

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO PIGMENTO CERÂMICO DE
HEMATITA, OBTIDA A PARTIR DE CAREPA DE AÇO, ENCAPSULADA
EM SÍLICA AMORFA OBTIDA A PARTIR DE CASCA DE ARROZ**

VIVIANA POSSAMAI DELLA

FLORIANÓPOLIS, SETEMBRO DE 2005

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

VIVIANA POSSAMAI DELLA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO PIGMENTO CERÂMICO DE
HEMATITA, OBTIDA A PARTIR DE CAREPA DE AÇO, ENCAPSULADA
EM SÍLICA AMORFA OBTIDA A PARTIR DE CASCA DE ARROZ**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Dachamir Hotza

Coorientador: Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira

VIVIANA POSSAMAI DELLA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO PIGMENTO CERÂMICO DE
HEMATITA, OBTIDA A PARTIR DE CAREPA DE AÇO, ENCAPSULADA
EM SÍLICA AMORFA OBTIDA A PARTIR DE CASCA DE ARROZ**

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais especialidade em Ciência e Engenharia de Materiais, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. Dr. Dachamir Hotza
Orientador, EQA/UFSC

Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira
Coorientador, EMC/UFSC

Prof. Dr. Alexandre Lago
Coordenador, PGMAT/UFSC

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Gean Vitor Salmoria
Coorientador, EMC/UFSC

Prof. Dr. Wilson Acchar
UFRN

Prof. Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães
EMBRAPA

Prof.^a Dra. Marilena Valadares Folgueras
UDESC

Prof. Dr. Carlos Renato Rambo
UFSC

Ficha Catalográfica

DELLA, Viviana Possamai.

Síntese e caracterização do pigmento cerâmico de hematita, obtida a partir de carepa de aço, encapsulada em sílica amorfa obtida a partir de casca de arroz, 2005,

xi, 146 p.

Tese: Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais (Área: Materiais Particulados)

Orientador: Prof. Dr. Dachamir Hotza

Coorientador: Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira

1. Casca de Arroz 2. Sílica 3. Carepa de Aço 4. Hematita 5. Pigmento Encapsulado

I. Universidade Federal de Santa Catarina

I I. Título

*A glória não consiste em jamais cair, mas sim em
erguer-se toda vez que for necessário.*

(Autor Desconhecido)

"A persistência é o caminho do êxito."

(Charles Chaplin)

**Com carinho e admiração
à minha mãe Olinda, ao meu pai Abramo,
aos meus irmãos e irmãs e
ao meu noivo Pio Jorge.**

Agradecimentos

A Deus, que em todos os momentos esteve presente guiando-me com sua luz divina.

Em lugar de honra agradeço aos meus pais Abramo e Olinda, e aos meus irmãos pela lição de vida, amor e confiança que me são dedicados e por se fazerem presentes em todos os momentos da minha vida.

Ao professor e orientador Dachamir Hotza, pela dedicação e incentivo demonstrado durante a realização deste trabalho.

Ao professor e coorientador Antonio Pedro Novaes de Oliveira, pela sugestão do tema.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Departamento de Engenharia Mecânica pela oportunidade de ingressar no curso.

Ao Centro de Tecnologia em Materiais - CTCmat, na pessoa do diretor Sílvio Bittencourt da Silva, pela disponibilização da infraestrutura necessária.

À Indústria e Comércio de Arroz Fumacense e a Indústria Gerdau Aços Finos Piratini, pelo fornecimento das matérias-primas.

Ao CNPq, pelo indispensável apoio financeiro.

Ao meu noivo Pio Jorge, que acima de tudo sempre se mostrou muito amigo e companheiro nos momentos mais difíceis, incentivando-me sempre a olhar os problemas com calma e coragem.

As amigas Ana Cristina Simon, Cristiane Leandro Lima, Janaina Accordi Junkes, Rosaura Piccoli e Tatiana Bendo, pela paciência e companheirismo nos momentos difíceis.

À Paula Regina Horostecki, Elisângela Guzi de Moraes e Livia Rodrigues Lothhammer, pelo auxílio direto na realização dos experimentos.

Aos amigos do Laboratório de Materiais, pelos momentos de convivência, em especial a Agenor de Noni Júnior, Eliandra de Sousa, Mario Alexander Robayo Abello, Raul Brasil, Rubens Hesse, Vivian Krauss e Wilson Hormaza.

A todos os colaboradores e estagiários do CTCmat, pela auxílio durante a realização dos experimentos.

Ao colega Michel Herolino Engenheiro da Colorminas Colorifício e Mineração pela valiosa contribuição durante o estudo.

A todos aqueles que durante esta caminhada deixaram lembranças, incentivos e alegrias, os quais por mais que os anos passem jamais esquecerei.

Sumário

ÍNDICE DE FIGURAS	XIII
ÍNDICE DE TABELAS	XVII
NOMENCLATURA.....	XVIII
RESUMO.....	XX
ABSTRACT.....	XXII
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos	5
1.1.1 Objetivo Geral.....	5
1.1.2 Objetivos Específicos.....	5
1.2 Estrutura do Trabalho.....	6
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	7
2.1 Reciclagem de Resíduos Sólidos.....	7
2.2 Casca de Arroz	8
2.3 Sílica	17
2.3.1 Sílica Cristalina	18
2.3.2 Sílica Amorfa	18
2.4 Processo Siderúrgico e Seus Resíduos	19
2.5 Cor.....	25
2.5.1 Reflectância Espectral das Cores	27
2.5.2 Parâmetros Colorimétricos	28
2.5.3 Elementos da Cor	28
2.5.4 Espaços Colorimétricos.....	30
2.5.5 Diferenças de Cor.....	32
2.5.6 Origem da Cor nos Sólidos Inorgânicos.....	33

2.5.7	Mecanismos de Obtenção da Cor nos Vidrados Cerâmicos.....	33
2.6	Pigmento	35
2.6.1	Definição	35
2.6.2	Classificação.....	36
2.6.3	Propriedades	41
2.6.4	Seleção e Estabilidade.....	44
2.6.5	Métodos de Produção	44
2.6.6	Uso de Resíduos Industriais como Matéria-Prima para Pigmentos.....	47
2.6.7	Pesquisa de Novos Pigmentos Cerâmicos	48
2.6.8	Mecanismos de Obtenção de Pigmentos Heteromórficos, Encapsulados ou de Oclusão	50
2.7	Pigmentos de Óxidos de Ferro	53
2.7.1	Naturais	55
2.7.2	Sintéticos	56
2.7.3	Usos.....	58
3	MATERIAIS E MÉTODOS	60
3.1	Fluxograma Geral das Atividades Desenvolvidas Neste Trabalho.....	60
3.2	Processamento da Casca de Arroz.....	61
3.2.1	Origem.....	61
3.2.2	Procedimento Experimental Para Obtenção da Sílica Amorfa a Partir da Casca de Arroz.....	62
3.3	Processamento da Carepa de Aço.....	66
3.3.1	Origem.....	66
3.3.2	Procedimento Experimental para Obtenção de Hematita a Partir da Carepa de Aço.....	67
3.4	Procedimento Experimental Utilizado Para Obtenção do Pigmento Encapsulado	68
3.4.1	Formulação das Amostras do Pigmento	69
3.4.2	Preparação das Amostras	69
3.4.3	Calcinação das Amostras.....	69
3.4.4	Caracterização dos Pigmentos Obtidos	70
3.4.5	Testes de Aplicação dos Pigmentos	70
3.5	Técnicas de Caracterização.....	71
3.5.1	Análise Química	71
3.5.2	Análise Cristalográfica.....	72
3.5.3	Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica	72
3.5.4	Análise Microestrutural.....	72

3.5.5	Determinação do Percentual de Hematita Livre.....	73
3.5.6	Distribuição de Tamanho de Partículas.....	73
3.5.7	Área de Superfície Específica	74
3.5.8	Espectroscopia de UV-Visível	74
3.5.9	Retração Térmica Linear	74
4	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	76
4.1	Sílica Obtida a Partir da Casca de Arroz (CA).....	76
4.1.1	Caracterização da CA <i>in natura</i>	76
4.1.2	Caracterização das Amostras de Sílica Obtidas Após Queima	79
4.1.3	Caracterização Final da Sílica Obtida Após Adaptação das Etapas de Moagem, Prensagem e Micronização	87
4.2	Obtenção de Hematita a Partir de Carepa de Aço.....	91
4.2.1	Caracterização da Carepa de Aço.....	91
4.2.2	Caracterização das Amostras de Carepa Após Tratamento Térmico	94
4.2.3	Caracterização do Óxido de Ferro Obtido.....	96
4.3	Pigmento de Hematita Encapsulada em Matriz de Sílica.....	100
4.3.1	Calcinação das Amostras.....	100
4.3.2	Distribuição de Tamanho de Partículas.....	101
4.3.3	Análise Cristalográfica.....	102
4.3.4	Testes de Encapsulamento.....	104
4.3.5	Medidas Colorimétricas	107
4.3.6	Análise Morfológica.....	112
4.3.7	Testes de Aplicação em Massa de Grês Porcelânico.....	116
5	CONCLUSÕES.....	127
5.1	Obtenção de Sílica Amorfa a Partir da Casca de Arroz.....	127
5.2	Obtenção de Hematita a Partir da Carepa de Aço	128
5.3	Síntese do Pigmento Cerâmico de Hematita Encapsulada em Matriz de Sílica.....	129
5.4	Sugestões Para Trabalhos Futuros.....	130
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	132

Índice de Figuras

Figura 1 - Secção longitudinal da casca de arroz mostrando: (1) epiderme externa, (2) fibra esclerênquima, (3) célula parênquima e (4) epiderme interna (Houston, 1972).	9
Figura 2 - Fluxograma esquemático simplificado do processo siderúrgico (Gerdau, 2005).	19
Figura 3 - Espectro de radiação eletromagnética (Linocolor, 2004).	26
Figura 4 - Gráfico de reflectância espectral de diferentes cores (Petter et al., 2000).	27
Figura 5 - Diagrama de cromaticidade xy (Linocolor, 2004).	31
Figura 6 - Espaço de cor $L^*a^*b^*$ (Linocolor, 2004).	32
Figura 7 - Classificação dos pigmentos inorgânicos (Burgyan et al., 1983).	37
Figura 8 - Modo de arranjo das partículas dos pigmentos (Heine et al., 1998).	42
Figura 9 - Fluxograma geral do procedimento executado durante o desenvolvimento deste trabalho experimental.	61
Figura 10 - Fluxograma representativo do procedimento experimental seguido para obtenção da sílica.	63
Figura 11 - Fotografias das placas de cascas de arroz lixiviadas, moídas e prensadas.	65
Figura 12 - Fluxograma esquemático do processo de oxidação da carepa em hematita.	67
Figura 13 - Difratoograma de raios X da casca de arroz <i>in natura</i>	78
Figura 14 - Micrografia (MEV) evidenciando as características típicas da casca de arroz: representação das epidermes interna e externa.	78
Figura 15 - Análise termogravimétrica da casca de arroz <i>in natura</i>	79
Figura 16 - Difratoogramas de raios X das amostras de sílica obtidas após os procedimentos experimentais testados: (A) casca de arroz somente lavada com água deionizada; (B) casca de arroz lixiviada com solução de HCl 10%; (C) casca de arroz lixiviada com solução de H ₂ SO ₄ 10%; (D) casca de arroz lixiviada com mistura de HCl 10% e H ₂ SO ₄ 10%; (6) processo de queima a 600°C/3h.	82
Figura 17 - Difratoogramas de raios X das amostras de sílica obtidas após os procedimentos experimentais testados: (A) casca de arroz somente lavada com água deionizada; (B) casca de arroz lixiviada com solução de HCl 10%; (C) casca de arroz lixiviada com solução de H ₂ SO ₄ 10%; (D) casca de arroz lixiviada com mistura de HCl 10% e H ₂ SO ₄ 10%; (7) processo de queima a 700°C/3h.	83

Figura 18 - Micrografias (MEV) evidenciando a morfologia da amostra de sílica B-6 (casca de arroz lixiviada com solução de HCl 10% e queimada a 600°C/ 3h).....	84
Figura 19 - Fotografias das placas de casca de arroz lixiviada, moída e prensada: (a) antes da queima; (b) depois da queima.....	88
Figura 20 - Fotografia referente à sílica obtida após micronização.	88
Figura 21 - Micrografias (MEV) evidenciando a morfologia da sílica micronizada: (a) 500X de aumento; (b) 3000X de aumento.	90
Figura 22 - Fotografia evidenciando o aspecto visual da carepa <i>in natura</i>	91
Figura 23 - Difratoograma de raios X da carepa <i>in natura</i>	93
Figura 24 - Análise térmica diferencial e termogravimétrica da carepa.	95
Figura 25 - Difratoograma de raios X das amostras de carepa tratadas termicamente.	96
Figura 26 - Difratoograma de raios X do óxido de ferro obtido.	97
Figura 27 - Fotografia evidenciando o aspecto visual da hematita obtida.	98
Figura 28 - Espectro de reflectância por UV-vis da hematita obtida em comparação com a carepa de aço <i>in natura</i>	99
Figura 29 - Variação dimensional da sílica amorfa em função da temperatura.	101
Figura 30 - Difratoograma de raios X dos pigmentos obtidos após calcinação. (P5) pigmento sintetizado utilizando 5% de hematita; (P10) pigmento sintetizado utilizando 10% de hematita; (P15) pigmento sintetizado utilizando 15% de hematita; (A) pigmento calcinado a 1050°C/ 2 h.	103
Figura 31 - Difratoograma de raios X dos pigmentos obtidos após calcinação: (P5) pigmento sintetizado utilizando 5% de hematita; (P10) pigmento sintetizado utilizando 10% de hematita; (P15) pigmento sintetizado utilizando 15% de hematita; (B) pigmento calcinado a 1150°C/ 2 h.	104
Figura 32 - Mecanismo de encapsulamento para o pigmento de hematita em sílica amorfa. (Lambies et al., 1981; Llusar et al., 2000; e SCI, 2003).....	105
Figura 33 - Fotografias evidenciando o aspecto visual dos pigmentos obtidos após calcinação: (a) P5-A; (c) P10-A; (e) P15-A; (b) P5-B; (d) P10-B; (f) P15-B. (P5) pigmento sintetizado utilizando 5% de hematita; (P10) pigmento sintetizado utilizando 10% de hematita; (P15) pigmento sintetizado utilizando 15% de hematita; (A) pigmento calcinado a 1050°C/ 2 h; (B) pigmento calcinado a 1150°C/ 2 h.	108

- Figura 34** - Fotografias evidenciando o aspecto visual dos pigmentos obtidos após calcinação e lixiviação ácida: (a) P5-A-L; (c) P10-A-L; (e) P15-A-L; (b) P5-B-L; (d) P10-B-L; (f) P15-B-L. (P5) pigmento sintetizado utilizando 5% de hematita; (P10) pigmento sintetizado utilizando 10% de hematita; (P15) pigmento sintetizado utilizando 15% de hematita; (A) pigmento calcinado a 1050°C/ 2 h; (B) pigmento calcinado a 1150°C/ 2 h; (L) Pigmento submetido à lixiviação ácida. 109
- Figura 35** - Espectros de reflectância dos pigmentos obtidos. (P5) pigmento sintetizado utilizando 5% de hematita; (P10) pigmento sintetizado utilizando 10% de hematita; (P15) pigmento sintetizado utilizando 15% de hematita; (A) pigmento calcinado a 1050°C/ 2 h; (B) pigmento calcinado a 1150°C/ 2 h. 110
- Figura 36** - Espectros de reflectância dos pigmentos obtidos. (P5) pigmento sintetizado utilizando 5% de hematita; (P10) pigmento sintetizado utilizando 10% de hematita; (P15) pigmento sintetizado utilizando 15% de hematita; (A) pigmento calcinado a 1050°C/ 2 h; (B) pigmento calcinado a 1150°C/ 2 h; (L) Pigmento submetido à lixiviação ácida..... 111
- Figura 37** - Características morfológicas (MO) dos pigmentos P15-B (a) e P15-B-L (b) com 200X de aumento. (P15) pigmento sintetizado com 15% de hematita; (B) pigmento calcinado a 1150°C; (L) pigmento submetido à lixiviação ácida. 113
- Figura 38** - Características morfológicas (MO) do pigmento P15-B-L (sintetizado com 15% de hematita, calcinado a 1150°C e submetido à lixiviação ácida): (a) e (b) 200 X de aumento; (c) 500X de aumento. 114
- Figura 39** - Micrografias (MEV) evidenciando as características morfológicas dos pigmentos P15-B (a) e P15-B-L. (P15) pigmento sintetizado com 15% de hematita; (B) pigmento calcinado a 1150°C; (L) pigmento submetido à lixiviação ácida. 115
- Figura 40** - Fotografias das amostras de grês porcelânico pigmentadas com a hematita sintetizada a partir da carepa de aço: (a) 4% e (b) 8%. 117
- Figura 41** - Espectros de reflectância das amostras de grês porcelânico obtidas com adição da hematita sintetizada. 118
- Figura 42** - Fotografia da amostra de grês porcelânico sem adição de pigmento. 119
- Figura 43** - Fotografias das amostras de grês porcelânico com adição dos pigmentos sintetizados e não lixiviados: (a) P5-B (4%), (b) P5-B (8%), (c) P10-A (4%), (d) P10-A (8%), (e) P15-B (4%) e (f) P15-B (8%). (P5) pigmento sintetizado utilizando 5% de

hematita; (P10) pigmento sintetizado utilizando 10% de hematita; (P15) pigmento sintetizado utilizando 15% de hematita; (A) pigmento calcinado a 1050°C/ 2 h; (B) pigmento calcinado a 1150°C/ 2 h..... 120

Figura 44 - Espectros de reflectância das amostras de grês porcelânico com adição dos pigmentos não lixiviados. (P5) pigmento sintetizado utilizando 5% de hematita; (P10) pigmento sintetizado utilizando 10% de hematita; (P15) pigmento sintetizado utilizando 15% de hematita; (A) pigmento calcinado a 1050°C/ 2 h; (B) pigmento calcinado a 1150°C/ 2 h. 121

Figura 45 - Fotografias das amostras de grês porcelânico com adição dos pigmentos sintetizados e lixiviados: (a) P5-B-L (4%), (b) P5-B-L (8%), (c) P10-A-L (4%), (d) P10-A-L (8%), (e) P15-B-L (4%) e (f) P15-B-L (8%). (P5) pigmento sintetizado utilizando 5% de hematita; (P10) pigmento sintetizado utilizando 10% de hematita; (P15) pigmento sintetizado utilizando 15% de hematita; (A) pigmento calcinado a 1050°C/ 2 h; (B) pigmento calcinado a 1150°C/ 2 h; (L) Pigmento submetido à lixiviação ácida..... 123

Figura 46 - Espectros de reflectância das amostras de grês porcelânico com adição dos pigmentos lixiviados. (P5) pigmento sintetizado utilizando 5% de hematita; (P10) pigmento sintetizado utilizando 10% de hematita; (P15) pigmento sintetizado utilizando 15% de hematita; (A) pigmento calcinado a 1050°C/ 2 h; (B) pigmento calcinado a 1150°C/ 2 h; (L) Pigmento submetido à lixiviação ácida..... 124

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Composição química da areia e alguns resíduos industriais.	10
Tabela 2 - Quantidade de cinza gerada pelos principais resíduos agrícolas (Mehta, 1992).....	11
Tabela 3 - Comprimentos de onda do espectro da luz visível (Billmeyer, 1978; Heine et al., 1998; López et al., 2001).	27
Tabela 4 - Sensibilidade de percepção do olho humano em função do valor numérico da diferença de cor (ΔE) (Petter et al., 2000).	33
Tabela 5 - Classificação dos pigmentos cerâmicos segundo a DCMA (López et al., 2001).....	39
Tabela 6 - Classificação das amostras de CA obtidas depois da queima.	64
Tabela 7 - Percentual (em massa) de cromóforo para cada amostra.	69
Tabela 8 - Composição química da casca de arroz <i>in natura</i>	76
Tabela 9 - Composição química do resíduo inorgânico obtido após queima direta da casca de arroz.	77
Tabela 10 - Composição química das amostras de sílica obtidas.	80
Tabela 11 - Distribuição de tamanho de partículas das amostras de sílica obtidas.	85
Tabela 12 - Áreas de superfície específica medidas por BET para as amostras de sílica obtidas.	86
Tabela 13 - Coordenadas colorimétricas das amostras de sílica obtidas.	87
Tabela 14 - Composição química da sílica final obtida.	89
Tabela 15 - Composição química semiquantitativa da carepa de aço.	92
Tabela 16 - Distribuição de tamanho de partículas via peneiramento a úmido.	93
Tabela 17 - Composição química do óxido de ferro obtido.	97
Tabela 18 - Distribuição de tamanho de partículas dos pigmentos obtidos após queima.	102
Tabela 19 - Percentual de hematita livre nos pigmentos obtidos após calcinação.	107
Tabela 20 - Coordenadas colorimétricas dos pigmentos obtidos.	112
Tabela 21 - Análise colorimétrica das amostras de grês porcelânico obtidas com adição da hematita sintetizada.	118
Tabela 22 - Coordenadas colorimétricas das amostras de grês porcelânico com adição dos pigmentos não lixiviados.	122

Tabela 23 - Coordenadas colorimétricas das amostras de grês porcelânico com adição dos pigmentos lixiviados..... 124

Nomenclatura

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASE	Área de Superfície Específica
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATD	Análise Térmica Diferencial
ATG	Análise Termogravimétrica
B.E.T.	Brunauer, Emmett e Teller
CA	Casca de Arroz
CIE	Comissão Internacional de l'Eclairage
CTCmat	Centro de Tecnologia em Materiais
DCMA	Dry Color Manufactures Association
DIN	Deutsches Institut für Normung
DTP	Distribuição de Tamanho de Partícula
DRX	Difração de Raios X
EED	Espectrometria de Energia Dispersiva
FRX	Fluorescência de Raios X
IPAT	Instituto de Pesquisa Ambiental e Tecnológica
ISO	International Standard Organization
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LABMAT	Laboratório de Materiais
LDCM	Laboratório de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Ótica
NDT	Núcleo de Desenvolvimento de Materiais

NBR	Norma Brasileira
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UNESC	Universidade do Extremo Sul Catarinense

Resumo

Questões ligadas a sustentabilidade e preservação ambiental têm adquirido grande relevância nos trabalhos científicos dos últimos anos. Neste aspecto, um dos grandes desafios a serem alcançados é a reciclagem de materiais descartados pelos diferentes setores produtivos da sociedade. Considerando que o desenvolvimento tecnológico provoca agressões ao meio ambiente através do descarte de resíduos, buscou-se, neste estudo, investigar a possibilidade de aproveitamento de casca de arroz e carepa de aço como matérias-primas alternativas para a síntese de um pigmento encapsulado a base de óxido de ferro e sílica destinado à indústria cerâmica. Pigmentos heteromórficos, também conhecidos por encapsulados ou de oclusão, são aqueles em que o elemento cromóforo é protegido por uma matriz encapsuladora, a qual o torna estável química e termicamente a altas temperaturas. Para este objetivo, neste trabalho a casca de arroz foi tratada química (lixiviação ácida) e termicamente para obter-se sílica amorfa e, a carepa de aço foi tratada termicamente de forma a obter-se hematita. O processo de lixívia, que apresentou os melhores resultados, baseou-se no tratamento da casca de arroz com solução de ácido clorídrico a 10% com posterior calcinação a 600°C durante 3 h de patamar. A amostra de carepa de aço tratada a 800°C durante 2 h de patamar em atmosfera oxidante gerou hematita com tonalidade vermelha. A sílica obtida a partir da casca de arroz apresentou tamanho médio de partículas de 4,1 µm, aproximadamente 98% de sílica na forma amorfa e área de superfície específica de 406,3 m²/g. O óxido de ferro obtido a partir da carepa de aço apresentou cerca de 97% de hematita como única fase. Para síntese do pigmento foram definidas composições com 5, 10 e 15% de cromóforo (95, 90 e 85% de sílica amorfa) as quais foram homogeneizadas e calcinadas a 1050°C e 1150°C durante 2 h. Para sílica, hematita e pigmentos sintetizados foram determinadas as coordenadas colorimétricas, análise microestrutural e cristalográfica, distribuição de tamanho de partículas, percentual de encapsulamento e espectroscopia de UV-Visível, dentre outras análises. Finalmente, os pigmentos que apresentaram os melhores

percentuais de encapsulamento foram incorporados em massa porcelânica em teores de 4 e 8% para análise de desenvolvimento de cor e estabilidade térmica e química. Estes mostraram estabilidade após queima, desenvolvendo tonalidade creme e rosa claro com diferença de saturação de acordo com o percentual adicionado e com o teor de cromóforo inerente a cada composição. Com este procedimento buscou-se dar um destino proveitoso para a casca de arroz e para a carepa de aço sob o ponto de vista ambiental e tecnológico, transformando-os em um novo produto de maior valor agregado.

Abstract

Considering that technological development causes detrimental impacts to the environment by discharging wastes, the aim of this study was to investigate the possibility of recycling steel scrap and rice husk as alternative raw materials for the synthesis of an encapsulated pigment based on iron oxide and silica for application in ceramic industry. Heteromorphous pigments or encapsulated or occluded pigments, are those in which the chromophorous element is protected by an encapsulating matrix, leading to chemical and thermal stability at high temperatures. With this aim, rice husk was treated chemically (acid leaching) and thermally to obtain amorphous silica, the steel scrap was treated thermally to obtain hematite. The leaching process that presented best results is based on the treatment of the rice husk with 10% hydrochloric acid solution and further calcination at 600°C for 3 h. The steel scrap treated at 800°C for 2 h in oxidant atmosphere produced redish hematite. Silica obtained from rice husk presented a mean particle size of 4.1 μm , about 98% amorphous silica and specific surface area of 406.3 m^2/g . Iron oxide obtained from steel scraps presented 97% hematite as the only crystalline phase. For the synthesis of the pigment the following compositions were defined: 5, 10 and 15% of chromophorous material (95, 90 and 85% of amorphous silica), which was homogenized and calcined at 1050°C - 1150°C for 2 h. Silica, hematite and pigments were analysed by X ray fluorescence, X ray diffraction, particle size distribution analysis, scanning electron microscopy, optical microscopy, colorimetry, UV spectroscopy and encapsulating percentage. Finally, the pigments that presented higher percentages of encapsulation were incorporated in porcelainized stoneware bodies (4 and 8%) in order to determine the color development and thermal and chemical stabilities. The pigments showed stability after firing, turning into cream and light pink colors with different saturations according to the added percentage and inherent amount of chromophorous material for each composition. By this procedure, an alternative destination for the rice husk and steel scraps was searched under

environmental and technological point of views, transforming these wastes into a new product of relatively high aggregated value.

Capítulo 1

1 Introdução

O desenvolvimento tecnológico, aliado à necessidade de responder às exigências de uma sociedade atual cada vez mais consumista, tem conduzido a um aumento da produtividade industrial. O volume de resíduos daí decorrente tem crescido de forma incontrolável e os níveis de poluição assumem dimensões alarmantes.

Sob esse ponto de vista, a sociedade atual vem exigindo não só um bom desempenho dos materiais sob o contexto técnico e fundamental, mas um conhecimento de suas interações com o meio ambiente, em busca daqueles cuja obtenção ou utilização se faça com o mínimo consumo energético e menor impacto ecológico.

A reciclagem de resíduos industriais não pode ser encarada como uma questão simples. Deve ser antes considerada como uma atividade multidisciplinar, que se baseia não só em técnicas de engenharia, mas que também chama a si princípios de economia, das ciências sociais e das técnicas de planejamento urbano e regional. Uma das maiores dificuldades de se empreender uma ação concreta de beneficiamento e destinação de resíduos, além de problemas econômicos, políticos e administrativos, está na ausência de processamento e beneficiamento compatíveis com as dimensões e características das localidades interessadas na solução destes problemas.

Objetivando reduzir a geração de resíduos nos processos industriais, bem como encontrar a melhor maneira de reaproveitá-los, seja no próprio processo produtivo ou como matéria-prima na elaboração de outros materiais, tem-se cada vez mais investido no desenvolvimento de novas

tecnologias de processos e de produtos para a transformação destes, até então considerados apenas resíduos industriais, em subprodutos de interesse comercial.

Tendo em vista que as atividades industriais produzem uma determinada quantidade de resíduos não inerentes aos objetivos da produção em si, e que a redução da geração destes, apesar de prioritária, é tecnicamente limitada, o melhor caminho a ser seguido é o da reciclagem. (Kruger, 1995)

A incorporação de resíduos nos processos produtivos reduz custos e abre novas oportunidades de negócios, além de conter o volume de extração de matérias-primas, preservando os recursos naturais limitados.

A consciência ambiental já mostrou claramente que não é uma moda passageira, mas sim uma nova exigência que a sociedade impõe às indústrias. Portanto, parece claro que uma boa conduta ambiental será um imperativo no mundo dos negócios, e que qualquer empresa que queira permanecer no mercado nacional e mundial tem o dever e a necessidade de investir esforços na busca da integração entre custo de produção, qualidade do produto e proteção ao meio ambiente.

Com este pensamento, as indústrias vêm assumindo uma posição mais proativa e estão reconhecendo que uma gestão ambiental sensata pode melhorar a imagem da empresa, aumentar os lucros e a competitividade, eliminando problemas futuros com a poluição por resíduos industriais.

A casca de arroz é um material fibroso composto principalmente por celulose, lignina e resíduo inorgânico. Possui elevado volume e baixa densidade. Quando depositada, ocupa grandes áreas, onde pode ocorrer queima *in situ* com a decorrente dispersão das cinzas. Devido à sua lenta biodegradação, permanece inalterada por longo período de tempo, gerando enorme dano ao meio ambiente.

Sem valor comercial em consequência de sua dureza, fibrosidade e natureza abrasiva, a casca de arroz é normalmente usada devido a seu alto poder calorífico (aproximadamente 16720 kJ/kg), como fonte alternativa de calor na geração de gases quentes para a secagem do próprio cereal nas usinas de beneficiamento do grão. Este valor corresponde a 50% da capacidade térmica de um carvão betuminoso de boa qualidade (Gutierrez, 1995) e cerca de 33% da capacidade térmica do petróleo (Kapur, 1985). Porém, o resultado desta utilização no Brasil consome somente cerca de 30% do montante de casca produzido.

Segundo dados da FAO (2005), a produção mundial para a safra 2004 foi de aproximadamente 605 bilhões de toneladas de arroz em casca. Deste total, o Brasil participou com a produção de aproximadamente 13 milhões de toneladas. Considerando que, do total de arroz colhido, 23% corresponde à casca e 4% corresponde à cinza, conclui-se que aproximadamente 3 milhões de toneladas de casca de arroz foram geradas no país. Deste total, 20% corresponde ao resíduo inorgânico obtido após queima da casca, o qual contém em média 90% em massa de sílica na forma amorfa. Desta forma, cerca de 540.000 toneladas de sílica amorfa de ótima qualidade deixaram de ser recicladas no ano de 2004. (Houston, 1972; Govindarao, 1980; Amick, 1982; Santos, 1997; Fonseca, 1999)

Carepa é o nome dado ao resíduo sólido formado através da oxidação da superfície do aço quando este a elevada temperatura entra em contato com a temperatura ambiente, composto majoritariamente por óxidos de ferro (>90% em massa) na forma de FeO, Fe₃O₄ e Fe₂O₃, (Relatório, 1999; Santos et al., 2000; Santos et al., 2002).

Não há um levantamento específico do percentual de carepa gerado em nível mundial ou nacional, somente valores referentes à produção interna de cada indústria siderúrgica, mas estima-se que corresponda a 2% da tonelada de aço bruto produzido (Gerdau, 2005; IBS, 2005).

Segundo dados do Instituto Brasileiro de Siderurgia (IBS, 2005), a produção mundial de aço bruto no ano de 2004 foi de aproximadamente 1035 milhões de toneladas. Deste montante, o Brasil participou com a produção de 32,9 milhões de toneladas, gerando aproximadamente 658.000 toneladas deste resíduo.

O aspecto estético e em particular a cor representam freqüentemente o parâmetro condicional para a obtenção de um material cerâmico tradicional, cuja seleção é raramente determinada por propriedades funcionais. Indiscutivelmente, o aspecto da superfície decorada é uma das mais importantes características dos revestimentos cerâmicos e a cor é o meio mais econômico de criar um novo interesse em um produto já existente e também o meio mais imediatamente perceptível e menos custoso de decoração (Bondioli et al., 2000a).

No setor cerâmico, os pigmentos são utilizados na produção de cerâmicas de revestimentos de piso e parede, seja na preparação de esmaltes ou na coloração de massa de grês porcelânico, atribuindo propriedades decorativas e estéticas aos corpos cerâmicos, dando-lhes uma aparência agradável e freqüentemente mascarando seus defeitos. (Bondioli et al., 2000a)

Ainda hoje, os pigmentos cerâmicos constituem um dos campos da Ciência dos Materiais onde existe um maior desconhecimento, tanto em pesquisa quanto na indústria. Observa-se que

nas últimas décadas no setor industrial ocorreram grandes avanços no desenvolvimento de esmaltes e massas para substrato cerâmico, deixando de lado o campo dos pigmentos. Isto devido em parte, a falta de trabalhos de pesquisa básica (Carda et al., 1992).

Para Carda et al. (1992), do ponto de vista industrial não existem informações concretas com relação aos pigmentos cerâmicos, devido em primeiro lugar à falta de uma infra-estrutura de meios e pessoal especializado e, em segundo lugar, devido ao processo estar limitado à fabricação pura e simples da receita de uma determinada composição ou à utilização direta de produtos de terceiros.

Com o intuito de buscar novos pigmentos que substituam ou otimizem os já conhecidos estão sendo pesquisados novos métodos de síntese, novos sistemas pigmentantes e também o uso de novas matérias-primas (naturais e resíduos industriais) (Monrós et al., 2003).

Atualmente, a pesquisa sobre pigmentos heteromórficos, encapsulados ou de oclusão tem sido uma das áreas mais promissoras no campo dos pigmentos cerâmicos (Bondioli et al., 1999 e 2004).

Esta técnica consiste em encapsular o íon cromóforo no interior de uma matriz cerâmica, altamente estável do ponto de vista químico e térmico, que o protegerá do ataque dos componentes do meio ao qual venha a ser disperso. O encapsulamento ocorre por sinterização da matriz circundante ao cromóforo. (Bondioli et al., 1998a; Monrós et al., 2002; SCI, 2003)

Os pigmentos pertencentes a esta classe são constituídos por duas ou mais fases insolúveis, as quais do ponto de vista da cor atuam como uma única unidade cromática. A cor não se desenvolve, portanto, por introdução de um íon em um retículo cristalino ou pela formação de uma solução sólida, mas pela oclusão do cristal responsável pela cor em uma matriz estável durante o processo de sinterização. Exemplos desta classe de pigmentos são a oclusão do sulfosseleneto de cádmio $Cd(S_xSe_{1-x})$ e hematita Fe_2O_3 na matriz de silicato de zircônio e, a oclusão de hematita em matriz de sílica. (Bondioli et al., 1998a; Vicent et al., 2000; Monrós et al., 2002; SCI, 2003)

Com o objetivo de avaliar o aproveitamento da carepa de aço e da casca de arroz na elaboração de novos materiais, iniciou-se o estudo da reciclagem destes resíduos industriais como pigmentos para a indústria cerâmica.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Com base nos argumentos mencionados anteriormente, este trabalho tem como objetivo principal verificar a viabilidade tecnológica de produção de um pigmento cerâmico de hematita encapsulada em matriz de sílica, utilizando como matérias-primas alternativas carepa de aço e casca de arroz, resíduos industriais de elevada produção anual. Desta forma, foi necessário o desenvolvimento de uma metodologia de estudo visando buscar parâmetros adequados com o método de produção empregado.

1.1.2 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral proposto e considerando a complexidade de fatores e a inovação tecnológica envolvida para o processamento de pigmentos cerâmicos a partir de resíduos industriais, faz-se necessário um desenvolvimento teórico e experimental que fundamente e oriente as diversas etapas do processo produtivo. Para tanto, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- 1) Caracterizar a casca de arroz verificando a possibilidade da sua utilização como matéria-prima na produção de sílica amorfa;
- 2) Aumentar o percentual de óxido de silício existente através da eliminação das impurezas e da matéria orgânica;
- 3) Reduzir o tamanho das partículas da sílica obtida;
- 4) Caracterizar a carepa de aço verificando o potencial da sua utilização como cromóforo na síntese de um pigmento cerâmico encapsulado;
- 5) Aumentar o percentual de óxido de ferro III existente através da oxidação dos compostos de ferro constituintes da carepa *in natura*;
- 6) Analisar as propriedades físicas, químicas e óticas do óxido de ferro obtido;
- 7) Sintetizar pigmentos cerâmicos a partir de resíduos da produção de arroz e aço;
- 8) Avaliar as propriedades físicas, químicas e óticas dos pigmentos obtidos;
- 9) Verificar o percentual de encapsulamento para as composições definidas;

- 10) Avaliar a aplicabilidade e a estabilidade dos pigmentos obtidos quando incorporados em massa de grês porcelânico.

1.2 Estrutura do Trabalho

Esta tese encontra-se dividida em cinco capítulos organizados da seguinte forma:

No capítulo 1, apresentou-se uma breve contextualização do tema, o objetivo e a descrição da organização da tese.

No capítulo 2, faz-se uma abordagem sobre os temas de interesse envolvidos neste estudo, abrangendo dados sobre a casca de arroz e sílica. Traz informações sobre o processo siderúrgico e sobre a carepa de aço gerada através deste. Aborda aspectos inerentes à percepção das cores de objetos de maneira geral. Traz definições sobre pigmentos cerâmicos e suas principais classificações. Relaciona também os principais pigmentos de óxidos de ferro dentre outros aspectos de interesse para o melhor entendimento do tema proposto.

No capítulo 3, descreve-se a metodologia seguida na realização deste estudo, abordando todas as etapas de processamento, desde a seleção, síntese e caracterização das matérias-primas alternativas, definição das formulações, obtenção das amostras de pigmento até a metodologia de aplicação destes em massa de grês porcelânico.

No capítulo 4, são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos diversos ensaios quanto à síntese e caracterização da sílica amorfa e da hematita a partir da casca de arroz e da carepa de aço, respectivamente, bem como os resultados obtidos com a síntese do referido pigmento encapsulado.

Finalizando, no capítulo 5, apresentam-se as conclusões a respeito de todo o processamento abordado. Neste capítulo, são também sugeridos alguns temas para estudos posteriores que podem complementar este trabalho.

Capítulo 2

2 Fundamentação Teórica

2.1 *Reciclagem de Resíduos Sólidos*

O aumento da população do planeta e o desenvolvimento de uma cultura de consumo vêm trazendo cada vez mais a preocupação da sociedade e da indústria para temas ligados ao meio ambiente. Esta preocupação tem despertado nas empresas a idéia de que poluição é sinônimo de desperdício e de que resíduo não é lixo, mudando assim o conceito inadequado de que resíduo é material inútil ou descartável.

Por muito tempo, o processo de industrialização esteve alheio ao problema ambiental. As indústrias existiam num mundo com problemas ambientais de pequena expressão, uma vez que a produção era pequena e as populações mais descentralizadas e com isso por muito tempo a fumaça das indústrias foi considerada símbolo de progresso. Com o agravamento dos problemas ambientais, acompanhado pelas transformações culturais das décadas de 60 e 70, começou a se delinear uma nova consciência ambiental, colocando o meio ambiente como um dos assuntos prioritários da sociedade moderna. (Widmer et al., 1996)

No contexto atual é importante a definição dos termos resíduo, rejeito e subproduto. O termo resíduo é normalmente utilizado para designar o que resta de um processo produtivo; quando para este não se encontra aplicação tem-se o que se chama de rejeito. Porém, quando o resíduo é susceptível de ser incorporado como matéria-prima ou fonte de energia na produção de novos materiais, passa a ser classificado como subproduto.

Do ponto de vista ecológico, a reciclagem é uma forma de evitar os inconvenientes que a disposição ou estocagem de resíduos causam à comunidade e às empresas geradoras.

Com o aumento da demanda energética e o declínio das reservas naturais, cresce a cada dia a necessidade do desenvolvimento de tecnologias utilizando novas fontes energéticas, alcançando o domínio de novos processos, com a finalidade de reduzir o impacto ambiental causado pelas atividades humanas através do uso irracional dos recursos naturais. Todavia, este objetivo deve ser atingido sem perder de vista a necessidade de permitir o crescimento econômico e o desenvolvimento tecnológico em benefício do próprio homem. (Hoffmann et al., 2005)

As pressões ambientalistas contra o uso inadequado de recursos naturais, a mudança de paradigma em relação à gestão ambiental que passou a ser vista como parte da qualidade e a necessidade de a indústria se tornar cada vez mais competitiva forçam para o desenvolvimento de processos sustentáveis. Esses processos geram uma menor quantidade de perdas e possibilitam a reciclagem racional dos resíduos gerados no seu próprio setor produtivo ou em outros, levando a uma menor degradação ambiental. (Silva, 1999)

Para a reciclagem dos resíduos como efetivas matérias-primas, estes, muitas vezes, necessitam de extensivas operações de separação de contaminantes. Estes processos, inevitavelmente, consomem energia e produzem seus próprios efeitos ambientais. Estes são muitas vezes diferentes quali e quantitativamente dos efeitos do produto primário processado. Além disso, não existem evidências, pelo menos neste caso, que sustentem a suposição de que os efeitos danosos causados ao meio ambiente na reciclagem de resíduos sempre serão menores que os efeitos causados pelo resíduo primário. Portanto, é necessário fazer uma avaliação compreensiva dos prováveis efeitos ambientais trazidos pelo processo primário e pela rota de reciclagem antes da implementação de alguma política de reciclagem.

2.2 Casca de Arroz

A casca de arroz (CA) é um revestimento ou capa protetora formada durante o crescimento do grão de arroz. Removida durante o refino, possui baixo valor comercial, pois o SiO_2 e as fibras contidas não possuem valor nutritivo e por isso não são usadas na alimentação humana ou animal (Amick, 1982; Real et al., 1996).

A CA é composta por quatro camadas estruturais: 1) epiderme externa, coberta com uma espessa cutícula de células silificadas; 2) esclerênquima ou fibra hipoderme, com parede lignificada; 3) célula parênquima esponjosa e 4) epiderme interna, **Figura 1**. (Houston, 1972)

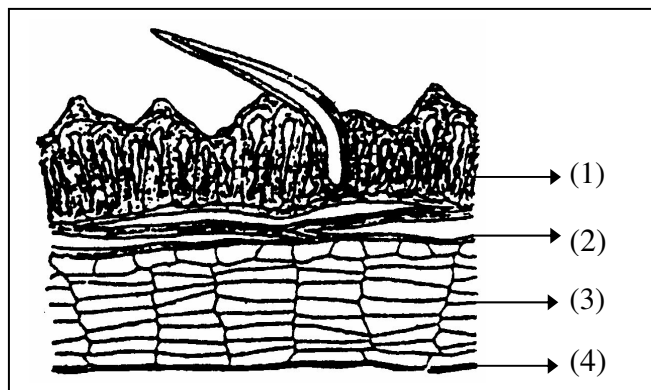


Figura 1 - Secção longitudinal da casca de arroz mostrando: (1) epiderme externa, (2) fibra esclerênquima, (3) célula parênquima e (4) epiderme interna (Houston, 1972).

Basicamente, a CA é constituída por aproximadamente 40% de celulose, 22% de lignina, 18% de hemicelulose e 20% de resíduo inorgânico. No entanto, em outras partes da planta onde perdas apreciáveis de água são elevadas também há presença de sílica. (Yoshida et al., 1962; Amick, 1982; Sharma et al., 1984)

O resíduo inorgânico obtido após queima da casca contém, em média, >90% em massa de sílica na forma amorfa, bem como óxidos de potássio, magnésio, sódio, cálcio, ferro, fósforo, manganês e alumínio, os quais são analisados como impurezas. O teor e o tipo das impurezas, bem como o percentual de sílica contida, variam de acordo com a variedade da planta, o cultivo, as condições climáticas e geográficas, o ano de colheita, os teores e tipos de fertilizantes utilizados na plantação, a preparação da amostra e os métodos de análise. (Yoshida et al., 1962; Lanning, 1963; Sterling, 1967; Houston, 1972; Govindarao, 1980; Amick, 1982; Sharma et al., 1984; Fonseca, 1999; Gava, 1999)

A composição química do resíduo da CA, proveniente de diversas origens, é muito similar, aparecendo o íon K^+ como o principal íon metálico (Houston, 1972; Govindarao, 1980; Hunt et al., 1984; James et al., 1986; Nakata et al., 1989; Real et al., 1996).

A **Tabela 1** relaciona a composição química da CA com a areia e alguns outros resíduos industriais. Comparando a composição química da cinza com os outros resíduos, nota-se que a areia possui 98% em massa de SiO_2 , seguida pela CA com 95,64%, cinza de carvão com 59,50%, escória de alto-forno com 33,30% e escória de aciaria com 10,30%.

Tabela 1 - Composição química da areia e alguns resíduos industriais.

Composição Química (% em Massa)					
Óxidos	Areia [a]	Cinza Pesada de Carvão Mineral [b]	Escória de Alto Forno [c]	Escória de Aciaria [c]	Casca de Arroz [d]
SiO ₂	98,00	54,34	33,30	10,30	95,64
Fe ₂ O ₃	0,03	9,96	0,40	11,20	0,04
FeO	-	-	-	15,80	-
S	-	-	-	0,20	-
CaO	0,10	1,55	44,80	38,70	0,49
MgO	-	0,52	6,30	8,20	0,42
K ₂ O	0,10	2,40	-	-	0,65
Na ₂ O	-	0,17	-	-	0,12
P ₂ O ₅	-	0,06	-	1,70	0,56
Al ₂ O ₃	0,50	22,82	12,70	3,90	0,33
TiO ₂	0,05	1,07	-	1,00	0,02
MnO	-	0,03	0,40	5,40	0,14
Perda ao fogo	-	7,07	-	-	1,60

[a] (Fonseca, 1999);

[b] Usina Termoeletrica Jorge Lacerda, Capivari de Baixo, SC (Kniess, 2001);

[c] (Ferreira et al., 2002);

[d] Resíduo obtido por queima direta da casca, sem nenhum tipo de tratamento químico ou térmico prévio (Junkes et al., 2004).

Comparativamente ao percentual de cinza gerado a partir da CA, a **Tabela 2** mostra o percentual de cinza produzido pela combustão de outros resíduos agrícolas. Nota-se, portanto, que nenhum outro resíduo produz tanta cinza quanto a CA queimada.

Hamad et al. em 1981 mostraram que a temperaturas abaixo de 600°C, a sílica da CA ainda existe no estado amorfo (cristobalita desordenada), e que para as temperaturas acima de 800°C, há início de cristalização da cristobalita. Analisando amostras de CA calcinadas a 900°C, James et al. (1986) e Nakata et al. (1989) observaram a presença de cristobalita com pequenos traços de tridimita. Por meio de análise térmica diferencial Nakata et al. (1989) identificaram um pico exotérmico entre 981 e 991°C correspondente a cristalização da sílica amorfa do resíduo da

casca em cristobalita. Segundo Rama Rao et al. (1989), a CA calcinada a temperaturas inferiores a 400°C ainda mantém material orgânico na estrutura.

Tabela 2 - Quantidade de cinza gerada pelos principais resíduos agrícolas (Mehta, 1992).

Cereal	Parte da Planta	Cinza (% em Massa)
Arroz	Casca	20
Cana de açúcar	Bagaço	15
Arroz	Palha	14
Milho	Folha	12
Girassol	Folhas e talo	11
Trigo	Folhas	10

Real et al. (1996) empregaram ciclos entre 600 e 800°C com patamares de queima de 3 h e verificaram que as características das amostras eram muito similares, prevalecendo melhores propriedades em termos de pureza e área de superfície específica (ASE) para a sílica obtida a 600°C por 3 h.

Para Krishnarao et al. (2001) devido à presença de óxidos fundentes, a taxa de aquecimento pode influenciar no teor de matéria orgânica restante na sílica. Por exemplo, se a taxa de aquecimento for alta, ou seja, se as amostras de CA forem rapidamente introduzidas no forno já na temperatura máxima desejada para a queima, e por curto tempo de exposição, haverá tendência à fixação de carbono na sílica. Esse fato pode ser devido ao aprisionamento do carbono dentro da fase líquida formada na superfície das partículas pela dissociação e posterior fusão dos óxidos fundentes. Segundo esse autor, se a taxa de aquecimento for lenta, ou seja, se o aquecimento da amostra for feito desde a temperatura ambiente, até a temperatura desejada, o carbono é oxidado antes da dissociação e posterior fusão dos óxidos fundentes.

Para caracterizar a sílica presente na CA após queima em termos de área superficial, James et al. (1986) submeteram amostras de casca a um processo de queima, no qual variaram a temperatura entre 300 e 900°C com patamares de queima de 1 a 18 h. Os resultados obtidos mostraram que a ASE da sílica depende tanto da temperatura quanto do tempo de queima. Na temperatura de 500°C, com patamar de queima de 1 e 6 h, obtiveram o maior valor para a ASE (>180 m²/g), caracterizada pelo desenvolvimento de estrutura porosa. Porém, para temperaturas

abaixo de 400°C ocorre um decréscimo bem acentuado no valor da área superficial, devido ao adensamento das partículas e variação da estrutura porosa.

De acordo com Santos (1997), estudos experimentais realizados na Universidade da Califórnia mostram que, quando a temperatura de queima da CA é baixa ou quando o tempo de exposição da mesma a alta temperatura é curto, a sílica contida na cinza é predominantemente amorfa. Nestas condições, a cinza apresenta alta porosidade interna e ASE de 50 a 110 m²/g (Mehta, 1992).

As partículas de sílica oriundas de cascas queimadas a 400°C por 12 h possuem ASE em torno de 150 m²/g, quando queimadas a 800°C possuem 5 m²/g e acima de 900°C o valor oscila entre 0,8 e 0,4 m²/g. A tendência no decréscimo da ASE com o aumento da temperatura está relacionada com o fato da superfície das partículas sofrerem fusão e agregarem-se umas às outras. (Nakata et. al., 1989)

A utilização de resíduos industriais, especialmente a CA é justificada por razões de ordem tecnológica, econômica e ecológica. Embora as razões de ordem tecnológica sejam primordiais, elas se impuseram posteriormente às econômicas e ecológicas.

A razão econômica baseia-se no fato de que normalmente, para redução dos custos de fabricação, há necessidade de investimentos vultuosos na otimização dos processos e equipamentos de industrialização, e o uso do próprio resíduo produzido reduz custos sem a necessidade de novos investimentos.

O problema de disposição dos resíduos industriais vem se agravando em todo o mundo. No caso da CA e da cinza de casca de arroz, estas vêm sendo depositadas em estradas vicinais e lançadas clandestinamente nos mananciais de água. As alterações na composição do fundo dos rios associadas ao aumento da turbidez, dificultam a penetração da luz afetando a microfauna que participa do ciclo da vida aquática, alterando o equilíbrio do sistema, criando um grave problema ambiental e de saúde, principalmente nas regiões onde o cultivo do arroz se faz em grande escala (Hoffmann et al., 2005).

No âmbito tecnológico está o fato deste resíduo apresentar um elevado teor de SiO₂ que pode ser usado na manufatura de vários materiais. Por estas razões, a utilização da CA torna-se motivo de grande interesse.

A escolha do uso apropriado da CA depende de vários fatores. Os problemas específicos associados com estes fatores evidentemente diferem de país para país, de estado para estado

dentro de um país, e de local para local dentro de um estado. As principais considerações feitas incluem: problemas sócio-econômicos, quantidade, tipo e tamanho das fábricas; capacidade destas fábricas para determinar e avaliar o fornecimento de casca, presentes usos da casca na área específica e a quantidade envolvida em tais usos; regularidade do fornecimento; transporte e estocagem necessários para a casca e os produtos; potencial de mercado para os produtos; relação econômica com a competição de novos materiais e produtos; possibilidades tecnológicas, função da tecnologia no desenvolvimento econômico e problema potencial de poluição. (Govindarao, 1980)

Durante muitos anos, o emprego mais comum e rotineiro para a CA foi a queima direta para geração de calor e o emprego como fertilizante. A evolução tecnológica do beneficiamento do arroz levou as usinas a gerarem calor para a secagem dos grãos. Com o tempo substituíram a lenha até então utilizada pela própria casca devido ao seu alto poder calorífico (aproximadamente 16720 kJ/kg) e custo praticamente nulo. Esta utilização ainda que pequena (somente 30% do montante no Brasil) apresenta-se como uma alternativa de reaproveitamento praticável do ponto de vista tecnológico, viável do ponto de vista econômico e ético do ponto de vista ambiental, uma vez que existe tecnologia para a conversão e a fonte de matéria-prima é abundante. A partir da queima da casca sem controle das condições de queima, surge como resíduo, uma cinza impura e com alto conteúdo de carbono. A CA também é utilizada como fonte de energia térmica em destilarias, fornos e caldeiras industriais e na queima de tijolos (Sharma et al., 1999).

Na agricultura, freqüentemente a CA é usada como fertilizante e corretivo de solos. Le Hallem apud Govindarao (1980) analisou o valor fertilizante da casca em termos dos óxidos de K_2O , P_2O_5 , CaO e nitrogênio presentes. Apesar do seu baixo potencial fertilizante, resultante do baixo teor de nutrientes, a casca é usada como cobertura morta, agindo como condicionador físico do solo (Nitzke et al., 2004).

O desenvolvimento de novas formas de utilização da CA, segundo Houston (1972), foi dificultado durante muitos anos por causa da sua natureza abrasiva, baixo valor nutritivo, difícil degradabilidade, grande volume e alto teor residual.

Houston (1972) e Govindarao (1980) fizeram uma catalogação completa sobre as mais promissoras formas de utilização da CA, que abrange deste a obtenção de sílica de alta pureza, silicato de sódio, zeólitos, carbono ativado e materiais refratários como carbetos e nitreto de silício.

Com o desenvolvimento das pesquisas no campo da reciclagem de resíduos, um grande número de usos para a CA tem sido relatado. Na seqüência, é apresentada uma revisão bibliográfica que dá uma visão geral das possibilidades, nem todas comprovadas economicamente de reciclagem deste subproduto.

Kapur (1985) propôs a produção de biossílica reativa a partir da combustão da CA em um queimador do tipo TiB (tube-in-basket), o qual promove a queima da CA de forma controlada para produção de sílica com alta ASE.

A sílica e a sílica gel provenientes da CA tem sido usada para a preparação de glicolatos reativos e silicatos de catecolatos, por serem fontes acessíveis e baratas de silício (Chandrasekhar et al., 1998).

De acordo com Souza et al. (2000), a sílica derivada da CA é uma importante matéria-prima usada no desenvolvimento de concreto de alto desempenho resistente às intempéries, pavimentos resistentes à abrasão, estruturas de concreto armado, etc, conferindo maior resistência que o produto convencional.

Quando queimada sob condições controladas, é possível obter segundo Chandrasekhar et al. (2002 e 2003), microssílica a partir da CA, com propriedades similares e em certos pontos melhores que aquelas apresentadas pelas microssílicas já comercializadas.

Segundo Chandrasekhar et al. (2003), a parte orgânica da CA pode ser convertida em produtos químicos como xilose, xilitol, etanol, ácido acético, ácido lignossulfônico e furfural.

A CA não é indicada, apesar de freqüentemente utilizada, como ração animal devido ao seu baixo valor nutritivo. O elevado teor de sílica torna seu uso desaconselhável como ração para aves, principalmente galinhas e pássaros menores. (Nitzke et al., 2004)

O alto teor de sílica que torna seu uso desaconselhável como ração animal, é muito empregado na indústria que necessita de elementos abrasivos. Algumas das utilizações da casca de arroz como elemento abrasivo contempla o polimento de gemas semipreciosas e a fabricação de sabões e lixas. (Nitzke et al., 2004)

Na construção civil, associada à argila, a CA vem sendo empregada na fabricação de tijolos e telhas com bom isolamento de calor. Como possui baixo coeficiente de transferência de calor, entre o asbesto e a lã mineral, a CA pode também ser utilizada como isolante térmico. (Govindarao, 1980)

Para Nitzke et al. (2004), um emprego muito comum para a CA está na produção de furfural (C_4H_3O-CHO). Neste caso, para cada 100 kg de casca, podem ser extraídos cerca de 8,5 kg deste composto químico. O furfural entra na composição de desinfetantes, inseticidas, herbicidas, servindo também para a fabricação de nylon, resinas e borracha sintética.

Além das formas de utilização citadas anteriormente, muita atenção tem sido dispensada para o uso da CA, quando calcinada em atmosfera inerte, como material de partida para a produção de carbetos e nitreto de silício que podem ser usados como reforço para produção de cerâmicas refratárias e componentes de matrizes metálicas. (Mansour et al., 1979; Govindarao, 1980; Amick, 1982; Mansour et al., 1983; Hunt et al., 1984; Sharma et al., 1984; Krishnarao et al., 1996)

Vários processos levam a transformação da CA em SiC, porém, todos têm como etapa essencial, a pirólise da casca em temperaturas que variam entre 1200 e 2000°C, dependendo do processo. (Hanna et al., 1984; Sharma et al., 1984; Han et al., 1999)

Segundo Naskar et al. (2004), pós de cordierita ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) podem ser sintetizados pela técnica sol-gel utilizando CA como fonte de sílica.

O início das pesquisas sobre o potencial de utilização da CA como fonte de sílica é anterior a 1938, conforme reporta Martin apud Chandrasekhar et al. (2003). Segundo Souza et al. (1999) o primeiro estudo esquemático sobre o tratamento ácido da CA antes da queima para obtenção de sílica foi relatado por Amick em 1982 devido a potencialidade de ser obtida com elevada ASE e pureza e por constituir uma fonte renovável de sílica. A eliminação dos elementos alcalinos e alcalino-terrosos, principalmente o potássio, antes da queima da casca, permite a obtenção de sílica com elevada pureza e ASE.

Após a CA passar pelo processo de purificação com HCl 10%, Hunt et al. (1984) conseguiram obter sílica com alto grau de pureza que pode ser usada na fabricação de fotocélulas de baixo custo.

Amick (1982), Hunt et al. (1984), James et al. (1986), Patel et al. (1987) Chakraverty et al. (1988) Kalapathy et al. (2000) obtiveram, após tratar quimicamente a CA com soluções de diferentes ácidos e bases (HCl, H_2SO_4 , HNO_3 , NH_4OH e NaOH), sílica com 99% de pureza utilizada para obtenção de silício de grau molecular, dentre outras aplicações.

Real et al. (1996) conseguiram SiO_2 com 99,5% de pureza, lavando a CA com solução de HCl em ebulição antes de calciná-la a 600°C. Esses autores obtiveram sílica com ASE de 260 m^2/g . Segundo os mesmos, o baixo valor da ASE ($<1 m^2/g$) obtida pela queima direta da casca é

devido à presença de impurezas como K^+ . No ano de 1989, Nakata et al. observaram que a presença do íon K^+ na CA faz acelerar a fusão das partículas e a cristalização da sílica amorfa em cristalina.

Sílica com pureza de 99% e ASE de 260 e 480 m^2/g obtida após tratamento químico da CA por imersão em solução de HCl (1:1) durante 72 h seguida de queima a 500°C por 2 h em atmosfera oxidante, pode ser utilizada, em combinação com o hidróxido de alumínio, na preparação de filamentos de mulita, alumina silicato raramente encontrado na natureza. Estes promissores resultados foram obtidos após se testar três tratamentos químicos diferenciados empregando soluções de HCl e H_2SO_4 (Souza et al., 1999)

O potencial e a limitação do uso da CA como fonte de sílica de elevada pureza foi investigado por Yalçın et al. (2001). Neste, a CA foi submetida a tratamento químico com HCl, H_2SO_4 e NaOH antes e depois da queima entre 500 e 800°C sob atmosfera ao ar, nitrogênio e oxigênio, confrontando posteriormente os resultados com amostras não tratadas quimicamente. Para a amostra sem lavagem ácida, o conteúdo de sílica obtido variou entre 83,60 e 98,32% e 63 m^2/g para a ASE. Quando tratada antes da queima a sílica apresentou SiO_2 entre 91,50 e 99,60% e ASE entre 194 e 321 m^2/g . Já para a amostra tratada com solução ácida antes e depois da queima, a pureza foi de 99,66%, porém com 244 m^2/g de ASE. Os melhores resultados apresentados são referentes às amostras tratadas com HCl antes da queima.

A extração e purificação da sílica contida na CA foram exaustivamente estudadas por Souza et al. no ano de 2002. Estes autores submeteram amostras de CA a dezoito procedimentos experimentais envolvendo tratamento químico com HCl, H_2SO_4 , NaOH, ácido acético, ácido cítrico, em autoclave ou a pressão atmosférica, decomposição térmica entre 600 e 800°C e moagem durante 1 h, em seqüências diferentes. No final dos estudos, estes, obtiveram teores de SiO_2 entre 94,0 e 99,5%, ASE entre 2 e 490 m^2/g e sílica amorfa em dezessete das dezoito amostras ensaiadas. Apenas a amostra calcinada sem tratamento químico desenvolveu picos de cristobalita. Os melhores resultados foram obtidos para a amostra tratada com HCl e calcinada a 500°C durante 2 h.

Conforme relata Souza et al. (2002), a sílica presente na CA pode ser potencialmente extraída por degradação microbiológica, excluindo a etapa de queima, porém os compostos orgânicos que a constituem levam longos períodos de tempo para degradar, tornando esta prática, uma alternativa em princípio inviável.

Desde 1997 o Instituto de Física da Universidade de São Paulo desenvolve sob coordenação do professor Milton Ferreira de Souza um sistema de aproveitamento total da CA. Neste, os sais resultantes da lavagem se transformam em adubo, o vapor da queima é convertido em eletricidade e o produto principal do processo, a sílica, comercializada com alto valor agregado devido às propriedades obtidas. O projeto mostrou-se eficiente e está sendo posto em prática numa planta piloto no município de Santa Maria (RS) em parceria com a Universidade Federal do Rio Grande do Sul. (Campanili, 2005)

Partículas de sílica com tamanho médio de 60 nm, pureza de 99,7% e ASE de 235 m²/g foram obtidos por Liou (2004a) depois da decomposição térmica da CA tratada com solução de HCl. Esse produto foi caracterizado com auxílio de um equipamento de análise térmica diferencial, varrendo uma faixa de temperatura entre 27 e 727°C com taxa de aquecimento de 5°C/min.

2.3 Sílica

A sílica, SiO₂, pode ser encontrada na natureza pura, hidratada ou na forma de minerais. A sílica pura é encontrada em rochas de quartzo, areia, arenitos e quartzitos. Na forma hidratada, a sílica é encontrada na opala (Ohlweiler, 1971). Apresenta-se em associações que dão origem a feldspatos, silicatos dentre outros.

Elevada refratariedade, resistência a ataques químicos (cinzas e escórias ácidas) e choque térmico (variações bruscas de temperatura acima de 900°C), baixa condutividade térmica, resistência mecânica e, quando cristalina, polimorfismo acentuado, são segundo Fonseca (1999), características típicas da sílica.

A sílica, mesmo apresentando várias fases, tem como uma de suas principais aplicações o uso como matéria-prima na obtenção de refratários de coqueria, devido à capacidade de suportar cargas de 0,3 a 0,5 MPa até 1700°C, mantendo boa estabilidade volumétrica acima de 600°C e resistência às cinzas ácidas resultantes do processo de coqueificação. Quando na forma de álcalis silicatados, isto é, silicatos de sódio e de potássio, a sílica é amplamente utilizada na produção de detergentes, sílica gel, adesivos, catalisadores, zeólitas, adubos e na confecção de fibras de vidro, que se caracterizam por elevada resistência e estabilidade química. A sílica é um composto amplamente utilizado na indústria inorgânica com grande ênfase na indústria cerâmica.

2.3.1 Sílica Cristalina

À pressão atmosférica, a sílica ocorre na natureza em três diferentes formas cristalinas: quartzo, tridimita e cristobalita. A forma mais freqüente é o quartzo, o qual apresenta-se como cristal transparente quando puro, mas que mostra uma grande variedade de cores quando contém impurezas. São conhecidas numerosas variedades de quartzo, tais como cristal de rocha, quartzo enfumaçado, ametista, citrino, quartzo rosa, entre outros (Ohlweiler, 1971). A tridimita e a cristobalita são espécies minerais mais raras que o quartzo, associadas ao último estágio de cristalização das rochas vulcânicas (Grimshaw, 1971). Cada uma das três referidas formas cristalinas apresenta duas modificações polimórficas, uma de baixa temperatura (α) e outra de elevada temperatura (β) (Amorós et al., 1994; Barba et al., 1997). A forma mais estável de sílica à temperatura ambiente é o quartzo α . Este se transforma em quartzo β a 573°C, e permanece estável até 870°C. Por resfriamento, verifica-se a inversão para a forma original. Entre 870°C e 1470°C permanece estável a forma tridimita β_2 ; de 1470°C até 1710°C ela se modifica para a cristobalita β ; acima de 1710°C ocorre a fusão da sílica. Sob resfriamento normal, a tridimita β_2 sofre inversão para tridimita β_1 , em torno de 163°C, permanecendo metaestável até 117°C; abaixo dessa temperatura ocorre outra inversão para tridimita α . A fase β da cristobalita mantém-se metaestável entre 270°C e 170°C, abaixo dessa temperatura ocorre uma inversão para cristobalita α .

2.3.2 Sílica Amorfa

A sílica amorfa, estrutura formada de átomos com orientação somente à curta distância é um material de fácil moagem e quando moído, altamente reagente. Suas propriedades principais são a baixa condutividade térmica e a elevada resistência ao choque térmico. Desta forma, é um componente desejável na composição de produtos cerâmicos como refratários e isolantes térmicos que sofrerão intensa ação do calor e variação brusca de temperatura.

A estrutura da sílica vítrea é metaestável e, portanto tem a tendência de mudar-se lentamente para a forma cristalina mais estável, de menor energia livre. Se ela for mantida na temperatura acima de 870°C, por um longo período, recristaliza-se em cristobalita e eventualmente em tridimita, se as condições forem favoráveis, ou seja, por meio de agentes catalisadores principalmente íons alcalinos, que promovem a formação da tridimita (Grimshaw, 1971).

2.4 Processo Siderúrgico e Seus Resíduos

Várias etapas compõem o processo siderúrgico, sendo a redução e o refino as primeiras. Nestas é gerado ferro gusa e aço respectivamente, **Figura 2**.

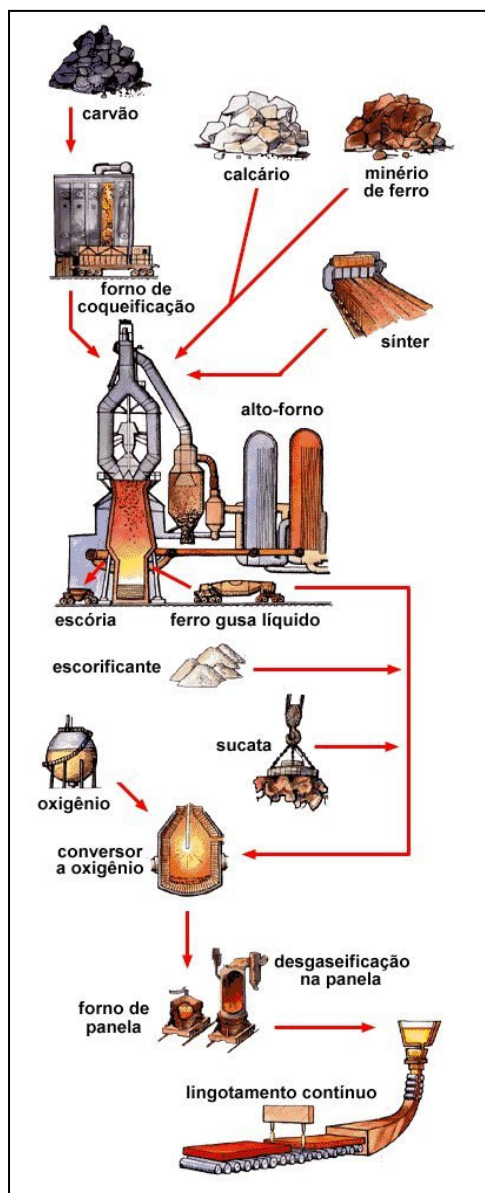


Figura 2 - Fluxograma esquemático simplificado do processo siderúrgico (Gerdau, 2005).

Inicialmente, realiza-se no carvão mineral uma operação de eliminação de impurezas conhecida como coqueificação. Na coqueria, constituída por uma série de fornos específicos, o carvão é carbonizado em ausência de ar, com liberação de substâncias voláteis ($1100^{\circ}\text{C}/15$ a 25 h). O produto resultante, o coque metalúrgico, é um resíduo poroso composto basicamente por carbono, com elevada resistência mecânica e alto ponto de fusão. O coque é encaminhado para o alto-forno, enquanto finos de coque são enviados à sinterização. (Kirk et al., 1978; COSIPA, 2005)

O carvão exerce duplo papel na obtenção do aço. Como combustível, permite alcançar elevadas temperaturas (cerca de 1500°C) necessários a fusão do minério. Como redutor, associa-se ao oxigênio que se desprende do minério à elevadas temperaturas, deixando livre o ferro. (IBS, 2005)

Os finos de minério de ferro resultantes do beneficiamento são preparados pela aglomeração, por meio dos processos de sinterização (aproveitamento de finos de 8 a $0,15$ mm) ou pelletização (aproveitamento de finos abaixo de $0,5$ mm), obtendo-se assim, sinter e pelotas que servirão como minérios aglomerados para a produção do aço (Belgo, 2002).

A etapa seguinte do processo siderúrgico é a redução do minério de ferro em um alto-forno a temperaturas acima de 1200°C . O processo de redução consiste na combustão contínua do carbono contido no coque, ativada pela insuflação de ar quente, fornecendo calor necessário para redução do minério pelo gás carbônico, o qual perde moléculas de oxigênio e transforma-se em gusa líquido. O fundente adicionado, por ter um ponto de fusão mais baixo, é o primeiro componente da mistura a formar fase líquida, atuando assim como agente de fluidificação das impurezas contidas na carga do alto-forno, formando a escória que é separada do metal por diferença de densidade. (Colpaert, 1974; Belgo, 2002; Gerdal, 2005; IBS, 2005)

Obtém-se, como produto principal a partir do processo de redução, ferro na forma líquida, denominado ferro gusa ou ferro de primeira fusão, e escória em estado de fusão como produto secundário, a qual recebe a denominação de escória de alto-forno (Colpaert, 1974; Belgo, 2002; IBS, 2005).

Constituída em sua maior parte por aluminossilicatos de cálcio sob a forma vítrea, resultantes da remoção dos componentes não voláteis do minério, das cinzas do coque e do material utilizado como fundente, a escória de alto-forno possui como constituintes majoritários SiO_2 , Al_2O_3 e CaO (Campos Filho, 1981; Belgo, 2002).

O ferro gusa líquido é então transportado pelo carro torpedo para uma estação de dessulfuração, onde são reduzidos os teores de enxofre a níveis aceitáveis através da adição de carvão de cálcio (CaC_2). A seguir, o carro torpedo transporta o ferro gusa dessulfurado para a etapa de refino na aciaria. (Belgo, 2002; COSIPA, 2005)

O conversor é o equipamento responsável pelo refino do metal, tratamento que transformará o ferro em aço. Nesta etapa, o ferro gusa líquido misturado a ligas metálicas específicas sofre um processo de modificação da composição química, com redução do teor de carbono e impurezas presentes através da injeção de oxigênio que funciona como catalisador, obtendo características específicas e transformando-se em aço. As impurezas oxidadas formam uma nova escória, denominada escória de aciaria, sendo sua composição química função da matéria-prima, da tecnologia de produção do aço e até mesmo do revestimento do conversor. De acordo com o produto final pretendido, o aço pode ainda ser refinado através da injeção de cálcio-silício, da degaseificação a vácuo e de tratamento secundário no forno panela, com o objetivo de ajustar sua composição química e temperatura, de acordo com as especificações da norma ou exigências do cliente. (Belgo, 2002; COSIPA, 2005; Gerdau, 2005)

Os processos de refino envolvem normalmente o uso de conversores a base de oxigênio ou fornos elétricos a arco de fusão, e podem utilizar, além do ferro gusa obtido na redução, sucata de aço ou de ferro fundido.

Após este tratamento, o aço líquido refinado segue para o lingotamento, no qual será vazado continuamente através de um molde passante refrigerado a água, com a seção desejada, onde solidifica na forma de um perfil contínuo o qual é cortado em tarugos com tamanhos convenientes para a etapa de laminação subsequente (Belgo, 2002; COSIPA, 2005; Gerdau, 2005).

Finalmente, a terceira fase clássica do processo de fabricação do aço é a laminação. Nesta, o aço, em processo de solidificação é deformado mecanicamente e transformado em produtos siderúrgicos utilizados pela indústria de transformação, tais como chapas grossas e finas, bobinas, vergalhões, arames, perfilados, barras e etc. (Campos Filho, 1981; Belgo, 2002; IBS, 2005)

Durante o processo de fabricação do aço, seja ele comum ou especial, vários tipos de resíduos (pós, escórias, lamas, carepas) são gerados, e grande parte deles é descartado em aterros controlados, ocasionando um aumento de custo para o processo devido aos gastos com transporte, principalmente.

A reciclagem dos resíduos siderúrgicos, dentre outros, deve ser vista também como um caminho alternativo para a diminuição dos custos no processo, da exploração de recursos naturais e insumos em geral. Dependendo das propriedades de cada resíduo, estes podem ser utilizados como fonte de energia na própria siderúrgica, ser reciclados como matéria-prima para produção de aço, ou ser aplicados na elaboração de outros materiais, como na construção civil.

Segundo Nolasco Sobrinho et al. (2000), o Brasil é um candidato em potencial para aplicação de técnicas básicas de reciclagem. Para estes autores, a utilização de determinados resíduos siderúrgicos pode ser feita no próprio processo de geração, utilizando-se de técnicas simples como a briquetagem, gerando receita e diminuindo a poluição causada ao meio ambiente.

Segundo dados do Instituto Brasileiro de Siderurgia (IBS, 2005), a produção mundial de aço bruto no ano de 2004 foi de aproximadamente 1035 milhões de toneladas. Deste total, 43,5% correspondem aos resíduos gerados por tonelada de aço produzida. Deste montante, o Brasil participou com a produção de 32,9 milhões de toneladas, com geração de aproximadamente 14,31 milhões de toneladas de resíduos.

Nas etapas de redução do minério de ferro para obtenção do ferro gusa e no refino deste para obtenção do aço, são gerados como resíduos pós, lamas e escórias (alto-forno e aciaria) principalmente (Nolasco Sobrinho et al., 2000; IBS, 2005). No Brasil, cerca de 80% dos resíduos gerados nas indústrias de ferro e aço são escórias, principalmente escórias de alto-forno (IBS, 2005).

Durante a etapa de laminação do aço gera-se além de lama, um outro tipo de resíduo chamado carepa, constituído basicamente por óxidos de ferro podendo conter contaminantes como óleos e graxas (Nolasco Sobrinho et al., 2000).

A escória de alto-forno, considerada o resíduo gerado em maiores proporções, entre 15 e 35% por tonelada de ferro gusa produzido, é praticamente toda reciclada como insumo na construção civil para fabricação de cimento (Szekely, 1995; Ferreira, 2000; Nolasco Sobrinho et al., 2000).

Os pós e lamas gerados durante a limpeza a seco e pela lavagem dos gases emitidos na saída do forno, respectivamente, são constituídos essencialmente das cinzas resultantes da queima do coque e de materiais inertes contidos na ganga. Estes representam de 1 a 4% do ferro gusa produzido. Devido à sua pequena geração, são pouco usados comparativamente às escórias. Em alguns casos, estes são parcialmente empregados na sinterização, porém, na maioria das

vezes são descartados a céu aberto ou em aterros. (Campos Filho, 1981; Szekely, 1995; Nolasco Sobrinho et al., 2000)

Uma alternativa de utilização das lamas e poeiras segundo Nolasco Sobrinho et al. (2000) é a injeção destes através das ventaneiras dos alto-fornos como fonte de carbono e minério de ferro. Dependendo do tipo de equipamento utilizado para a obtenção do aço, os percentuais dos resíduos gerados são diferenciados.

Para Nolasco Sobrinho et al. (2000) é impossível riscar a palavra resíduo do dicionário dos fabricantes de aço. Porém, o que antes era considerado indesejado, hoje é tratado como um recurso valioso. Esta mudança brusca foi devida ao efeito direto das rigorosas leis de controle da poluição em todos os setores, o que levou a um aumento da conscientização pública, fazendo com que muitas empresas reavaliassem seus processos de fabricação visando uma redução das emissões de resíduos, utilizando-se dos recursos disponíveis, ao invés de se fazer grandes investimentos.

Carepa é o nome dado ao resíduo sólido composto majoritariamente por óxidos de ferro (>90% em massa) formado através da oxidação da superfície do aço (devido a forte afinidade com o oxigênio) quando este a elevada temperatura é resfriado até a temperatura ambiente. (Relatório, 1999; Santos et al., 2000, Santos et al., 2002)

Os óxidos de ferro que constituem a carepa formam-se em duas camadas mais ou menos regulares. A camada interna, junto ao metal, composta basicamente por FeO (wustita), e a camada externa, constituída por três subcamadas, uma de FeO e Fe₃O₄ (magnetita), uma de magnetita pura e a camada mais externa, extremamente delgada, composta por Fe₂O₃ (hematita). (Santos et al., 2000; Santos et al., 2002; Hernandez Júnior et al., 2003). Além do ferro, elementos como manganês, cromo, níquel e silício podem ficar incorporados na carepa (Santos et al., 2000).

O metal a elevada temperatura reage rapidamente com o oxigênio formando uma camada de óxido de ferro com baixa aderência. A carepa, por sua natureza não metálica, é então removida para evitar a formação de inclusões que diminuem significativamente a qualidade do aço durante sua conformação metálica por laminação ou outro processo de deformação plástica. (Relatório, 1999)

A carepa pode ser gerada nos processos de lingotamento, laminação e trefilação.

No lingotamento, o aço sai da coquilha pela parte de baixo a uma velocidade de 1 a 1,5 m/min, ainda incandescente, e, durante o seu deslocamento para baixo ou para frente, é resfriado

progressivamente pelo ar ambiente, sendo então subdividido pela máquina cortadeira em comprimentos pré-determinados. No momento em que o lingote incandescente entra em contato com o ar ambiente, é formada a película de carepa na superfície do metal devido a oxidação.

No processo de laminação, os tarugos de aço são aquecidos nos fornos de reaquecimento a temperatura em que possam deformar plasticamente, na faixa de 1000 a 1200°C. Com o auxílio de um guindaste de garra, os blocos são colocados no começo de uma linha de laminação sobre uma plataforma basculante, na qual se depositam os blocos sobre uma pista de roletes. Os blocos são em seguida levados aos laminadores de desbaste, aos laminadores de preparação ou intermediários e por fim aos de acabamento, num movimento alternado ou contínuo. São os laminadores de desbaste que retiram a carepa formada. (Snoeijer, s. d.; Gerdau, 2005)

O processo de trefilação (fabricação de arames) consiste na transformação mecânica feita a frio no sentido de reduzir o diâmetro do produto (fio máquina obtido na laminação) de acordo com a especificação desejada. O produto é acumulado na forma de bobina e serve de matéria-prima na fabricação de muitos produtos comerciais (pregos, arames galvanizados ou não, etc). (Snoeijer, s. d.)

O processo de retirada da carepa é chamado descarepação, podendo ser mecânico (descascamento) ou químico (decapagem). O processo mecânico consiste no dobramento e escovamento da carepa. Já o processo químico retira a carepa com soluções diluídas de HCl ou H₂SO₄. (Snoeijer, s. d.; Hernandez Júnior et al., 2003)

No ano de 1999, a empresa Gerdau - Aços Finos Piratini em parceria com a empresa Indústrias de Artefatos de Cimento Berbigier estudaram a viabilização técnica da reciclagem da carepa de aço produzida, como componente na confecção de artefatos de cimento (lajotas para calçamento). A utilização da carepa para este fim visou à substituição da brita e da areia. Com uma proporção de 75% de carepa e 25% de cimento convencional, os artefatos obtidos apresentaram propriedades químicas e estruturais adequadas para este fim. (Relatório Gerdau, 1999)

As carepas geradas no processo de lingotamento e laminação, além de serem matéria-prima de potencial interesse para os setores cimenteiros e de artefatos de concreto, podem também ser utilizadas na fabricação de fitas magnéticas. (Sviech, 2004)

Silva et al. (2004) compararam a qualidade do cimento convencional com o que emprega minério de ferro sintético, obtido a partir da mistura de carepa de aço com outros compostos químicos que constituem, em média, o convencional. As análises revelaram que o minério de

ferro sintético utilizado ainda não produz um cimento com a qualidade daquele que utiliza o natural, mas indicam um caminho a ser pesquisado.

Não há um levantamento específico do percentual de carepa gerado e reciclado a nível mundial ou nacional, somente valores referentes à produção interna de cada indústria siderúrgica (IBS, 2005).

2.5 Cor

A cor é uma sensação percebida pelos olhos, e que é interpretada pelo cérebro, quando se observa um objeto colorido. A percepção da cor envolve aspectos físicos, fisiológicos e psicológicos, portanto, é um fenômeno psicobiofísico. (Billmeyer, 1978; Nassau, 1983).

As tentativas de explicar racionalmente o fenômeno “cor” datam da Grécia Antiga, em que filósofos como Aristóteles, Platão, dentre outros, tentavam explicar a sua origem. Mas foi a experiência de Newton, com um prisma, realizada em 1730, mostrando que a luz pode ser decomposta em sete feixes principais (púrpura, violeta, azul, verde, amarelo, laranja e vermelho), que deu origem ao estudo da colorimetria. (Heine et al., 1998)

No final do século XIX, com a descoberta de Maxwel de que a luz era, na verdade, uma onda eletromagnética, esta pode, então, ser classificada pelos seus comprimentos de onda (λ), dando origem ao espectro de radiação eletromagnética, **Figura 3**, que cobre uma faixa extremamente larga, desde ondas de rádio (com comprimentos de onda de quilômetros) a ondas de raios cósmicos (com comprimentos de onda menores que 10^{-13} m).

A região de luz que os olhos humanos podem ver é chamada de região de luz visível, compreendida entre 400 e 700 nm, somente comprimentos de onda específicos situados dentro dessa região estimulam a retina do olho humano. A luz refletida de um objeto e que reconhecemos como cor é uma mistura de luz nos vários comprimentos de onda dentro da região do visível. (Billmeyer, 1978; Heine et al., 1998; Lópes et al., 2001)

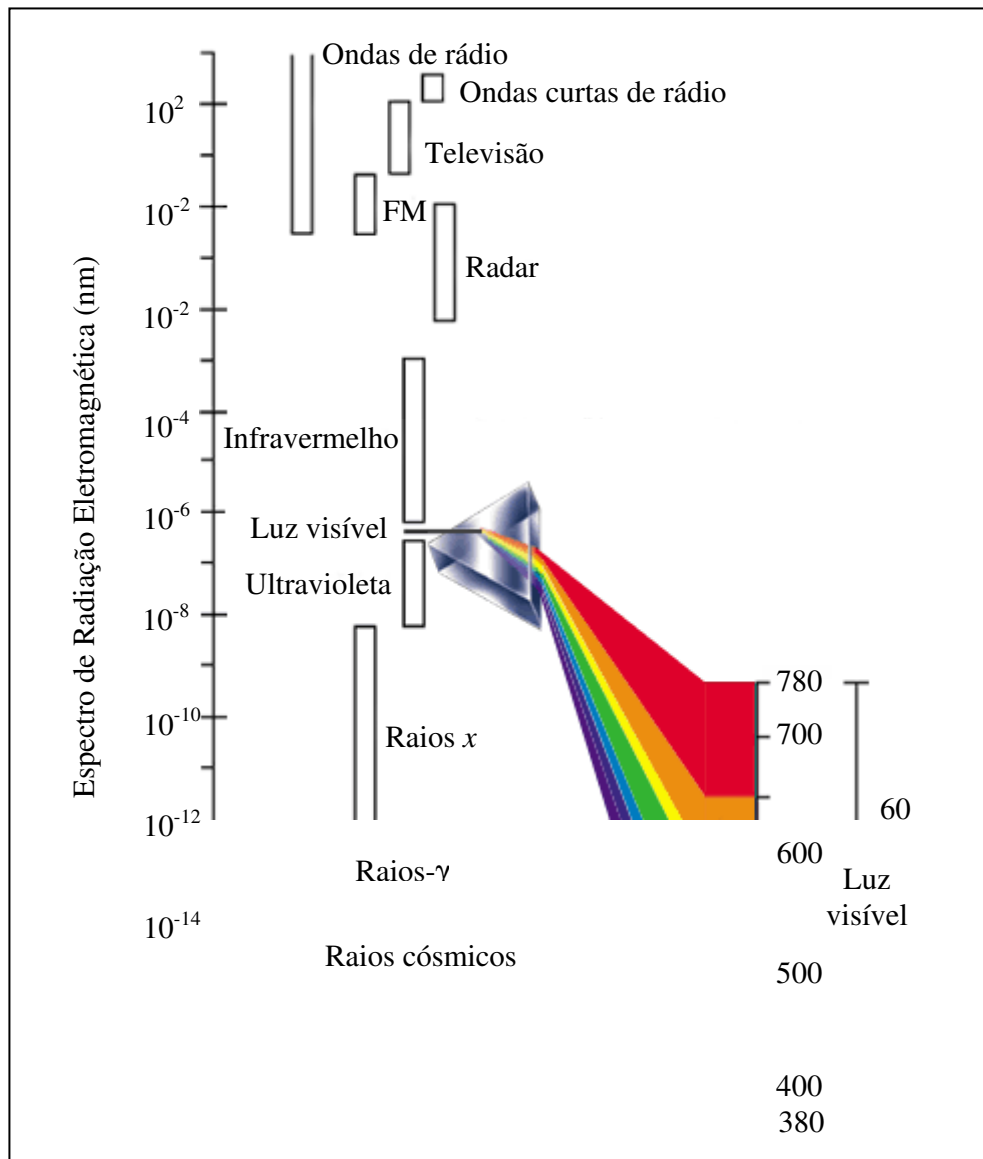


Figura 3 - Espectro de radiação eletromagnética (Linocolor, 2004).

A **Tabela 3** apresenta a cor espectral para cada faixa do comprimento de onda na região do visível.

Tabela 3 - Comprimentos de onda do espectro da luz visível (Billmeyer, 1978; Heine et al., 1998; Lópes et al., 2001).

λ (nm)	Cor Espectral
400 - 430	Violeta
430 - 500	Azul
500 - 570	Verde
570 - 590	Amarelo
590 - 610	Laranja
610 - 700	Vermelho

2.5.1 Reflectância Espectral das Cores

As cores são obtidas pela mistura de vários comprimentos de onda da luz visível em proporções apropriadas. A sensação da cor somente se concretiza após uma complexa operação na qual o cérebro processa os estímulos recebidos. Portanto, cada cor corresponde a um espectro característico.

A **Figura 4** apresenta o espectro ou gráfico de reflectância espectral de diferentes cores. Este mostra o percentual de luz refletida (reflectância) em cada comprimento de onda ou em cada faixa de comprimento de onda na região do visível. Para um objeto verde, por exemplo, o percentual significativo de reflectância encontra-se na faixa de 500 a 570 nm.

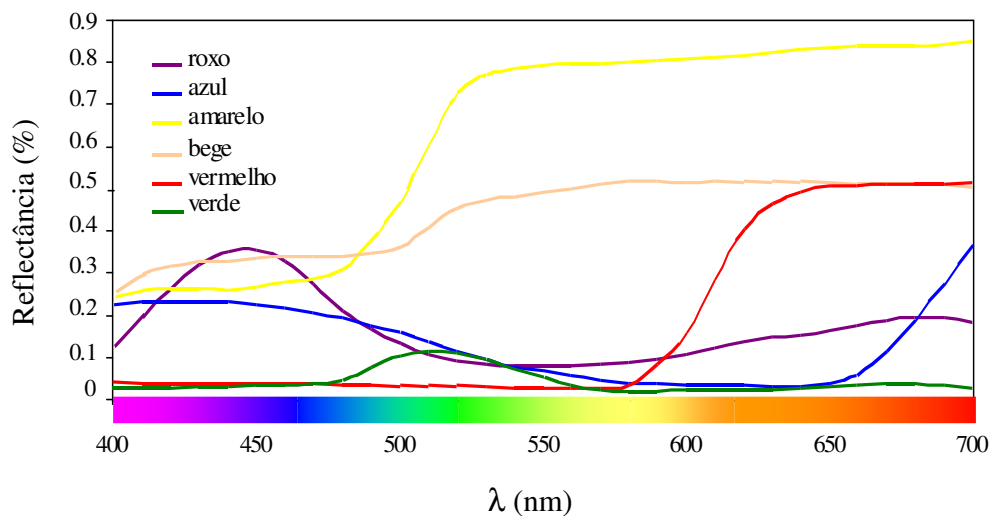


Figura 4 - Gráfico de reflectância espectral de diferentes cores (Petter et al., 2000).

2.5.2 Parâmetros Colorimétricos

Ao longo dos anos ficou claro que são necessários três parâmetros para se caracterizar uma cor do ponto de vista sensorial: tonalidade, luminosidade e saturação (Billmeyer, 1978; Heine et al., 1998; Eppler et al., 2000; Lópes et al., 2001).

- tonalidade: é o atributo pelo qual se identifica a cor percebida em cada faixa de comprimento de onda do espectro visível, isto é, é ela que define se a cor em análise é o violeta, verde, etc;

- luminosidade ou claridade: refere-se à sensação produzida por uma superfície colorida quando iluminada por uma luz branca de intensidade constante, ou seja, é a quantidade de luz refletida ou transmitida por esta superfície. Uma cor clara apresenta uma sensação intensa, portanto, a luminosidade é alta. Uma cor escura apresenta uma sensação fraca e, portanto, a luminosidade é baixa;

- saturação: é o atributo que estima a proporção de saturação ou pureza da cor. Quanto mais intensa for a cor, maior a sua saturação. Ao contrário, quanto mais clara (tendendo ao branco) como rosa e verde claro, menor é a saturação. É através da saturação que o rosa é discriminado do vermelho e o azul celeste do azul marinho.

2.5.3 Elementos da Cor

A percepção das cores envolve a participação de três elementos fundamentais: a fonte luz (iluminante); o objeto cuja cor está sendo avaliada e o observador (Billmeyer, 1978; Heine et al., 1998; Eppler et al., 2000; Lópes et al., 2001).

2.5.3.1 Fontes de Luz

Se alterarmos a fonte iluminante, que possui um espectro de radiação definido, por outro, com um espectro de radiação diferente, poderá ocorrer uma sensível variação na intensidade e na tonalidade da cor, pois o que vemos nada mais é do que parte desse espectro refletido pelo objeto.

Assim um mesmo objeto observado sob a luz do dia, sob uma lâmpada incandescente e sob uma lâmpada fluorescente poderá apresentar cores distintas, isso porque estas fontes de luz possuem espectros diferentes. A luz do dia tem distribuição larga de comprimentos de onda, a lâmpada incandescente possui maior participação de comprimentos de onda elevados, tornando

sua cor amarelada e a lâmpada fluorescente privilegia determinados comprimentos de onda que fazem com que esta tenha cor levemente azulada. Por esse motivo, o fato de dois objetos apresentarem a mesma cor sob determinada fonte de luz não significa que o mesmo se dará para outra fonte de iluminação que emita um espectro diferente. Tal fenômeno, em que duas cores são similares sob uma fonte de luz, mas diferentes sob outra é chamado de metamerismo. (Billmeyer, 1978)

Devido à existência de diferentes fontes de luz, a “Comissão Internacional de l’Eclairage (CIE)” ou seja, Comissão Internacional de Iluminação, interessada em luz e cor definiu as características espectrais de vários iluminantes. Os mais utilizados são:

- iluminante padrão A: corresponde a luz incandescente, deve ser usado para medir a cor de objetos que serão iluminados por lâmpadas incandescentes;
- iluminante padrão C: corresponde a luz do dia, deve ser usado para medir a cor de objetos que serão iluminados pela luz do dia na faixa de comprimento de onda do visível, não incluindo radiação ultravioleta;
- iluminante padrão D₆₅: corresponde a luz média do dia, deve ser usado para medir a cor de objetos que serão iluminados pela luz do dia, incluindo radiação ultravioleta.

2.5.3.2 Objeto Avaliado

Quando uma fonte de luz incide sobre um objeto, três fenômenos diferentes podem ocorrer: reflexão, absorção e transmissão. A transmissão está relacionada com a translucidez do objeto. Do ponto de vista da percepção da cor, os fenômenos de absorção e reflexão são os mais relevantes. Este fato decorre da capacidade de absorver ou refletir determinados comprimentos de onda, que é uma característica específica de cada material. Desta maneira, a cor de um determinado objeto é uma decorrência dos comprimentos de onda que ele é capaz de absorver e conseqüentemente daqueles que reflete. Assim um objeto é visto como vermelho unicamente porque reflete somente a fração do espectro correspondente ao comprimento de onda da cor vermelha. Um objeto branco é capaz de refletir todos os comprimentos de onda da região visível do espectro. De maneira análoga, um objeto preto absorve todos os comprimentos de onda da região visível do espectro.

2.5.4 Espaços Colorimétricos

Espaço de cor é o método utilizado para expressar a cor de um objeto ou uma fonte de luz usando algum tipo de notação, como números. Representar uma cor através de números sempre foi uma idéia atrativa, pois facilitaria consideravelmente a comunicação e a comparação entre as cores, permitindo inclusive um tratamento quantitativo dessas diferenças.

Para que a comunicação da cor de um objeto fosse mais fácil e precisa, a CIE desenvolveu métodos para expressar a cor numericamente. Os dois métodos mais conhecidos são o espaço de cor Y_{xy} , criado em 1931, e o espaço de cor $L^* a^* b^*$ criado em 1976. (Billmeyer, 1978; Heine et al., 1998; Eppler et al., 2000; Lópes et al., 2001).

2.5.4.1 Espaço de Cor Y_{xy}

O método do espaço colorimétrico Y_{xy} , baseia-se no sistema de percepção das cores pelo olho humano (tristímulos).

Os valores tristímulos e o espaço de cor Y_{xy} associados formam a base do espaço de cor CIE para representar a cor em duas dimensões independentes da luminosidade, ou seja, em um plano de mesma intensidade luminosa. O conceito para os valores tristímulos XYZ (X = vermelho, Y = verde, Z = azul) é baseado na teoria dos três componentes da visão a cores, que afirma que os olhos possuem receptores para três cores primárias (vermelho, verde e azul) e que todas as cores são vistas como misturas dessas três cores. O valor de Y é a luminosidade (que é idêntico ao valor tristímulo Y) e x e y são as coordenadas cromáticas calculadas dos valores XYZ.

O diagrama de cromaticidade para o espaço de cor x e y da CIE é mostrado na **Figura 5**. Neste diagrama, cores acromáticas estão representadas em direção ao centro do diagrama, onde o centro apresenta saturação zero ($X=Y=Z$), em direção as extremidades, a cromaticidade aumenta e as cores apresentam saturação igual a 1.

A definição de cor baseada nos valores tristímulos, representada através das coordenadas X, Y e Z, apresenta o inconveniente de não dispor de ferramentas adequadas para estudos visando diferenciar duas cores. Portanto, neste sistema, as diferenças de cor não são uniformes e o sistema é dito ser não uniforme. (Heine et al., 1998)

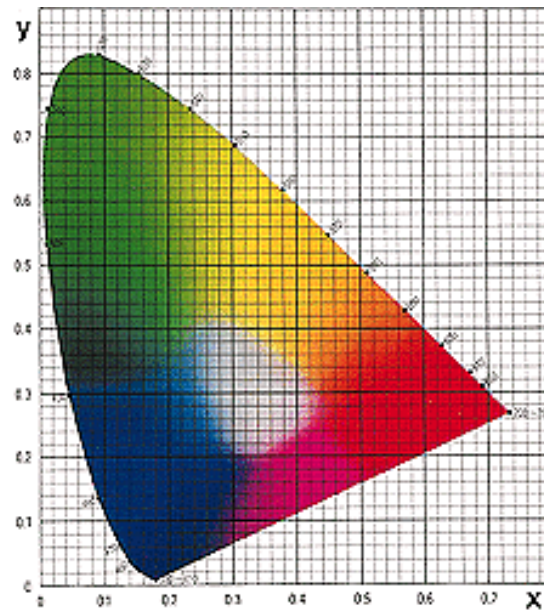


Figura 5 - Diagrama de cromaticidade xy (Linocolor, 2004).

2.5.4.2 Espaço de Cor $L^* a^* b^*$

O espaço de cor $L^* a^* b^*$ (também referido como CIELAB) é atualmente um dos espaços de cor mais populares para medida da cor de objetos, e é atualmente usado em todos os campos visuais. Este é um dos espaços de cor uniforme definido pela CIE, com a intenção de reduzir um dos principais problemas do espaço de cor original Yxy , onde distâncias iguais no diagrama de cromaticidade xy não correspondem a diferenças de cor iguais percebidas.

No espaço de cor $L^* a^* b^*$, os valores dos tristímulos X , Y e Z são transformados em valores representados em eixos igualmente ortogonais. L^* é o eixo central e indica luminosidade, e a^* e b^* são as coordenadas de cromaticidade.

No diagrama de cromaticidade representado pela **Figura 6**, L^* representa o percurso do espaço cor desde o preto até o branco em uma escala de 0 a 100, a^* e b^* indicam direções de cor onde: $+a^*$ é a direção do vermelho, $-a^*$ é a direção do verde, $+b^*$ é a direção do amarelo e $-b^*$ é a direção do azul. Quando os valores de a^* e b^* aumentam e a posição se move para fora do centro, a saturação da cor aumenta. Os eixos a^* e b^* interceptam por ângulos retos na origem (0,0) correspondente ao ponto acromático no centro do diagrama.

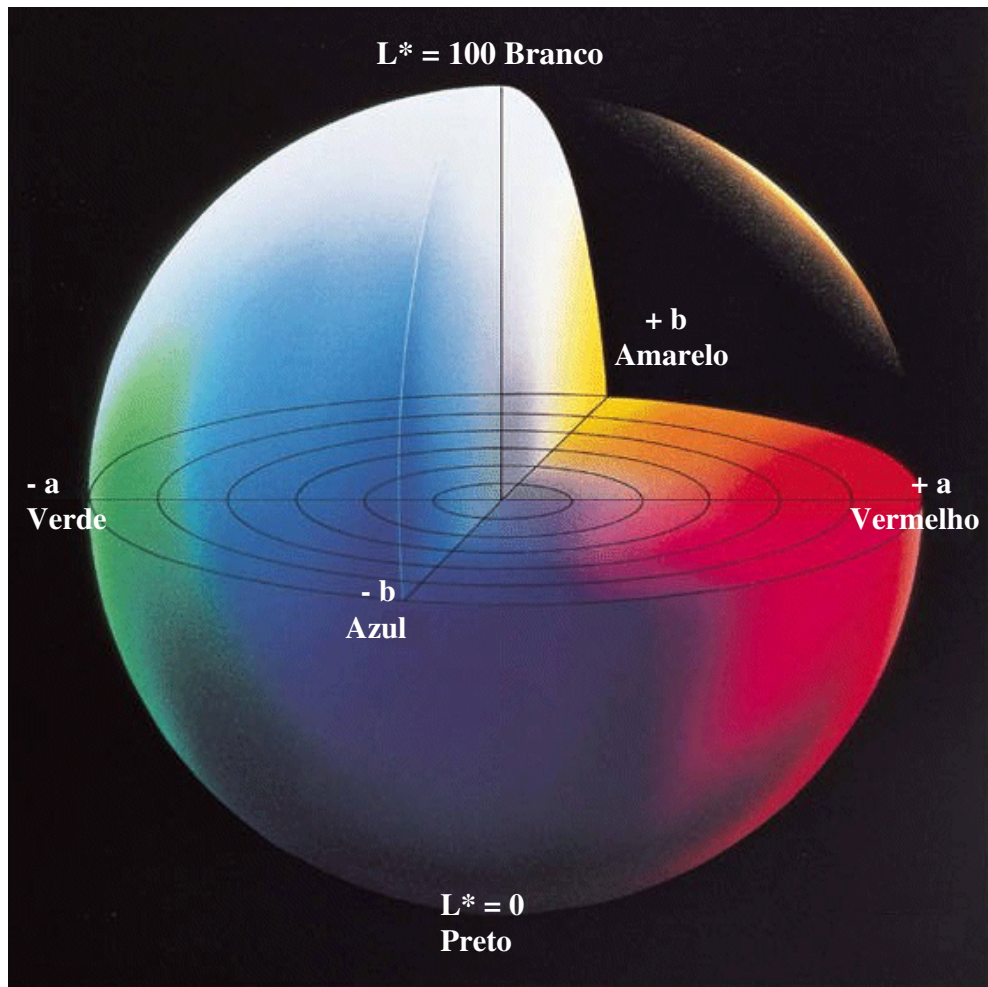


Figura 6 - Espaço de cor $L^*a^*b^*$ (Linocolor, 2004).

2.5.5 Diferenças de Cor

A quantificação da diferença entre duas cores é medida pelo parâmetro ΔE (distância entre dois pontos num espaço de cor). A **Tabela 4** apresenta a sensibilidade da visão em função do valor numérico de diferença de cor obtido (Petter et al., 2000).

Tabela 4 - Sensibilidade de percepção do olho humano em função do valor numérico da diferença de cor (ΔE) (Petter et al., 2000).

ΔE	Diferenças de Cor
< 0,2	Imperceptível
0,2 a 0,5	Muito pequena
0,5 a 1,5	Pequena
1,5 a 3,0	Distinguível
3,0 a 6,0	Facilmente distinguível
6,0 a 12,0	Grande
>12,0	Muito grande

2.5.6 Origem da Cor nos Sólidos Inorgânicos

A cor, nos sólidos inorgânicos e neste caso em materiais cerâmicos, é produzida pela dissolução de óxidos de metais ou pela introdução de pigmentos no esmalte fundido (Metthes, 1990). A cor de um pigmento cerâmico está relacionada às posições das bandas de absorção ou reflexão na faixa de comprimentos de onda do espectro visível (Lópes et al., 2001).

Na indústria cerâmica, os pigmentos mais usados são aqueles compostos por elementos de transição, os quais se caracterizam por apresentar os orbitais “d” (metais de transição) ou “f” (terras raras) incompletos, e que possibilitam os fenômenos de transições eletrônicas dentro dos níveis d-d e de transferência de carga, na qual um elétron é transferido entre um ânion e um cátion, fenômenos estes responsáveis pela aparição da cor (Lópes et al., 2001). No entanto, a cor de um pigmento pode variar em função do número de coordenação do metal e da natureza do seu ambiente. Assim, o íon individual no seu estado de oxidação tem forte influência nos fenômenos de absorção. (Lópes et al., 2001)

2.5.7 Mecanismos de Obtenção da Cor nos Vidrados Cerâmicos

De forma geral pode-se dizer que para colorir um vidrado ou esmalte cerâmico existem dois mecanismos básicos:

- desenvolvimento da cor na mesma rede do silicato (como parte integrante da rede), podendo ou não ser parte fundamental da rede do silicato. Este mecanismo pode ser subdividido em dois outros grupos:

- íons solúveis que originam cor e formam parte da estrutura fundamental da sílica;
- suspensões coloidais distribuídas no esmalte;
- inclusão ou mistura de partículas individuais de pigmentos calcinados na estrutura do esmalte.

2.5.7.1 Íons Dissolvidos

Em um esmalte fundido a distribuição dos tetraedros de sílica (SiO_4) é desordenada. Um íon de Si^{4+} se aloja no espaço vazio que deixam entre si os quatro ânions O^{2-} . Cada tetraedro possui valências livres para unir-se a outros cátions Si^{4+} e conseguir a neutralidade elétrica no sólido formando-se cadeias, redes laminares e redes espaciais, cujos elementos construtivos são tetraedros SiO_4 . Neste caso, os íons oxigênio tendem a orientar-se como no quartzo cristalino, mas devido a alta viscosidade isso não ocorre e ao se resfriar o vidro, a distribuição irregular é mais semelhante a de um líquido do que a de um sólido. (Lópes et al., 2001)

Os cátions como o cálcio ou o sódio quando estão nesta estrutura ocupam espaços entre a distribuição de poliedros de silicato (redes tridimensionais), rodeando-se de ânions O^{2-} , para compensar cargas elétricas. Alguns elementos anfóteros como o boro, alumínio e fósforo quando não estão em excesso, podem substituir parte dos átomos do silício na rede de silicato dissolvendo-se na estrutura.

Alguns cátions, que ocupam espaços entre os grupos silicato sofrem uma modificação da estrutura que permite o salto de elétrons entre níveis com uma emissão de energia na região visível, produzindo coloração nos esmaltes. Entre esses cátions estão os dos elementos de transição como o ferro, cobalto, cobre, urânio, cério, cromo e manganês.

A origem da cor depende do estado de oxidação e do número de coordenação do íon metálico. No estado fundido, o equilíbrio é influenciado pela composição do esmalte (competição entre os íons de silício e os demais cátions pelo oxigênio), atmosfera, velocidade de resfriamento.

2.5.7.2 Suspensões Coloidais

Alguns metais como cobre, ouro, prata e platina, quando se encontram dispersos em forma de suspensão coloidal na matriz vítrea podem desenvolver coloração causada pela difusão seletiva da luz, onde o tamanho das partículas é menor que o comprimento de onda da luz

incidente. Exemplos deste mecanismo de coloração são o vermelho-rubi de cobre, ouro, cores de selênio e amarelo de prata.

2.5.7.3 Pigmentos Calcinados

Tratam-se da mistura de partículas cristalinas individuais do pigmento na estrutura de silicato do esmalte. A estabilidade dos pigmentos inorgânicos não depende somente de sua composição química, mas principalmente de sua estrutura cristalina. (Lópes et al., 2001)

2.5.7.4 Sais Solúveis

Esta forma de decoração é utilizada atualmente em grês porcelânico, sendo uma das mais recentes. Baseia-se no uso de sais solúveis ou de complexos de elementos cromóforos em solução. Estes compostos devido a sua solubilidade penetram na massa constituinte da peça cerâmica, primeiro nas camadas mais externas até atingirem o interior do substrato. Na queima ocorre a liberação do íon cromóforo, originando assim a cor. A difusão dos sais e a sua penetração nas peças permitem ampliar os efeitos decorativos.

2.6 Pigmento

2.6.1 Definição

De acordo com Heine et al. (1998) a palavra pigmento é originária do latim (*pigmentum*), que denota cor. Por mais de 300 mil anos, o *Homo Sapiens* e seus antecessores usaram pigmentos em suas cerimônias e na sua arte. Estes, em particular, usavam as cores preto, branco e vermelho, constituindo a chamada tríade familiar (Nassau, 1983).

Após a Idade Média, o termo pigmento também foi utilizado para designar todos os tipos de extratos de vegetais e plantas, especialmente os utilizados para colorir. Este termo é ainda hoje usado com este sentido na terminologia biológica, e é utilizado para referir-se a corantes de plantas ou de organismos animais que ocorrem como pequenos grãos no interior das células ou membranas, bem como depositados nos tecidos ou suspensos nos fluídos corporais. (Heine et al., 1998)

Para Nassau (1983), Bondioli et al. (1999) e SCI (2003), o termo pigmento indica um particulado sólido, orgânico ou inorgânico, branco, preto, colorido ou fluorescente, que consiste de pequenas partículas que são insolúveis no meio ao qual venha a ser incorporado.

Na indústria cerâmica é comum o uso do termo “corante” para designar materiais que conferem cor. Porém, é necessário a priori, definir exatamente o termo corante, o qual indica substâncias solúveis na matriz, e que uma vez misturadas ao meio perdem as próprias características estruturais e cristalinas, formando uma mistura homogênea; ao contrário dos pigmentos, os quais fornecem a cor através da simples dispersão mecânica no meio a ser colorido, sem interação com o mesmo, formando uma mistura heterogênea, conforme já fora definido anteriormente. (Nassau, 1983; Stefani, 1997; Bondioli et al., 1998a; Bondioli et al., 1999)

No setor cerâmico, os pigmentos são utilizados na produção de cerâmicas de revestimento e pavimento, seja na preparação de esmaltes ou na coloração de massa cerâmica de grês porcelanato, normalmente em proporções de 1 a 5% em massa (Bondioli et al., 1998a; Bondioli et al., 1998b; Monrós et al., 2003).

Indústrias de tintas, vernizes, plásticos, tintas para impressão de papel e tecidos, couro para decoração, materiais de construção, indústrias cerâmicas de revestimento, entre outras, são as maiores consumidoras de pigmentos em seus processos.

2.6.2 Classificação

São várias as tentativas para classificar os pigmentos cerâmicos. No entanto, nenhuma pode ser considerada definitiva, pois sempre é proposta alguma mais adequada à medida que os processos de síntese e caracterização evoluem, proporcionando inclusive, o descobrimento de novos pigmentos. Desta forma classificações atendendo à cor, estrutura, natureza química e cristalográfica, e inclusive aos aspectos de sua preparação e utilização industrial foram propostas. A classificação em função da cor dos pigmentos é a mais antiga já que é um critério chave para seu emprego.

Dentre as classificações existentes, a mais utilizada, porém não totalmente satisfatória, é aquela que divide os pigmentos em dois grupos gerais: pigmentos orgânicos e inorgânicos. Estes, por sua vez, subdividem-se em naturais (encontrados na natureza) e sintéticos (produzidos através de processos termoquímicos), **Figura 7**. (Nassau, 1983; Heine et al., 1998; Sala, 2003)

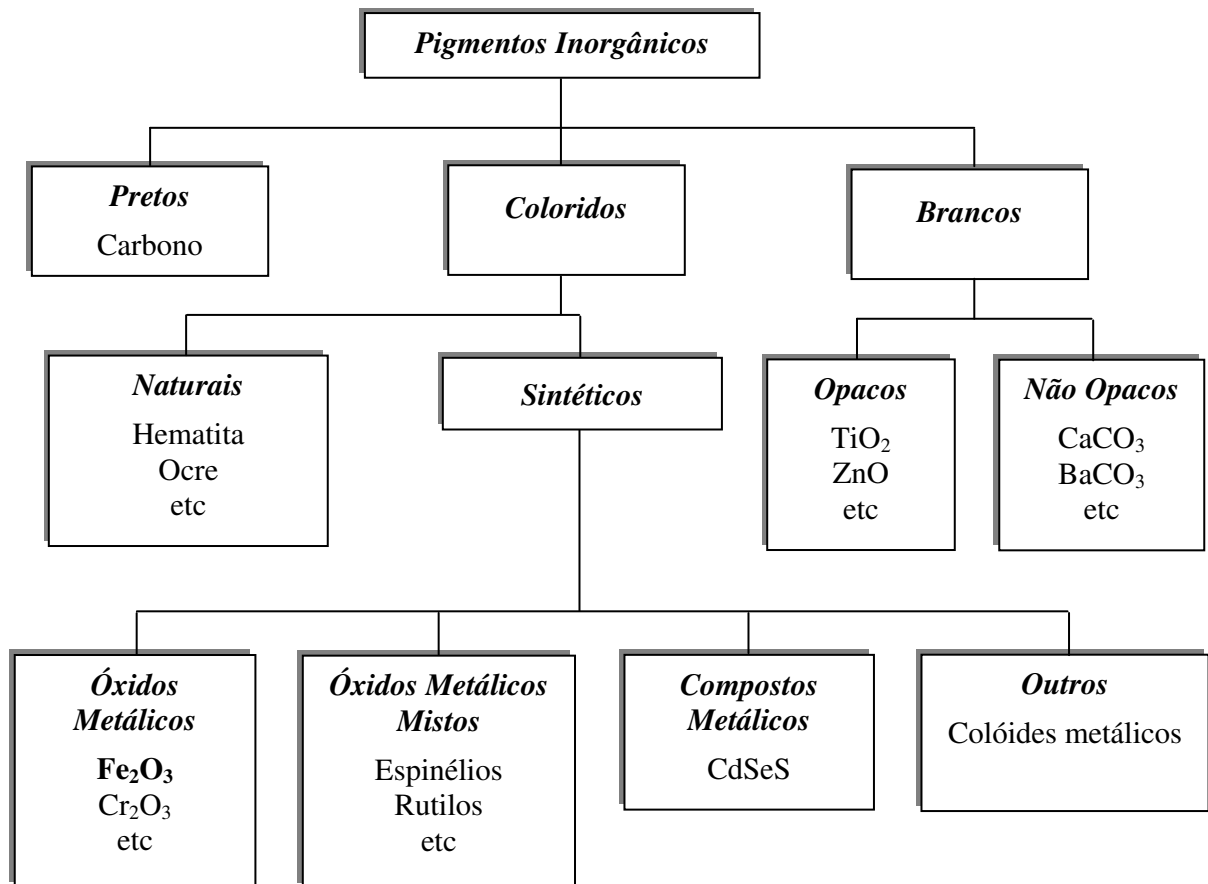


Figura 7 - Classificação dos pigmentos inorgânicos (Burgyan et al., 1983).

Para Lópes et al. (2001), este critério de classificação não parece adequado do ponto de vista químico ou estrutural, o que torna necessária a elaboração de critérios de avaliação mais adequados.

Ambos os grupos apresentam grande e crescente importância econômica. Qualquer que seja o emprego, tais pigmentos são concorrentes. Entretanto, as propriedades gerais, muito divergentes entre os grupos, sugerem o emprego de um ou de outro em aplicações bem definidas. Os pigmentos orgânicos se diferenciam dos inorgânicos principalmente pela vasta gama de tons muito brilhantes e pelo elevado poder de coloração. Por outro lado, os pigmentos inorgânicos apresentam, sobretudo uma excelente estabilidade química e térmica e também, em geral, uma menor toxicidade para o homem e para o meio ambiente. (Bondioli et al., 1998a)

Os pigmentos utilizados em aplicações cerâmicas são de natureza predominantemente inorgânica, podendo ser de origem natural ou sintética.

Os pigmentos inorgânicos naturais são aqueles encontrados na natureza e que por um período muito longo foram os únicos conhecidos e utilizados. Dentre estes, os mais utilizados são os óxidos simples e em particular os óxidos de ferro, que dão origem a diversas colorações, do amarelo ao marrom, e os espinélios contendo metais de transição, que encontram grande aplicação industrial já que apresentam boa capacidade de coloração e baixo custo. Um dos maiores inconvenientes para a utilização deste tipo de pigmento em escala de produção é a difícil reprodutibilidade das cores, especialmente se proveniente de locais diferentes. De acordo com o local de extração, podem apresentar características intrínsecas diferentes, e, portanto, serem pouco homogêneos, contendo geralmente diversos tipos e percentuais de impurezas. Desta forma, são poucas as substâncias naturais que podem ser utilizadas com segurança para obtenção de parâmetros colorimétricos constantes, isto devido à falta de regularidade na composição química. (Stefani, 1997; Bondioli et al., 1998a; SCI, 2003)

Os pigmentos inorgânicos sintéticos são compostos cristalinos complexos com diversas estruturas e se diferenciam dos naturais por serem preparados pelo homem mediante procedimentos químicos. O método de obtenção mais utilizado industrialmente prevê a calcinação dos precursores que contêm metais de transição. Neste caso, a reação que ocorre no estado sólido, prevê a utilização de diferentes tipos e quantidades de mineralizadores (até 10% em massa) com o objetivo de diminuir as temperaturas de síntese, que variam entre 500 e 1400°C conforme o sistema considerado. (Bondioli et al., 1998a; Heine et al., 1998; SCI, 2003)

De acordo com as definições de Bondioli et al. (1998a) e SCI (2003), os pigmentos inorgânicos sintéticos apresentam as seguintes propriedades:

- podem ser produzidos com um elevado grau de pureza química e uniformidade;
- podem ser estudados e formulados para originarem colorações dificilmente obtidas com pigmentos inorgânicos naturais;
- apresentam maior estabilidade térmica e química, o que permite a coloração de materiais produzidos a elevadas temperaturas;
- são mais caros que os pigmentos inorgânicos naturais por envolverem custos devido às rotas sintéticas.

Para Bondioli et al. (1998a) os pigmentos inorgânicos sintéticos são competitivos em relação aos inorgânicos naturais somente se os efeitos estéticos e a quantidade do pigmento

empregado puderem ser pelo menos equivalentes, para que a utilização destes possa ser também economicamente vantajosa.

Uma alternativa de classificação de pigmentos é a elaborada por W. D. J. Evans, a recomendada pela ISO (International Standard Organization) e DIN (Deutsches Institut für Normung – German Institute for Standardization) e a mais recente da DCMA (Dry Color Manufacturers Association) dos Estados Unidos.

A classificação realizada pela DCMA, **Tabela 5** organiza os pigmentos inorgânicos em 14 estruturas cristalinas identificando-as numericamente.

A primeira parte, numerada de 01 a 14 identifica o grupo estrutural ou mineralógico, a segunda parte numerada de 01 a 44 especifica os elementos químicos que constituem a estrutura e a terceira parte de 01 a 9 indica a cor produzida pelo pigmento. Alguns sistemas cristalinos e elementos cromóforos (elemento químico que origina a cor) aparecem em mais de uma família. (Eppler et al., 2000)

Apesar da classificação elaborada pela DCMA ser a mais completa publicada até hoje, esta não abrange os pigmentos de óxidos simples (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , etc.), os sistemas não óxidos (sulfetos, Se, S, Au, Pt) e os pigmentos de oclusão (por exemplo, pigmento vermelho de sulfosseleneto de cádmio em matriz de silicato de zircônio) de crescente interesse (Burgyan et al., 1983; López et al., 2001).

Os pigmentos podem ainda ser diferenciados de acordo com a maneira que o cromóforo é incorporado na matriz. Para Bondioli et al. (2000a), Monrós et al. (2003) e SCI (2003) quatro categorias principais podem ser distinguidas:

- pigmentos estruturais: o cromóforo está incorporado estequiometricamente na matriz cristalina hospedeira. É o caso de espinélios e olivinas azuis e verdes;
- soluções sólidas: neste tipo de pigmento o cromóforo está incorporado na matriz cristalina substituindo alguns dos cátions formadores de rede. Tem-se como exemplo a incorporação de V(IV) ou Pr(IV) na rede de ZrSiO_4 para formar o azul de vanádio-zircônio e o amarelo de praseodímio-zircônio;

Tabela 5 - Classificação dos pigmentos cerâmicos segundo a DCMA (López et al., 2001).

Código DCMA	Nome e Estrutura Cristalina
1-01-4	I – Badeleyita Badeleyita amarela de zircônio e vanádio, (Zr, V)O ₂
2-02-1	II – Borato Borato púrpura de cobalto e magnésio, (Co, Mg)B ₂ O ₅
3-03-5	III - Coríndum-Hematita Coríndum rosa de cromo e alumina, (Al, Cr) ₂ O ₃
3-04-5	Coríndum rosa de manganês e alumina, (Al, Mn) ₂ O ₃
3-05-3	Hematita verde-preto de cromo, (Cr, Fe) ₂ O ₃
3-06-7	Hematita marrom de ferro, Fe ₂ O ₃
4-07-3	IV – Granada Granada verde vitória, Ca ₃ Cr ₂ (SiO ₄) ₃
5-08-2	V – Olivina Olivina azul de silicato de cobalto, Co ₂ SiO ₄
5-45-3	Olivina verde de silicato de níquel, Ni ₂ SiO ₄
6-09-8	VI – Periclásio Periclásio cinza de cobalto e níquel, (Co, Ni)O
7-10-2	VII – Fenacita Fenacita azul de silicato de cobalto e zinco, (Co, Zn) ₂ SiO ₄
8-11-1	VIII – Fosfato Fosfato violeta de cobalto, Co ₃ (PO ₄) ₂
8-12-1	Fosfato violeta de cobalto e lítio, CoLiPO ₄
9-13-4	IX – Priderita Priderita amarelo-esverdeado de titânio, bário e níquel, Ba ₃ Ni ₂ Ti ₁₇ O ₃₉
10-14-4	X – Pirocloro Pirocloro amarelo antimonato de chumbo, Pb ₂ Sb ₂ O ₇
11-15-4	XI – Rutilo-Casiterita Rutilo amarelo de titânio, níquel e antimônio, (Ti, Ni, Sb)O ₂
11-16-4	Rutilo amarelo de titânio, níquel e nióbio, (Ti, Ni, Nb)O ₂
11-17-6	Rutilo amarelo de titânio, cromo e antimônio, (Ti, Cr, Sb)O ₂
11-18-6	Rutilo amarelo de titânio, cromo, e nióbio, (Ti, Cr, Nb)O ₂
11-19-6	Rutilo amarelo de titânio, cromo, e tungstênio, (Ti, Cr, W)O ₂
11-20-6	Rutilo amarelo de titânio, manganês e antimônio, (Ti, Mn, Sb)O ₂
11-21-8	Rutilo cinza de titânio, vanádio e antimônio, (Ti, V, Sb)O ₂
11-22-4	Casiterita amarela de estanho e vanádio, (Sn, V)O ₂
11-23-4	Casiterita vermelha de cromo e estanho, (Sn, Cr)O ₂
11-24-8	Casiterita cinza de estanho e antimônio, (Sn, Sb)O ₂
11-46-7	Rutilo marrom de titânio, antimônio, cromo e manganês, (Ti, Sb, Cr, Mn)O ₂
11-47-7	Rutilo marrom de titânio, nióbio e manganês, (Ti, Nb, Mn)O ₂
12-25-5	I – Esfena Esfena rosa de estanho e cromo, CaSnSiO ₅ ·Cr ₂ O ₃
13-26-2	XIII – Espinélio Espinélio azul de aluminato de cobalto, CoAl ₂ O ₄
13-27-2	Espinélio azul de estanho de cobalto, Co ₂ SnO ₂
13-28-2	Espinélio azul de aluminato de cobalto e zinco, (Co, Zn)Al ₂ O ₄
13-29-2	Espinélio verde-azul de cromo aluminato de cobalto, Co(Al, Cr) ₂ O ₄
13-30-3	Espinélio verde de cromita de cobalto, CoCr ₂ O ₄
13-31-3	Espinélio verde de titanato de cobalto, Co ₂ TiO ₄
13-32-5	Espinélio rosa de cromo aluminato de zinco, Zn(Al, Cr) ₂ O ₄
13-33-7	Espinélio marrom de ferro e cromo, Fe(Fe, Cr) ₂ O ₄
13-34-7	Espinélio marrom de titanato de ferro, Fe ₂ TiO ₄
13-35-7	Espinélio marrom de ferrita de níquel, NiFe ₂ O ₄
13-36-7	Espinélio marrom de ferrita de zinco, (Zn, Fe)Fe ₂ O ₄
13-37-9	Espinélio preto de cromita de zinco e ferro, (Zn, Fe)(Fe, Cr) ₂ O ₄
13-38-9	Espinélio preto de cromita de cobre, CuCr ₂ O ₄
13-39-9	Espinélio preto de ferro e cobalto, (Fe, Co)Fe ₂ O ₄
13-40-9	Espinélio preto de cromita de cobalto e ferro, (Fe, Co)(Fe, Cr) ₂ O ₄
13-41-9	Espinélio preto de ferrita de manganês, (Fe, Mn)(Fe, Mn) ₂ O ₄
13-48-7	Espinélio marrom de manganês, ferro e cromo, (Fe, Mn)(Fe, Cr, Mn) ₂ O ₄
13-49-2	Espinélio azul de alumínio, estanho e cobalto, (Sn, Co)(Al, Co) ₂ O ₄
13-50-9	Espinélio preto de níquel, ferro e cromo, (Ni, Fe)(Fe, Cr) ₂ O ₄
13-51-7	Espinélio marrom de zinco, cromo e manganês, (Zn, Mn)Cr ₂ O ₄
14-42-2	XIV – Zirconita Zirconita azul de zircônio e vanádio, (Zr, V)SiO ₄
14-43-4	Zirconita amarelo de zircônio e praseodímio, (Zr, Pr)SiO ₄
14-44-5	Zirconita rosa de zircônio e ferro, (Zr, Fe)SiO ₄

- pigmentos mordentes (também conhecidos como pigmentos de adsorção): neste caso o cromóforo está incorporado superficialmente na estrutura da matriz como uma partícula

coloidal adsorvida. Exemplo deste tipo de pigmento é o Cr_2O_3 incorporado na esfena rosa de cromo-estanho (CaSnSiO_5);

- pigmentos heteromórficos, encapsulados ou de oclusão: neste o cromóforo está encapsulado dentro de uma matriz cerâmica altamente estável que o protegerá da agressão dos componentes do esmalte. Exemplo deste é o vermelho de sulfosseleneto de cádmio-zircônio e o coral de ferro-zircônio.

2.6.3 Propriedades

As propriedades que caracterizam um bom pigmento cerâmico são: baixa solubilidade nos esmaltes cerâmicos; alta estabilidade térmica; resistência ao ataque físico e químico de abrasivos, álcalis e ácidos; distribuição granulométrica homogênea e adequadamente baixa, pureza e ainda, ausência de emissões gasosas no interior dos esmaltes (para evitar formação de defeitos). (Bondioli et al., 1998a; Bondioli et al., 1998b)

Os pigmentos cerâmicos devem ter grande poder de coloração para que, quando adicionados em pequena proporção, forneçam cores intensas, tanto por razões econômicas como para evitar interferência com a composição dos esmaltes.

2.6.3.1 *Características Morfológicas*

A maioria das partículas que constituem as matérias-primas utilizadas na indústria cerâmica possui uma grande variedade de formas, tamanhos e distintos estados de agregação (Barba et al., 1997). A **Figura 8** apresenta o modo como as partículas dos pigmentos podem estar arranjadas (Heine et al., 1998).

Dados físicos importantes para a caracterização dos pigmentos inorgânicos abrangem não somente constantes óticas, mas também dados geométricos tais como: tamanho médio, distribuição de tamanho e forma das partículas.

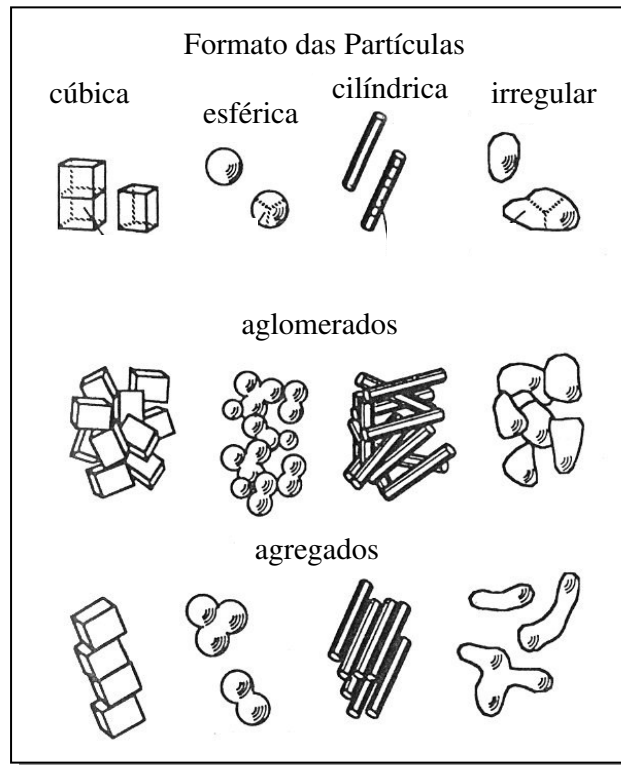


Figura 8 - Modo de arranjo das partículas dos pigmentos (Heine et al., 1998).

2.6.3.2 Propriedades Físicas

Para a maior parte das aplicações industriais as partículas do pigmento devem ter dimensões compreendidas entre 0,1 e 10 μm , com nenhum resíduo na peneira de malha 325 mesh (45 μm). A determinação de uma distribuição de tamanho de partículas adequada deve levar em consideração a velocidade de dispersão, a capacidade pigmentante e o grau de aglomeração das partículas. Contudo, nem sempre o pigmento mais fino apresentará os melhores resultados. (Eppler, 1987; Bondioli et al., 1998a; Eppler et al., 2000)

A tendência de um pigmento dispersar-se (ele não se dissolve) no meio durante a aplicação industrial depende da área superficial por unidade de volume exposto no esmalte, que é inversamente proporcional ao tamanho da partícula. (Eppler, 1987; Bondioli et al., 1999)

A aglomeração do pigmento evita sua dispersão no esmalte cerâmico. Esta característica é também uma função da área superficial do pigmento por unidade de volume a qual é inversamente proporcional ao tamanho de partícula. Desta forma, o percentual de partículas com tamanho superior a faixa recomendada deve ser limitado para evitar que estas proporcionem uma superfície irregular ao vidrado. (Eppler, 1987)

Para Eppler (1987) e Bondioli et al. (1999), o tamanho das partículas do pigmento deve ser pequeno o suficiente para que estas não sejam visíveis na camada do vidro e se tenha uma dispersão adequada. Assim, a seleção de uma distribuição de tamanho de partículas ótima é um acordo entre a taxa de dispersão e aglomeração do pigmento. O tamanho de partícula ótimo é o maior tamanho que proporcione a dispersão adequada bem como o melhor poder de coloração.

2.6.3.3 Propriedades Óticas

Entre as mais importantes destaca-se a opacidade, ou melhor, a capacidade de impedir a transmissão da luz através do meio. Pigmentos brancos difratam todo o espectro da luz visível mais eficientemente do que o absorvem, ao contrário dos pigmentos pretos, que se comportam exatamente absorvendo todo o espectro da luz visível. A cor de um pigmento é devida ao fato de que as partículas absorvem somente certos comprimentos de onda do espectro da luz visível, dispersando o resto.

A opacidade de um pigmento depende das dimensões das suas partículas e da diferença entre os índices de refração com o meio no qual se encontra disperso. Um pigmento com partículas de dimensões compreendidas entre 0,16 e 0,28 μm produz a máxima dispersão da luz visível. O índice de refração de muitos esmaltes cerâmicos varia de 1,5 a 1,6, e portanto o índice de refração do pigmento deve ser significativamente maior ou menor que esses valores. (Bondioli et al., 1998a; Eppler et al., 2000)

Segundo Stefani (1997) é conveniente que o pigmento tenha um índice de refração alto para aumentar a opacidade do esmalte e assim evitar que o suporte se torne visível.

2.6.3.4 Propriedades Químicas

Para ser utilizado industrialmente, um pigmento deve ser compatível com os componentes do esmalte ou do corpo cerâmico que devem ser coloridos, sem que reaja quimicamente com eles.

Provavelmente a consideração química mais significativa na seleção de um pigmento para uma determinada aplicação industrial é a presença ou ausência de ZnO, PbO e CaO na composição do esmalte no qual o pigmento será incorporado, pois a presença destes pode ser ou não favorável ao desenvolvimento de determinadas cores. Isso não significa que a simples presença do elemento venha a prejudicar profundamente o comportamento do pigmento, mas

caso a concentração seja elevada, poderá haver alteração na performance e no rendimento do pigmento. Em casos extremos podem provocar fervidos, manchas e até mesmo o desaparecimento da cor. A resistência química dos pigmentos inorgânicos, especialmente os óxidos, é geralmente muito alta. (Heine et al., 1998; Bondioli et al., 1998a; Abril Filho, 1999; Eppler et al., 2000)

2.6.4 Seleção e Estabilidade

De acordo com Eppler (1987), Bondioli et al. (1998a) e Bondioli et al. (1999) vários fatores devem ser considerados na seleção de um ou mais pigmentos para uma aplicação específica. Dentre esses fatores inclui-se a capacidade de coloração, a uniformidade da cor, os custos de produção, a compatibilidade com os componentes do sistema usado (suporte, esmalte, opacificante, aditivos), bem como o tamanho requerido de partícula.

De acordo com Eppler (1987), a maior limitação na seleção de um pigmento cerâmico está nas condições de processamento as quais ele será submetido durante a aplicação e nos processos subsequentes até a obtenção do produto final. Há no mínimo cinco maneiras de um pigmento ser utilizado na obtenção de um produto cerâmico: seja como parte integrante da massa, como constituinte do engobe, como uma camada colorida sob ou sobre o esmalte ou como um esmalte colorido.

Se o pigmento for adicionado no engobe ou como constituinte da massa, ele deve ser estável a temperatura de queima do suporte, compreendida geralmente entre 1225 e 1300°C. Se o pigmento for adicionado sob o esmalte ou como um esmalte colorido, este deve ser estável na temperatura de queima do esmalte que ocorre geralmente entre 1000 a 1200°C, e ser resistente a corrosão dos fundentes presentes na composição. Porém, se o pigmento for aplicado sobre a camada de esmalte para peças de terceira queima, deve ser estável somente à temperatura de queima da decoração que está compreendida geralmente ente 625 a 775°C, e ser resistente à ação enérgica dos fundentes presentes na composição das fritas (geralmente a base de óxido de chumbo). (Bondioli et al.; 1998a)

2.6.5 Métodos de Produção

Embora existam diferentes sistemas de pigmentos, muitos são obtidos por métodos de síntese similares (Bondioli et al., 2000b). A primeira etapa na produção de pigmentos cerâmicos

consiste no controle da cor a partir da seleção das matérias-primas precursoras. Muitas dessas são óxidos metálicos ou sais dos óxidos desejados. (Eppler et al., 2000; Monrós et al., 2003; Ozel et al., 2003)

2.6.5.1 Método Cerâmico

Entre os vários métodos propostos para a síntese de pigmentos inorgânicos o mais usado é o método direto, que envolve reação no estado sólido dos precursores contendo os elementos de interesse. Este processo envolvendo reação no estado sólido é o método mais tradicional, denominado método cerâmico. (Bondioli et al., 1999; Monrós et al., 2003; Ozel et al., 2003)

Neste método, as matérias-primas são pesadas e freqüentemente submetidas à moagem para intensificar a homogeneização da mistura e reduzir o tamanho das partículas. A mistura é então calcinada a temperaturas entre 500 e 1400°C dependendo do sistema para permitir a interdifusão dos cátions dos elementos constituintes. Após calcinação, alguns pigmentos requerem moagem (a seco ou úmido) para redução do tamanho das partículas, ou lavagem para retirada de sais solúveis, finalizando o processo com uma etapa de desaglomeração ou micronização. (Eppler et al., 2000)

Para a produção de pigmentos por este método faz-se necessária a adição de diferentes tipos e quantidades de mineralizadores (acima de 10% em massa). O mineralizante é um material geralmente inerte, normalmente um sal de ácido ou base forte (NaCl, KCl, Na₂SO₄, NaF, B₂O₃, H₃BO₃, Na₂B₄O₇ · 10H₂O, etc.), introduzido a fim de baixar o ponto de síntese do cristal que se deseja obter. O composto ideal não deve fazer parte da estrutura cristalina do pigmento, e seu papel na fórmula é somente de um catalisador. A dosagem é vital, pois se o teor for muito alto será obtida uma massa fundida ou tão dura que será difícil recuperá-la. Em geral é usada uma mistura destes compostos, a qual levará a formação de eutéticos diminuindo a temperatura de síntese do pigmento. (Llusar et al., 1999; Bondioli et al., 2000b; Eppler et al., 2000)

Segundo Llusar et al. (1997) a síntese de pigmentos usando o método tradicional apresenta problemas decorrentes da lenta cinética de interdifusão dos cátions, elevado custo energético devido à alta temperatura empregada e longo tempo de retenção, necessária para a calcinação.

2.6.5.2 Método de Coprecipitação

Precipitação é o processo em que se forma um sólido insolúvel a partir de uma solução.

A precipitação de um sistema multicomponente é denominada coprecipitação. Tal rota de processamento é utilizada para a obtenção de óxidos mistos, pois permite a preparação de pós altamente reativos com elevado grau de homogeneidade química, distribuição granulométrica estreita e partículas desaglomeradas. (Zenatti, 2001)

Parâmetros como pH da solução, temperatura e concentração dos reagentes devem ser controlados para que sejam obtidos pós com características adequadas ao processamento cerâmico. Após a etapa de precipitação propriamente dita, os precipitados devem ser filtrados e lavados para serem posteriormente secos e calcinados.

2.6.5.3 Método Sol-Gel

Denominam-se assim todas as técnicas com as quais utiliza-se um sol (solução ou suspensão) ou um gel (sólido) como etapa intermediária na obtenção de um dado material. Para formar um gel, a partir de um sol, é preciso que se forme uma estrutura tridimensional unida quimicamente ao solvente, de maneira que a olho nu pareça uma única fase.

Segundo Llusar et al. (1997) e Zenatti (2001) o método sol-gel permite obter pós com microestrutura de alta homogeneidade com reduzido tamanho de partículas, o que é fundamental na otimização da síntese de pigmentos cerâmicos, resultando em baixa temperatura de calcinação e menor tempo de retenção na temperatura requerida.

2.6.5.4 Método Pechini

Esse método foi patenteado por M. Pechini, em 1967, para o processamento e obtenção de titanatos alcalino-terrosos utilizados em dielétricos de condensadores.

O método Pechini consiste na formação de uma rede polimérica a partir de um poliálcool e um poliácido carboxílico, com cátions metálicos distribuídos de forma homogênea por toda a rede. Quando a rede polimérica é calcinada, resulta um pó cerâmico de alta qualidade, comparando com os pós sintetizados por reação no estado sólido. (Cambuim et al., 2000)

2.6.6 Uso de Resíduos Industriais como Matéria-Prima para Pigmentos

Existe uma grande preocupação quanto à utilização de resíduos industriais como pigmentos cerâmicos devido a problemas de homogeneidade do produto a cada etapa de processamento. Porém, é possível a realização de “correções de composição” utilizando-se de outras matérias-primas ou pigmentos do mesmo modo ao realizado pelo controle de qualidade final do fabricante de pigmentos cerâmicos comerciais. Deste modo é possível trabalhar com diversos resíduos industriais de diferentes composições químicas.

Experimentos realizados por Bondioli et al. no ano de 2000(a) confirmaram a possibilidade de reciclagem e valorização do resíduo rico em óxido de ferro e zinco, obtido a partir da filtragem da fumaça e dos gases gerados durante a fusão da sucata de ferro e refino do aço em forno elétrico, na síntese de um pigmento cerâmico cinza $(\text{Fe,Zn})\text{Cr}_2\text{O}_4$ com adição de cromo.

Emel' Yanov (2000) formulou um pigmento cerâmico não tradicional, com boas propriedades pigmentantes, a partir da incorporação de subproduto da produção de níquel em autoclave para uso na coloração de porcelanas.

Resíduos como lodos de cromo, níquel, e borra de retífica de motores ou peças da indústria automobilística, bem como lodo de cobalto gerado no processamento de metal duro, foram utilizados por Abreu et al. (2002) na síntese de pigmentos cerâmicos. Os autores concluíram que os compostos obtidos a partir dos resíduos testados podem ser utilizados como pigmentos cerâmicos, os quais apresentaram boas características de tonalidade, textura final e viabilidade econômica de processamento.

Milanez no ano de 2003 realizou estudos que possibilitaram a incorporação de 20% de resíduo resultante do processo de tratamento de efluentes de galvanoplastia na formulação de um pigmento inorgânico a base de ferro, cromo e zinco, sem que as características de cor e estabilidade térmica fossem alteradas.

Lama resultante do processo de anodização de alumínio mostrou-se segundo Gomes (2005) atrativa para a síntese de pigmentos cerâmicos com estrutura de mulita e corindon mediante adição de Cr, Fe e Mn como elementos cromóforos em até 15% em massa.

2.6.7 Pesquisa de Novos Pigmentos Cerâmicos

Embora se tenha descoberto novos sistemas pigmentantes, verifica-se que a frequência com que se descobre um pigmento completamente novo é de 1 a cada 20 anos, considerando os avanços em outros campos que repercutem nesse. (Carda et al., 1992)

Carda et al. (1992) consideram que a última grande descoberta relacionada à estrutura, foi baseada no $ZrSiO_4$. O pigmento azul turquesa de vanádio ($V-ZrSiO_4$) foi desenvolvido em 1948 e a partir deste surgiram nas décadas seguintes, o amarelo de praseodímio-zircônio ($Pr-ZrSiO_4$), o coral de ferro-zircônio ($Fe-ZrSiO_4$) dentre outros.

Quando se compara a quantidade de pigmento por tonelada de frita ou m^2 de azulejo verifica-se que somente poucos quilos deste são produzidos. Isto nos leva a crer que nos últimos anos o setor cerâmico potencializou grandes avanços no desenvolvimento de massas, esmaltes e fritas, paralelamente as inovações em equipamentos, deixando o campo dos pigmentos cerâmicos em uma linha marginal. (Carda et al., 1992)

No entanto, existem esforços para melhorar o controle da produção e abrir novas linhas de pesquisa (medidas colorimétricas para controle da cor, estudos de contaminação durante o processamento, busca de novas tonalidades, faixas maiores de estabilidade, etc.) para alcançar maiores graus de rentabilidade e competitividade da produção frente a um mercado altamente competitivo. (Carda et al., 1992)

Os enfoques atuais de investigação no campo de desenvolvimentos dos pigmentos cerâmicos são determinados por distintos condicionamentos, entre eles (Carda et al., 1992):

- potencializar o poder pigmentante das estruturas conhecidas, com o objetivo de ampliar a estabilidade e a diversidade das cores;
- desenvolver pigmentos encapsulados, especialmente a partir da rota sol-gel (entre a mais novas, promissoras e rentáveis);
- descobrir pigmentos não óxidos;
- buscar novos sistemas pigmentantes que substituam os já conhecidos como resposta a interesses sócio-econômicos, sanitários e ambientais. Pigmentos pretos com estrutura de espinélio podem ser desenvolvidas sem cobalto. Fases com estrutura de espinélio no sistema $NiO-Cr_2O_3-Fe_2O_3$, ($NiCr_xFe_{2-x}O_4$). Pigmentos azuis e verdes com estrutura de espinélio, $Li_2(M^{2+})Ti_3O_8$ ($M=Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}$).

Uma linha de pesquisa que tem despertado grande interesse nos últimos anos é a dos pigmentos de inclusão. Neste caso, o íon cromóforo é retido na rede hospedeira que o estabiliza. Exemplos deste tipo são os pigmentos de zircônio (azul, amarelo, coral e vermelho). Nestes, a cor depende da quantidade de pigmento cromóforo que pode ser retido na rede e o grau de inclusão depende muito da via de síntese empregada.

Atualmente se tem estudado a possibilidade de encapsular outros cristais instáveis em matriz de zircônio. Por exemplo, o negro de fumo, utilizado amplamente na indústria de papel, que, embora seja encapsulado, gera uma série de outros pigmentos com tonalidade variando de cinza claro a escuro, obtendo-se até cores mais puras e estáveis como o violeta de ouro em $ZrSiO_4$. (Carda et al., 2002)

Levando-se em conta a necessidade de buscar novos pigmentos tem-se estabelecido as bases que atualmente permitem conseguir um avanço no desenvolvimento dos sistemas pigmentantes cerâmicos.

Atualmente três linhas de pesquisa sobre pigmentos cerâmicos tem merecido destaque:

- introdução de novos pigmentos cerâmicos baseados na estrutura da perovskita ($YAlO_3$), da estrutura da granada ($Al_5Y_3O_{12}$) e da cerianita (piroxeno);
- adaptação de pigmentos cerâmicos clássicos a novos esmaltes ou massas de grês porcelânico que satisfaçam requisitos técnicos e ambientais;
- geração de pigmentos a partir de soluções aquosas formadas por precursores dos pigmentos, adaptados para os novos sistemas de decoração por sais solúveis, para porcelanato por exemplo.

A aplicação de métodos de síntese não convencionais (mecano-síntese e microondas) e do uso de materiais-primas alternativas (resíduos industriais) têm aberto um amplo campo de possibilidades de pesquisa e produção de sistemas pigmentantes antes inimagináveis de forma mais controlada microestruturalmente. (Bondioli et al., 2000a; Monrós et al., 2003)

Alguns estudos têm sido focalizados na redução da quantidade dos mineralizadores usados no método tradicional, os quais são altamente indesejáveis do ponto de vista ambiental (Llusar et al. 1999).

2.6.8 Mecanismos de Obtenção de Pigmentos Heteromórficos, Encapsulados ou de Oclusão

Provavelmente mais do que um tipo de pigmento cerâmico trata-se de uma técnica para obter pigmentos estáveis a altas temperaturas. Segundo Bondioli et al. (1998a), a pesquisa sobre pigmentos encapsulados é uma das áreas mais promissoras em consequência da grande potencialidade aplicativa e prática que apresentam.

Cromóforos que usualmente possuem alta instabilidade térmica e química quando em contato com os componentes do esmalte, ou do suporte cerâmico, encontram estabilização quando obtidos através do processo de encapsulamento mediante sinterização em matriz vítrea ou cristalina (Bondioli et al., 1998a; Bondioli et al., 2000b; SCI, 2003).

Basicamente, o método consiste em encapsular o elemento cromóforo no interior de uma matriz cerâmica altamente estável do ponto de vista químico e térmico, que o protegerá do ataque dos componentes do esmalte. O encapsulamento ocorre por sinterização da matriz circundante ao cromóforo. (Monrós et al., 2002; SCI, 2003)

Os pigmentos pertencentes a esta classe são constituídos por duas ou mais fases cristalinas insolúveis, as quais do ponto de vista da cor atuam como uma única unidade cromática. A cor não se desenvolve, portanto, por introdução de um íon em um retículo cristalino ou pela formação de uma solução sólida, mas pelo encapsulamento do cristal responsável pela cor em uma matriz estável durante o processo de sinterização. (Bondioli et al., 1998a; Vicent et al., 2000; Monrós et al., 2002; SCI, 2003)

Exemplos desta classe de pigmentos são o encapsulamento de sulfosseleneto de cádmio $Cd(S_xSe_{1-x})$ e hematita (Fe_2O_3) em matriz de silicato de zircônio ($ZrSiO_4$), e, hematita em matriz de sílica amorfa (Bondioli et al., 1998b; Monrós et al., 2002; SCI, 2003; Bondioli et al., 2004).

No caso do pigmento vermelho de sulfosseleneto de cádmio, o mecanismo de encapsulamento se realiza em duas fases: cristalização e sinterização. No caso dos pigmentos de hematita encapsulada em $ZrSiO_4$ ou em SiO_2 , o mecanismo envolvido é do tipo sinterização e crescimento cristalino. Os mecanismos de encapsulamento nestes dois casos são diferenciados e devem ser atentamente considerados para se chegar a um correto controle dos processos de produção (Sala, 2003).

Para Vicent et al. (2000) e Monrós et al. (2002), a produção deste tipo de pigmento está diretamente relacionada com o processo de sinterização e/ou cristalização da matriz, que deve

estar em adequada sincronia com o processo de nucleação-crescimento da fase cromófora encapsulada, não interferindo em ambos os processos.

Neste sentido, o controle destas etapas é fundamental para que em um mesmo intervalo de temperatura, cresça a partícula cromófora de forma adequada em localização e tamanho, para que possa ser encapsulada pelas partículas da matriz em seu processo de sinterização (Vicent et al., 2000; Monrós et al., 2002).

Uma característica dessa nova classe de pigmentos é a elevada estabilidade química e térmica que aumenta a temperatura de queima, possibilitando a incorporação destes na coloração de sanitários e grês porcelânico (Monrós et al., 2002).

A cor dos pigmentos baseados na solução no estado sólido de cristais hexagonais de CdS e CdSe abrange a faixa do espectro compreendida desde o amarelo até o vermelho escuro, dependendo da quantidade de Se presente na solução sólida. Estes pigmentos são facilmente dispersos nos esmaltes cerâmicos e são sensíveis a temperatura e a atmosfera de calcinação empregada. Neste caso, o pigmento requer um esmalte cerâmico especial, tipo borossilicato com baixa proporção de alcalinos, contendo um percentual muito alto de óxido de cádmio para retardar o ataque do esmalte cerâmico ao pigmento.

Lambies et al. (1981) propuseram um mecanismo de cristalização-sinterização para o encapsulamento dos cristais de uma solução sólida de $Cd(S_xSe_{1-x})$ em rede de $ZrSiO_4$, com a finalidade de melhorar a estabilidade da cor, e assim desenvolveu-se o método de encapsulamento em silicato de zircônio.

Na fase inicial a cerca de 900°C formam-se simultaneamente cristais de $ZrSiO_4$, mediante reação entre SiO_2 , ZrO_2 e o mineralizador, e, cristais de $Cd(S_xSe_{1-x})$ a partir da reação entre CdS e Se ou $CdCO_3$, S e Se. Na Segunda fase, os cristais de $Cd(S_xSe_{1-x})$ são encapsulados pelo $ZrSiO_4$ que na presença de uma fase líquida viscosa (Li_2SiO_3) se rearranja e cresce através de um mecanismo de precipitação e solubilização. (Bondioli et al., 1998a; Vicent et al., 2000; SCI, 2003)

Segundo Vicent et al. (2000), somente cristais de $Cd(S_xSe_{1-x})$ muito pequenos são suscetíveis de serem encapsulados pelas partículas de $ZrSiO_4$. Este é um pigmento vermelho instável em temperaturas superiores a 900°C, porém, quando encapsulado na rede de zircônio, mantém-se estável em temperaturas superiores a 1000°C.

Para outros pigmentos, como por exemplo, hematita encapsulada na matriz de ZrSiO_4 ou sílica amorfa, o mecanismo anterior não parece ser possível, já que o pigmento pode ser obtido a partir da própria hematita pela seleção de um mineralizador adequado (Monrós et al., 2002).

A cinética de formação destes pigmentos tem sido estudada também por Lambies et al. (1981), os quais consideram que o desenvolvimento da cor neste caso resulta tanto da adequada formação da microestrutura protetora, como também da coloração inferida pelas partículas de hematita.

Lambies et al. (1981), Llusar et al. (2000) e SCI (2003) propuseram como modelo geral para obtenção de pigmentos com estas características, a seqüência de reações descritas abaixo:

a) formação de ZrSiO_4 em presença de hematita: as finas partículas de hematita estão distribuídas ao acaso junto das partículas mais grosseiras de zircônia (ZrO_2) e sílica (SiO_2). Com o tratamento térmico, as partículas de ZrO_2 reagem com a sílica presente na vizinhança segundo um mecanismo de difusão originando ZrSiO_4 ,

b) sinterização dos grãos de ZrSiO_4 : os grãos de ZrSiO_4 formados sinterizam-se com outros grãos vizinhos encapsulando a partícula de hematita que permanece em seu local, porém, esta pode crescer durante o processo anterior por crescimento difusivo. Se esta crescer demasiadamente, é possível que o encapsulamento seja comprometido.

Desta forma, deve haver uma sincronia entre o crescimento da hematita e a sinterização do ZrSiO_4 ao seu redor.

Com relação a este processo deve-se levar em consideração os seguintes parâmetros de síntese (Lambies et al., 1981; Llusar et al., 2000; SCI, 2003):

- controle granulométrico das partículas de ZrO_2 , SiO_2 e Fe_2O_3 ;
- interação da hematita com a sílica ou com o ZrSiO_4 depende em parte do agente mineralizador, dependendo também deste, o crescimento da hematita. O agente mineralizador deve facilitar a reação de formação do ZrSiO_4 sem produzir um crescimento excessivo da hematita;
- se o encapsulamento da hematita não for efetivo, e esta permanecer desprotegida, não haverá o adequado desenvolvimento da cor. Isto pode ocorrer devido à alta temperatura, elevado crescimento das partículas de hematita ou pelo desenvolvimento inadequado do ZrSiO_4 .

Segundo Bondioli et al. (1998b) e Vicent et al. (2000) a sílica amorfa pode ser considerada uma matriz potencial para uso na síntese de pigmentos encapsulados devido a sua

estabilidade térmica e química frente aos vidrados assim como pela facilidade de sinterização a temperaturas relativamente baixas.

Bondioli et al. em 1998b definiram que os melhores resultados quanto ao processo de encapsulamento de hematita em matriz de sílica amorfa são alcançados fazendo-se uso de sílicas com ASEs entre 300 e 400 m²/g e com temperaturas de calcinação inferiores a 1200°C, para desta forma prevenir a redução do Fe⁺³ para Fe⁺² evitando o comprometimento do processo.

Vargas et al. (2000) sintetizaram um pigmento de Fe₂O₃ encapsulado em matriz de sílica amorfa (microsílica) para uso na indústria cerâmica de revestimento. O percentual utilizado de óxido de ferro variou entre 2 e 30%, o qual foi homogeneizado com a sílica durante 4 h e posteriormente calcinado ente 1025 e 1100°C.

A principal diferença entre este método e o anterior, é que neste se considera que transcorram simultaneamente os processos de formação de cristais, sinterização e encapsulamento.

O fato do pigmento rosa de ferro não poder ser obtido por reação direta entre a mistura de sílica, zircônia, mineralizadores e o precursor de ferro, conforme amplamente citado na literatura, confirma o uso deste método para este fim.

Considerando somente o fato dos cristais de silicato de zircônio sinterizando e encapsulando os pequenos cristais de hematita, o pigmento poderia ser obtido diretamente a partir deste, mas como não é este o caso, isto sugere a simultaneidade dos processos de cristalização-sinterização-encapsulamento. Em ambos os casos, a presença de fases líquidas geradas pela adição de mineralizadores (NaF, MgF₂, NaCl, Na₃SiF₆, Na₂SiF₆, KNO₃) é importante para que sejam desenvolvidos à velocidades suficientes, os processos difusivos. (Vicent et al., 2000; Monrós et al., 2002)

2.7 Pigmentos de Óxidos de Ferro

O elemento ferro existe normalmente na natureza sob a forma de óxidos, embora também possa ser encontrado como hidróxidos, silicatos, carbonatos, e sulfetos em pequenas ocorrências, e até mesmo na forma nativa, em pequenas proporções. É o metal mais abundante na crosta terrestre depois do alumínio e o quarto elemento mais abundante no planeta. Seus principais minérios em ordem de importância comercial são hematita, magnetita, limonita, siderita, pirita,

goetita, wustita e maghemite. (Kirk et al., 1978; Campos Filho, 1981; Kendall, 1994; Podolsky et al., 1994; Buxbaum et al., 1998; Will et al., 2001; Gerdau, 2005)

Segundo o SCI (2003) óxidos de ferro são usados como pigmentos desde a mais remota antiguidade. As contínuas e crescentes utilizações dos pigmentos de óxidos de ferro são baseadas em seu relativo baixo custo que associado com propriedades como forte absorção da luz ultravioleta, atoxidade, alta opacidade, ampla variedade de cores (amarela, laranja vermelha, marrom e preta) e alta estabilidade sob condições ambiente normais, constituem atrativos para uma grande variedade de aplicações.

De acordo com a estrutura cristalina e o estado de oxidação, os pigmentos de óxido de ferro naturais e sintéticos mais importantes apresentam-se como (Buxbaum et al., 1998):

- $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, hematita, a mudança de cor (de vermelho claro para violeta escuro) ocorre com o aumento do tamanho da partícula deste óxido;
- $\text{FeO.OH-}\alpha$, goetita, a mudança de cor de verde amarelado para marrom amarelado ocorre com o aumento do tamanho da partícula deste óxido. Neste grupo estão incluídos limonita, ocre e siena;
- $(\text{Fe}_2\text{O}_3.\text{H}_2\text{O})$, limonita, possui coloração amarela na forma natural e marrom quando calcinada;
- ocre, composto por cerca de 45 a 70% de Fe_2O_3 , com quantidades de MnO_2 em torno de 5 a 20%. Possuem a mesma composição da limonita, porém, associado com argilas. No estado natural apresentam coloração variando entre marrom e marrom esverdeado, porém, quando calcinados, desenvolvem a cor marrom avermelhada;
- siena, composto por cerca de 50% de Fe_2O_3 , com <1% de MnO_2 . Possuem cor marrom amarelada no estado natural e marrom avermelhado quando calcinado;
- $\text{FeO.OH-}\gamma$, lepidocrocita, a mudança de cor de amarelo para verde ocorre com o aumento do tamanho da partícula deste óxido;
- Fe_3O_4 , magnetita, possui pouco poder como pigmento preto, o que torna seu uso limitado para este fim;
- $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$, maghemite, desenvolve a cor marrom.

2.7.1 Naturais

Óxidos e hidróxidos de ferro naturais são usados como pigmentos desde a era Pré-histórica, e, consistem da combinação de um ou mais óxidos férricos ou ferrosos e impurezas como manganês, argilas e compostos orgânicos (Will et al., 2001).

Segundo Will et al. (2001) estas foram as primeiras substâncias coloridas conhecidas, e têm sido usadas por vários séculos devido suas propriedades manterem estabilidade sob a força do tempo e das condições climáticas.

Pigmentos de óxidos de ferro naturais são aqueles derivados de minérios selecionados e não devem ser confundidos com o minério de ferro minerado para produção do aço. Estes são selecionados com base no conteúdo de ferro e na economia do processo. É, portanto, incomum que um minério de ferro utilizado na obtenção do aço seja adequado para uso como pigmento na sua forma natural. As fontes naturais de minério de ferro para uso como pigmentos são selecionadas por suas propriedades físicas e químicas especiais e normalmente possuem preço superior ao minério siderúrgico. (Podolsky et al., 1994)

Embora esses minérios sejam extensamente distribuídos, somente alguns poucos depósitos são suficientemente puros e possuem as requeridas propriedades que justifiquem seu processamento na forma de pigmentos (Will et al., 2001).

Os principais minérios de ferro que apresentam interesse como pigmentos naturais são: hematita, goetita (limonita, ocre, siennas), lepidocrita e magnetita (Kendall, 1994; Podolsky et al., 1994; Buxbaum et al., 1998; Will et al., 2001).

Segundo SCI (2003), estes pigmentos tendem facilmente a reagir com os componentes do esmalte até completa solubilização (íon). Dificilmente mantêm a tonalidade da cor original e desenvolvem variações de coloração influenciadas pelos componentes do esmalte pela possibilidade de formação de novos compostos, por mudanças no estado de oxidação, e pela ação oxidante da atmosfera de queima.

Seu uso é limitado mais freqüentemente à coloração de massas cerâmicas, onde a menor reatividade da matriz atenua o efeito de sua instabilidade. A freqüência do uso industrial é condicionada não somente devido a problemas de instabilidade, mas também devido à limitada gama de colorações possíveis de serem obtidas e ao uso crescente dos pigmentos sintéticos de maior estabilidade cromática. (SCI, 2003)

2.7.1.1 Processos de Obtenção

O processamento deste tipo de pigmento depende da composição do minério, a qual envolve o conteúdo de óxido de ferro bem como o tipo, a quantidade e a forma dos compostos associados (Podolsky et al., 1994).

Um minério possuindo boas qualidades pigmentantes, mas associado com teores apreciáveis de quartzo, por exemplo, pode se tornar impróprio devido à dificuldade de moagem deste. Alto percentual de matéria orgânica também compromete a viabilidade de uso do minério em questão, devido à necessidade da inclusão de um processo adicional de calcinação para eliminação do contaminante, além do processo de moagem normalmente efetuada, aumentando conseqüentemente os custos relativos ao processo. Todos os pigmentos naturais, sem exceção, são submetidos a algum tipo de moagem (Podolsky et al., 1994).

Geralmente, os procedimentos mais importantes para a produção de um pigmento de óxido de ferro a partir do minério natural são (Podolsky et al., 1994; Buxbaum et al., 1998; Will et al., 2001):

- moagem e classificação para redução do tamanho das partículas e liberação das impurezas indesejáveis;
- secagem;
- calcinação para desidratar os óxidos ou promover reações levando a obtenção da cor desejada ou para eliminação de carbonatos, cloretos e sulfatos;
- moagem adicional ou micronização para obtenção da granulometria final.

2.7.2 Sintéticos

Sua importância no mercado tem aumentado em relação aos óxidos naturais devido à uniformidade em termos de cor, alto poder de coloração, alta pureza, estabilidade das propriedades físicas e químicas, baixa toxicidade e excelente poder de cobertura. (Kendall, 1994; Podolsky et al., 1994; Buxbaum et al., 1998; Will et al., 2001)

Os pigmentos sintéticos simples produzidos são das cores vermelho, amarelo, laranja e preta, que correspondem aos minerais hematita, goetita, lepidocrocita e magnetita, respectivamente.

Já os pigmentos marrons são formados normalmente através da mistura de pigmentos vermelhos e/ou amarelos e/ou pretos. Fases homogêneas de marrom são produzidas por $(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, porém, as quantidades são pequenas em comparação com àquele obtido através da mistura citada anteriormente (Buxbaum et al., 1998).

2.7.2.1 *Processos de Obtenção*

Todos os pigmentos de óxido de ferro sintéticos são obtidos por processos químicos, usualmente a partir de sais de ferro e álcalis.

Estes são quimicamente mais puros e devido ao seu alto conteúdo de ferro exibem maior brilho quando comparados aos óxidos naturais, além de possuírem amplo poder de cobertura, compatibilidade e resistência a produtos químicos.

A vantagem da síntese química é a possibilidade do rigoroso controle sobre as três mais importantes propriedades dos pigmentos: distribuição de tamanho e forma das partículas e pureza química (alta cromaticidade e pureza de cor) (Podolsky et al., 1994).

Três principais métodos são envolvidos na elaboração deste tipo de pigmento:

- decomposição térmica de sais de ferro. Este é o método mais comum para produção de óxidos de ferro. Também conhecido com rota Penniman-Zoph, utiliza sucata como matéria-prima. Na produção de óxido de ferro vermelho, por exemplo, a sucata reage continuamente com ácido sulfúrico para formar sulfato de ferro. Este, reage com um álcali (usualmente NaOH) na presença de oxigênio, formando óxido de ferro hidratado, que durante a etapa de calcinação sofre desidratação dando origem ao óxido vermelho (hematita). Dependendo dos materiais de partida e das rotas de síntese, pode-se obter também por este método, pigmentos marrons e pretos;
- precipitação e hidrólise de solução de sais de ferro. Pigmentos amarelos, marrons e pretos podem ser obtidos por este método, alternando-se a solução de sal de ferro de partida e adicionando-se procedimentos subsequentes como calcinação, redução dentre outros;
- processo Laux, envolvendo redução do nitrobenzeno. Este processo combina rotas orgânicas e inorgânica, onde o nitrobenzeno é reduzido para formar anilina e o ferro metálico é oxidado em várias formas. Pigmentos amarelos, vermelhos e pretos podem ser obtidos modificando-se os materiais de partida. O tipo e a qualidade dos pigmentos são determinados não somente pela natureza e concentração dos aditivos, mas também pela rota de reação seguida (calcinação, redução e homogeneização).

2.7.2.2 *Matérias-Primas*

As principais matérias-primas utilizadas nos processos sintéticos são subprodutos industriais tais como (Podolsky et al., 1994; Buxbaum et al., 1998):

- sulfato ferroso resultante da neutralização da sucata de ferro com ácido sulfúrico e da produção de pigmento de titânio;
- lama vermelha resultante do processamento da bauxita e lama amarela composta por enxofre obtida como precipitado a partir da água ácida das minas de carvão. Estes têm despertado crescente interesse nos últimos anos, porém, suas propriedades como agente pigmentante não foram ainda apropriadamente comprovadas;
- carepa moída, embora abundante, é pouco empregada como fonte de ferro pela indústria de pigmentos. Um dos maiores contaminantes deste subproduto é o material refratário que desprende do revestimento do forno. O fato da carepa não ser um material completamente oxidado, requer processamento adicional.

2.7.3 Usos

Os óxidos de ferro englobam a maior família de pigmentos inorgânicos coloridos usados atualmente. Por suas propriedades, são consumidos mais do que todos os outros pigmentos juntos, com exceção do TiO_2 (pigmento branco). (Will et al., 2001)

Dentro da família dos óxidos de ferro, existe um certo grau de competição entre os naturais e os sintéticos. Apesar dos óxidos sintéticos serem mais utilizados, os naturais ainda retêm uma importante parte do mercado consumidor. Porém, ambos dominam o mercado quanto ao uso na coloração de tintas, materiais cerâmicos e de construção civil. A distinção entre ambos não é sempre muito clara, e em muitos casos os dois são misturados para serem exploradas as vantagens de cada um. (Kendall, 1994)

Os principais ramos de aplicações para ambos os óxidos de ferro encontram-se na coloração de materiais cerâmicos e de construção civil, pinturas artísticas, plásticos, borrachas, vidros, papéis, cosméticos, toners, tintas e vernizes (Kendall, 1994; Podolsky et al., 1994; Buxbaum et al., 1998).

Embora a atuação como pigmento seja o ramo que mais consuma óxidos de ferro, uma fração significativa destes encontra aplicação em ramos não pigmentantes. Na construção civil,

são muito utilizados para colorir concretos de rejunte, tijolos, telhas, morteiros, blocos, cimentos, etc, podendo ser coloridos com o uso de pequena quantidade de pigmento sem comprometimento das propriedades finais. Embora sejam menos utilizados, existem óxidos naturais que possuem propriedades especiais, como por exemplo, os sienas, que produzem cores com certa transparência e que, combinado ao seu relativo baixo custo, continuam a ser muito utilizados como pigmentos por várias indústrias. Assim como os sienas, os pigmentos ocre são ainda muito usados na produção de lápis de cor, massas de modelar e giz (Buxbaum et al., 1998; Will et al., 2001).

Óxidos de ferro sintéticos podem ser utilizados como fonte de nutrientes e agentes pigmentante em comida de animais bem como no polimento e coloração de lentes oftálmicas. Devido à granulometria ultrafina, estes pigmentos são bastante requeridos pela indústria automotiva, na manufatura de recobrimentos metalizados, numa faixa de cores que variam do laranja ao cobre. Em combinação com pigmentos de outros metais, por exemplo, alumínio, produzem um apreciável acabamento para este fim. Magnetita ultrafina é usada para formulação de tintas magnéticas usadas na gravação de dados em cartões de crédito e outros dispositivos magnéticos de segurança (Kendall, 1994; Podolsky et al., 1994).

Capítulo 3

3 Materiais e Métodos

Os procedimentos experimentais bem como as análises pertinentes a este trabalho foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais (LDCM) e no Núcleo de Desenvolvimento Tecnológico (NDT) do Centro de Tecnologia em Materiais (CTCmat) do Senai-Criciúma/SC, no Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), na empresa Colorminas Pigmentos e Colorifício - Criciúma/SC, no Laboratório de Solos do Instituto de Pesquisa Ambiental e Tecnológica (IPAT) da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e no Laboratório de Materiais (LabMat) do Departamento de Engenharia Mecânica, ambos pertencentes à Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Nas seções subseqüentes deste capítulo, são apresentados os procedimentos experimentais envolvidos na obtenção do pigmento de hematita encapsulada em sílica, bem como as etapas intermediárias que foram necessárias para a obtenção das matérias-primas alternativas de partida.

3.1 Fluxograma Geral das Atividades Desenvolvidas Neste Trabalho

O fluxograma esquemático representado na **Figura 9** descreve a metodologia de processamento envolvida na obtenção do pigmento cerâmico de óxido de ferro III (hematita) encapsulado em matriz de sílica a partir da utilização de duas matérias-primas alternativas: casca de arroz (CA) e carepa de aço, fontes de sílica (matriz) e hematita (cromóforo), as quais apresentam cada etapa de seu processamento experimental especificada na seqüência.

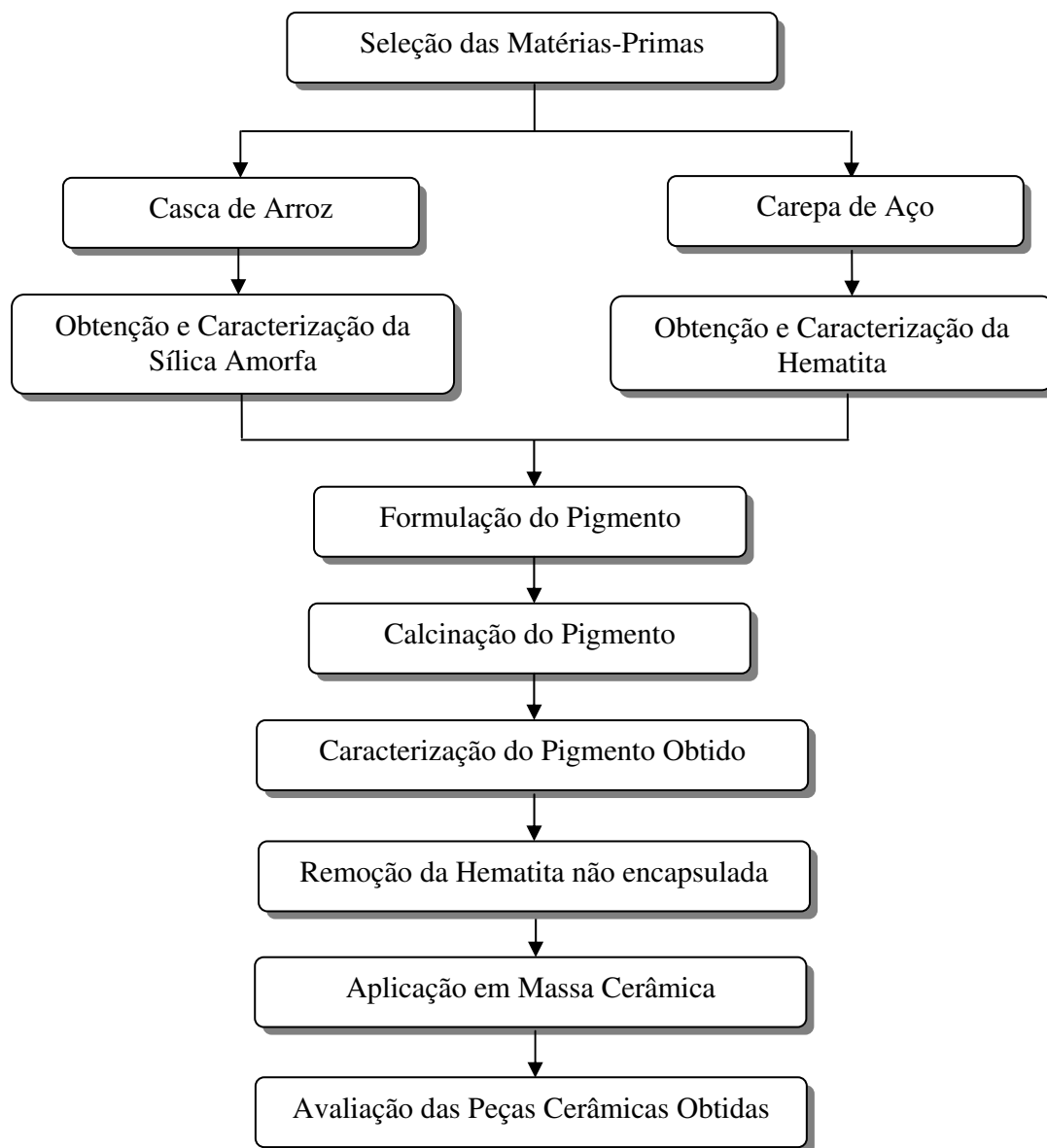


Figura 9 - Fluxograma geral do procedimento executado durante o desenvolvimento deste trabalho experimental.

3.2 Processamento da Casca de Arroz

3.2.1 Origem

O subproduto CA foi cedido pela Indústria e Comércio de Arroz Fumacense Ltda, que está localizada no município de Morro da Fumaça, região Sul do Estado de Santa Catarina.

Atualmente, a produção desta indústria é de 130.000 kg de arroz (2.600 sacos de 50 kg) beneficiados diariamente. Deste total, 23% correspondem às cascas, que totalizam 29.900 kg. Do total de casca gerado, 40% é comercializado para os aviários locais e usado como forração para o crescimento das aves, e 60% é queimado gerando as cinzas. Estas correspondem a 4% do total de arroz em casca, e são responsáveis pela geração de aproximadamente 5.200 kg de resíduo diariamente, que são comercializadas para confecção de moldes empregados no processo de fundição.

3.2.2 Procedimento Experimental Para Obtenção da Sílica Amorfa a Partir da Casca de Arroz

O fluxograma apresentado na **Figura 10** ilustra de forma sucinta as etapas experimentais realizadas para obtenção da sílica a partir da CA, a qual foi utilizada como matéria-prima alternativa na obtenção do pigmento em questão. No decorrer desta seção, cada etapa será abordada detalhadamente.

Todo o procedimento experimental envolvido nesta etapa foi realizado nas dependências do CTCmat.

3.2.2.1 Testes Preliminares Para Lixiviação Ácida da CA

Antes de ser submetida à etapa de lixiviação ácida, a CA *in natura* foi analisada por fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Para remoção das impurezas metálicas responsáveis pela diminuição da pureza e área de superfície específica da sílica, amostras de CA foram submetidas à lixiviação ácida com soluções de HCl (Fmaia, 37% em volume) e H₂SO₄ (Quimex, 95-97% em volume) 10% em volume, e mistura de 10% de HCl e 10% de H₂SO₄.

Devido ao grande volume ocupado pelas CA, utilizou-se uma proporção de 30 g de casca para cada 500 ml de solução ácida. Estas, foram lixiviadas dentro de recipientes de vidro (bêquer de 2 L) no qual permaneceram 2 h sob fervura com agitação manual a cada 20 min e reposição da solução ácida após 1 h de fervura.

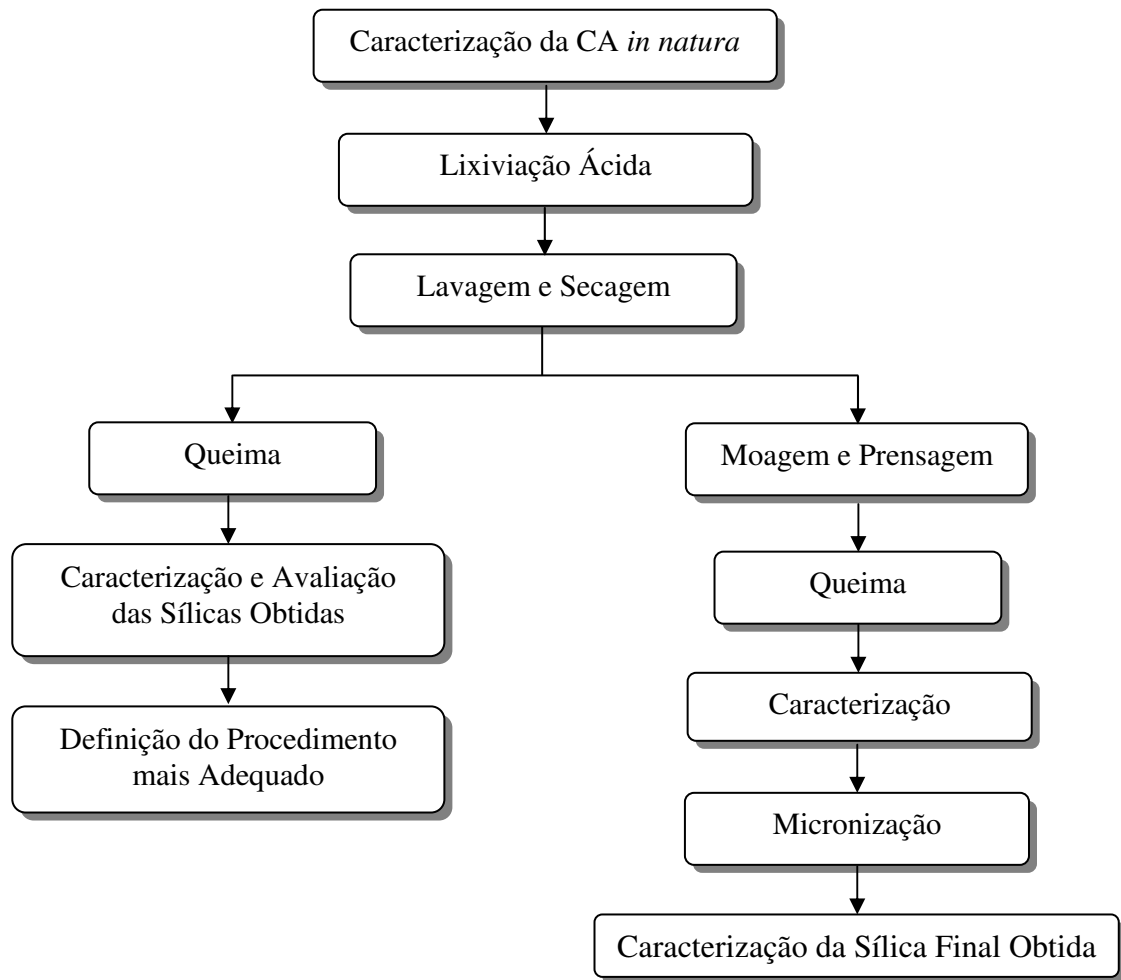


Figura 10 - Fluxograma representativo do procedimento experimental seguido para obtenção da sílica.

3.2.2.2 *Lavagem e Secagem da CA Lixiviada*

Esta etapa teve como objetivo a eliminação dos íons dissolvidos e do excesso de ácido utilizado. Depois de retiradas das soluções ácidas, as CA lixiviadas foram lavadas várias vezes com água deionizada até se obter pH entre 5 e 6, e, em seguida submetidas a secagem em estufa com circulação de ar forçada Ceramic Instruments SRL durante 110°C até massa constante.

3.2.2.3 *Queima das CA Lixiviadas*

As amostras de CA lixiviadas foram submetidas à queima em recipientes cerâmicos de 24,5 cm de diâmetro, cedidas pela Oxford S/A Indústria e Comércio de Louças Cerâmicas situada em São Bento do Sul/SC. A razão do uso de recipientes desta natureza foi devido ao fato da CA ser pouco densa e bastante volumosa o que implicou no uso de um recipiente com

dimensões que permitissem a queima de uma boa quantidade do material. Estes recipientes são constituídos basicamente por caulim e argilas, sinterizadas a 1210°C.

Os ciclos térmicos foram realizados em forno elétrico Shaly, modelo Lab 18-1300 CR, com taxa de aquecimento de 5°C/min e atmosfera oxidante (ao ar). Cada amostra permaneceu na temperatura máxima proposta (600 e 700°C) durante 3 h.

A **Tabela 6** mostra a classificação das amostras de CA submetidas à etapa de lixiviação ácida e posterior queima em comparação com as amostras não lixiviadas, ou seja, somente submetidas a lavagem com água deionizada e submetidas a queima. O processo A corresponde à CA somente lavada com água deionizada, sem processo de aquecimento. O processo B corresponde à CA lixiviada com solução de HCl (10%), o processo C com solução de H₂SO₄ (10%) e o processo D com mistura de HCl (10%) e H₂SO₄ (10%).

Tabela 6 - Classificação das amostras de CA obtidas depois da queima.

Processo	Temperatura de Queima (°C)	
	600	700
A	A-6	A-7
B	B-6	B-7
C	C-6	C-7
D	D-6	D-7

3.2.2.4 Caracterização e Avaliação das Sílicas Obtidas Após Queima

Depois de serem queimadas nos ciclos estabelecidos, as amostras de sílica obtidas foram analisadas por FRX, DRX, MEV, difração a laser para determinação da distribuição de tamanho de partículas (DTP), área de superfície específica (ASE) e espectroscopia de UV-visível.

Com base na avaliação das propriedades físicas e químicas apresentadas pelas amostras de sílica obtidas segundo os diferentes procedimentos testados, definiu-se a rota experimental que, incluindo o tipo de solução ácida e o ciclo de queima apresentou os melhores resultados.

Definido o procedimento mais adequado, este foi adaptado com a inclusão das etapas de moagem e prensagem da casca lixiviada, e, micronização da sílica obtida.

A partir deste procedimento, foi obtida a sílica necessária para o desenvolvimento do pigmento em questão.

3.2.2.5 Adaptação das Etapas de Moagem e Prensagem

A necessidade da inclusão destas etapas foi evidenciada devido à pequena quantidade de CA tecnicamente possível de ser calcinada com os equipamentos disponíveis para a realização do procedimento.

Considerando a baixa densidade e o grande volume ocupado pelas cascas *in natura* foi possível calcinar eficientemente cerca de 30 g de CA lixiviada por etapa, resultando em aproximadamente 6 g de sílica. Nestas condições, a etapa de queima tornou-se muito onerosa para a quantidade de sílica a ser obtida.

Desta forma, as cascas lixiviadas foram moídas a seco em moinho de alta rotação (900 rpm) Gabbrielli SRL, modelo Mill 2, com jarro de porcelana e esferas de alumina (~10 mm de diâmetro) para redução do tamanho das partículas e assim facilitar a compactação.

Depois de moído, o pó obtido foi compactado com auxílio de uma prensa hidráulica manual Gabbrielli SRS modelo L4/110A sob a forma de placas com aproximadamente conforme mostra a **Figura 11**.

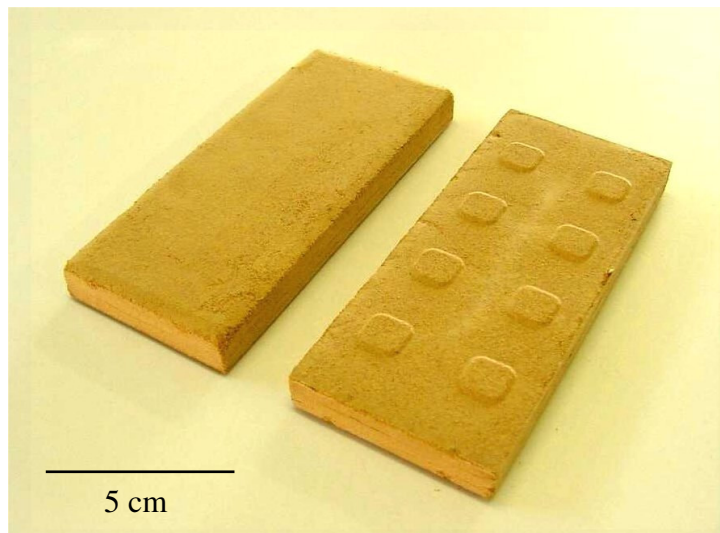


Figura 11 - Fotografias das placas de cascas de arroz lixiviadas, moídas e prensadas.

Definiu-se 15 min como tempo de moagem, pois nesta condição foram obtidas placas com elevada densidade pós-prensagem e com o mínimo de perda de material. Como o objetivo desta etapa era simplesmente reduzir o tamanho das cascas para facilitar a compactação e assim

acelerar a etapa de queima, não foi realizado controle granulométrico das cascas moídas, uma vez que, a sílica obtida seria posteriormente micronizada.

3.2.2.6 Queima e Caracterização da Sílica Obtida Após Adaptação das Etapas de Moagem e Prensagem

As placas confeccionadas foram submetidas ao melhor ciclo de queima conforme determinado na seção 3.2.2.4. A sílica obtida após queima foi caracterizada por FRX, DTP e BET.

3.2.2.7 Micronização e Caracterização da Sílica Final Obtida

A etapa de micronização foi realizada na Empresa Micro Service Indústria Química de Diadema/SP utilizando um micronizador de fabricação própria, modelo MS 150 com capacidade máxima de 40 kg/h. Após este procedimento, a sílica obtida foi caracterizada segundo DTP.

3.3 Processamento da Carepa de Aço

3.3.1 Origem

O subproduto carepa de aço utilizado neste estudo foi cedido pela empresa Gerdau - Aços Finos Piratini localizada no município de Charqueadas/RS. Esta foi gerada nos processos de lingotamento, laminação a quente e trefilação a frio. A produção mensal de carepa nesta indústria é da ordem de 5.300 toneladas, aproximadamente 2% do aço produzido, que são depositadas ao ar livre no pátio interno da referida planta industrial. Parte da carepa gerada é reutilizada na confecção de meios-fio, mourões e artefatos de concreto e na indústria cimenteira onde substitui o minério de ferro (Relatório, 1999).

As usinas siderúrgicas Gerdau, na sua maioria, classificam-se segundo seu processo produtivo em integradas e semi-integradas. As usinas integradas operam três fases do processo siderúrgico: redução, refino e laminação. Já as usinas semi-integradas operam duas fases: refino e laminação. A usina Aços Finos Piratini, cedente do subproduto, opera no sistema semi-integrado.

3.3.2 Procedimento Experimental para Obtenção de Hematita a Partir da Carepa de Aço

O fluxograma mostrado na **Figura 12** apresenta esquematicamente as etapas envolvidas na oxidação da carepa em hematita (Fe_2O_3), matéria-prima esta que será utilizada como cromóforo na síntese do pigmento encapsulado. No decorrer desta seção, cada etapa será abordada com detalhes.

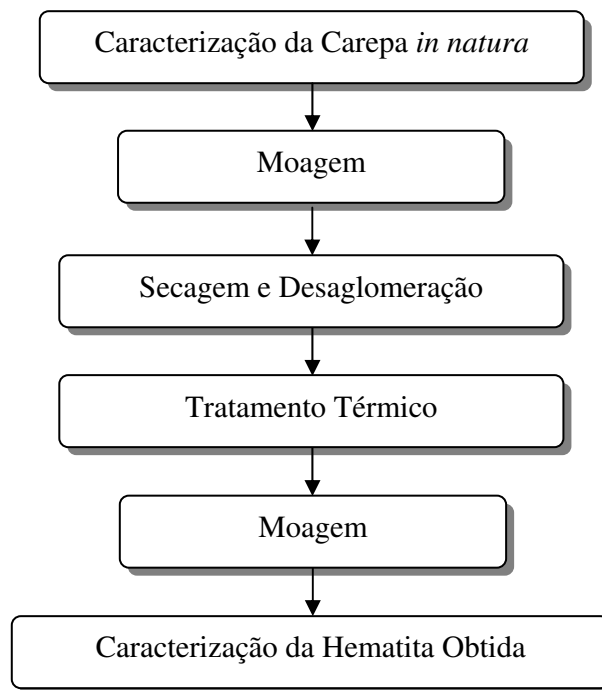


Figura 12 - Fluxograma esquemático do processo de oxidação da carepa em hematita.

Como mencionado anteriormente no capítulo referente a revisão bibliográfica, carepa é o resíduo obtido a partir da oxidação da superfície do aço durante seu processamento, composta por uma mistura de óxidos de ferro.

Desta forma, a carepa assim como recebida foi submetida a uma caracterização inicial através de análises de FRX, DRX, e DTP via peneiramento a seco, para o conhecimento de suas características quanto à composição química, cristalográfica e granulométrica.

Considerando o objetivo do uso deste subproduto como fonte de hematita, e verificando, através da análise química e cristalográfica, que este é composto por uma mistura de FeO , Fe_3O_4 e Fe_2O_3 , comprovou-se a necessidade do emprego de um processo de conversão destes óxidos na fase cristalina de interesse.

Depois caracterizada, a carepa foi submetida a uma etapa de moagem para redução do tamanho das partículas.

Esta foi realizada a úmido usando água destilada durante 1 h em moinho de alta rotação (800 rpm) Gabbrielli SRL, modelo Mill 2, com jarro de porcelana e esferas de ágata (5, 9 e 10 mm de diâmetro). As esferas ocuparam cerca de 50% do volume útil do moinho e a quantidade de água utilizada foi de 65% (35% de sólidos). Depois de moída, a carepa foi seca em estufa com circulação de ar forçada Ceramic Instruments SRL a 110°C até massa constante, e, posteriormente desaglomerada em almofariz de ágata.

Depois de moída, a carepa foi submetida a ciclos de tratamento térmico dentro de navículas de alumina nas temperaturas de 400, 600, 800 e 1000°C durante 2 h sob fluxo contínuo de oxigênio (oxigênio medicinal - White Martins) em forno tubular Jung.

Como medida de comparação, os resultados das análises de DRX foram comparados à carepa *in natura*, apenas submetida a etapa de moagem inicial durante 1 h, sem nenhum tipo de tratamento térmico subsequente.

De posse do resultado das análises de DRX, verificou-se o ciclo térmico que gerou a amostra com a melhor propriedade cristalográfica, e, a partir deste, foi obtida a fração de óxido necessária para síntese do pigmento.

A fração total de óxido obtida através do melhor ciclo de tratamento foi submetida a redução do tamanho de partículas com acetona (Fmaia, 99,5%) durante 30 min em moinho de alta rotação, utilizando esferas de zircônia com diâmetros de aproximadamente 2,5 mm nas mesmas especificações de moagem e secagem descritas anteriormente, e, em seguida submetida a análises de DTP, FRX, DRX e espectroscopia de UV-visível.

O procedimento experimental referente a oxidação da carepa foi realizado no LabMat, já os procedimentos de moagem e caracterização foram realizados no CTCmat.

3.4 Procedimento Experimental Utilizado Para Obtenção do Pigmento Encapsulado

A seqüência experimental realizada nesta etapa do trabalho encontra-se disposta no fluxograma esquemático da **Figura 9**. Esta etapa foi realizada no CTCmat.

3.4.1 Formulação das Amostras do Pigmento

As amostras foram formuladas com base no processo de encapsulamento do elemento cromóforo, variando-se o percentual de sílica e hematita nas proporções descritas na **Tabela 7**, identificadas pela letra “P” seguida do percentual de hematita. Este último foi definido com base nos estudos divulgados por Bondioli et al. (1998b), Vargas et al. (2000) e Spinelli (2002).

Tabela 7 - Percentual (em massa) de cromóforo para cada amostra.

Código	Sílica (% em Massa)	Hematita (% em Massa)
P5	95	5
P10	90	10
P15	85	15

3.4.2 Preparação das Amostras

As amostras foram preparadas via processamento cerâmico de mistura de óxidos seguido de calcinação a alta temperatura.

Após pesagem da fração correspondente a cada óxido, previamente seco e calculado com base no percentual de pureza em balança analítica Sartorius, modelo BP 201s, estes foram homogeneizados usando acetona (Fmaia, 99,5% em volume) como meio dispersor em moinho de alta rotação (800 rpm) Gabrielli SRL, modelo Mill 2, com jarro de porcelana e esferas de zircônia de aproximadamente 2,5 mm de diâmetro durante 4 h, conforme cita a literatura pertinente (Bondioli et al., 1998b; Vargas et al., 2000; Spinelli, 2002, Gomes, 2005). A quantidade de acetona utilizada foi àquela necessária para formar uma barbotina cerâmica (65% de líquido e 35% de sólidos em massa).

Subseqüentemente, as misturas foram secas (eliminação da acetona residual) a 110°C até massa constante em estufa com ventilação forçada Ceramic Instruments SRL, e, posteriormente desaglomeradas em almofariz de ágata e peneiradas em peneira de malha 100 mesh.

3.4.3 Calcinação das Amostras

As amostras devidamente secas e desaglomeradas foram acondicionadas em cadinhos de alumina e calcinadas nas temperaturas de 1050 e 1150°C durante 2 h de patamar com atmosfera ao ar e taxa de aquecimento de 10°C/min. O resfriamento foi realizado no interior do forno até

temperatura ambiente. Os pigmentos calcinados na temperatura de 1050°C foram designados com a incorporação da letra “A” na seqüência da nomenclatura original, e, aqueles calcinados a 1150°C foram designados com a incorporação da letra “B” na seqüência da nomenclatura original.

Depois da calcinação, os pigmentos obtidos foram submetidos a uma etapa de moagem adotando o mesmo sistema citado na seção 3.4.2 até alcançarem granulometria inferior a 10 µm. (Eppler, 1987; Bondioli et al., 1998a).

3.4.4 Caracterização dos Pigmentos Obtidos

Os pigmentos obtidos foram caracterizados através de análises de DTP via laser, difração de raios X, percentual de hematita livre, MEV e espectroscopia de UV-visível.

Os pigmentos sintetizados que apresentaram hematita livre, ou seja, não encapsulada, foram lavados seguindo o mesmo procedimento descrito para os testes de encapsulamento. Esta etapa de lavagem foi definida para evitar comportamento indesejável da hematita livre durante a aplicação do referido pigmento.

3.4.5 Testes de Aplicação dos Pigmentos

Para verificação da estabilidade térmica e química, bem como das propriedades óticas pós-aplicação, os pigmentos sintetizados que apresentaram os menores percentuais de hematita livre, segundo os testes de encapsulamento para cada percentual de cromóforo adicionado, foram incorporados em massa de grês porcelânico nas dependências da empresa Colorminas Pigmentos e Colorifício, Criciúma/SC. Ressalta-se que os pigmentos selecionados foram aplicados antes e depois da remoção da hematita não encapsulada, para avaliação do comportamento desta durante a aplicação do pigmento na massa de grês porcelânico.

Para aplicação do pigmento na massa foram confeccionados corpos de prova cilíndricos (discos) constituídos somente de massa e pigmento com dimensões de aproximadamente 40 mm de diâmetro e 6 mm de espessura. Estes foram obtidos pela prensagem das respectivas misturas na forma de pó. Para a obtenção do pó, a mistura de massa e pigmento obtida após homogeneização a úmido foi seca em estufa a 110°C até massa constante. A proporção de pigmento adicionada foi de 4% e 8% em massa. Depois de secos foram homogeneizados pela passagem em peneira de malha 35 mesh (500 µm) e compactados em prensa de laboratório

PFÄFF, modelo PAL P40M, a 450 kgf com adição de 7% de gua. A quantidade de p usada para confecção de cada disco foi de 18 g. Os discos depois de secos em estufa a 110°C foram submetidos a queima em forno industrial na temperatura de 1220°C com ciclo de queima de 60 min. Os discos queimados foram analisados por espectroscopia de UV-visível. A confecção dos discos seguiu procedimento descrito em SCI (2003) e Bondioli et al. (2004).

3.5 *Técnicas de Caracterização*

As análises empregadas permitiram avaliar a limitação tecnológica o aproveitamento da CA para obtenção de sílica de alta pureza, a transformação da carepa em hematita, bem como as dificuldades que podem ser encontradas no decorrer do emprego destas na síntese do pigmento cerâmico encapsulado.

3.5.1 *Análise Química*

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)  o método mais usual para determinação da composição química dos materiais cerâmicos em geral.

Para que fosse possível efetuar a leitura da composição química, as amostras a serem analisadas foram previamente moídas em moinho de gata durante 20 a 30 min até se obter tamanho de partículas inferior a 20 μm . Em seguida foram homogeneizadas com tetraborato de lítio, que atua como fundente, e com nitrato de lítio que serve para reduzir possíveis metais que provocariam oxidação no cadinho de platina. Então, as amostras foram fundidas a 1000°C na forma de pérolas com 40 mm de diâmetro, e ao final deste procedimento de preparo foram levadas ao equipamento para que fossem feitas as varreduras.

Desta forma, as análises químicas quantitativas foram realizadas por FRX, em um equipamento Philips, modelo PW 2400, com tubo de 3 kW e alvo de rádio. Foram usados para realização da análise em questão, o procedimento de operação do equipamento e as NBR 12860 (1993) e NBR 9644 (1986).

Para as análises químicas qualitativas foi utilizada uma microsonda EED (Espectrmetro de Energia Dispersiva) acoplada ao microscópio eletrnico de varredura (MEV).

A análise de FRX foi realizada no CTCmat e a análise de EED no LabMat.

3.5.2 Análise Cristalográfica

A identificação das fases cristalinas presentes foi realizada através da técnica de difratometria de raios X (DRX), no Instituto de Geociências da UFRGS com colaboração do Instituto de Geociências da USP.

O equipamento utilizado nesta técnica foi um difratômetro Siemens, modelo D5000, com radiação cobre $K\alpha$, potência de 40 kV e corrente de 25 mA. As análises foram realizadas em amostras na forma de pó no intervalo de medida em 2θ entre 2 e 70°.

A interpretação das fases presentes foi baseada na comparação de um perfil desconhecido com o conjunto de difração padrão coletado e mantido pelo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). As análises foram interpretadas através do programa DIFFRAC^{PLUS}. Nesta, foi considerada apenas a análise qualitativa através da qual foram identificadas as fases cristalinas.

3.5.3 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica

A análise térmica diferencial (ATD) consiste na medida da diferença de temperatura que pode existir entre uma substância e outra de referência ou inerte, quando ambas são submetidas a um aquecimento ou resfriamento controlado. Mudanças de temperatura na amostra são devido às transições ou a reações exotérmicas ou endotérmicas tais como mudança de fase, fusão, reações de desidratação e decomposição dentre outras.

O estudo do comportamento térmico das amostras foi feito em um equipamento de análise térmica simultânea Netzsch STA 409 EP, com ar sintético (fluxo de 10 cm³/min), taxa de aquecimento de 10°C/min, e 20 mg de amostra, no CTCmat. Como material de referência foi utilizado Al₂O₃.

3.5.4 Análise Microestrutural

A caracterização microestrutural das amostras foi feita através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio Philips, modelo XL-30 com filamento de tungstênio e microscopia ótica (MO) utilizando um microscópio Olympus, modelo BX 60M, no LabMat.

Para esta análise, as amostras na forma natural ou em pó foram dispostas sobre fita de carbono e, por não possuírem caráter condutor, foram metalizadas com uma fina camada de

ouro. Para as análises por MO, as amostras foram dispersas em acetona, dispostas sobre lâminas de vidro e secas em estufa.

3.5.5 Determinação do Percentual de Hematita Livre

O procedimento adotado para realização desta análise foi baseado na metodologia descrita por Bondioli et al. (1998), Llusar et al. (1999), Llusar et al. (2001) e Bondioli et al. (2004).

Neste procedimento, 1 ml de HCl (Fmaia, 37% em volume) concentrado foi adicionado em 20 mg de cada pigmento calcinado, e o volume da solução aferido para 100 ml com água deionizada.

A mistura foi então aquecida durante 5 min a 50°C, filtrada, e a solução lixiviada contendo o íon ferro foi analisada por absorção atômica em um equipamento Zeiss, modelo AAS4. Os resultados obtidos foram expressos em percentual de Fe^{+3} e de Fe_2O_3 .

Este procedimento foi realizado no Laboratório de Solos do Instituto de Pesquisa Ambiental e Tecnológica (IPAT) da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC).

3.5.6 Distribuição de Tamanho de Partículas

No desenvolvimento deste trabalho, o conhecimento da distribuição de tamanho das partículas (DTP) é de grande importância para o controle e otimização dos procedimentos subsequentes.

Para a determinação da DTP, foi utilizado um difratômetro a laser Cilas, modelo 1064L. As amostras foram preparadas na forma de suspensão (amostra + água), com 10% em massa do teor de sólidos e, submetida à agitação para completa desaglomeração das partículas. A suspensão foi então inserida no equipamento e realizada a leitura da DTP.

A determinação da DTP via peneiramento a úmido seguiu metodologia que utiliza um jogo de peneiras com malhas de 9, 16, 32, 60, 115, 250 e 325 mesh, acopladas a um vibrador mecânico, ambos da marca Bertel.

Estes procedimentos foram realizados no CTCmat, com base em Ravaglioli et al. (1989) e Enrique et al. (1989).

3.5.7 Área de Superfície Específica

O valor da ASE foi determinado pelo método B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller) por adsorção de nitrogênio, em um equipamento Quantachrome Autosorb, na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Deve-se ressaltar que, para este método, faz-se necessário um tratamento na amostra antes da análise, a fim de se eliminar a umidade e/ou possíveis gases adsorvidos em sua superfície. No entanto, a temperatura e o tempo para este tratamento devem ser determinados de acordo com o tipo de material a ser analisado.

3.5.8 Espectroscopia de UV-Visível

As medidas de reflectância ótica, região do visível, foram realizadas em um espectrofotômetro HunterLab (modelo ColorQUEST) de geometria 45°/0° com fonte de iluminação D65 e ângulo de observação padrão 10° nos comprimentos de onda de 400 a 700 nm, disponível no CTCmat.

Os valores obtidos em cada medida colorimétrica foram calculados automaticamente pelo software específico (Universal Software Version 3.0), para o tratamento dos dados espectrofotométricos. Estes foram posteriormente usados na construção da curva de reflectância e do gráfico das coordenadas cromáticas.

Como escala de leitura colorimétrica adotou-se o sistema de coordenadas cromáticas com base no espaço de cor CIELAB $L^*a^*b^*$, onde L^* é uma indicação de claro e escuro entre preto (0) e branco (100), a^* é uma indicação de tonalidade na direção do verde ($-a^*$) para vermelho ($+a^*$) e b^* é uma indicação de tonalidade na direção do azul ($-b^*$) para amarelo ($+b^*$).

Para este ensaio foram analisadas amostras na forma de pó e também amostras da superfície das peças de grês porcelânico.

3.5.9 Retração Térmica Linear

Para a determinação da retração linear de queima da sílica amorfa obtida a partir da CA, foi utilizado um corpo de prova com dimensões de 29 mm de comprimento e 4 mm de espessura e de largura, obtido por prensagem da sílica (a cru) a 3 toneladas em prensa hidráulica de laboratório PFAFF ES-1, modelo PAL P40M com limite de operação de 25 toneladas força. Não foi adicionado nenhum tipo de composto ligante durante a prensagem. A leitura da retração foi

realizada em um dilatômetro Netzsch, modelo DIL 402 PC, com limite de operação de 1500°C e taxa de aquecimento de 10°C/min.

Capítulo 4

4 Apresentação e Discussão dos Resultados

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos através das análises realizadas no programa experimental, descritos no capítulo 3. A apresentação dos resultados foi feita sob a forma de gráficos, tabelas e figuras.

4.1 Sílica Obtida a Partir da Casca de Arroz (CA)

4.1.1 Caracterização da CA *in natura*

4.1.1.1 Análise Química

A **Tabela 8** apresenta a composição química por fluorescência de raios X (FRX) da CA *in natura*, ou seja, sem ter sido submetida a tratamento químico ou térmico prévios.

Tabela 8 - Composição química da casca de arroz *in natura*.

Constituintes	% em Massa
SiO ₂	18,35
Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CaO, MgO, K ₂ O, Na ₂ O, MnO, TiO ₂ , P ₂ O ₅	3,50
Compostos orgânicos	78,15
Total	100,00

Analisando-se os dados apresentados, verifica-se que esta é constituída por 78,15% de matéria orgânica (celulose, hemicelulose e lignina) e 21,85% de matéria inorgânica, esta última composta por 3,50% de impurezas metálicas e 18,35% de SiO₂, valor este dentro da faixa de 13 a 29% obtida por Patel et al. (1987), Nakata et al. (1989), Real et al. (1996), Santos (1997), Fonseca (1999), Gava (1999) e Souza et al. (1999).

A **Tabela 9** apresenta a análise química do resíduo inorgânico da CA citada na **Tabela 8**, ou seja, após a eliminação da parte orgânica, segundo procedimentos da análise de FRX.

Tabela 9 - Composição química do resíduo inorgânico obtido após queima direta da casca de arroz.

Óxidos	% em Massa
SiO ₂	95,25
CaO	0,48
K ₂ O	0,39
MgO	0,35
Al ₂ O ₃	0,35
P ₂ O ₅	0,31
MnO	0,14
Na ₂ O	0,11
Fe ₂ O ₃	0,03
TiO ₂	0,01
Perda ao fogo	2,58
Total	100,00

4.1.1.2 Análise Cristalográfica

O difratograma de raios X (DRX) da CA *in natura* é apresentado na **Figura 13**. Observa-se que a mesma apresenta um difratograma normalmente associado a fases amorfas, isto é, formado somente por um halo de baixa intensidade entre 15 e 30° (2θ), sem picos associados à presença de fases cristalinas. A forma e a posição do halo tende para um valor angular próximo ao pico principal da sílica, mostrando que a fase vítrea possui algum ordenamento de curto alcance, tendendo a se organizar nesta fase cristalina.

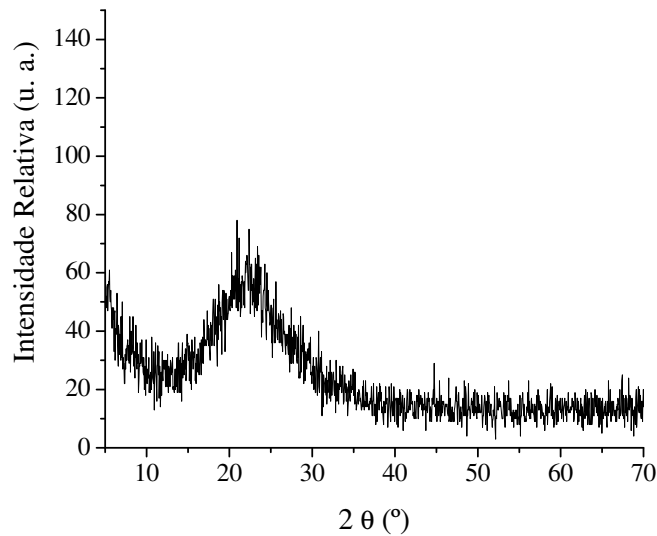


Figura 13 - Difratograma de raios X da casca de arroz *in natura*.

4.1.1.3 Análise Morfológica

A **Figura 14** mostra a imagem feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da CA usada como matéria-prima para obtenção da sílica, a partir da qual se pode verificar claramente a morfologia das epidermes externa e interna. Nesta é também visível o detalhe da ondulação da epiderme externa, região que concentra o maior percentual de sílica e a estrutura lamelar da epiderme interna formando a região que concentra a maior parte dos compostos orgânicos, conforme indicam Yoshida et al. (1962), Houston (1972), Sharma et al. (1984), Nakata et al. (1989) e Park et al. (2003).

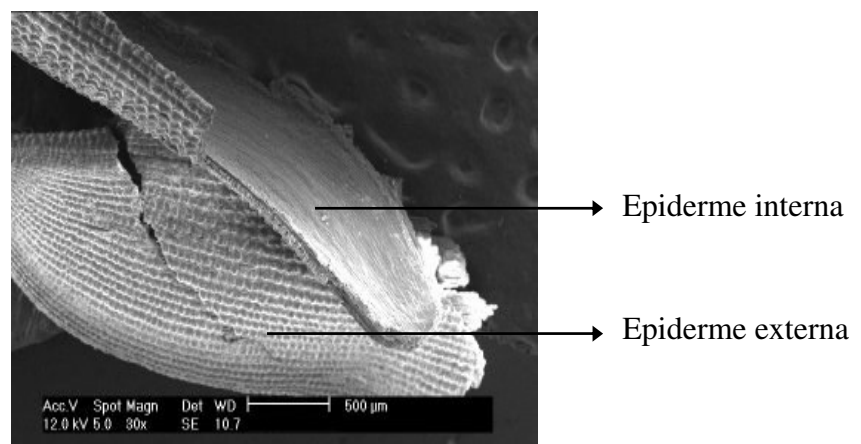


Figura 14 - Micrografia (MEV) evidenciando as características típicas da casca de arroz: representação das epidermes interna e externa.

Com base no exposto por Yoshida et al. (1962), Houston (1972), Sharma et al. (1984) e Nakata et al. (1989) a sílica presente na CA está concentrada principalmente dentro da epiderme externa em direção ao meio da estrutura da casca, porém, uma significativa quantidade de sílica reside na epiderme interna, adjacente ao grão de arroz.

4.1.2 Caracterização das Amostras de Sílica Obtidas Após Queima

A etapa de queima estabelecida para este trabalho teve como objetivo remover a maior quantidade possível de matéria orgânica por combustão, e, desta forma aumentar o percentual de sílica.

Estipulou-se a temperatura de 600 e 700°C para os testes de queima, pois de acordo com a curva termogravimétrica apresentada pela CA *in natura*, **Figura 15**, entre 50°C e 600°C há uma acentuada perda de massa decorrente da eliminação da água de constituição, combustão de carbono e liberação de substâncias voláteis.

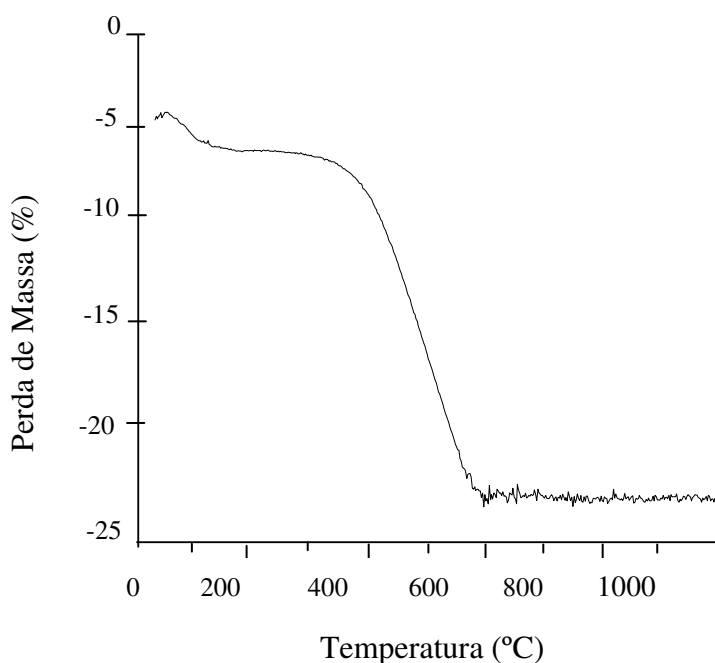


Figura 15 - Análise termogravimétrica da casca de arroz *in natura*.

4.1.2.1 Análise Química

A **Tabela 10** relaciona as análises químicas por FRX das amostras de sílica obtidas após lixiviação ácida e queima da CA (B-6, C-6, D-6, B-7, C-7, D-7), respectivamente. Esta confronta também a composição química da sílica obtida a partir da CA somente lavada com água deionizada e submetida à queima nas temperaturas propostas, sem ataque ácido prévio (A-6 e A-7). O percentual de sílica obtido após queima corresponde a aproximadamente 19% da casca lixiviada, ou seja, na queima de 100 g de CA lixiviada, apenas 19 g de sílica são obtidas. Como era esperado, o percentual de impurezas presente na sílica obtida através da CA não tratada quimicamente, é maior do que nas amostras tratadas.

Tabela 10 - Composição química das amostras de sílica obtidas.

Amostras	Composição em Óxidos (% em Massa)										
	SiO ₂	K ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	PF*
A-6	95,64	0,65	0,56	0,49	0,42	0,33	0,14	0,12	0,04	0,02	1,60
B-6	96,91	<0,01	0,02	0,07	0,05	0,43	0,01	0,07	0,02	0,01	2,43
C-6	96,46	<0,01	0,02	0,10	0,03	0,58	0,01	0,06	0,01	0,01	2,73
D-6	97,17	<0,01	0,01	0,07	0,04	0,36	0,01	0,07	0,01	0,01	2,25
A-7	95,58	0,63	0,55	0,49	0,38	0,34	0,15	0,09	0,08	0,01	1,70
B-7	97,69	<0,01	0,02	0,06	0,05	0,41	0,01	0,07	0,01	0,03	1,65
C-7	97,66	<0,01	0,02	0,10	0,04	0,44	0,01	0,09	0,02	0,01	1,61
D-7	97,81	<0,01	0,01	0,06	0,04	0,32	0,01	0,05	<0,01	0,02	1,67

(A) casca de arroz somente lavada com água deionizada;

(B) casca de arroz lixiviada com solução de HCl 10%;

(C) casca de arroz lixiviada com solução de H₂SO₄ 10%;

(D) casca de arroz lixiviada com mistura de HCl 10% e H₂SO₄ 10%;

(6) processo de queima a 600°C/ 3h;

(7) processo de queima a 700°C/ 3h;

(PF*) Perda ao fogo.

Quando as CA entram em contato com a solução ácida, ocorre reação química entre esta e os óxidos metálicos, os quais são dissociados, solubilizados e posteriormente removidos pelas lavagens subseqüentes. Além da remoção dos íons, a lavagem também tem por objetivo a retirada do excesso de ácido.

Comparando os valores obtidos para as amostras de CA não submetidas à lixiviação ácida (A-6 e A-7) com os valores obtidos para as amostras tratadas, pode-se verificar que apesar

do percentual de SiO_2 destas amostras ser levemente menor, variando de 0,82 a 2,23%, o teor das impurezas apresentado é significativamente maior, principalmente para o K_2O , que chega a valores de 0,65% contra valores inferiores a 0,01% nas amostras tratadas.

Com base nos dados expostos na **Tabela 10**, pode-se dizer que as três soluções ácidas utilizadas foram efetivas na remoção das impurezas, principalmente na remoção do potássio. O percentual deste que na CA sem lixiviação variava entre 0,63 e 0,65% foi reduzido para valores inferiores a 0,01% após o tratamento.

Analisando comparativamente os valores das amostras B-6 e D-6 que apresentaram os melhores resultados para as amostras queimadas a 600°C, constata-se que o maior percentual de sílica se encontra na amostra D. Esta foi atacada por uma solução ácida contendo 10% de HCl e 10% de H_2SO_4 , sendo então, uma solução de 20% em concentração, portanto, apesar desta solução ter apresentado o melhor resultado, neste caso, foi necessário o dobro da concentração de ácido. Desta forma, desconsiderou-se o uso desta solução para remoção das impurezas, pois a melhora apresentada nessa amostra (0,26%) não é significativa o bastante para justificar o uso dessa mistura ácida.

Para Patel et al. (1987), o aumento da concentração da solução ácida e do tempo de ataque não provoca mudanças substanciais na solubilidade e remoção das impurezas presentes. Esta afirmação mostrou-se verdadeira para os testes aqui apresentados, uma vez que o uso da solução mais concentrada não proporcionou resultados expressivos na remoção das impurezas e no aumento do percentual de SiO_2 em relação às outras soluções.

A partir da consideração acima, ao serem comparadas as amostras B e C, nota-se que, tanto a 600°C como a 700°C, o desempenho do ácido clorídrico foi melhor. Porém, a diferença entre as amostras também não foi significativa, o que nos leva a crer que a temperatura de 600°C seja suficiente para a queima.

Tendo em vista a similaridade entre os resultados das análises químicas, considera-se que esta não seja conclusiva por si só, tornando-se necessária a comparação com outras análises no decorrer do processo para determinação da melhor condição para a lixiviação. Devem ser consideradas ainda a análise cristalográfica, a distribuição do tamanho de partículas, a análise colorimétrica e a área de superfície específica.

4.1.2.2 Análise Cristalográfica

Conforme mostram os difratogramas de raios X (DRX), **Figura 16 e 17**, as amostras de sílica obtidas após queima, mantiveram predominantemente o caráter amorfo para todas as condições experimentais propostas.

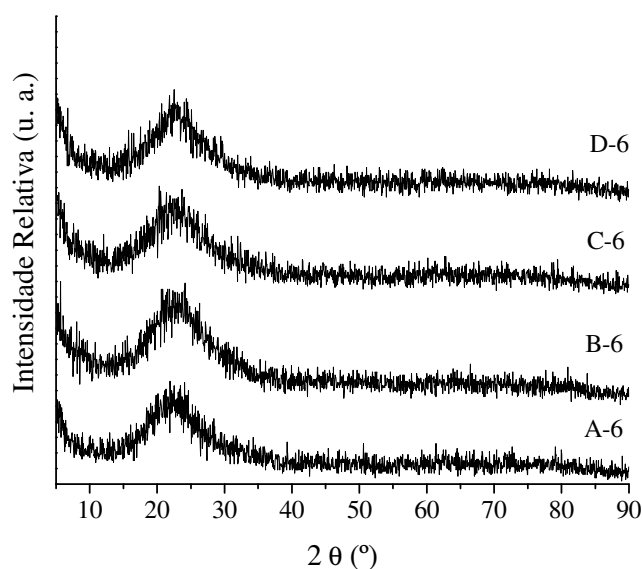


Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de sílica obtidas após os procedimentos experimentais testados: (A) casca de arroz somente lavada com água deionizada; (B) casca de arroz lixiviada com solução de HCl 10%; (C) casca de arroz lixiviada com solução de H₂SO₄ 10%; (D) casca de arroz lixiviada com mistura de HCl 10% e H₂SO₄ 10%; (6) processo de queima a 600°C/3h.

Um pico difuso por volta de 22° (2θ) é evidenciado em todas as amostras, não apresentando modificações significativas com relação ao tipo e concentração da solução ácida, e a temperatura de queima.

Pode-se também verificar através dos difratogramas apresentados que as etapas de lixiviação ácida e queima não afetaram a estrutura amorfa da sílica, conforme também verificado por Chakraverty et al. (1988), Yalçın et al (2001), Chandrasekhar et al. (2003), e Liou (2004b).

A temperatura e o tempo de queima da CA são fatores importantes que regem as propriedades da sílica, pois determinam o percentual de SiO₂, o caráter amorfo ou cristalino e por conseqüência, sua reatividade. Segundo Nakata et al. (1989), o potássio contido na CA acelera tanto a fusão das partículas quanto a cristalização da cristobalita a partir da sílica amorfa por baixar o ponto de fusão do material pela formação de eutéticos. Porém, a tendência destes

elementos em acelerar a cristalização da sílica não foi evidenciada neste trabalho devido a etapa de lixiviação ácida pela qual as cascas foram submetidas terem promovido uma redução acentuada no percentual destes elementos, evitando assim o acontecimento deste fenômeno.

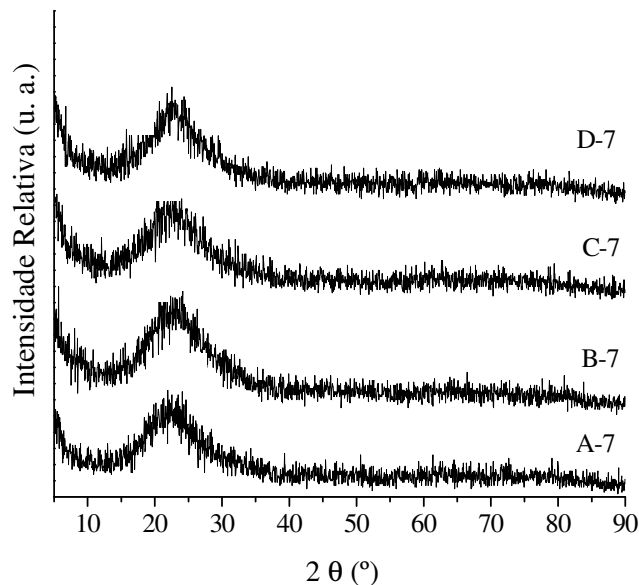


Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de sílica obtidas após os procedimentos experimentais testados: (A) casca de arroz somente lavada com água deionizada; (B) casca de arroz lixiviada com solução de HCl 10%; (C) casca de arroz lixiviada com solução de H₂SO₄ 10%; (D) casca de arroz lixiviada com mistura de HCl 10% e H₂SO₄ 10%; (7) processo de queima a 700°C/3h.

4.1.2.3 Análise Morfológica

Após combustão dos compostos orgânicos, as partículas tendem a manter o formato original, embora seja facilmente quebradiça e convertida em um pó muito fino mediante moagem.

A **Figura 18** apresenta a morfologia da amostra B-6, obtida após lixiviação ácida e queima.

A **Figura 18a** mostra a presença de partículas na faixa de 0,1 a 1,5 mm, com formato alongado e contorcido com aparência de espiga de milho (Amick, 1982) provocado pela queima. A **Figura 18b** mostra com maior detalhamento a epiderme interna de uma das partículas presentes na **Figura 18a**; nota-se que esta apresenta uma estrutura lamelar e altamente porosa

resultante da remoção dos compostos orgânicos (hemicelulose, celulose e lignina) presentes na casca e eliminados durante a queima.

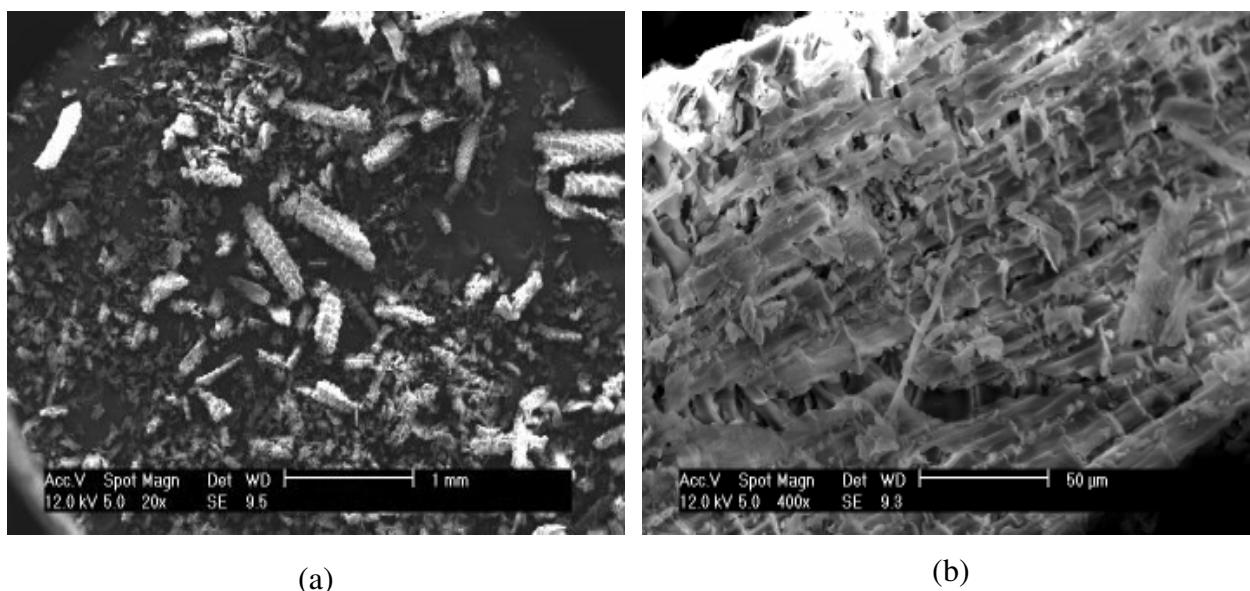


Figura 18 - Micrografias (MEV) evidenciando a morfologia da amostra de sílica B-6 (casca de arroz lixiviada com solução de HCl 10% e queimada a 600°C/ 3h).

4.1.2.4 Distribuição de Tamanho de Partículas

A **Tabela 11** mostra a o resultado da distribuição de tamanho de partículas (DTP) via laser para as amostras de sílica obtidas após queima. Como a distribuição granulométrica das partículas das amostras obtidas é monomodal, o diâmetro médio das partículas analisadas corresponde ao valor de 50%. Verifica-se que as faixas granulométricas mostradas são muito semelhantes para as sílicas obtidas, independente do tipo de procedimento experimental adotado.

Tabela 11 - Distribuição de tamanho de partículas das amostras de sílica obtidas.

Amostras	Faixas Granulométricas (μm)			
	100% abaixo de	90% abaixo de	50% abaixo de	10% abaixo de
A-6	56,00	37,12	18,26	4,59
B-6	56,00	36,24	17,37	4,66
C-6	56,00	35,75	16,93	4,60
D-6	56,00	37,54	18,72	4,92
A-7	71,00	41,81	20,84	4,88
B-7	71,00	39,92	19,46	4,98
C-7	66,00	38,62	19,32	5,10
D-7	56,00	37,33	18,85	5,07

(A) casca de arroz somente lavada com água deionizada;

(B) casca de arroz lixiviada com solução de HCl 10%;

(C) casca de arroz lixiviada com solução de H_2SO_4 10%;

(D) casca de arroz lixiviada com mistura de HCl 10% e H_2SO_4 10%;

(6) processo de queima a 600°C / 3h;

(7) processo de queima a 700°C / 3h.

4.1.2.5 Área de Superfície Específica

A **Tabela 12** relaciona os valores de área de superfície específica (ASE) obtidos para as amostras de sílica lixiviadas e não lixiviadas.

As ASEs das amostras obtidas após lixiviação ácida são superiores aos valores obtidos para as amostras sem os referidos tratamentos, ou seja, somente lavadas com água deionizada. As CA tratadas com HCl (B-6 e B-7) apresentaram valores superiores tanto a 600 quanto a 700°C .

A eliminação dos elementos alcalinos e alcalino-terrosos, principalmente o potássio, antes da queima da casca, permitiu a obtenção de sílica com alta ASE, uma vez que este durante a queima atua como fundente, baixando o ponto de fusão das partículas pela formação de eutéticos aprisionando o carbono na estrutura. A eliminação da matéria orgânica fez com que o pó resultante apresentasse uma estrutura altamente porosa e frágil contribuindo para o aumento da ASE.

Tabela 12 - Áreas de superfície específica medidas por BET para as amostras de sílica obtidas.

Amostras	Área de Superfície Específica (m ² /g)
A-6	182
B-6	305
C-6	296
D-6	260
A-7	153
B-7	301
C-7	286
D-7	270

- (A) casca de arroz somente lavada com água deionizada;
 (B) casca de arroz lixiviada com solução de HCl 10%;
 (C) casca de arroz lixiviada com solução de H₂SO₄ 10%;
 (D) casca de arroz lixiviada com mistura de HCl 10% e H₂SO₄ 10%;
 (6) processo de queima a 600°C/ 3h;
 (7) processo de queima a 700°C/ 3h.

4.1.2.6 Medidas Colorimétricas

Mudanças na coloração da sílica após queima são associadas ao processo de combustão. Resíduos de carbono, resultantes de uma combustão incompleta, causam escurecimento da sílica.

Houston (1972) classificou a coloração da sílica obtida a partir da CA em função do teor de carbono presente. Assim, as de coloração preta possuem elevado conteúdo de carbono, as de coloração acinzentada possuem baixo conteúdo de carbono, e as de coloração branca ou levemente rosadas são praticamente isentas de carbono.

Com as coordenadas colorimétricas descritas na **Tabela 13** verificou-se que as sílicas obtidas apresentaram cores muito claras, devido aos elevados valores da coordenada L* (claridade ou luminosidade) e aos reduzidos valores das coordenadas a* (variação entre vermelho e verde) e b* (variação entre amarelo e azul). Todas as amostras apresentaram valores positivos para as coordenadas a* e b*, o que indica contribuição do vermelho e do amarelo na cor final da sílica. As amostras sem lixiviação ácida (A-6 e A-7) geraram sílicas com tonalidade creme, caracterizada pela maior contribuição da coordenada +b*, que representa a cor amarela, em relação à coordenada +a que representa o vermelho. Este fato é devido ao maior percentual de impurezas contido conforme apresentado na **Tabela 10**. Quando submetidas à lixiviação ácida, a contribuição predominante manteve-se para a coordenada +b* embora com baixos

valores, porém, como a luminosidade é muito alta, aproximando-se dos 100 a cor visualizada é o branco. Esta é devido à eliminação das impurezas, principalmente potássio, o que impediu o aprisionamento do carbono e o conseqüente escurecimento da sílica.

Tabela 13 - Coordenadas colorimétricas das amostras de sílica obtidas.

Amostras	Coordenadas Colorimétricas		
	L*	a*	b*
A-6	81,90	2,55	6,09
B-6	94,23	0,07	2,38
C-6	94,37	0,19	2,37
D-6	95,16	0,10	1,38
A-7	82,64	2,60	5,44
B-7	94,44	0,17	2,13
C-7	94,90	0,22	1,78
D-7	95,19	0,06	1,27

- (A) casca de arroz somente lavada com água deionizada;
 (B) casca de arroz lixiviada com solução de HCl 10%;
 (C) casca de arroz lixiviada com solução de H₂SO₄ 10%;
 (D) casca de arroz lixiviada com mistura de HCl 10% e H₂SO₄ 10%;
 (6) processo de queima a 600°C/ 3h;
 (7) processo de queima a 700°C/ 3h.

4.1.3 Caracterização Final da Sílica Obtida Após Adaptação das Etapas de Moagem, Prensagem e Micronização

Conforme pode ser avaliado através da discussão das análises apresentadas anteriormente, o procedimento experimental incluindo tratamento químico (lixiviação) com solução de HCl 10% seguido de queima a 600°C durante 3 h, foi o que apresentou os melhores resultados. Desta forma, este foi adaptado com a incorporação das etapas de moagem e prensagem facilitando a queima e tornando mais rápida a obtenção da quantidade de sílica necessária.

As imagens apresentadas na **Figura 19** mostram a forma com que as placas de CA tratadas com HCl 10% ficaram dispostas na placa cerâmica antes, **Figura 19a**, e depois, **Figura 19b**, da queima.

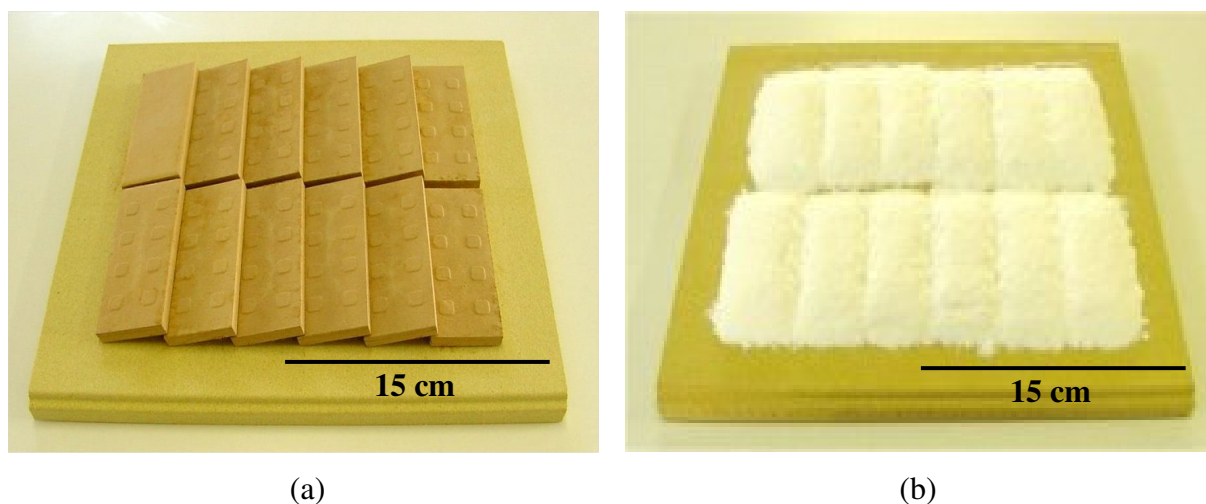


Figura 19 - Fotografias das placas de casca de arroz lixiviada, moída e prensada: (a) antes da queima; (b) depois da queima.

Já a micronização teve por objetivo diminuir a granulometria final da sílica, pois conforme visto na **Tabela 11** esta se encontra 100% abaixo de 56 μm e para o objetivo ao qual será utilizada, a granulometria deve estar concentrada abaixo de 10 μm . A **Figura 20** mostra o aspecto da sílica obtida após o procedimento de micronização. Em decorrência da fina granulometria, as partículas encontram-se aglomeradas.



Figura 20 - Fotografia referente à sílica obtida após micronização.

4.1.3.1 Análise Química

Pode-se verificar que a composição química final da sílica, **Tabela 14**, quando incluídas as etapas mencionadas anteriormente, apresenta um aumento de 1,38% no percentual de SiO₂ quando comparado com a amostra B-6 (**Tabela 10**) e uma diminuição significativa dos demais óxidos constituintes bem como da perda ao fogo.

Quando queimadas na sua forma natural, devido ao elevado volume ocupado, sempre havia permanência de um resíduo carbonizado no interior da camada de casca o qual comprometia a qualidade final da sílica. Com a incorporação destas etapas este problema foi reduzido significativamente.

Tabela 14 - Composição química da sílica final obtida.

Óxidos	% em Massa
SiO ₂	98,29
CaO	0,04
K ₂ O	<0,01
MgO	0,01
Al ₂ O ₃	0,29
P ₂ O ₅	0,02
MnO	0,01
Na ₂ O	0,05
Fe ₂ O ₃	<0,01
TiO ₂	0,02
Perda ao fogo	1,28
Total	100,00

4.1.3.2 Distribuição de Tamanho de Partículas

A distribuição granulométrica da sílica obtida após incorporação das etapas de moagem, prensagem e queima ficou estabelecida dentro das seguintes faixas: 100 abaixo de 36,00 µm, 90% abaixo de 20,51µm, 10% abaixo de 2,46 µm e 50% abaixo de 9,49 µm. Após a etapa de micronização foi possível uma redução de aproximadamente 50% no tamanho médio das partículas, chegando a 50% abaixo de 4,13 µm, concentrando as demais nas faixas de 100% abaixo de 12,00 µm, 90% abaixo de 7,43 µm, e 10% abaixo de 1,51 µm. Como a distribuição

granulométrica das partículas da sílica obtida é monomodal, o diâmetro médio das partículas analisadas corresponde ao valor de 50%.

4.1.3.3 Área de Superfície Específica

A ASE apresentada pela sílica obtida após etapas de moagem e queima foi 406,3 m²/g. Este valor está muito próximo aos 490 m²/g obtidos por Souza et al. (2002) considerando que o procedimento experimental deste envolveu lixiviação com HCl (5%) em autoclave a 150°C seguido de queima a 500°C/ 2h e moagem com esferas de zircônia durante 1 h.

Comparando também a ASE da CA moída antes da queima mencionada acima, com a amostra B-6 apresentada na **Tabela 12** (305 m²/g), verifica-se um aumento de 101,3 m²/g. Este se torna, portanto, um aumento considerável, visto que a moagem durante 15 min a qual as cascas foram submetidas, não foi controlada, objetivando apenas tornar possível a confecção das placas.

4.1.3.4 Análise Morfológica

A micrografia da **Figura 21** apresenta a morfologia das partículas de sílica após a micronização. Pode-se perceber a grande heterogeneidade de tamanhos e que estas se encontram bastante aglomeradas e com formato irregular.

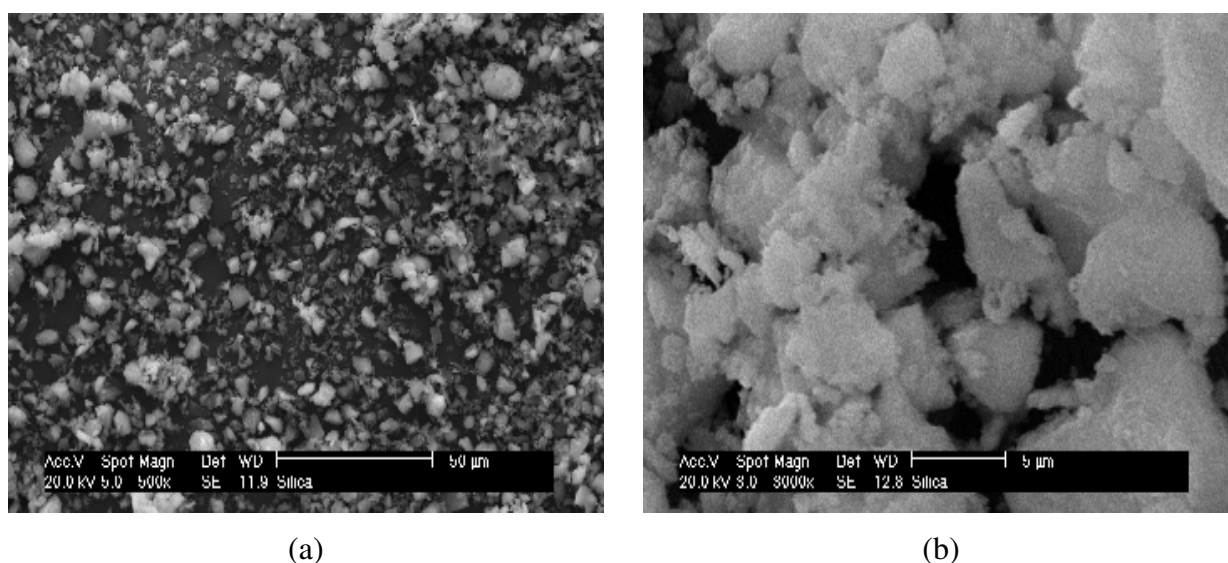


Figura 21 - Micrografias (MEV) evidenciando a morfologia da sílica micronizada: (a) 500X de aumento; (b) 3000X de aumento.

4.2 Obtenção de Hematita a Partir de Carepa de Aço

4.2.1 Caracterização da Carepa de Aço

Amostras representativas do material “como recebido” foram selecionadas para a realização dos procedimentos experimentais referentes à caracterização. Esta primeira etapa teve como finalidade investigar o potencial e a limitação tecnológica do aproveitamento da carepa de aço como cromóforo na síntese do pigmento encapsulado em matriz de sílica.

4.2.1.1 Análise Visual

Verifica-se através da **Figura 22** que a carepa é composta por partículas na forma de placas (lâminas) irregulares, com tamanhos bem variados, de cor cinza metálico predominante, porém, com presença de partículas avermelhadas, referentes à fração de hematita.



Figura 22 - Fotografia evidenciando o aspecto visual da carepa *in natura*.

4.2.1.2 Análise Química

Durante a preparação das amostras para análise química (FRX) constatou-se que o elevado percentual de óxido de ferro contido na carepa reagia com o cadinho de platina e escurecia excessivamente a pérola confeccionada para realização da análise, mascarando a

leitura da amostra. Deste modo, foi possível realizar apenas uma leitura semiquantitativa dos constituintes presentes.

Esta análise indica que a carepa é composta pelos óxidos identificados, porém, a quantificação destes pode ser variável. A composição química semiquantitativa, **Tabela 15** revelou que esta é constituída por óxidos de metais presentes na composição do aço, com predominância absoluta de óxido de ferro (97,39%).

Tabela 15 - Composição química semiquantitativa da carepa de aço.

Óxidos	% em Massa
Fe ₂ O ₃	97,39
MnO	1,09
SiO ₂	1,08
Al ₂ O ₃	0,20
CaO	0,09
Na ₂ O	0,05
MgO	0,03
K ₂ O	0,03
P ₂ O ₅	0,03
TiO ₂	0,01
Total	100,00

4.2.1.3 *Análise Cristalográfica*

A análise de DRX, **Figura 23** comprovou como mencionado na literatura pertinente, que esta possui como constituintes mineralógicos os óxidos de ferro: wustita (FeO), magnetita (Fe₃O₄) e hematita (Fe₂O₃).

Verifica-se através do difratograma citado, que os picos mais intensos referentes a fase hematita foram identificados com contagens muito baixas, o que confirma presença da fase, porém, em pequena proporção. Desta forma confirmou-se a necessidade do emprego de um tratamento de oxidação.

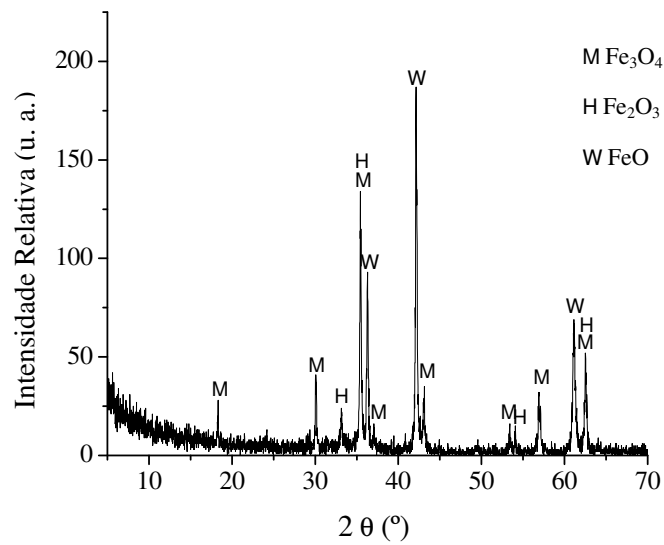


Figura 23 - Difratoograma de raios X da carepa *in natura*.

4.2.1.4 Distribuição de Tamanho de Partículas

Optou-se por realizar o ensaio a úmido, **Tabela 16**, para que o meio aquoso impedisse a aglomeração das partículas devido à presença de material magnético (Fe_3O_4), o qual provocava atração entre as mesmas dificultando a verificação da granulometria real.

Tabela 16 - Distribuição de tamanho de partículas via peneiramento a úmido.

Peneiras		% Retido em Massa
#9 mesh	>2000 μm	4,11
#16 mesh	>1000 μm	7,73
#32 mesh	500 - 1000 μm	28,01
#60 mesh	250 - 500 μm	35,84
#115 mesh	125 - 250 μm	16,33
#250 mesh	63 - 125 μm	4,74
#325 mesh	45 μm	0,47
Passante #325 mesh	< 45 μm	2,27
Massa Total	-	99,50

Através desta análise pode-se perceber que a maior parte das partículas da carepa possui granulometria entre 250 e 500 μm , porém uma fração de 4,11% encontra-se acima de

2000 μm , tendo apenas 2,27% do total destas em uma faixa inferior a 45 μm . Desta forma, foi necessário que a carepa passasse por uma etapa de moagem para que a granulometria fosse concentrada em uma faixa mais estreita o que resultaria em um melhor rendimento no processo subsequente de oxidação.

Com a moagem durante 1 h foi possível concentrar 100% das partículas abaixo de 18,00 μm , 90% abaixo de 8,21 μm , 50% abaixo de 2,48 μm , e 10% abaixo de 0,53 μm . Como a distribuição granulométrica das partículas da carepa após moagem é monomodal, o diâmetro médio das partículas analisadas corresponde ao valor de 50%.

4.2.2 Caracterização das Amostras de Carepa Após Tratamento Térmico

Considerando o objetivo de uso deste subproduto como fonte de hematita, e, constatando através da análise química e cristalográfica, que esta é composta por uma mistura de FeO , Fe_3O_4 e Fe_2O_3 , esta última com percentual bastante reduzido em relação aos demais, verificou-se a necessidade do emprego de um procedimento que transformasse o máximo possível destes óxidos na fase cristalina de interesse.

Experimentos feitos por Montedo et al. em 2004, empregando tratamento térmico de amostras de carepa em um forno elétrico convencional com atmosfera ao ar entre 300 e 1200°C com patamar de 2 h e taxa de aquecimento de 20°C/min, mostraram que esta é convertida totalmente em hematita somente a partir de 1000°C.

Segundo Barba et al. (1997), Bondioli et al. (1998a) e SCI (2003), em geral, os compostos de ferro transformam-se em hematita quando tratados termicamente em atmosfera oxidante (devido à alta afinidade entre o oxigênio e o ferro) em temperaturas superiores aos 200 - 400°C, desenvolvendo coloração vermelha ou avermelhada dependendo do conteúdo de ferro. Com o aumento da temperatura, a hematita tende a dissociar-se, acima de 1100 e 1150°C, liberando O_2 e gerando formas reduzidas como FeO e Fe_3O_4 ocasionando mudança de cor de vermelho claro a marrom, e de marrom escuro a preto.

Através da curva de TG exposta na **Figura 24** pode-se verificar que a carepa apresenta um ganho de massa de 6,66% entre 200 e 850°C devido às reações de oxidação e redução dos compostos de ferro, mantendo-se constante a partir desta, com início de perda de massa a partir de 1150°C. Levando em consideração o gráfico apresentado e as temperaturas de oxidação expostas na literatura, definiu-se a faixa de 400 a 1000°C com patamar de 2 h para a realização dos testes de oxidação.

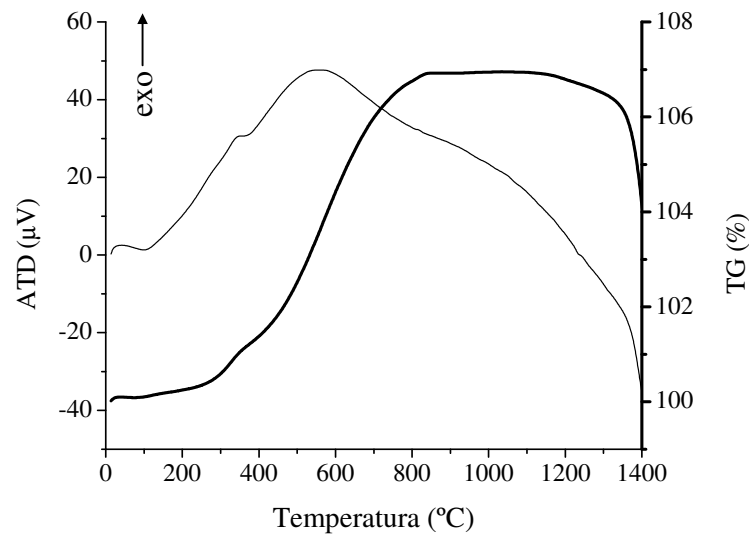


Figura 24 - Análise térmica diferencial e termogravimétrica da carepa.

4.2.2.1 Análise Cristalográfica

A **Figura 25** apresenta o comportamento cristalográfico das amostras de carepa tratadas termicamente com injeção de oxigênio. Verifica-se que para todas as condições de tratamento aplicadas, as amostras apresentaram praticamente o mesmo comportamento com identificação das fases cristalinas de Fe_2O_3 (JCPDS, 24-0072) e Fe_3O_4 (JCPDS, 86-1347).

Apenas na amostra tratada a 400°C foi detectada presença de magnetita Fe_3O_4 , porém, em baixa concentração devido à intensidade dos picos correspondentes. Isto provavelmente está relacionado com o fato da temperatura de trabalho ter sido insuficiente para ocasionar a transformação total desta em hematita.

A partir de 600°C todas as amostras apresentaram o mesmo comportamento cristalográfico, com identificação da fase cristalina de interesse, Fe_2O_3 , porém, considerando que o gráfico da **Figura 24** mostrou estabilidade térmica (estabilidade no ganho de massa) a partir de 850°C , considerou-se 800°C como temperatura ótima para a oxidação da carepa.

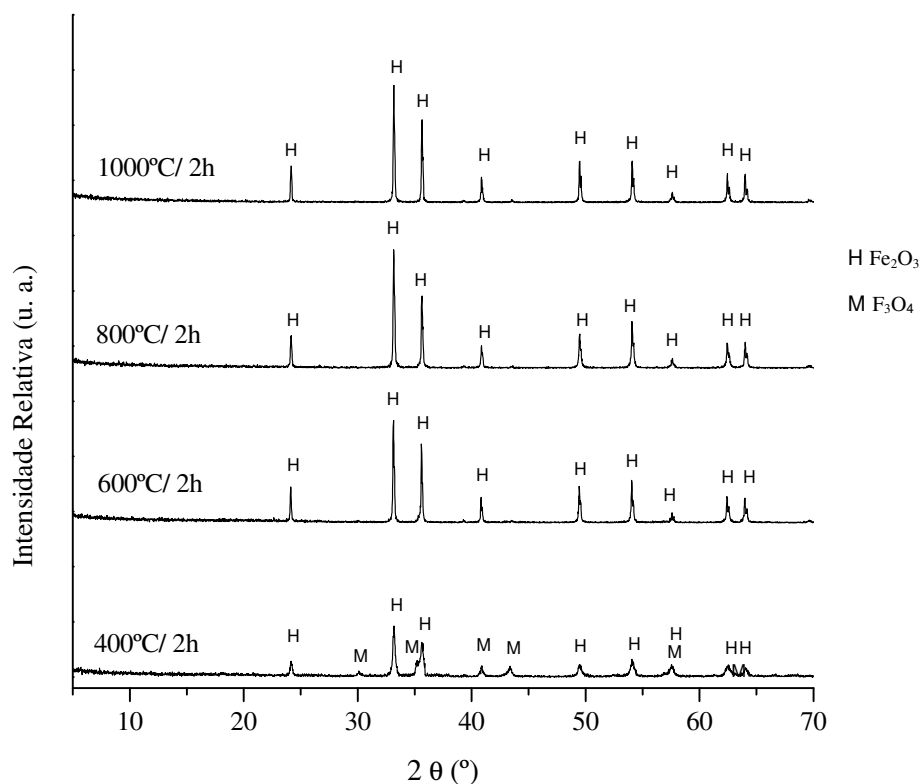


Figura 25 - Difratoograma de raios X das amostras de carepa tratadas termicamente.

4.2.3 Caracterização do Óxido de Ferro Obtido

De posse da caracterização das amostras testadas, verificou-se que a amostra tratada a 800°C durante 2 h de patamar, apresentou as melhores propriedades e a partir desta condição foi obtida a fração de óxido necessária para síntese do pigmento em questão.

4.2.3.1 Análise Química

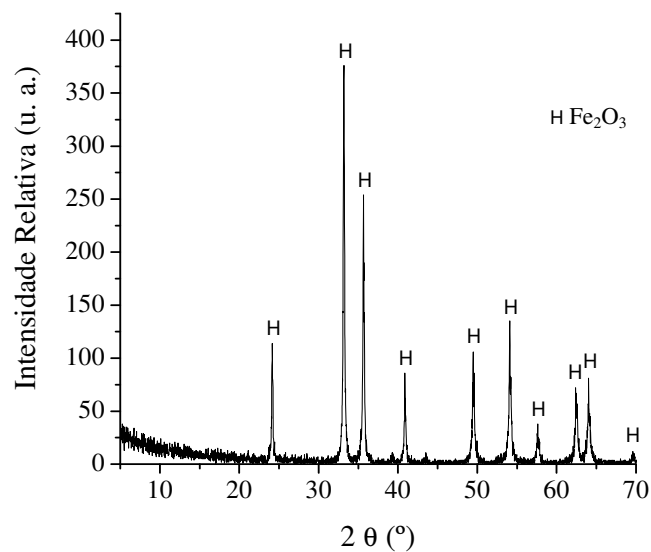
A análise química, apresentada na **Tabela 17**, mostra que a composição manteve como esperado, óxido de ferro como composto majoritário, e, óxidos similares àqueles apresentados pela carepa *in natura* relacionados na **Tabela 15**. Verifica-se, portanto, que os procedimentos envolvidos não geraram contaminação.

Tabela 17 - Composição química do óxido de ferro obtido.

Óxidos	% em Massa
Fe ₂ O ₃	96,94
SiO ₂	1,10
MnO	0,64
Al ₂ O ₃	0,37
CaO	0,10
MgO	0,09
P ₂ O ₅	0,04
Na ₂ O	0,03
TiO ₂	0,01
K ₂ O	<0,01
Perda ao Fogo	0,69
Total	100,00

4.2.3.2 Análise Cristalográfica

Verificou-se que após o tratamento térmico, a fração total de óxido obtida apresentou hematita, Fe₂O₃, como única fase cristalina (JCPDS 24-0072), **Figura 26**, comportamento este já evidenciado durante a etapa de ensaios preliminares.

**Figura 26** - Difratograma de raios X do óxido de ferro obtido.

4.2.3.3 Distribuição de Tamanho de Partículas

Para que fosse obtida maior eficiência mediante o método de encapsulamento, houve necessidade de se reduzir o tamanho das partículas da hematita obtida a fim de evitar aquelas com tamanhos superiores a 45 μm , pois, segundo Stefani (1998) isso se faz necessário para garantir uniformidade à mistura e o máximo contato entre as partículas durante a síntese.

Levando em consideração que após oxidação, a hematita apresentava 100% das partículas abaixo de 18 μm e 50% abaixo de 2,27 μm , a moagem durante 30 min ocasionou uma efetiva redução na granulometria concentrando 100% das partículas abaixo de 4,00 μm e 50% abaixo de 1,00 μm . Como a distribuição granulométrica das partículas é monomodal, o diâmetro médio das partículas analisadas corresponde ao valor de 50%.

4.2.3.4 Medidas Colorimétricas

A **Figura 27** apresenta o aspecto visual da hematita obtida após tratamento térmico da carepa de aço. Nota-se através desta imagem que as partículas apresentam-se bastante aglomeradas.



Figura 27 - Fotografia evidenciando o aspecto visual da hematita obtida.

Quando a luz de uma fonte luminosa incide sobre um objeto, um pó, etc., parte dessa energia interage com a matéria e parte é refletida por ela. Essa energia refletida característica da superfície da matéria é a energia especular, responsável pelo brilho (o brilho é a própria luz

branca refletida pelo objeto). Por outro lado, a energia que interage com a matéria é a energia difusa, característica da cor do objeto. Essa energia difusa interage com a matéria excitando os elétrons “d” de transição. Esses elétrons, quando retornam do estado excitado para o estado fundamental, emitem fótons em forma de luz com comprimentos de onda característicos da cor do pó, objeto, etc., que são percebidos pelo olho humano. Portanto, como parte da luz incidente é absorvida e parte é refletida, quanto maior for a energia absorvida mais saturada é a cor do pigmento, e por consequência, menor é seu brilho.

Na **Figura 28** estão plotados os espectros de reflectância difusa da carepa *in natura* comparativamente com a amostra de hematita obtida. Ressalta-se que a carepa *in natura* analisada por este método foi àquela moída durante 1 h e utilizada nos tratamentos térmicos preliminares.

Os dados de reflectância permitem concluir que a hematita apresenta banda de reflectância máxima na faixa de 550 a 700 nm, situada na região que compreende as cores amarelo, laranja e vermelho, absorvendo, portanto, na região entre 400 e 550 nm correspondente ao violeta, azul e verde. Este fato indica que a cor percebida é composta por uma mistura de luz refletida nestes comprimentos de onda da região do visível.

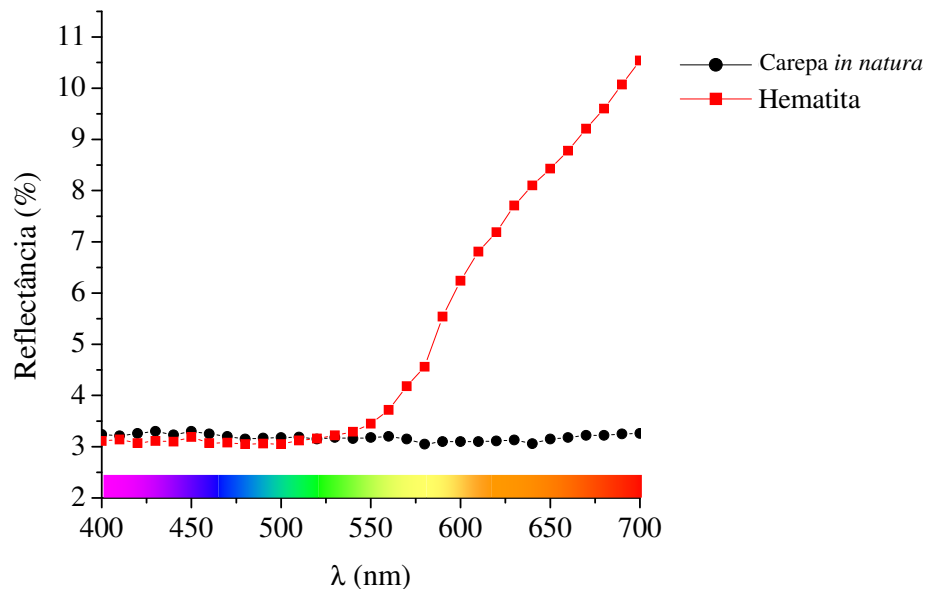


Figura 28 - Espectro de reflectância por UV-vis da hematita obtida em comparação com a carepa de aço *in natura*.

Já na carepa *in natura*, o percentual de reflectância é baixo e constante em toda região do visível, ficando praticamente paralelo ao eixo x . Visto que a carepa *in natura* é constituída predominantemente por magnetita e wustita, **Figura 23**, compostos de ferro de cor preta, esta absorve luz em toda faixa de comprimentos de onda, mostrando comportamento característico de materiais de cor escura.

Através das coordenadas colorimétricas verifica-se que a hematita desenvolveu a tonalidade vermelha, representada pelo valor positivo da coordenada $+a^*$ (11,17) com significativa contribuição da coordenada $+b^*$ (6,77) que representa o amarelo. Devido ao baixo valor de L^* (24,38) pode-se dizer que a cor vermelha desenvolvida possui baixa luminosidade e alta saturação, ou seja, é vermelho escuro.

A coloração vermelha característica da hematita é originada do metal de transição Fe^{+3} , que apresenta estado de oxidação +3, número de coordenação 6 e configuração eletrônica $3d^5$. Por possuir o nível “d” incompleto, parcialmente preenchido, é possível promover a passagem de um elétron de um nível energético para outro. Já a carepa *in natura*, apresentou valores muito baixos L^* (23,61), a^* (+0,19) e b^* (+0,07), ficando localizada praticamente no eixo central das coordenadas. Este comportamento evidencia a cor preta da carepa.

4.3 Pigmento de Hematita Encapsulada em Matriz de Sílica

Neste são apresentados e discutidos os resultados obtidos para os pigmentos sintetizados através do encapsulamento da hematita obtida a partir da carepa de aço (seção 4.2) em matriz de sílica obtida a partir da casca de arroz (seção 4.1).

4.3.1 Calcinação das Amostras

Optou-se por realizar as calcinações nas temperaturas de 1050 e 1150°C devido ao fato da sílica utilizada apresentar variação dimensional máxima de aproximadamente 20,8% em 1100°C, conforme mostra o gráfico da **Figura 29**.

O conhecimento da temperatura de máxima taxa de retração da sílica se faz necessário, pois, se esta não sinterizar completamente, parte das partículas de hematita não serão encapsuladas, ficando na forma livre, podendo vir a comprometer a estabilidade térmica e química do pigmento quando adicionado ao esmalte ou massa cerâmica afetando conseqüentemente o desenvolvimento da cor.

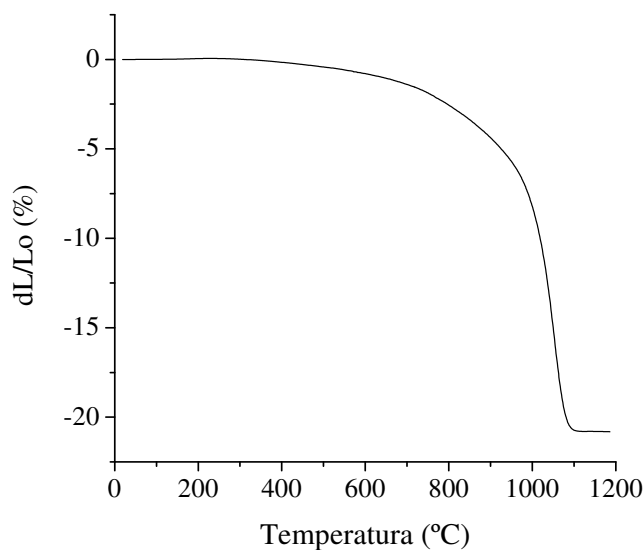


Figura 29 - Variação dimensional da sílica amorfa em função da temperatura.

4.3.2 Distribuição de Tamanho de Partículas

Como já mencionado anteriormente, foi evidenciado que para a maior parte das aplicações industriais, as partículas dos pigmentos devem ter tamanhos entre 0,1 e 10 μm (Eppler, 1987; Bondioli et al., 1998a). Segundo Nassau (1983) quanto menor o tamanho das partículas de um dado pigmento, maior será a intensidade da cor desenvolvida, devido ao maior fluxo de luz por unidade de área. Desta forma, o controle granulométrico se torna necessário uma vez que partículas com tamanhos superiores a esta faixa, quando aplicadas no esmalte ou massa cerâmica, podem ser vistas pelo olho humano de forma individualizada causando comprometimento da cor final a ser desenvolvida.

A **Tabela 18** mostra os valores referentes à DTP dos pigmentos obtidos, após moagem durante 30 min. Os dados apresentados indicam que após a etapa de moagem, os pigmentos apresentaram distribuição granulométrica muito similar e dentro da faixa recomendada pela literatura para uma adequada dispersão e desenvolvimento de cor. Como a distribuição granulométrica das partículas dos pigmentos obtidos é monomodal, o diâmetro médio das partículas analisadas corresponde ao valor de 50%.

Tabela 18 - Distribuição de tamanho de partículas dos pigmentos obtidos após queima.

Amostras	Faixas Granulométricas (μm)			
	100% abaixo de	90% abaixo de	50% abaixo de	10% abaixo de
P5-A	10,00	3,92	1,17	0,30
P10-A	10,00	3,95	1,17	0,30
P15-A	10,00	3,48	1,16	0,35
P5-B	10,00	3,98	1,29	0,38
P10-B	10,00	3,38	1,21	0,42
P15-B	10,00	2,90	1,13	0,39

(P5) pigmento sintetizado utilizando 5% de hematita;

(P10) pigmento sintetizado utilizando 10% de hematita;

(P15) pigmento sintetizado utilizando 15% de hematita;

(A) pigmento calcinado a 1050°C/ 2 h;

(B) pigmento calcinado a 1150°C/ 2 h.

4.3.3 Análise Cristalográfica

As **Figuras 30** e **31** mostram a evolução das fases cristalinas presentes nos pigmentos sintetizados com relação ao percentual de hematita e a temperatura de calcinação.

Para todas as condições testadas, os pigmentos sintetizados apresentaram as mesmas fases cristalinas de hematita (JCPDS 24-0072) e cristobalita (JCPDS 76-0940), como também observado por Bondioli et al. (1998b) e Spinelli (2002 e 2005). Não foi observada formação de fases cristalinas secundárias entre Fe_2O_3 , SiO_2 e as impurezas, nem processo de redução da hematita não encapsulada nas condições testadas.

Considera-se, portanto, que este pigmento se deva ao encapsulamento de partículas de hematita em matriz de cristobalita.

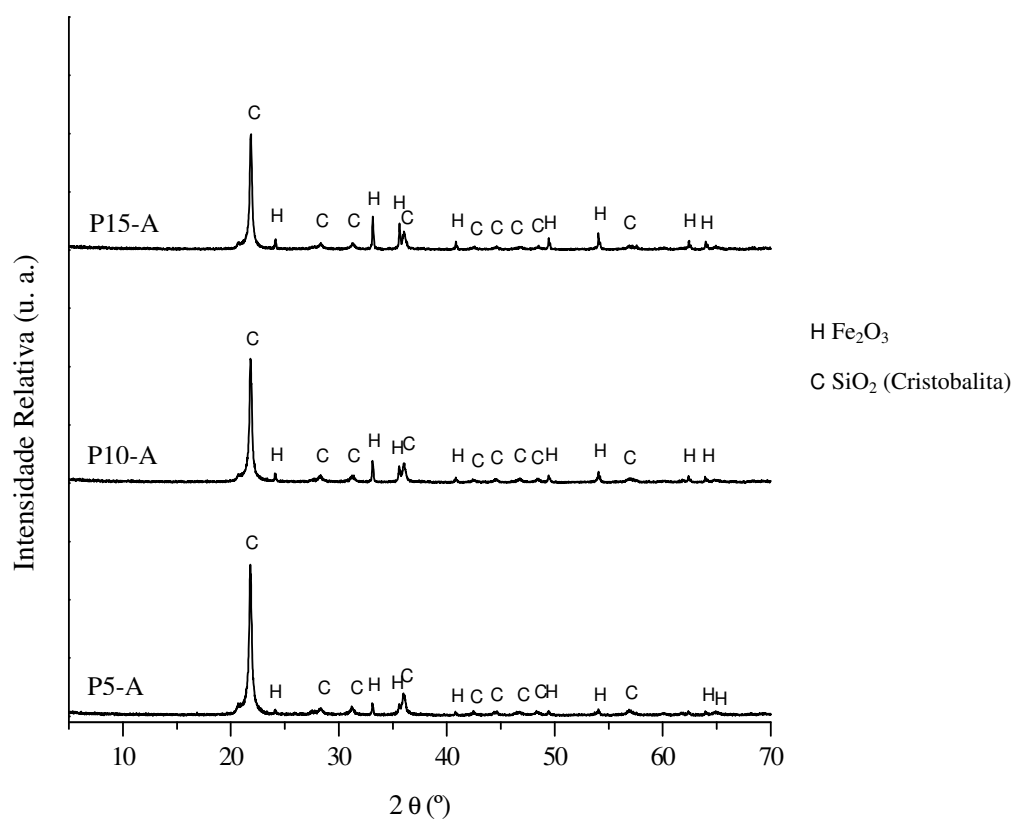


Figura 30 - Difratoograma de raios X dos pigmentos obtidos após calcinação. (P5) pigmento sintetizado utilizando 5% de hematita; (P10) pigmento sintetizado utilizando 10% de hematita; (P15) pigmento sintetizado utilizando 15% de hematita; (A) pigmento calcinado a 1050°C/ 2 h.

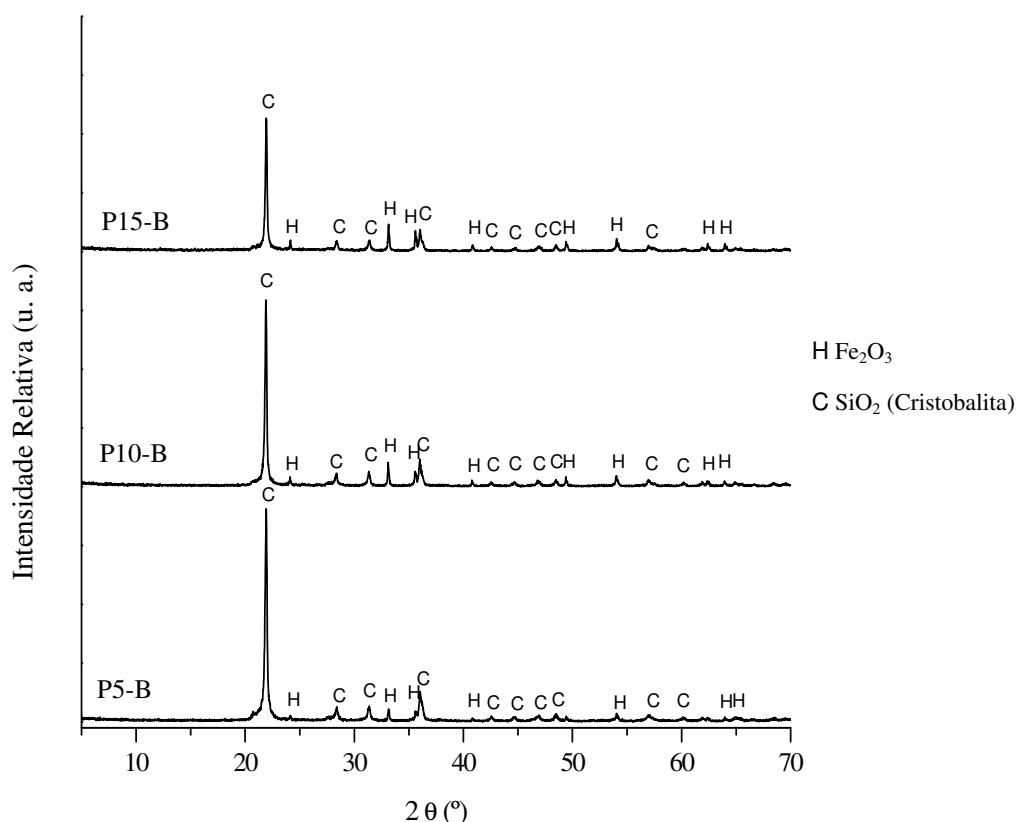


Figura 31 - Difratoograma de raios X dos pigmentos obtidos após calcinação: (P5) pigmento sintetizado utilizando 5% de hematita; (P10) pigmento sintetizado utilizando 10% de hematita; (P15) pigmento sintetizado utilizando 15% de hematita; (B) pigmento calcinado a 1150°C/ 2 h.

4.3.4 Testes de Encapsulamento

O modelo de encapsulamento necessita de um adequado sincronismo entre a cristalização-sinterização da sílica e a nucleação-crescimento da hematita, **Figura 32**. (Lambies et al., 1981; Llusar et al., 2000; e SCI, 2003)

Segundo SCI et al. (2003) neste modelo a alta homogeneização da mistura dos precursores pode favorecer o processo, contudo, se a hematita crescer demasiadamente não será eficientemente encapsulada, da mesma forma, se a sílica não sinterizar suficientemente o processo também não ocorrerá. Quando a sinterização da sílica não for completa, o percentual de hematita livre geralmente será alto (Bondioli et al., 1998b).

Monrós et al. (2002) afirmam que nos pigmentos do tipo heteromórficos quase sempre resta um percentual de cromóforo não encapsulado que pode vir a causar distorções nas medidas de cor e no adequado desenvolvimento deste durante sua aplicação. Sob este ponto de vista,

técnicas de eliminação devem ser empregadas para que sejam evitados tais inconvenientes. Para estes mesmos autores um pigmento que apresente coordenadas colorimétricas intensas não garante que seu comportamento no meio ao qual venha ser aplicado seja igualmente intenso.

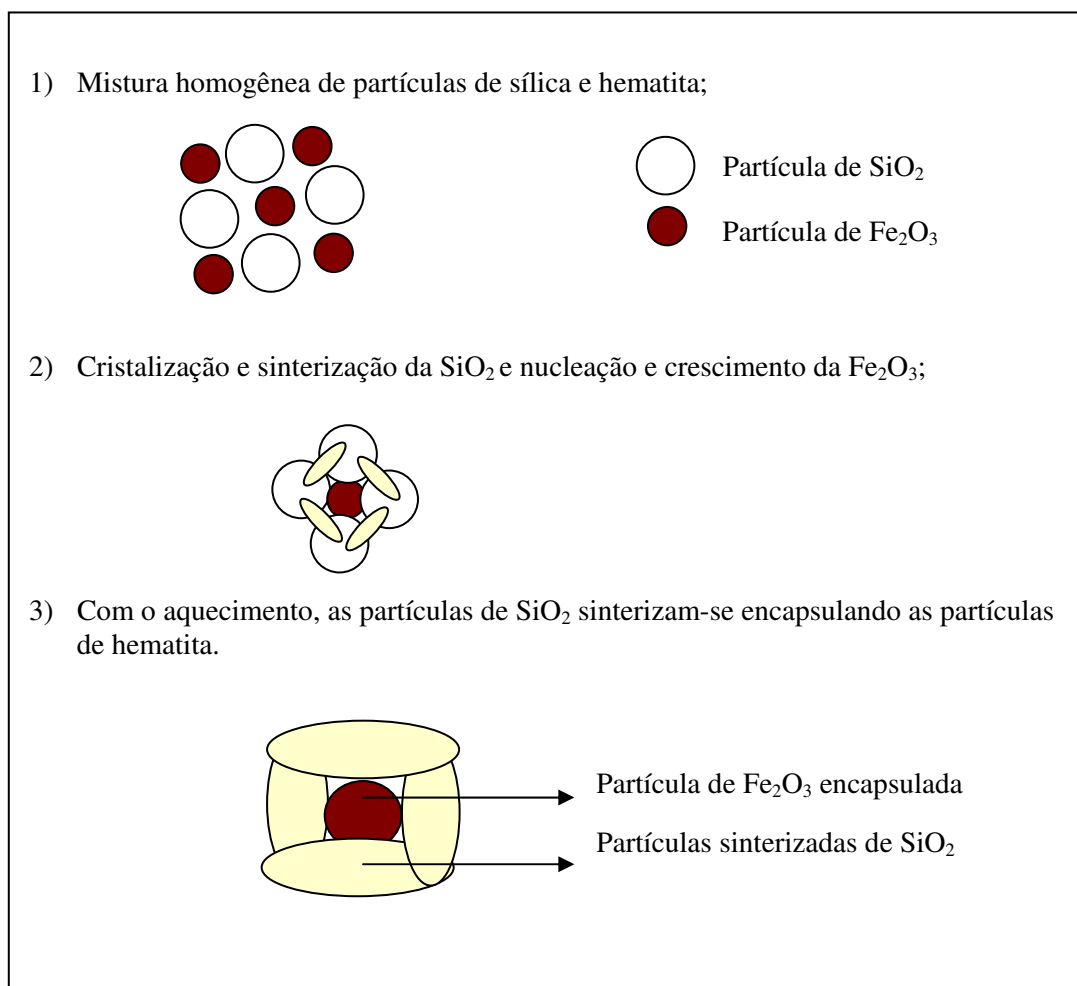


Figura 32 - Mecanismo de encapsulamento para o pigmento de hematita em sílica amorfa. (Lambies et al., 1981; Llusar et al., 2000; e SCI, 2003)

A hematita, conforme Bondioli et al. (1998b) e SCI (2003) é insolúvel em água, mas solubiliza-se em soluções de ácido clorídrico sob aquecimento, formando cloreto férrico que é solúvel em água. Em contrapartida, a sílica é um composto com baixa solubilidade e muito estável na maioria dos ácidos inorgânicos, até mesmo em soluções concentradas. Apenas frente ao ácido fluorídrico, a sílica apresenta solubilidade.

Desta forma, testes de lixiviação com soluções de HCl são considerados eficazes para avaliar a eficiência do processo de encapsulamento da hematita nos aglomerados de sílica sinterizada, e, por consequência a estabilidade do pigmento (Bondioli et al., 1998b).

Bondioli et al. (1998b) estudaram a síntese deste tipo de pigmento empregando como matérias-primas, goetita (10 μm) e sílica amorfa (90 a 400 m^2/g) calcinados durante 4 h entre 900 e 1300°C. Estes, concluíram que os melhores resultados são obtidos com a sílica de área superficial entre 300 e 400 m^2/g e com temperatura de calcinação não superior a 1200°C para evitar a redução da hematita. Para este processo, a eficiência de encapsulamento oscilou entre 53 e 97% para a faixa de 900 a 1300°C e entre 87 e 93% para a faixa de 1050 e 1150°C, respectivamente.

Durante a oclusão de hematita em matriz de silicato de zircônio, Núñez et al. (1996) obtiveram um percentual de encapsulamento de apenas 32,7%, restando 67,3% destas no estado livre.

Llusar et al. (2001) concluíram que não há uma relação direta entre a cor produzida e o percentual de ferro livre presente na solução de lixiviação, isto porque a concentração do íon Fe^{+3} não diminui proporcionalmente à intensificação da coordenada +a*.

Os dados relacionados na **Tabela 19** referem-se ao percentual de hematita livre detectado para cada composição sintetizada. O percentual de hematita lixiviada é proporcional ao aumento do percentual de ferro referente a cada composição, resultando em uma eficiência de encapsulamento entre 2,23 e 98,58%. Verifica-se, portanto que as amostras P5-B, P10-A e P15-B foram aquelas que apresentaram os menores percentuais de hematita livre (não encapsulada) na água de lixiviação quando analisado o mesmo percentual de cromóforo para cada temperatura de calcinação testada.

Considerando a eficiência de encapsulamento obtida por Bondioli et al. (1998b) e levando em conta que as condições de desenvolvimento deste estudo tenham sido semelhantes, pode-se concluir que neste, os pigmentos obtidos apresentaram percentual de ferro livre inferior, para a mesma faixa de temperatura.

Para evitar que o percentual de hematita não encapsulada, apresentado na **Tabela 19**, presente nos pigmentos sintetizados, não causasse comportamento indesejável durante a aplicação na massa de grês porcelânico, estes foram lavados seguindo o mesmo procedimento de lixiviação ácida descrito para os testes de encapsulamento.

Tabela 19 - Percentual de hematita livre nos pigmentos obtidos após calcinação.

Amostras	Fe ₂ O ₃ não Encapsulada (% em massa)	% Efetivo de Encapsulamento
P5-A	1,61	98,39
P10-A	2,77	97,23
P15-A	7,77	92,23
P5-B	1,42	98,58
P10-B	3,19	96,81
P15-B	5,82	94,18

(P5) pigmento sintetizado utilizando 5% de hematita;

(P10) pigmento sintetizado utilizando 10% de hematita;

(P15) pigmento sintetizado utilizando 15% de hematita;

(A) pigmento calcinado a 1050°C/ 2 h;

(B) pigmento calcinado a 1150°C/ 2 h.

4.3.5 Medidas Colorimétricas

Segundo Stefani (1997) os pigmentos obtidos por reação de calcinação a partir de óxidos podem ser produtos pulverulentos, aglomerados, sinterizados ou semifundidos. As amostras obtidas neste trabalho após calcinação apresentaram-se bastante aglomeradas.

A **Figura 33** apresenta o aspecto visual dos pigmentos sintetizados sob diversas temperaturas de calcinação após a etapa de moagem para redução da granulometria e antes da remoção da hematita não encapsulada. Já a **Figura 34** apresenta o aspecto visual dos pigmentos obtidos após a etapa de moagem e remoção da hematita não encapsulada. As amostras lixiviadas foram identificadas com a incorporação da letra “L” na seqüência da nomenclatura original, como, por exemplo, P5-A (amostra não lixiviada) e P5-A-L (amostra lixiviada). Observa-se, através das imagens, que devido à reduzida granulometria há uma forte tendência a aglomeração.

Apesar da hematita obtida a partir da carepa de aço ter desenvolvido a tonalidade vermelha, conforme apresentado na seção 4.2.3.4, devido ao percentual utilizado nas formulações ter sido reduzido, a coloração resultante para os pigmentos foi o rosa claro, com variação de saturação à medida que se aumenta o percentual de cromóforo.

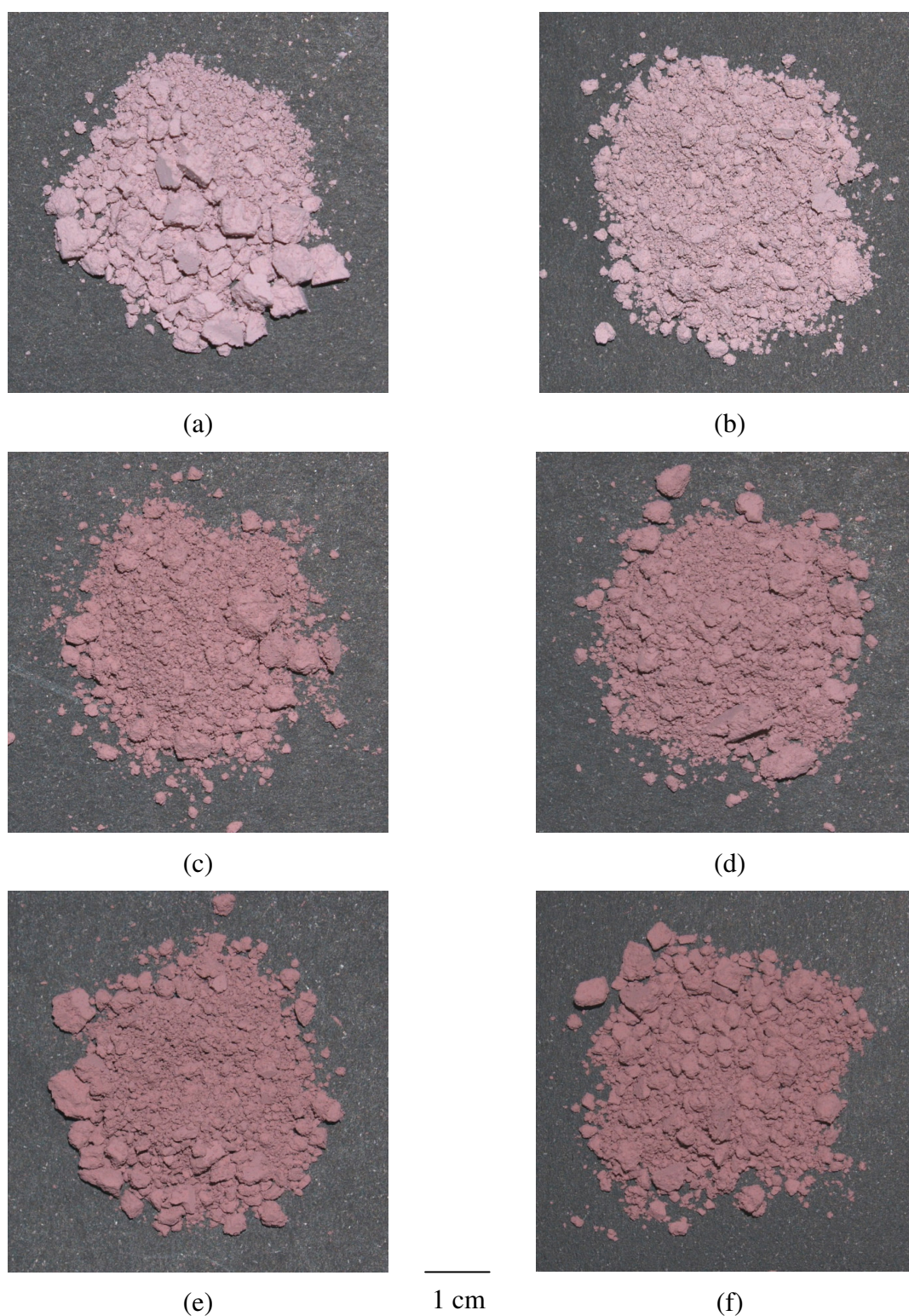


Figura 33 - Fotografias evidenciando o aspecto visual dos pigmentos obtidos após calcinação: (a) P5-A; (c) P10-A; (e) P15-A; (b) P5-B; (d) P10-B; (f) P15-B. (P5) pigmento sintetizado utilizando 5% de hematita; (P10) pigmento sintetizado utilizando 10% de hematita; (P15) pigmento sintetizado utilizando 15% de hematita; (A) pigmento calcinado a 1050°C/ 2 h; (B) pigmento calcinado a 1150°C/ 2 h.

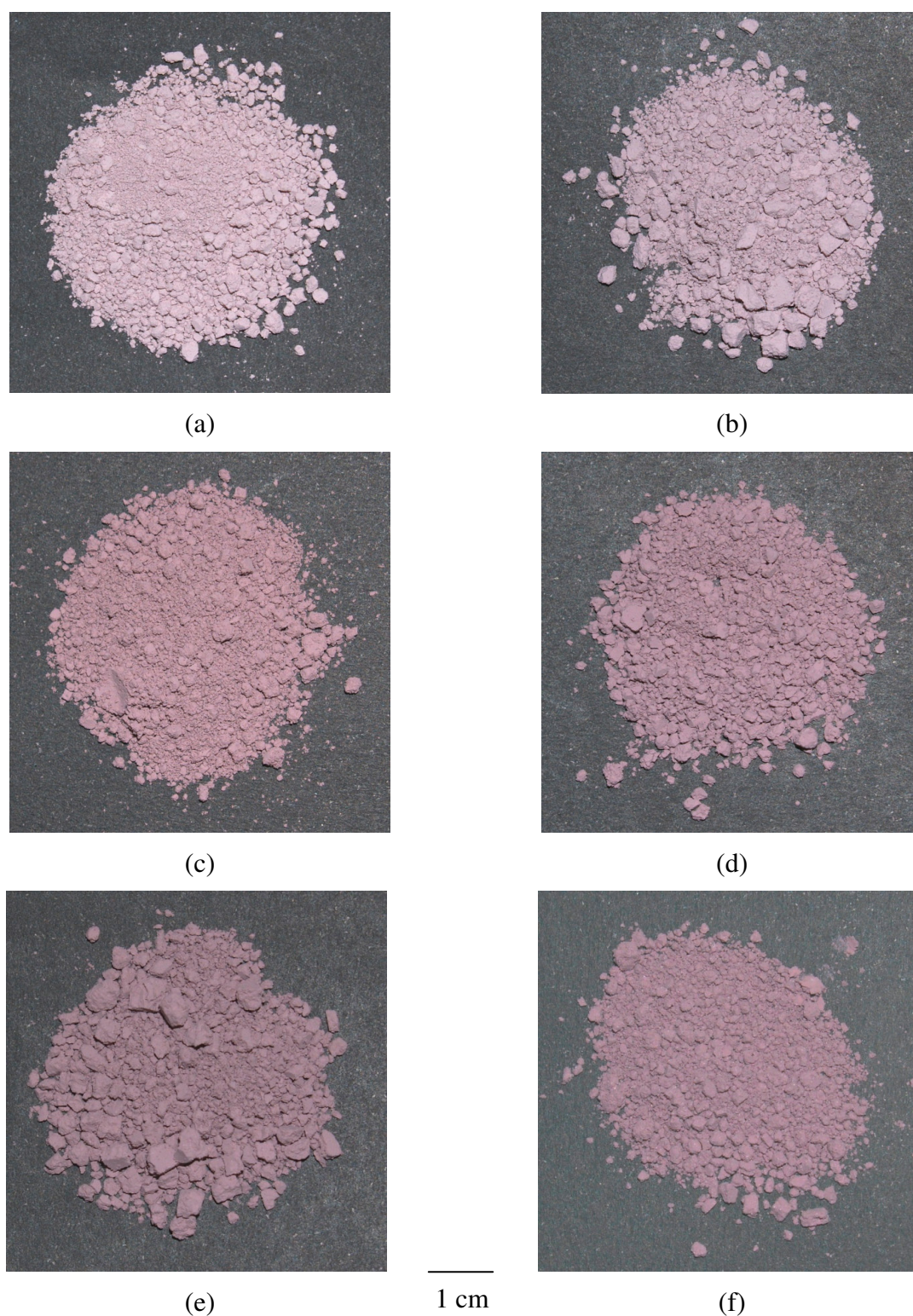


Figura 34 - Fotografias evidenciando o aspecto visual dos pigmentos obtidos após calcinação e lixiviação ácida: (a) P5-A-L; (c) P10-A-L; (e) P15-A-L; (b) P5-B-L; (d) P10-B-L; (f) P15-B-L. (P5) pigmento sintetizado utilizando 5% de hematita; (P10) pigmento sintetizado utilizando 10% de hematita; (P15) pigmento sintetizado utilizando 15% de hematita; (A) pigmento calcinado a 1050°C/ 2 h; (B) pigmento calcinado a 1150°C/ 2 h; (L) Pigmento submetido à lixiviação ácida.

O desenvolvimento da tonalidade rosa claro para os pigmentos foi também resultante das coordenadas colorimétricas apresentadas pela hematita utilizada como cromóforo, pois, apesar desta possuir maior contribuição do vermelho, como já mencionado, este valor é reduzido ($+a^* = 11,17$) e com significativa contribuição da coordenada $+b^*$ que representa o amarelo (6,11).

Os espectros de reflectância na região do visível, **Figura 35**, para os pigmentos sintetizados e não lixiviados revelaram curvas com comportamento muito semelhante, com banda de reflectância entre 550 e 700 nm, indicando contribuição do amarelo, do laranja e do vermelho na tonalidade final dos pigmentos.

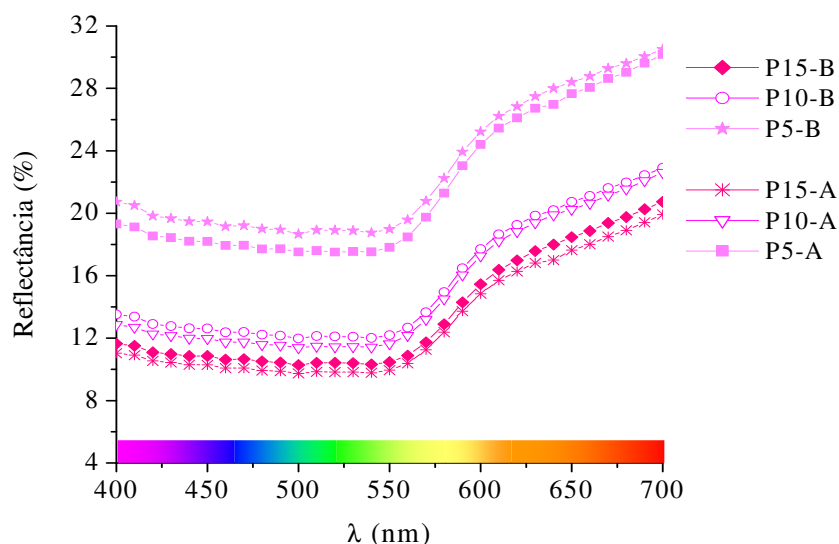


Figura 35 - Espectros de reflectância dos pigmentos obtidos. (P5) pigmento sintetizado utilizando 5% de hematita; (P10) pigmento sintetizado utilizando 10% de hematita; (P15) pigmento sintetizado utilizando 15% de hematita; (A) pigmento calcinado a 1050°C/ 2 h; (B) pigmento calcinado a 1150°C/ 2 h.

Os pigmentos calcinados a 1150°C desenvolveram a cor rosa com saturação sensivelmente menor (maior percentual de reflectância) para todos os percentuais de cromóforo utilizados em comparação com aqueles calcinados a 1050°C, gerando um tom rosa com maior luminosidade, ou seja, mais claro. A diferença de saturação é mais intensa entre as amostras obtidas com percentuais de cromóforo entre 5 e 10% para ambas temperaturas.

Para as duas temperaturas testadas, à medida que se aumenta o percentual de cromóforo há uma diminuição do percentual de reflectância, ou seja, há uma diminuição da luminosidade. Isto demonstra que a cor é mais escura para percentuais de cromóforos maiores, ou seja, o

pigmento está mais saturado da cor vermelha. Este comportamento já era esperado, visto que o aumento do percentual de cromóforo aumenta a quantidade de luz absorvida.

Para as amostras lixiviadas, **Figura 36**, as curvas seguiram o mesmo comportamento das amostras não lixiviadas, com um sensível aumento no percentual de reflectância, indicando que estas se encontram menos saturadas e com maior luminosidade em relação às não lixiviadas apresentadas na **Figura 35**.

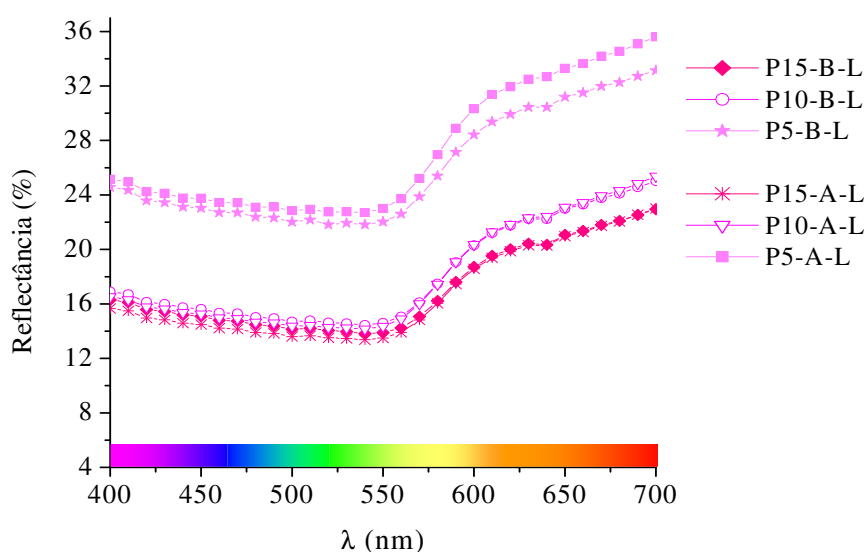


Figura 36 - Espectros de reflectância dos pigmentos obtidos. (P5) pigmento sintetizado utilizando 5% de hematita; (P10) pigmento sintetizado utilizando 10% de hematita; (P15) pigmento sintetizado utilizando 15% de hematita; (A) pigmento calcinado a 1050°C/ 2 h; (B) pigmento calcinado a 1150°C/ 2 h; (L) Pigmento submetido à lixiviação ácida.

A diferença de saturação é mais intensa também entre as amostras obtidas com percentuais de cromóforo entre 5 e 10% para ambas as temperaturas testadas. Para os percentuais de 10 e 15% de cromóforo, as curvas sobrepuseram-se, indicando proximidade das tonalidades obtidas para as duas temperaturas.

Os dados apresentados pelos espectros de reflectância difusa podem ser complementados quando analisados em conjunto com as coordenadas colorimétricas relacionadas na **Tabela 20**.

Assim como obtido através das curvas espectrais, as coordenadas colorimétricas indicaram maior contribuição do vermelho, coordenada +a*, com significativa contribuição da cor amarela, coordenada +b*.

Tabela 20 - Coordenadas colorimétricas dos pigmentos obtidos.

Amostras	Coordenadas Colorimétricas					
	Antes da Lavagem Ácida			Depois da Lavagem Ácida		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
P5-A	51,68	9,29	3,49	57,38	8,65	2,78
P10-A	43,34	10,24	3,89	47,35	9,61	2,49
P15-A	40,36	9,89	3,64	45,86	8,59	1,75
P5-B	52,90	8,37	3,02	56,20	7,88	1,98
P10-B	44,11	9,84	3,51	47,59	9,07	2,02
P15-B	41,28	9,74	3,53	46,34	8,07	1,16

(P5) pigmento sintetizado utilizando 5% de hematita;
(P10) pigmento sintetizado utilizando 10% de hematita;
(P15) pigmento sintetizado utilizando 15% de hematita;
(A) pigmento calcinado a 1050°C/ 2 h;
(B) pigmento calcinado a 1150°C/ 2 h.

Os dados desta tabela confirmam também a maior diferença de luminosidade entre os percentuais de 5 e 10% de cromóforo para as duas temperaturas testadas, bem como antes e depois da lixiviação ácida. Após lixiviação os pigmentos apresentaram tonalidade rosa mais clara. Esta revela também, que após a remoção da hematita não encapsulada, houve maior redução da tonalidade amarela representada pela coordenada +b* em relação a coordenada +a*.

A afirmação feita por Llusar et al. (2001) e apresentada na seção 4.3.4 pode ser comprovada através das coordenadas da **Tabela 20**, onde mostra que os valores de +a* não diminuem proporcionalmente com o aumento do percentual de hematita livre na água de lixiviação.

4.3.6 Análise Morfológica

Para verificar a microestrutura dos pigmentos depois da calcinação e o conseqüente processo de oclusão foi utilizada a técnica de microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras utilizadas para obtenção de imagens por esta técnica foram a P15-B e a P15-B-L. A primeira por apresentar o maior percentual de cromóforo e o menor percentual de hematita não encapsulada (para esta proporção de cromóforo), e, a segunda por ser a mesma amostra, porém após remoção da hematita não encapsulada.

A técnica de MO foi empregada para verificar a hipótese de encapsulamento da hematita como origem na quantidade de partículas coloridas que seriam aquelas encapsuladas de coloração rosa em relação às não encapsuladas que teriam coloração branca ou transparente.

A **Figura 37** apresenta as características morfológicas das amostras P15-B e P15-B-L obtidas por MO.

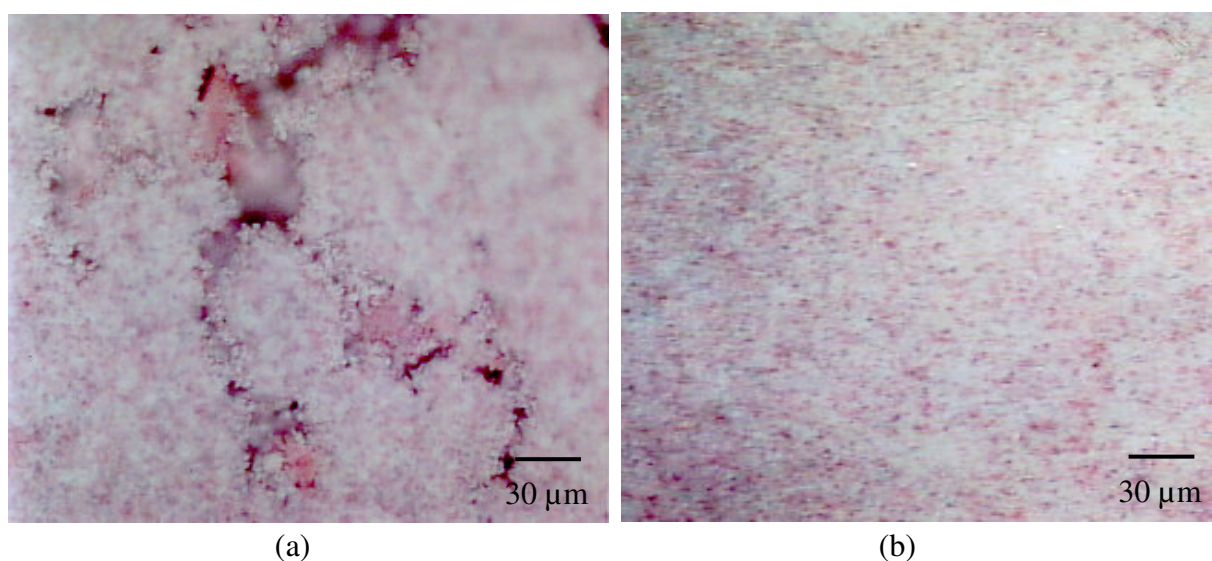


Figura 37 - Características morfológicas (MO) dos pigmentos P15-B (a) e P15-B-L (b) com 200X de aumento. (P15) pigmento sintetizado com 15% de hematita; (B) pigmento calcinado a 1150°C; (L) pigmento submetido à lixiviação ácida.

Estas imagens foram obtidas a partir do pigmento em pó pressionado contra uma lâmina de vidro. Verifica-se que antes da lixiviação ácida, **Figura 37a**, há presença de hematita não encapsulada representada pelos aglomerados de tonalidade vermelha entre as partículas de tonalidade rosa e branca. Porém, após a lixiviação, **Figura 37b**, tais aglomerados não foram mais detectados em toda extensão da amostra analisada. Este fato nos leva a crer que ao serem solubilizadas as partículas de hematita não encapsulada, restem apenas os cristais de sílica (partículas transparentes) que não encapsularam hematita, e, cristais encapsulados propriamente ditos, caracterizados pela coloração rosa, os quais também se mostraram presentes antes da lixiviação.

Fazendo uso de um microscópio com maior contraste de cores foi possível obter informações mais detalhadas para o pigmento P15-B-L, **Figura 38**.

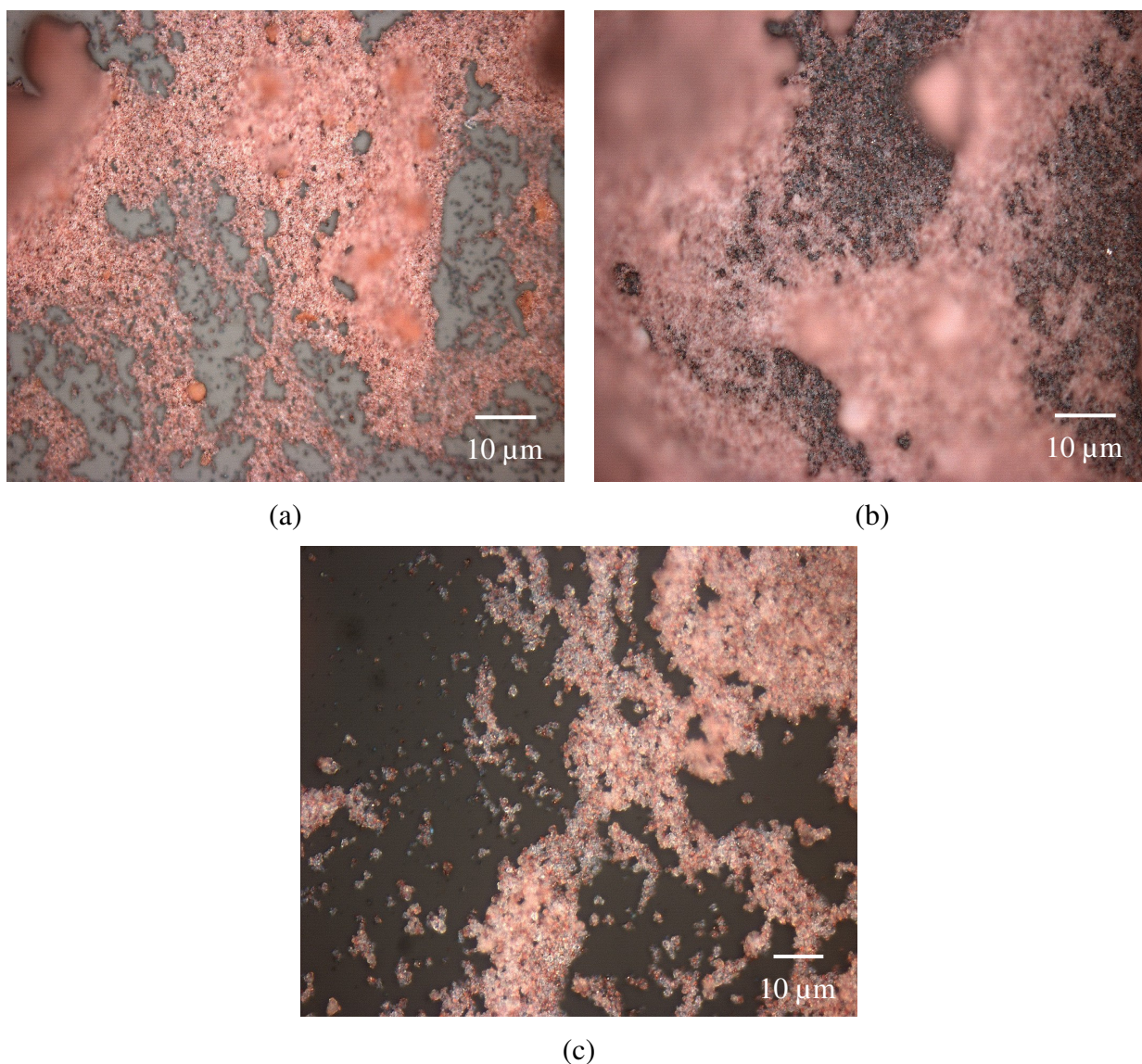


Figura 38 - Características morfológicas (MO) do pigmento P15-B-L (sintetizado com 15% de hematita, calcinado a 1150°C e submetido à lixiviação ácida): (a) e (b) 200 X de aumento; (c) 500X de aumento.

Através das imagens das **Figuras 38a e 38b** pode-se verificar mais claramente a regularidade de distribuição entre as partículas de sílica que não fizeram parte do encapsulamento (cristais transparentes), e as partículas encapsuladas (cristais de coloração rosa). Ressalta-se que as regiões de coloração vermelho intenso presentes na **Figura 38a** referem-se à proximidade do pó na lente do microscópio e não a partículas de hematita livre, uma vez que a amostra analisada foi submetida a lixiviação. Observando uma região aleatória da **Figura 38b** com 500X de aumento pode-se verificar com maiores detalhes os cristais encapsulados e os não

encapsulados já comentados anteriormente, **Figura 38c**. Estas imagens apresentaram morfologia muito semelhante àquelas obtidas por Llusar et al. (1999).

A morfologia do pigmento P15-B, **Figura 39a** e P15-B-L, **Figura 39b**, obtida por MEV reflete certa homogeneidade quanto ao tamanho e morfologia irregular das partículas aglomeradas, o que pode ser evidenciado também através da estreita distribuição granulométrica apresentada na **Tabela 18**. O aspecto morfológico observado é semelhante àquele obtido por Llusar et al. (2000), Vicent et al. (2000) e Llusar et al. (2001).

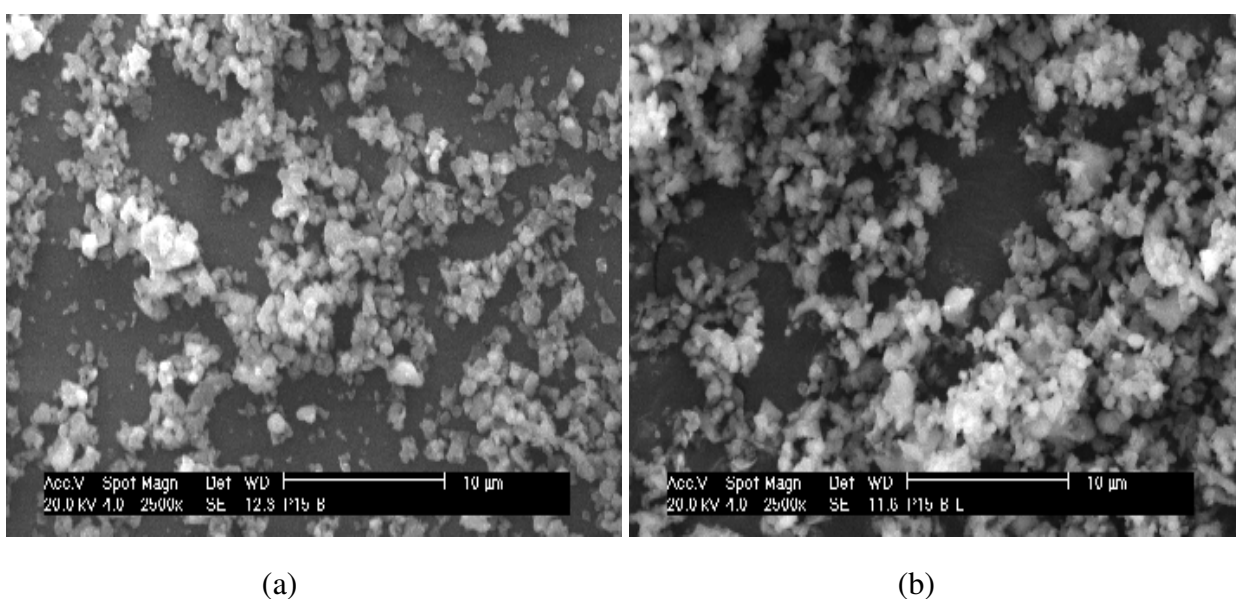


Figura 39 - Micrografias (MEV) evidenciando as características morfológicas dos pigmentos P15-B (a) e P15-B-L. (P15) pigmento sintetizado com 15% de hematita; (B) pigmento calcinado a 1150°C; (L) pigmento submetido à lixiviação ácida.

Através das imagens da **Figura 39** não se nota diferença significativa entre as amostras do referido pigmento antes e depois da remoção da hematita não encapsulada, nem tão pouco o encapsulamento como partícula individual.

Foram preparadas amostras do pigmento embutido em esmalte, com e sem ataque químico para revelação dos cristais, bem como o embutimento do pó em resina acrílica, porém, os resultados não possibilitaram a observação de partículas individuais de forma que pudesse ser visualizado o encapsulamento, ou seja, partículas de hematita envolvidas por sílica. Esta dificuldade também foi encontrada por Spinelli (2002) e Lopes (2004).

4.3.7 Testes de Aplicação em Massa de Grês Porcelânico

Os testes de desenvolvimento de cor foram realizados para os pigmentos sintetizados que apresentaram os menores percentuais de hematita livre segundo o teste de encapsulamento (P5-B, P10-A e P15-B) bem como para a hematita pura sintetizada. Os pigmentos foram incorporados em massa de grês porcelânico antes e depois da remoção do percentual de hematita livre em teores de 4 e 8%.

O grês porcelânico é atualmente a cerâmica de revestimento que apresenta as melhores características técnicas e estéticas, se comparada com as demais cerâmicas encontradas no mercado. Tal sucesso se deve a um longo processo de desenvolvimento tecnológico, o qual permitiu a elaboração de um material constituído por fases cristalinas de elevada dureza e resistência mecânica. (SCI, 2003)

Vargas et al. (2000) sintetizaram através do método de encapsulamento pigmentos de ferro e sílica que desenvolveram tons vermelhos, rosas e laranjas em esmaltes e massas de grês porcelânico. Bondioli et al. (1998b) afirmaram que devido à alta estabilidade térmica e química este tipo de pigmento é adequado para uso na coloração de massas de grês porcelânico queimadas em ciclos de 40 a 50 min entre 1200 e 1220°C. Segundo SCI (2003) o Fe_2O_3 é empregado na massa de grês porcelânico para conferir tonalidade rosa escuro.

Através da incorporação do pigmento na massa cerâmica e posterior queima, pôde-se avaliar a estabilidade e a intensidade da cor desenvolvida bem como as características visuais da superfície das peças.

Cabe salientar que a estabilidade de um pigmento é influenciada por diversos fatores, incluindo o meio no qual está disperso e as condições de queima. Muitos cromóforos são caracterizados por apresentarem diferentes estados de oxidação e, portanto, um ambiente mais oxidante ou redutor influencia na cor desenvolvida.

4.3.7.1 Testes de Aplicação Para a Hematita Obtida a Partir da Carepa

Segundo SCI (2003), a utilização de óxidos metálicos naturais para a coloração de grês porcelânico não é muito freqüente. Isso se deve ao fato de que a maioria destes óxidos apresenta menor poder de coloração e comportam-se de modo instável em altas temperaturas. No caso do Fe_2O_3 é possível que ocorram mudanças de tonalidade e emanações gasosas que podem provocar fervedos na massa.

A **Figura 40** apresenta o aspecto das amostras de grês porcelânico pigmentadas com a hematita sintetizada. Nota-se que a superfície apresenta aspecto rugoso que pode ser devido à interação desta com os componentes da massa, principalmente para aquela com adição de 8%, ocasionada pela baixa estabilidade química e térmica que o ferro apresenta quando utilizado na forma pura.



Figura 40 - Fotografias das amostras de grês porcelânico pigmentadas com a hematita sintetizada a partir da carepa de aço: (a) 4% e (b) 8%.

As características superficiais e de desenvolvimento de cor obtidas neste trabalho para a hematita sintetizada são próprias do óxido de ferro quando utilizado diretamente na forma pura conforme definido em SCI (2003).

Os espectros de reflectância difusa para os dois percentuais aplicados, **Figura 41**, mostram curvas com comportamentos semelhantes, com bandas de absorção de luz entre 400 e 550 nm que compreende o azul, violeta e verde e reflexão entre 550 e 700 nm que compreende o amarelo, o laranja e o vermelho, mostrando que a cor é uma mistura de luz nestes comprimentos de onda dentro da região do visível.

Proporcional ao aumento do percentual de cromóforo adicionado, houve redução na reflectância devido ao aumento da saturação da amostra mais pigmentada.

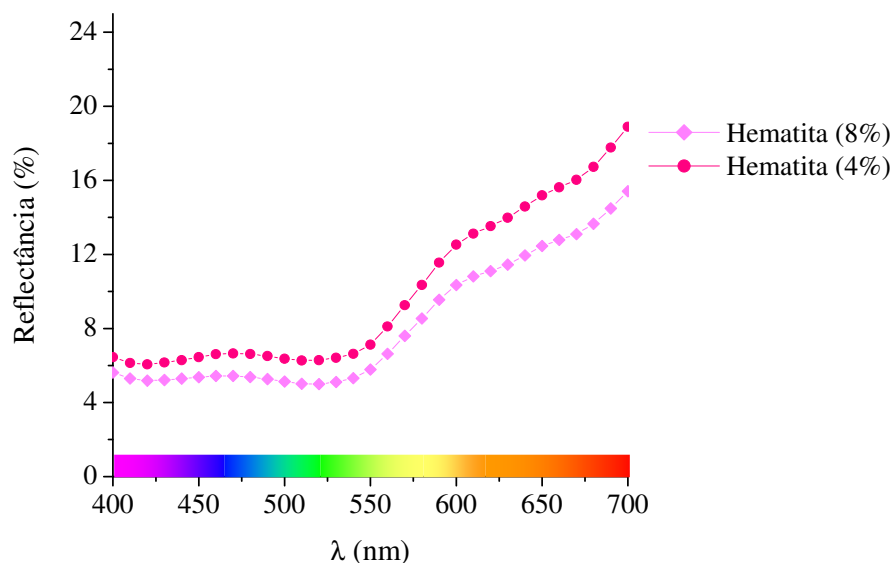


Figura 41 - Espectros de reflectância das amostras de grês porcelânico obtidas com adição da hematita sintetizada.

Este comportamento pode ser também analisado através das coordenadas colorimétricas apresentadas na **Tabela 21**. Os valores da coordenada $+a^*$ (12,42 e 14,63) que representa o vermelho é superior à coordenada $+b^*$ (8,40 e 8,00) que representa o amarelo. Apenas o valor da luminosidade L^* é menor para a amostra com 8% de cromóforo mostrando que esta se encontra mais escura, ou seja, mais saturada da cor vermelha. A variação do percentual de pigmento teve maior influência na variação da luminosidade do que na intensificação do parâmetro $+a^*$.

Tabela 21 - Análise colorimétrica das amostras de grês porcelânico obtidas com adição da hematita sintetizada.

% adicionado	Coordenadas Colorimétricas		
	L^*	a^*	b^*
4	35,31	12,42	8,40
8	31,90	12,63	8,00

Apesar das leituras colorimétricas terem revelado maior contribuição do vermelho, devido ao percentual adicionado e a interação do ferro com os componentes da massa, estas desenvolveram tonalidade vermelha muito saturada tendendo ao marrom, como pode ser visualizado através da **Figura 40**.

Considerando que a incorporação da hematita não encapsulada tenha causado alterações negativas (rugosidade e fervedos) nas características das amostras obtidas, conclui-se que esta não é adequada para uso direto na pigmentação da massa de grês porcelânico.

4.3.7.2 Testes de Aplicação Para os Pigmentos Selecionados

Para todas as amostras observou-se após queima superfícies com textura lisa e coloração uniforme, sem formação de fervedos ou outros defeitos superficiais independente do percentual de pigmento adicionado e da fração de cromóforo inerente a cada composição, desenvolvendo tonalidades creme e rosadas com variação de saturação, **Figuras 42, 43 e 45**.

A **Figura 42** mostra a tonalidade creme desenvolvida pela amostra de grês porcelânico não pigmentada após queima.



Figura 42 - Fotografia da amostra de grês porcelânico sem adição de pigmento.

Para as amostras com adição dos pigmentos não lixiviados, **Figura 43**, as colorações desenvolvidas após queima variaram de creme para aquelas obtidas com os pigmentos P5-B e rosa para aquelas obtidas com os pigmentos P10-A e P15-B, com maior intensificação desta a partir da amostra com 8% do pigmento P10-A. As imagens mostram também que o ferro livre, não encapsulado, presente em cada composição não causou modificações que levassem ao comprometimento do desenvolvimento do pigmento na massa.

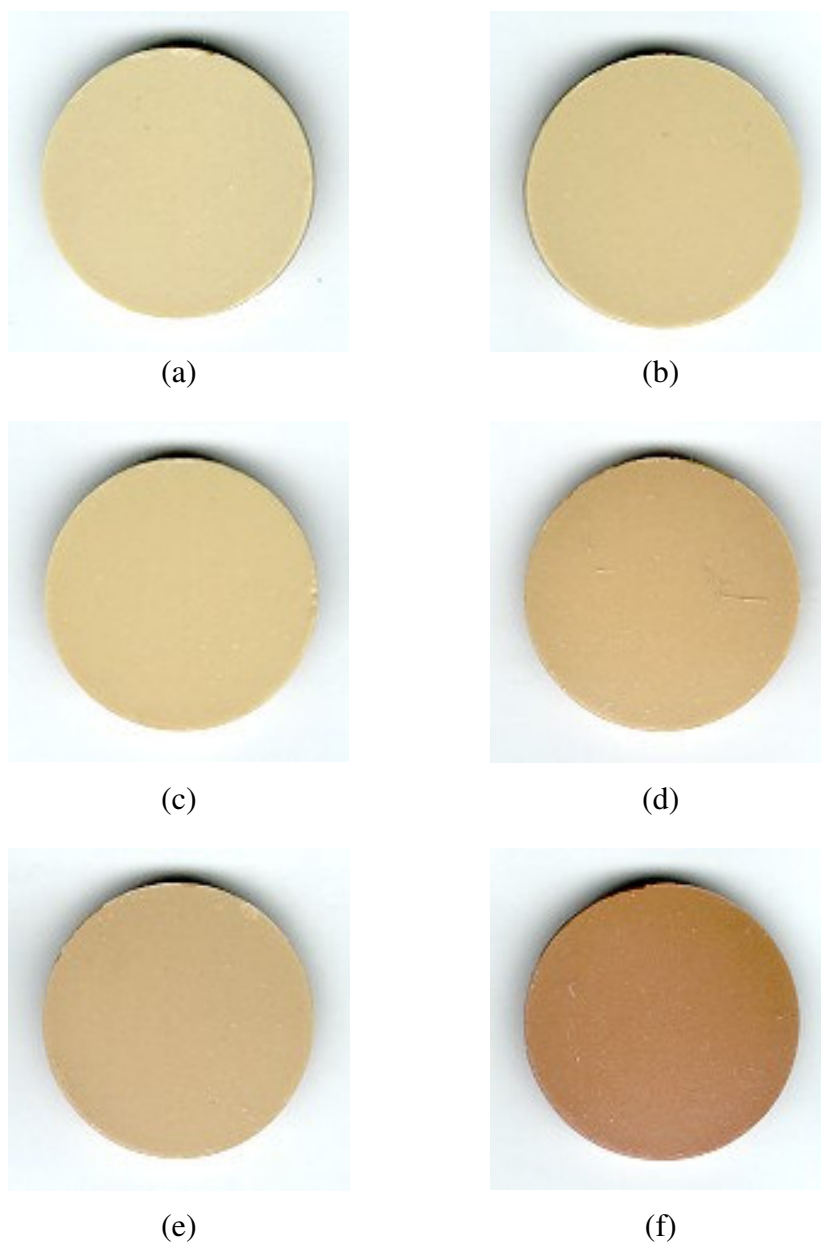


Figura 43 - Fotografias das amostras de grês porcelânico com adição dos pigmentos sintetizados e não lixiviados: (a) P5-B (4%), (b) P5-B (8%), (c) P10-A (4%), (d) P10-A (8%), (e) P15-B (4%) e (f) P15-B (8%). (P5) pigmento sintetizado utilizando 5% de hematita; (P10) pigmento sintetizado utilizando 10% de hematita; (P15) pigmento sintetizado utilizando 15% de hematita; (A) pigmento calcinado a 1050°C/ 2 h; (B) pigmento calcinado a 1150°C/ 2 h.

Os dados de reflectância da **Figura 44** permitem interpretar a tonalidade desenvolvida pela amostra com adição dos pigmentos não lixiviados em comparação com a amostra não pigmentada. Os espectros apresentados pelas amostras com adição de 5 e 10% de cromóforo (hematita) indicaram que estas não absorvem luz em uma faixa de comprimento de onda

específico. Por serem cores claras, pouco saturadas, refletem de forma crescente em toda faixa do visível, comportamento este muito semelhante ao apresentado pela amostra não pigmentada. Visto que a massa tem tonalidade creme caracterizada pelas matérias-primas que a compõem e que os pigmentos adicionados possuem baixo percentual de cromóforo, a cor predominante foi à da massa. Proporcional ao aumento do percentual de pigmento adicionado, obteve-se aumento na saturação da cor das amostras.

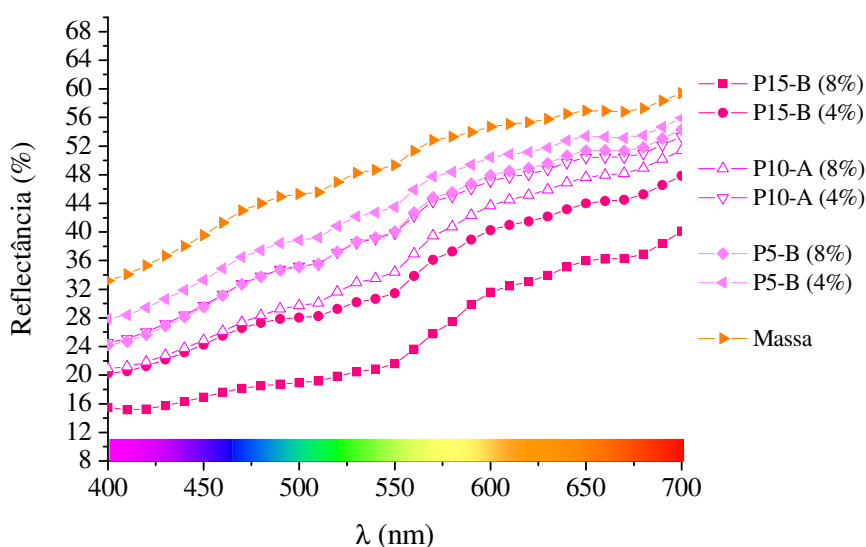


Figura 44 - Espectros de reflectância das amostras de grês porcelânico com adição dos pigmentos não lixiviados. (P5) pigmento sintetizado utilizando 5% de hematita; (P10) pigmento sintetizado utilizando 10% de hematita; (P15) pigmento sintetizado utilizando 15% de hematita; (A) pigmento calcinado a 1050°C/ 2 h; (B) pigmento calcinado a 1150°C/ 2 h.

A partir da adição de 8% de pigmento P10-A a curva mostrou tendência a reflexão na faixa de 550 a 700 nm. Já a amostra com adição de 8% do pigmento P15-B apresentou o espectro com a maior reflexão na região compreendida pelo amarelo, laranja e vermelho. Este gráfico confirma o fato de que as amostras começam a evidenciar o desenvolvimento da tonalidade rosa a partir da adição de 8% do pigmento P10-A conforme pode ser visto pelas imagens da **Figura 43**.

Através das coordenadas colorimétricas da **Tabela 22** pode-se confirmar a maior contribuição do amarelo (+b*) nas amostras queimadas, revelando que a massa teve grande influência na tonalidade final. A adição dos pigmentos com maior percentual de cromóforo (10 e 15% em massa) resultou em uma diminuição da luminosidade L* e a um aumento da intensidade

da coordenada +a*, sendo esta mais intensa para as amostras P10-A (8%) e P15-B, em especial para aquelas com 8% de pigmento. Independente da coordenada referente ao amarelo ter sido superior ao vermelho, a cor final desenvolvida apresentou tendência ao rosa.

Tabela 22 - Coordenadas colorimétricas das amostras de grês porcelânico com adição dos pigmentos não lixiviados.

Amostras	Coordenadas Colorimétricas		
	L*	a*	b*
Massa	76,04	2,05	11,40
P5-B (4%)	72,55	3,56	13,49
P10-A (4%)	70,16	4,55	15,15
P15-B (4%)	64,48	7,08	13,60
P5-B (8%)	70,40	4,15	14,46
P10-A (8%)	66,64	6,66	16,09
P15-B (8%)	56,13	10,56	13,47

(P5) pigmento sintetizado utilizando 5% de hematita;

(P10) pigmento sintetizado utilizando 10% de hematita;

(P15) pigmento sintetizado utilizando 15% de hematita;

(A) pigmento calcinado a 1050°C/ 2 h;

(B) pigmento calcinado a 1150°C/ 2 h.

SCI em 2003 desenvolveu grês porcelânico com adição de 10% de um determinado pigmento de tonalidade rosa, e obteve parâmetros colorimétricos nos quais a coordenada +b* foi mais intensa em relação a coordenada +a*, mostrando a influência da cor da massa na tonalidade final da peça.

Com a remoção da hematita não encapsulada os pigmentos também desenvolveram tonalidade variante entre creme e rosa após queima, **Figura 45**, porém, mais claras quando comparadas com aqueles não lixiviados. Estas imagens mostram que as amostras desenvolveram melhores tons rosa a partir da adição de 8% do pigmento P10-A, com melhores resultados em termos desta tonalidade para a amostra com 8% do pigmento P15-B. Já para as amostras nas quais foi adicionado o pigmento P5-B, independe do percentual, a cor predominante foi creme, devido ao baixo percentual de cromóforo, assim como ocorreu para as amostras que receberam os pigmentos não lixiviados.

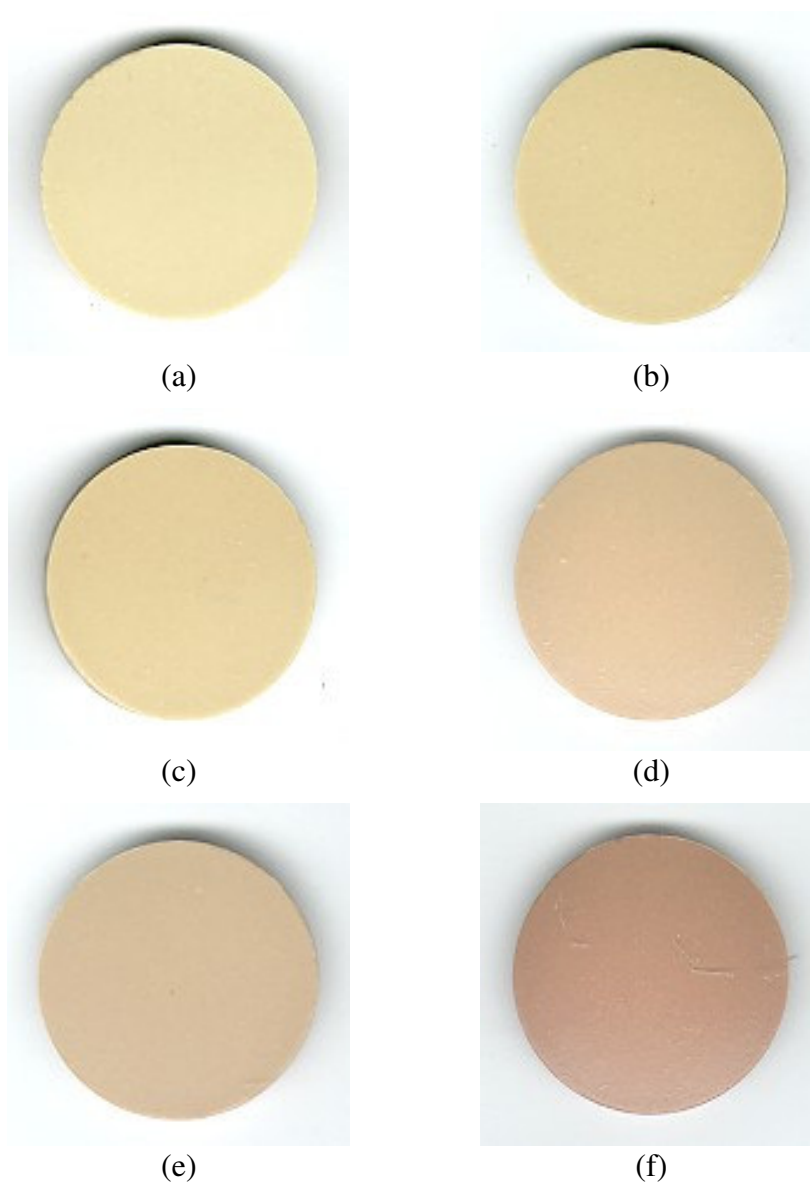


Figura 45 - Fotografias das amostras de grês porcelânico com adição dos pigmentos sintetizados e lixiviados: (a) P5-B-L (4%), (b) P5-B-L (8%), (c) P10-A-L (4%), (d) P10-A-L (8%), (e) P15-B-L (4%) e (f) P15-B-L (8%). (P5) pigmento sintetizado utilizando 5% de hematita; (P10) pigmento sintetizado utilizando 10% de hematita; (P15) pigmento sintetizado utilizando 15% de hematita; (A) pigmento calcinado a 1050°C/ 2 h; (B) pigmento calcinado a 1150°C/ 2 h; (L) Pigmento submetido à lixiviação ácida.

As amostras obtidas com adição dos pigmentos lixiviados apresentaram espectros com comportamento muito semelhante, **Figura 46**, aos apresentados pelas amostras com adição dos não lixiviados, **Figura 44**. Este tipo de comportamento já era esperado uma vez que os pigmentos são os mesmos, porém mais claros devido a remoção da hematita em excesso. Para

este leque de amostras, a tonalidade também se mostrou mais rosa para aquelas obtidas com os pigmentos P10-A (8%) e P15-B (4 e 8%), com maior intensificação da cor para a última amostra citada.

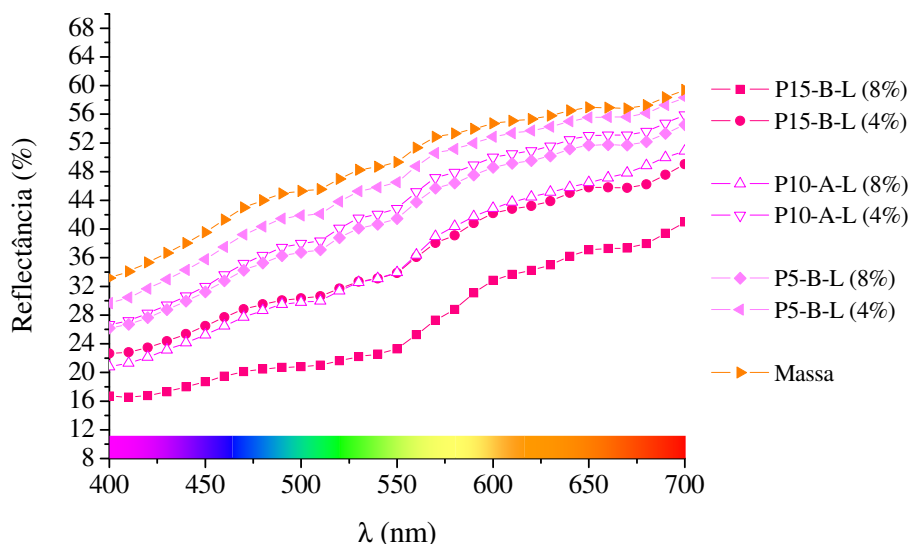


Figura 46 - Espectros de refletância das amostras de grês porcelânico com adição dos pigmentos lixiviados. (P5) pigmento sintetizado utilizando 5% de hematita; (P10) pigmento sintetizado utilizando 10% de hematita; (P15) pigmento sintetizado utilizando 15% de hematita; (A) pigmento calcinado a 1050°C/ 2 h; (B) pigmento calcinado a 1150°C/ 2 h; (L) Pigmento submetido à lixiviação ácida.

As coordenadas colorimétricas mostradas na **Tabela 23** confirmam que as amostras apresentam maior luminosidade (57,70 a 74,38) e menor contribuição da coordenada característica do vermelho (+a*) devido à remoção do ferro livre durante a lixiviação em relação aos dados da **Tabela 22**.

Desta forma, as imagens das **Figuras 43** e **45** revelaram que tanto os pigmentos não lixiviados como os lixiviados mostraram-se estáveis frente a agressão dos constituintes da massa e da temperatura de queima, podendo ser utilizados para a pigmentação de grês porcelânico queimados na temperatura de 1220°C durante 60 min, mostrando serem promissores para aplicação na indústria cerâmica.

Tabela 23 - Coordenadas colorimétricas das amostras de grês porcelânico com adição dos pigmentos lixiviados.

Amostras	Coordenadas Colorimétricas		
	L*	a*	b*
Massa	76,04	2,05	11,40
P5-B-L (4%)	74,38	2,86	13,25
P10-A-L (4%)	72,10	3,69	14,45
P15-B-L (4%)	66,19	5,94	12,87
P5-B-L (8%)	71,20	3,97	14,02
P10-A-L (8%)	67,00	6,51	15,07
P15-B-L (8%)	57,70	9,50	12,44

(P5) pigmento sintetizado utilizando 5% de hematita;

(P10) pigmento sintetizado utilizando 10% de hematita;

(P15) pigmento sintetizado utilizando 15% de hematita;

(A) pigmento calcinado a 1050°C/ 2 h;

(B) pigmento calcinado a 1150°C/ 2 h;

(L) Pigmento submetido à lixiviação ácida.

Analisando o comportamento colorimétrico apresentado pelas amostras verifica-se que aquela na qual foi adicionado o pigmento P15-B não lixiviado apresentou os melhores resultados em termos de desenvolvimento da cor rosa, já que em nenhuma condição houve instabilidade térmica e química, não havendo, portanto, necessidade de remoção da hematita não encapsulada para estas condições.

Outro fator que torna apreciável o uso deste pigmento para aplicações cerâmicas é o fato de não haver emprego de compostos mineralizadores para a síntese, evitando assim liberação de elementos nocivos ao meio ambiente, tais como SO₂, F₂ e Cl₂, dentre outros, freqüentemente presentes nos gases emitidos durante a produção dos pigmentos cerâmicos Núñez et al. (1996), Llusar et al. (1999 e 2000) e Bondioli et al. (2004).

Através dos resultados referentes aos testes de aplicação se pode concluir que o encapsulamento pela sílica manteve o óxido de ferro estável quando adicionado na massa de grês porcelânico, já que este quando não submetido ao processo provocou modificações negativas após queima conforme visto na **Figura 40**.

Capítulo 5

5 Conclusões

Os resultados obtidos confirmaram a possibilidade de valorização e reciclagem da casca de arroz e da carepa de aço como fontes alternativas de sílica e óxido de ferro (hematita), na obtenção de um pigmento cerâmico através do método de encapsulamento, transformando assim estes rejeitos industriais em produtos de maior valor agregado com reflexos positivos na questão ambiental.

Após o desenvolvimento deste trabalho e a partir da análise dos resultados obtidos durante cada etapa do procedimento experimental, pode-se ainda tecer as seguintes considerações finais.

5.1 Obtenção de Sílica Amorfa a Partir da Casca de Arroz

- 1) O subproduto casca de arroz constitui uma fonte alternativa atraente e renovável para extração de sílica.
- 2) Os experimentos de lixiviação indicaram que as três soluções ácidas utilizadas foram efetivas na remoção das impurezas metálicas, principalmente do óxido de potássio.
- 3) As soluções ácidas e os ciclos de queima não provocaram modificações na estrutura cristalina das amostras de sílica, pois estas mantiveram predominantemente o caráter amorfo sob todas as condições impostas.
- 4) Considerando a otimização do processo, a solução de HCl (10%) foi a que apresentou os melhores resultados para as análises realizadas, reduzindo o percentual de óxido de potássio de 0,63 para valores inferiores a 0,01%.

- 5) O ciclo de queima ótimo para a remoção da matéria orgânica foi determinado como sendo 600°C durante 3 h de patamar.
- 6) A sílica obtida é constituída de partículas porosas formadas durante processo de queima da parte orgânica da casca.
- 7) As etapas de moagem e prensagem da casca lixiviada, antes da queima, aumentaram o rendimento do processo.
- 8) As partículas de sílica apresentaram área de superfície específica maior quando submetidas a lixiviação, devido ao ataque ácido remover o potássio que causa aprisionamento da matéria orgânica durante a queima.
- 9) A redução do percentual de impurezas, principalmente do óxido de potássio, através do ataque ácido, permitiu obter sílica de cor branca. Já aquela não tratada quimicamente, apresentou cor creme.
- 10) A adaptação das etapas de moagem, prensagem e micronização, gerou sílica com 98,20% de pureza e granulometria inferior a 12,00 μm .
- 11) A sílica micronizada é formada por partículas de formato irregular e bastante aglomeradas.
- 12) Com a incorporação das etapas de moagem, prensagem e micronização, obteve-se uma melhora considerável nas propriedades da sílica final obtida.
- 13) É possível obter sílica amorfa de alta pureza e área de superfície específica a partir da casca de arroz, através de procedimentos envolvendo lixiviação ácida seguida de queima e micronização.
- 14) Os resultados obtidos confirmam a possibilidade de valorização e reciclagem da casca de arroz, rica em sílica, como matriz para obtenção de pigmentos cerâmicos encapsulados.

5.2 Obtenção de Hematita a Partir da Carepa de Aço

- 1) A carepa de aço é constituída por óxidos de metais presentes normalmente na composição dos aços, com predominância absoluta do óxido de ferro (97,39%).
- 2) Esta é composta pelas fases cristalinas de wustita (FeO), magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3), esta última em menor proporção.

- 3) Dentre os ciclos de tratamento térmico com atmosfera oxidante testados (400 a 1000°C), a temperaturas acima de 600°C houve desenvolvimento de hematita como única fase cristalina.
- 4) A fração total de óxido obtido mediante o tratamento proposto é composta por aproximadamente 97% de ferro sob a forma de hematita.
- 5) Após a etapa de moagem, a hematita apresentou distribuição granulométrica bastante estreita, concentrando 100% das partículas abaixo de 4,00 μm e com tamanho médio de 1,00 μm .
- 6) A cor desenvolvida pela hematita obtida foi o vermelho escuro L^* (24,38) a^* (11,17) e b^* (6,77) em comparação com a carepa *in natura* que apresenta coloração preta L^* (23,61) a^* (0,19) e b^* (0,07).
- 7) Os resultados obtidos por este procedimento confirmam a possibilidade de reciclagem e valorização da carepa de aço como matéria-prima alternativa para obtenção de hematita, a qual, devido suas propriedades pode ser utilizada como cromóforo na síntese de pigmentos cerâmicos.

5.3 Síntese do Pigmento Cerâmico de Hematita Encapsulada em Matriz de Sílica

- 1) Depois de calcinados e moídos, os pigmentos apresentaram distribuição granulométrica muito semelhante e dentro da faixa recomendada pela literatura para uma adequada dispersão e desenvolvimento de cor.
- 2) Para todas as condições testadas foram obtidas as mesmas fases cristalinas de hematita e cristobalita, não sendo observada formação de fases cristalinas secundárias derivadas de reações entre os óxidos de ferro, sílica e suas impurezas, nem tão pouco processo de redução da hematita.
- 3) O encapsulamento ocorreu pelo envolvimento das partículas de hematita por partículas de cristobalita.
- 4) Depois de calcinados os pigmentos desenvolveram a tonalidade rosa com variação de saturação e luminosidade influenciadas pelas coordenadas colorimétricas da hematita utilizada como cromóforo, pelo percentual desta em cada formulação e pela temperatura de síntese.

- 5) Com a remoção da hematita não encapsulada a tonalidade rosa tornou-se mais clara, menos saturada, para todas as condições.
- 6) Os testes de encapsulamento através de lixiviação ácida revelaram uma eficiência de encapsulamento entre 92,23 e 98,58%, confirmando melhores índices para as amostras P5-B, P10-A e P15-B.
- 7) As imagens feitas por microscopia ótica revelaram que ao serem solubilizadas as partículas de hematita não encapsuladas restam apenas os cristais transparente de sílica que não encapsularam hematita, e, cristais encapsulados propriamente ditos, caracterizados pela coloração rosa.
- 8) Não foi possível verificar o fenômeno de encapsulamento através da técnica de microscopia eletrônica de varredura.
- 9) Verificou-se através dos resultados de caracterização que os pigmentos P5-B, P10-A e P15-B se mostraram mais promissores para os testes de aplicação.
- 10) Quando incorporada na massa, a hematita pura causou alterações negativas nas características das amostras após queima, não sendo, portanto, adequada para uso direto na pigmentação da massa.
- 11) Após queima as amostras obtidas apresentaram superfícies com textura lisa e coloração uniforme, independente do percentual de pigmento adicionado e da fração de cromóforo inerente a cada composição, com variação de tonalidade entre creme e rosa.
- 12) Tanto os pigmentos não lixiviados como os lixiviados mostraram-se estáveis frente a agressão dos constituintes da massa e da temperatura de queima do grês porcelânico.
- 13) Através dos resultados referentes aos testes de aplicação se pode concluir que o encapsulamento pela sílica manteve o óxido de ferro estável quando adicionado na massa de grês porcelânico, já que este quando não submetido ao processo provocou modificações negativas após queima.

5.4 Sugestões Para Trabalhos Futuros

A partir dos resultados obtidos nesta pesquisa, alguns caminhos puderam ser identificados para sua continuidade:

- 1) Criar um sistema de reaproveitamento integrado dos resíduos gerados durante o processo de obtenção da sílica amorfa a partir da casca de arroz.

- 2) Otimizar o processo de oxidação da carepa em forno elétrico convencional usando atmosfera ao ar.
- 3) Empregar a sílica amorfa obtida em usos de maior valor agregado, como na obtenção de cerâmicas biomórficas.
- 4) Incorporar o pigmento obtido em esmaltes cerâmicos avaliando a estabilidade térmica e química e de desenvolvimento de cor.
- 5) Comparar as propriedades obtidas a partir do pigmento formulado com um pigmento de óxido de ferro comercial.

Referências Bibliográficas

ABRIL FILHO, O. Esmaltes, esmaltação e variação de tonalidade. **Cerâmica Industrial**, v. 4, n. 1-6, Jan.-Dez., 1999, p. 40-42.

AMICK, J. A. Purification of rice hulls as a source of solar grade: silicon for solar cells. **Journal of the Electrochemistry Society**, v. 129, n. 4, Apr. 1982, p. 864-866.

AMORÓS, J. L.; BARBA, A.; BELTRÁN, V. **Estructuras cristalinas de los silicatos y óxidos de las materias primas cerámicas**. 1 ed, Instituto de Tecnologia Cerámica (AICE): Castellón, 1994, 192 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: NBR 12860 - **Materiais refratários magnesianos**: análise química por espectrometria de fluorescência de raios X. Jul. 1993.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: NBR 9644 - **Preparação de amostras para análise química de materiais refratários**. Out.1986.

BARBA, A.; BELTRÁN, V.; FELIU, C.; GARCÍA, J.; GINÉS, F.; SÁNCHEZ, E.; SANZ, V. **Matérias-primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas**. 1 ed, Castellón: Instituto de Tecnologia Cerámica - AICE, 1997, 292p.

- BILLMEYER JR, F. W. In: **Kirk - Othmer encyclopedia of chemical technology**. Color. 3 th ed. New York: John Wiley & Sons, v. 6, 1978, p. 523-548, 680p.
- BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A. P. N. Pigmentos inorgânicos: projeto, produção e aplicação industrial. **Cerâmica Industrial**, v. 3, n. 4-6, 1998a, p. 13-17.
- BONDIOLI, F.; FERRARI, A. M.; LEONELLI, C.; MANFREDINI, T. Syntheses of Fe₂O₃/silica red inorganic inclusion pigments for ceramic applications. **Materials Research Bulletin**, v. 33, n. 5, 1998b, p. 723-729.
- BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; PELLACANI, G. C. Inorganic pigments for ceramic tiles: characteristics and industrial applications. **Interceram**, v. 48, n. 6, 1999, p. 414-422.
- BONDIOLI, F.; BARBIERI, L.; MANFREDINI, T. Grey ceramic pigment (Fe, Zn)Cr₂O₄ obtained from industrial fly-ash. **Tile & Brick International**, v. 16, n. 4, 2000a, p. 246-248.
- BONDIOLI, F.; FERRARI, A. M.; MANFREDINI, T.; CARACOCHE, M .C. Inorganic pigments for ceramic application: new systems and synthesis methods. **Actas X Congresso Argentino e Internacional de Cerámica, Vidro y Refractário/ V Congresso de Cerámica del Mercosul**. Buenos Aires, Argentina, Sep., 2000b, p. 9-16.
- BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; SILIGARDI, C.; FERRARI, A. M. A new glass-ceramic red pigment. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 14, 2004, p. 3593-3601.
- BURGYAN, A.; EPPLER, R. A. Classification of mixed-metal-oxide inorganic pigments. **Ceramic Bulletin**, v. 62, n. 9, 1983, p. 1001-1003.
- BUXBAUM, G.; PRINTZEN, H. In: **Industrial inorganic pigments**. Iron oxide pigments. 2. ed. New York: Wiley - VCH, 1998, p. 83-93, 289 p.

CAMBUIM, K. B., et al. Síntese de pigmentos cerâmicos à base da fase espinélio de $Zn_7Sb_2O_{12}$ e da fase ilmenita de $ZnSb_2O_6$. **Anais do 13º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, São Pedro, SP, Mai. 2000. p. 1010-1012.

CAMPANILI, M. **Casca de arroz pode gerar sílica para indústria**. Disponível em: <<http://www.estadao.com.br/ciencia/aplicada/2002/jul/24/16.htm>>. Acesso em Mar. 2005.

CAMPOS FILHO, M. P. **Introdução à metalurgia extrativa e siderúrgica**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos S.A. Campinas: Fundação de Desenvolvimento da UNICAMP, 1981, 153 p.

CARDA, J.; MONRÓS, G.; TENA, M. A.; ESCRIBANO, P.; CANTAVELLA, V.; ALARCÓN, J. In: **Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos**: su fabricación y utilization. Castellón: Faenza Editrice Ibérica, 1992, p. 165-181, 198p.

CHAKRAVERTY, A.; MISHRA, P.; BANERJEE, H. D. Investigation of combustion of raw and acid-leached rice husk for production of pure amorphous white silica. **Journal of Materials Science**, v. 23, 1988, p. 21-24.

CHANDRASEKHAR, V.; NAGENDRAN, S.; SAMIKSHA; SENTHIL ANDAVAN, G. T. Hypervalent tris (catecholato) silicate derived from rice husk ash. **Tetrahedron Letters**, v. 39, n. 46, Nov. 1998, p. 8505-8508.

CHANDRASEKHAR, S.; PRAMADA, P. N.; RAGHAVAN, P.; SATYANARAYANA, K. G. GUPTA, T. N. Microsilica from rice husk as a possible substitute for condensed silica fume for high performance concrete. **Journal of Materials Science Letters**, v. 21, 2002, p. 1245-1247.

- CHANDRASEKHAR, S.; SATYANARAYANA, K. G.; PRAMADA, P. N.; RAGHAVAN, P.; GUPTA, T. N. Review: Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk - an overview. **Journal of Materials Science**, v. 38, 2003, p. 3159-3168.
- COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 3. ed. São Paulo: E. Blucher, 1974, 412 p.
- COMPANHIA SIDERÚRGICA BELGO MINEIRA (BELGO). **Do minério de ferro ao aço**. CD-Rom. Direção e produção: Target Multimídia, 2002.
- COMPANHIA SIDERÚRGICA PAULISTA (COSIPA). **Fluxo de produção**. Disponível em: <<http://www.cosipa.com.br/FrontDoor>>. Acesso em Abr. 2005.
- ENRIQUE, J.; NEGRE, F.; BLASCO, A.; BELTRÁN, V. **Controles de fabricación: pavimentos y revestimientos cerámicos**. Castellón: AICE, 1989.
- EPPLER, R. A. Selecting ceramic pigments. **Ceramic Bulletin**, v. 66, n. 11, 1987, p. 1600-1604.
- EPPLER, R. A.; EPPLER, D. R. **Glazes and glass coatings**. Ohio: The American Ceramic Society, 2000, 18, 323p.
- FERREIRA, E. B. **Vidros e vitrocerâmicas de escória de aciaria**. São Paulo, SP, 2000. Tese [Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais]. Universidade Federal de São Carlos. 2000, 245 p.
- FERREIRA, E. B.; ZANOTTO, E. D.; SCUDELLER, L. A. M. Nano vitrocerâmica de escória de aciaria. **Química Nova**, v. 25, n. 5, 2002, p. 731-735.
- FONSECA, M. R. G. **Isolantes térmicos fabricados a partir de cinza de casca de arroz: obtenção, caracterização e sua relação com a microestrutura**. Porto Alegre, RS, 1999. Tese

[Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais]. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1999, 112 p.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **Agricultural Data**. Disponível em: <<http://faostat.fao.org>>. Acesso em Ago.2005.

GERDAU. **Processo de produção do aço**. Disponível em: <<http://www.gerdau.com.br/port/agerdau/index.asp>>. Acesso em Abr. 2005.

GOMES, V. **Desenvolvimento e caracterização de pigmentos cerâmicos baseados em alumina e mulita obtidos a partir de lama de anodização de alumínio**. Florianópolis, SC, 2005. Tese [Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais]. Universidade Federal de Santa Catarina. 2005. 116p.

GOVINDARAO, V. M. H. Utilization of rice husk: a preliminary analysis. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 39, Sep. 1980, p. 495-515.

GRIMSHAW, R. W. **The Chemistry and Physics of Clays**. 4. ed, London: Ernest Benn Limited, 1971, 1024 p.

GUTIERREZ, R. M.; DELVASTO, S. Impiego della lolla di riso nei laterizi. **Materiali Processi**, anno XXV, n.1, 1995, p. 1-3.

HAMAD, M. A.; KHATTAB, I. A. Effect of the combustion process on the structure of rice hull silica. **Thermochimica Acta**, v. 48, n. 3, Oct. 1981, p. 343-349.

HAN, H. W.; LIU, H. S. Characterization of vapour deposited products in furnace tube during SiC synthesis from carbonized rice hulls. **Ceramics International**, v. 25, n .7, Sep. 1999, p. 631-637.

- HANNA, S. B.; FARAG, L. M.; MANSOUR, N. A. L. Pyrolysis and combustion of treated and untreated rice hulls. **Thermochimica Acta**, v. 81, n. 1, Nov. 1984, p. 77-86.
- HEINE, H.; HANS, G. V. In: **Industrial inorganic pigments**. Introduction. 2. ed. New York: Wiley - VCH, 1998, p. 1-40, 289 p.
- HERNANDEZ JÚNIOR, P. C.; DICK, L. F. P. Óxidos internos nas carepas de baixa liga. **58º Congresso Anual da ABM**. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. Rio de Janeiro, RJ, Jul. 2003, p. 3035-3044.
- HOFFMANN, R.; JAHN, S. L.; BAVARESCO, M.; SARTORI, T. C. **Aproveitamento da cinza produzida na combustão da casca de arroz**: estado da arte. Disponível em: <<http://www.ufsm.br/cenergia/artefinal.pdf>>. Acesso em Mar. 2005.
- HOUSTON, D. F. Rice: chemistry and technology. **American Association of Cereal Chemists**. St. Paul: MN, 1972, p. 301-352.
- HUNT, L. P.; DISMUKES, J.P.; AMICK, J.A.; SCHEI, A.; LARSEN, K. Rice hull as a raw material for producing silicon. **Journal Electrochemistry Society**, v. 131, n. 7, Jul. 1984, p. 1683-1686.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA (IBS). **Aço e siderurgia**. Disponível em: <http://www.ibs.org.br/siderurgia_processo_siderurgico.asp>. Acesso em Abr. 2005.
- JAMES, J.; RAO, M. S. Characterization of silica in rice husk ash. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 65, n. 8, 1986, p. 1177-1180.
- JUNKES, J. A., DELLA, V. P.; ACCHAR, W.; OLIVEIRA, A. P. N.; HOTZA, D. Lixívias ácidas para obtenção de sílica a partir da casca de arroz. **ICTR 2004**, Instituto de Ciência e

Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável. Florianópolis, SC, v. 1, 2004, p. 1-10.

KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. **Bioresource Technology**, v. 73, n. 3, Jul. 2000, p. 257-262.

KAPUR, P. C. Production of reactive bio-silica from the combustion of rice husk in a tube-in-basket (tib) burner. **Powder Technology**, v. 44, n. 1, Set. 1985, p. 63-67.

KENDALL, T. Inorganic coloured pigments: iron oxides looking for a rosy future. **Industrial Mineral**, Feb. 1994, p. 49-60.

KNISS, C. T. **Utilização de cinzas pesadas de carvão mineral com adição de óxido de lítio na obtenção de materiais vitrocerâmicos**. Florianópolis, SC, Fev. 2001. Dissertação [Mestrado em Engenharia Química]. Universidade Federal de Santa Catarina. 2001, 130 p.

KRISHNARAO, R. V.; SUBRAHMANYOM, J. Formation of SiC from rice rusk silica - carbon black mixture: effect of rapid heating. **Ceramics International**, v. 22, n. 6, 1996, p. 489-492.

KRISHNARAO, R. V.; SUBRAHMANYOM, J.; KUMAR, T. J. Studies on the formations of black particles in rice husk silica ash. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 1, Jan. 2001, p. 99-104.

KRUGER, P. V., Panorama mundial do aproveitamento de resíduos na siderurgia. **Metalurgia e Materiais**, 1995, p. 116-119.

LAMBIES, V.; RINCÓN, J. M. Study of the mechanism of formation of a zircon-cadmium sulphoselenide pigment. **Transactions of the British Ceramic Society**, v. 80, 1981, p. 105-108.

LANNING, F. C. Silicon in rice. **Agricultural and Food Chemistry**, v. 11, n. 5, Set. - Oct. 1963, p. 435-437.

LINOCOLOR CORPORATE. **Colorcan**. Disponível em: <<http://www.linocolor.com>>. Acesso em Nov. 2004.

LIOU, T. H. Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk. **Materials Science and Engineering A**, v. 364, n. 1-2, Jan. 2004a, p. 313-323.

LIOU, T. H. Evolution of chemistry and morphology during the carbonization and combustion of rice husk. **Carbon**, v. 42, n. 4, 2004b, p. 785-794.

LLUSAR, M.; BADENES, J. A.; CALBO, J.; TENA, M. A.; MORÓS, G. Estudio del efecto de la adición de distintos mineralizadores en la síntesis cerámica del pigmento rosa coral de hierro-circón. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 38, n. 3, May. - Jun. 1999, p. 201-208.

LLUSAR, M.; BADENES, J. A.; CALBO, J.; TENA, M. A.; MORÓS, G. Environmental and colour optimisation of mineraliser addition in synthesis of iron zircon ceramic pigment. **British Ceramic Transactions**, v. 99, n. 1, 2000, p. 14-22.

LLUSAR, M.; CALBO, J.; BADENES, J. A.; TENA, M. A.; MONRÓS, G. Synthesis of iron zircon coral by coprecipitation routes. **Journal of Materials Science**, v. 36, 2001, p. 153-163.

LLUSAR, M.; VICENT, J.B.; TENA, M.A.; BADENES, J.; ESCRIBANO, P.; MONRÓS G. Environmental optimization of green victoria ceramic pigment by sol-gel methods. **Key Engineering Materials**, v. 132-136, 1997, p. 2236-2239.

LOPES, K. P. **Desenvolvimento de pigmentos nanométricos encapsulados**. São Carlos, SP, 2004. Dissertação [Mestrado em Química]. Universidade Federal de São Carlos. 2004, 77 p.

- MANSOUR, N. A. L.; HANNA, S. B. Silicon carbide and nitride from rice hulls: effect of iron on the formation of silicon carbide. **Transactions of the British Ceramic Society**, v. 68, 1979, p. 132-136.
- MANSOUR, N. A. L.; HANNA, S. B.; TAHA, A. S.; ABD ALLAH, H. M. **Formation of silicon carbide from rice hulls**. Academy of Scientific Research and Technology, N. R. C. Final Report. 1983.
- MEHTA, P. K. Rice husk ash: a unique supplementary cementing material. **Advances in Concrete Technology**. Ottawa: CANMET, 1992, p. 407-432.
- MONTEDO, O. R. K.; BERTAN, F. M.; PICOLLI, R.; HOTZA, H.; OLIVEIRA, A. P. N. Obtención de pigmentos cerámicos a partir de residuos siderúrgicos industriales. **Qualicer 2004**, VII Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico. Castellón, España, 2004, Tomo III, Pos. 11-13.
- MONRÓS, G.; GARCÍA, A.; SORLI, S.; LLUSAR, M.; CALBO, J.; TENA, M. A. Mecanismos de síntesis de pigmentos heteromórficos. **Qualicer 2002**, VII Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico. Castellón, España, 2002, P. GI. 61-75.
- MONRÓS, G.; BADENES, J. A.; GARCÍA, A.; TENA, M. A. **El Color de la Cerámica: nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica**. Castellón: Publicación de la Universitat Jaume I, 2003, 186p.
- NAKATA, Y.; SUZUKI, M.; OKUTANI, T.; KIKUCHI, M.; AKIYAMA, T. Preparation and properties of SiO₂ from rice hulls. **Journal of the Ceramic Society of Japan International Edition**, v. 97, 1989, p. 830-836.

- NASKAR, M. K.; CHATTERJEE, M. A novel process for the synthesis of cordierite ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) powders from rice husk ash and other sources of silica and their comparative study. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, 2004, p. 3499-3508.
- NASSAU, K. In: **Color for science, art and technology**. Fundamentals of color science. v. 1. Amsterdam : Elsevier, 1983, 491 p.
- NITZKE, J. A.; SCHUCK, M. **Terra de arroz: grão de arroz**. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/icta/agronom/arroz>>. Acesso em Out. 2004.
- NOLASCO SOBRINHO, P. J.; TENÓRIO, J. A. S. Geração de resíduos durante o processo de fabricação de ferro e aço. **Anais do 55º Congresso Anual da ABM**. Rio de Janeiro, RJ, Jul. 2000, p. 2607-2617.
- NÚÑEZ, I.; PORÉ, J. V.; ESCRIBANO, P.; CORDONCILLO, E.; CARDA, J. B. Uma experiencia docente en el estudio de la síntesis y aplicación del pigmento cerâmico Fe-ZrSiO₄. **Cerámica Información**, n. 221, 1996, p. 3-18.
- OHLWEILER, O. A. **Química inorgânica**. São Paulo: Edgard Blücher, 1971, 428 p.
- OZEL, E.; TURAN, S. Production and characterisation of iron-chromium pigments and their interactions with transparent glazes. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 23, 2003, p. 2097-2104.
- PARK, B; GON WI, S.; HO LEE, K.; SINGH, A. P.; YOON, T.; KIM, Y. S. Characterization of anatomical features and silica distribution in rice husk using microscopic and micro-analytical techniques. **Biomass and Bioenergy**, v. 25, 2003, p. 319-327.
- PATEL, M.; KARERA, A.; PRASANA, P. Effect of thermal and chemical treatments on carbon and silica contents in rice husk. **Journal of Materials Science**, v. 22, 1987, p. 2457-2464.

PETTER, O. C.; GLIESE, R. Fundamentos de colorimetria. **Apostila do Curso de Fundamentos de Colorimetria**. Laboratório de Processamento Mineral. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Nov., 2000.

PODOLSKY, G.; KELLER, D. P. In: **Industrial minerals and rocks**. Pigments, iron oxide. 6 th ed., 1994, p. 765-781.

RAMA RAO, G.; SASTRY, A. R. K.; ROHATGI, P. K. Nature and reactivity of silica available in rice husk and its ashes. **Bulletin and Materials Science**, v. 12, n. 5, Dec. 1989, p. 469-479.

RAVAGLIOLI, A.; FIORI, C.; FABBRI, B. **Materie prime ceramiche: argille, materiali non argillosi e sottoprodotti industriali**. Biblioteca Tecnica Ceramica. Faenza: Faenza Editrice, v. 3, 1989, 392p.

REAL, C.; ALCALÁ, M. D.; CRIADO, J. M. Preparation of silica from rice husks. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 8, 1996, p. 2012-2016.

REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. 2. ed. New York: John Wiley, 1994, p. 82, 640, 658 p.

RELATÓRIO. **Utilização do resíduo carepa de aço da planta de aços finos Piratini em Charqueadas**. Relatório Técnico. Porto Alegre, RS, versão 2, 1999, 8 p.

SANTOS, A. A.; BARRETO, G. R.; CARMO, R. A. Estrutura e morfologia da carepa formada em aços processados na laminação de tiras a quente. **39º Seminário de Laminação Processos e Produtos Laminados e Revestidos**. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. Ouro Preto, MG, Out. 2002, p. 175-184.

SANTOS, A. A.; GIACOMIM, C. N.; ANDRADE FILHO, G. M. Formação da carepa em placas de aço durante o processo de reaquecimento. **XXXVII Seminário de Laminação Processos e Produtos Laminados e Revestidos**. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. Curitiba, PR, Set. 2000, p. 397-406.

SANTOS, S. **Estudo da viabilidade de utilização de cinza de casca de arroz residual em argamassas e concretos**. Florianópolis, SC, Ago. 1997. Dissertação [Mestrado em Engenharia Civil]. Universidade Federal de Santa Catarina. 1997, 105 p.

SHARMA, N. K.; WILLIAMS, W. S.; ZANGVIL, A. Formation and structure of silicon carbide whiskers from rice hulls. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67, n. 11, Nov. 1984, p. 715-720.

SHARMA, A.; RAO, T. R. Kinetics of pyrolysis of rice husk. **Bioresource Technology**, v. 67, 1999, p. 53-59.

SILVA, M. J. O lixo que vira aço. **Metalurgia e Materiais**. São Paulo. Abr. 1999, p. 144-150.

SILVA, A. B.; AVELINO, F.; MACEDO, J. C.; SILVA, K. S.; BRUM, V. J.; BONETTO, N. C. **F. Reuso da carepa de vergalhões na elaboração de minério de ferro sintético destinado à fabricação de cimento**. Centro Tecnológico Oswaldo Cruz. Disponível em: <<http://www.oswaldocruz.br/Download/artigos/engenharia4.pdf>>. Acesso em Nov. 2004.

SNOEIJER, B. **Apostila da disciplina de fundamentos para Engenharia de Materiais II**. Curso de Graduação em Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina, [s. d.], 70 p.

SOCIETÀ CERAMICA ITALIANA (SCI). **Colore, pigmenti e colorazione in ceramica**. S.A.L.A. Modena: Italia, 2003, 360p.

- SOUZA, M. F.; YAMAMOTO, J. Mulita a partir de hidróxido de alumínio e de sílica da casca de arroz. **Cerâmica**, v. 45, n. 291, 1999, p. 34-37.
- SOUZA, M. F.; BATISTA, P. S.; REGIANI, I.; LIBORIO, J. B. L.; SOUZA, D. P. F. Rice hull derived silica : applications in portland cement and mullite whiskers. **Materials Research**, v. 3, n. 2, Feb. 2000, p. 25-30.
- SOUZA, M. F.; MAGALHÃES, W. L. E.; PERSEGIL, M. C. Sílica derived from burned rice hulls. **Materials Research**, v. 5, n. 4, Apr. 2002, p. 467-474.
- SPINELLI, A. **Síntese de pigmento cerâmico contendo óxido de ferro e sílica amorfa**. Florianópolis, SC, 2002. Dissertação [Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais]. Universidade Federal de Santa Catarina. 2002. 75p.
- SPINELLI, A. OLIVEIRA, A. P. N.; SOLEDADE, L. E. B.; PASKOCIMAS, C. A.; LONGO, E.; SOUZA, A. G.; CHICARIANO, C. A.; FLORES, J. A. Propriedades ópticas del pigmento α -Fe₂O₃/SiO₂. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 44, n. 4, 2005, p. 223-227.
- STEFANI, R. **Pigmentos cerâmicos de cromo-estanho**. São Paulo, SP, 1997. Tese [Doutorado em Química]. Universidade Federal de São Carlos. 1997, 104 p.
- STERLING, C. Crystalline silica in plants. **American Journal of Botany**, v. 54, n. 7, Aug. 1967, p. 840-844.
- SVIECH, D. **Reciclagem do aço contribui para a preservação de recursos naturais**. Disponível em: <http://www.bolsafiep.com.br/revista/exibe_news.asp?codigo=52&pag=63>. Acesso em Nov. 2004.
- SZEKELY, J. A. A research program for the minimization and effective utilization of steel plant wastes. **Iron and Steelmaker**. Jan. 1995, p. 25-29.

- VARGAS, V. B.; FUENTES, A. B.; MEDALL, F. N.; PORCAR, V. B.; RODRIGUEZ, B. C. Pigmentos a base de sílice y óxido de hierro y procedimiento de fabricación de los mismos. **Patente**. WO 00/53680, España, Sep. 2000.
- VICENT, J. B.; LLUSAR, M.; BADENES, J.; TENA, M. A.; VICENTE, M.; MONRÓS, G. Oclusión de óxidos cromóforos mediante métodos sol-gel: aplicación a la síntesis de rojo hematite-sílice. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**. v. 39, n. 1, Ene. - Feb. 2000, p. 83-93.
- ZENATTI, A. **Síntese e caracterização de compostos de óxidos de titânio e titanatos e suas propriedades**. São Carlos, SP, 2001. Dissertação [Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais]. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade São Paulo. 2001, 180 p.
- WIDMER, W. M.; SANT'ANNA, F. S. P. Histórico e perspectivas do gerenciamento ambiental. **Saneamento Ambiental**, n. 38, Abr.- Mai. 1996, p. 40-44.
- WILL, R., KISHI, A. In: **Chemical economics handbook**. Pigments. May. 2001, p. 33-43, 239p.
- YALÇIN, N.; SEVINÇ, V. Studies on silica obtained from rice husk. **Ceramics International**, v. 27, n. 2, 2001, p. 219-224.
- YOSHIDA, S.; ONISHI, Y.; KITAGIHI, K. The chemical nature of silicon in rice plant. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 8, n. 3, 1962, p. 1521- 1529.