°C apresentaram comportamento bastante diferente em razão da incorporação com cobalto. A coordenada a^* apresentou valores negativos, o que resultou em um pequeno deslocamento na direção do verde. Já a coordenada b^* apresentou um significativo deslocamento na direção do azul, resultando em colorações em tons de azul. Os parâmetros do Croma e h° corroboram com estes resultados e sinalizam que a amostra LCo800°C apresentou maior tonalidade azul.

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

Amostras	L*	a*	b*	Croma	h°
LN	47,40	10,43	23,20	25,43	65,79
LFe600°C	41,55	23,75	24,3	33,98	45,65
LFe800°C	44,20	25,8	27,6	37,78	46,93
LCo600°C	33,7	-3,50	-16,25	16,62	254,84
LCo800°C	34,75	-2,60	-16,60	16,80	261,10

A Tabela 6 apresenta a composição química do esmalte transparente brilhante. De acordo com a composição química, o principal constituinte do esmalte é o SiO_2 , o que é um resultado esperado, já que os óxidos de silício e o de boro são os principais responsáveis pela formação do vidro (LEGODI; WAAL, 2007; OZEL; TURAM, 2003). O teor de alumina é o segundo principal componente deste vidrado, sendo importante para classificar este esmalte. Baixos teores de alumina indicam esmaltes mais opacos, enquanto teores mais altos, são característicos de esmaltes transparentes, de modo que este componente tem a função de ser estabilizador vítreo, corrigindo a transição vítrea, a sinterização e o amolecimento do vidro (PEREIRA; BERNARDI, 2012). Os óxidos de cálcio e potássio possuem a função de serem modificadores vítreos, de forma a alterar as propriedades dos esmaltes, como reduzir a temperatura de fusão. Teores muito elevados de óxido de cálcio conferem ao esmalte opacidade. Enquanto óxido de zinco em teores inferiores 10%, tem como finalidade aumentar

a viscosidade do esmalte, de maneira que aproxima as propriedades de dilatação e condições de aplicação do esmalte no substrato cerâmico. Compostos deletérios como PbO não foram encontrados na composição desses esmaltes (PEREIRA; BERNARDI, 2012).

Tabela 6 - Composição química do esmalte transparente brilhante

Composição química	SiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	CaO (%)	K₂O (%)	ZnO (%)	SO₃ (%)	Fe₂O₃ (%)	Outros (%)
TB	64,57	21,251	6,614	3,428	3,207	0,609	0,253	0,0599

Os parâmetros CIE-L*a*b* das cerâmicas sinterizadas em diferentes temperaturas estão mostrados na Tabela 7. Observou-se que o parâmetro a^* das amostras LFe600°C e LFe800°C foi modificado consideravelmente depois da incorporação no esmalte. Neste sentido, 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 modificação da cor vermelha do pigmento para amarela do esmalte. Já as amostras LCo600°C e LCo800°C, apesar da coordenada a^* ter apresentado um deslocamento positivo na direção do vermelho, a coordenada b^* permaneceu praticamente inalterada, o que não modificou a tonalidade, entretanto, o aumento da luminosidade L^* alterou a saturação da cor, resultando em tons lilás.

Como a temperatura industrial de sinterização das cerâmicas é 1100 °C, testou-se a estabilidade térmica das cores. 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 a 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 cores foram praticamente inalteradas, haja vista que ΔE_1 e ΔE_2 foram inferiores a 10, demonstrando que os esmaltes são estáveis termicamente, sendo a amostra LCo800°C com melhor desempenho térmico.

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

Amostras	1100 °C			1050 °C				1150 °C			
	L*	a*	b*	L*	a*	b*		L*	a*	b*	
LFe600°C	77,05	-6,75	32,75	77,55	-5,10	31,01	2,45	75,20	-7,90	31,30	2,33
LFe800°C	78,80	-0,65	39,10	78,90	-2,00	31,80	7,42	75,85	-1,10	31,75	7,93
LCo600°C	63,40	16,85	-15,60	64,00	14,29	-15,60	2,63	62,20	14,20	-15,70	2,91
LCo800°C	62,55	13,75	-15,80	62,35	14,90	-13,80	2,32	62,50	13,30	-15,90	0,46

5. CONCLUSÃO

Este trabalho demonstra que é tecnologicamente viável utilizar os latossolos vermelhos como pigmento cerâmico, aproveitando o potencial brasileiro, sobretudo nordestino, para desenvolvimento da indústria nacional.

Observou-se que o método de impregnação via úmida foi eficiente em obter pigmentos com características industrial similares aos pigmentos tradicionais, além de ser simples, rápido, atóxico e de baixo custo.

O latossolo apresentou composição química sem contaminantes, sendo constituída quase a totalidade por sílica, alumina e óxido de ferro. As amostras incorporadas apresentaram intensificação dos teores de óxido de ferro e acréscimo no teor de óxido de cobalto.

Os difratogramas mostraram que as amostras apresentaram constituintes minerais centrados no caulinita, quartzo, goethita, hematita, magnetita, gibbsita e óxido de cobalto. Nas amostras incorporadas com ferro, houve decomposição da goethita e desidroxilação da caulinita, bem como, formação de hematita. Já na amostra incorporada com cobalto, apresentou comportamento similar as amostras incorporadas com ferro, somando-se a formação de óxido de cobalto.

As micrografias revelam morfologias bastante heterogêneas e com tamanhos de aglomerados diversos devido a amostra ser um solo natural, com aumento na concentração de placas hexagonais para as amostras incorporadas com ferro e placas mais alongadas nas amostras com cobalto, de modo bem distribuído, mostrando que a impregnação conferiu homogeneidade na cor dos pigmentos obtidos.

As medidas colorimétricas resultaram em coordenadas CIE-L*a*b* nas cores vermelhas para as amostras incorporadas com ferro e azuis para as amostras incorporadas com cobalto, sendo mais escuras para as amostras calcinadas a temperaturas mais altas. Entretanto, com a incorporação no esmalte, a cor das amostras incorporadas com ferro foi distorcida para o amarelo, enquanto aquelas incorporadas com cobalto permaneceram inalteradas, modificando apenas a saturação da cor devido ao aumento da luminosidade. No entanto, o teste de estabilidade térmica revelou que os esmaltes foram estáveis nas temperaturas de 1100 1050 e 1150 °C.

Portanto, conclui-se que os pigmentos obtidos por meio da impregnação via úmida utilizando latossolos foi bem-sucedida e apresentou viabilidade técnica para ser reproduzido

em escala industrial, haja vista que os pigmentos apresentaram compatibilidade técnica com materiais (esmalte transparente, engobe e substrato) já amplamente utilizados pela 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.

BADENES, J. A. et al. Praseodymium-Doped Cubic Ca-ZrO₂ Ceramic Stain. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 12, pp. 1981-1990, 2002.

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.

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

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

BRASIL. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Projeto RADAMBRASIL**: folha SD.20 Guaporé, geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação e uso potencial da terra. Rio de Janeiro, 1979. 368p.

BRASIL. SERVIÇO NACIONAL DE LEVANTAMENTO E CONSERVAÇÃO DE SOLOS. **Levantamento Exploratório** - Reconhecimento de solos Rio Grande do Norte (Área de atuação da SUDENE). Recife, Boletim Técnico nº 21. 536p. 1971.

BROWN, T.L.; LEMAY, H.E.; BURSTEN, B.E. **Química**: A ciência central. 9 Ed. São Paulo: Prentice Hall Brasil, 2008. 972p.

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.

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_4MoO_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.

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.

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.

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. 1-7, 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.

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 $I^*a^*b^*$ values of anterior reeth using a spectrophotometer. **J. of Prosth Odont Lombard**, v.20, n.1, p.79-84, 2007.

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

KER, J.C. Latossolos do Brasil: uma revisão. **GEONOMOS**, v.5, n.1, p.17-40, 1997.

LEGODI, M.A.; WAAL, D. DE. 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.

MARCIEL FILHO, C.L. **Introdução à Geologia de Engenharia**. 3 ed. Santa Maria: EdUFSM, 2008. 307p.

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) - Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 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.

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.

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

PINTO, C.S. **Curso Básico de Mecânica dos Solos**. 5 Ed. Rio de Janeiro: Oficina de Textos, 2006.

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.

RÊGO, L.G.S. **Pedogênese e classificação de solos da fazenda experimental “Rafael Fernandes” no município de Mossoró/RN**. 2015. F. TCC (Graduação), bacharelado em Agronomia, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró/RN, 2015.

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.

SANTOS, H.G.; CARVALHO JÚNIOR, W.; DART, R.O.; ÁGLIO, M.L.D.; SOUZA, J.S.; PARES, J.G.; FONTANA, A.; MARTINS, A.L.S.; OLIVEIRA, A.P. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 3ed. Brasília: Embrapa, 2013. 353p.

SANTOS, P.S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2 ed. São Paulo: Edgar Blücher, v.1, 1992. 397p.

SILVA, F.M.; CHAVES, M.S.; LIMA, Z.M.C. **Classificação e tipos de solos do Brasil e do Estado do Rio Grande do Norte**. 1ed. Natal: EDUFRN, 2009. 240p.

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.

FERNANDES, L.C. **Síntese de óxidos $Ni_{1-x}Cu_xWO_4$ tipo wolframatos por coprecipitação e precipitação química**. 2017. 67f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2017.

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

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.

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