

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

**VANEIDE GOMES**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE PIGMENTOS**  
**CERÂMICOS BASEADOS EM ALUMINA E MULITA OBTIDOS A PARTIR**  
**DE LAMA DE ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO**

Tese submetida ao programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade  
Federal de Santa Catarina para obtenção do título  
de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadores: Antônio Pedro Novaes de Oliveira  
PGMAT/USFC  
João António Labrincha Batista  
Universidade de Aveiro /Portugal

Florianópolis, 21 de março de 2005

**Vaneide Gomes**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE PIGMENTOS  
CERÂMICOS BASEADOS EM ALUMINA E MULITA OBTIDOS A PARTIR  
DE LAMA DE ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO**

Tese submetida ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (UFSC) para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. Alexandre Lago  
Coordenador

Prof. Antônio Pedro Novaes de Oliveira  
Orientador

**BANCA EXAMINADORA**

Prof. João António Labrincha  
Coorientador

Prof. Dachamir Hotza  
Examinador – UFSC

Prof<sup>a</sup>. Marilena V. Folgueras  
Examinadora – UDESC

Prof. Márcio C. Fredel  
Examinador – UFSC

Prof. Gean Salmoria  
Examinador – UFSC

*“Em verdade, o que proporciona o máximo prazer não é o conhecimento e sim a aprendizagem, não é a posse mas a aquisição, não é a presença mas o ato de atingir a meta.”*

*(Carl Friedrich Gauss)*

*À Deus, pai amoroso sempre presente  
em minha vida.  
À minha família.*

## AGRADECIMENTOS

---

Ao professor Antônio Pedro Novaes de Oliveira pela orientação.

Ao professor João Antônio Labrincha Batista pela sugestão do tema, pela acolhida e apoio durante minha estada em sua equipe de trabalho na Universidade de Aveiro e, por incentivar permanentemente as discussões e o andamento do trabalho.

Aos professores que fizeram parte da banca examinadora, Dachamir Hotza, Gean Salmoria, Mácio Celso Fredel e Marilena Valadares Folgueras.

Aos professores Dachamir Hotza e Idone Bringhenti por auxiliá-los no meu retorno ao PGMAT.

Ao Programa de Pós-Graduação em ciência e Engenharia de Materiais pela oportunidade de realização do doutorado.

Ao Centro de Tecnologia em Materiais (CTCmat) pelo apoio na realização de algumas análises.

À CAPES pelo apoio financeiro em Portugal.

À minha família pelo apoio, compreensão, tolerância e incentivo durante todos os anos da minha vida e por me lembrarem que estavam sempre ao meu lado.

Aos amigos que sempre se fizeram presentes nos momentos de vitória ou decepção. Cristiane Nunes Lopes, Dinara Xavier da Paixão, Juliana de Conto, Heloisa Regina Turatti Silva, Lilian Graciolli, Luciana Maccarini Schabbach, Maria do Carmo Duarte Freitas, Sérgio Fernando Tavares e Sueli Nunes Lopes.

Aos meus amigos portugueses Áurea Rodrigues, Cláudia A. Albuquerque, Helena Paiva, Miguel Ângelo Monteiro e Paula Marisa Soares.

Ao meu amigo moçambicano Rodrigues Manjate pelo sorriso farto e exemplo de vida.

À todos os colegas do Laboratório de Materiais, por todos os momentos vividos juntos e pela rica experiência. Em especial à Elisângela, Marcela, Mário, Patrícia, Priscila, Rubens, Raul, Tati e Wilson.

À Rosaura Piccoli, Fabiano Raulph e Paulo do Carmo pelo apoio.

Enfim, a todos que se fizeram presentes na minha vida ao longo deste caminho.

## SUMÁRIO

---

<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>ix</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS .....</b>	<b>xii</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>xiii</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>xiv</b>
<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
1.1 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO .....	16
1.2 OBJETIVO .....	18
1.3 ESTRUTURA DE APRESENTAÇÃO DO TRABALHO.....	19
1.4 CONTRIBUIÇÕES DA TESE.....	19
<b>CAPÍTULO 2 – ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO .....</b>	<b>21</b>
2.1 LAMAS DE ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO.....	21
2.2 DESCRIÇÃO GERAL DO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO .....	22
2.3 FORMAÇÃO DA LAMA NA INDÚSTRIA DE ANODIZAÇÃO.....	26
2.4 POSSÍVEIS APLICAÇÕES DA LAMA DE ANODIZAÇÃO.....	28
<b>CAPÍTULO 3 – PIGMENTOS INORGÂNICOS .....</b>	<b>30</b>
3.5 HISTÓRICO.....	30
3.6 DEFINIÇÃO .....	32
3.7 CLASSIFICAÇÃO DOS PIGMENTOS CERÂMICOS.....	32
3.8 SELEÇÃO E ESTABILIDADE.....	35
3.9 PESQUISAS DE NOVOS PIGMENTOS CERÂMICOS .....	37
3.10 ESTRUTURAS ESTUDAS NA PESQUISA .....	39
3.10.1 MULITA .....	39
3.10.2 CORÍNDON.....	40
<b>CAPÍTULO 4 – COR .....</b>	<b>42</b>
3.11 DEFINIÇÃO .....	42
3.12 REFLECTÂNCIA ESPECTRAL DAS CORES .....	43
3.13 PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS .....	44
3.14 ELEMENTOS DA COR.....	44
3.15 ESPAÇOS COLORIMÉTRICOS.....	45
3.15.1 Espaço Yxy.....	45

3.15.2	Espaço L*a*b*	46
3.16	ORIGEM DA COR NOS SÓLIDOS INORGÂNICOS	47
3.17	MECANISMOS DE OBTENÇÃO DE COR NOS VIDRADOS CERÂMICOS	48
3.17.1	Íons Dissolvidos	48
3.17.2	Cores Coloidais	49
3.17.3	Pigmentos Calcinados	49
3.17.4	Sais Solúveis	49
<b>CAPÍTULO 6 – EXPERIMENTAL</b>		<b>50</b>
6.1	FLUXOGRAMA DE ATIVIDADES	50
6.2	SELEÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	52
6.3	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	52
6.3.1	Análise Química	52
6.3.2	Análise Mineralógica	53
6.3.3	Análise Térmica - ATD/TG	53
6.4	Definição das Formulações	54
6.5	OBTENÇÃO DO PIGMENTO	57
6.5.1	Preparação das Amostras	57
6.5.2	Método de Síntese	58
6.5.3	Caracterização do Pigmento	59
6.5.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	59
6.5.3.2	Difração de Raios x	60
6.5.3.3	Fluorêscencia de Raios x	61
6.5.3.4	Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica	61
6.5.3.5	Distribuição de Tamanho de Partícula	62
6.5.3.6	Espectroscopia UV-Vis	62
6.5.3.7	Espectroscopia por Luminescência	63
6.5.4	Testes de Aplicação do Pigmento	63
6.5.5	Coleta e Caracterização de Lamas de Anodização Geradas no Brasil	64
<b>CAPÍTULO 7 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>		<b>65</b>
7.1	PIGMENTO COM CROMO, FERRO E MANGANÊS	65
7.1.1	Análise Química	65
7.1.2	Distribuição de Tamanho de Partícula	66
7.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	67
7.1.4	Difração de Raios x	70

7.1.5	Espectroscopia UV-vis .....	72
7.1.6	Medidas Colorimétricas L*a*b* .....	74
7.1.7	Teste de Aplicação .....	79
7.2	VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE QUEIMA.....	96
<b>CAPÍTULO 8 – CONCLUSÕES .....</b>		<b>100</b>
8.1	CONCLUSÕES DA INVESTIGAÇÃO REALIZADA .....	100
8.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	103
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>		<b>104</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>		<b>110</b>
<b>APÊNDICES .....</b>		<b>112</b>
APÊNDICE I .....		112
A1 - Espectros de Luminescência .....		112
A1 - Micrografias dos pigmentos com as estruturas de mulita e coríndon em vidro opaco		114
APÊNDICE III .....		115
A1 - Dados referentes às lamas de anodização coletadas no Brasil .....		115
APÊNDICE IV .....		116



## ÍNDICE DE FIGURAS

---

<b>Figura 1</b> – Diagrama referente às etapas operacionais básicas de uma linha de anodização. (GRANDINI, 2000).....	22
<b>Figura 2</b> – Montagem das peças a serem anodizadas. (ANODILUX, 2004 ).....	23
<b>Figura 3</b> – Cubas de ácido usadas no processo de anodização de alumínio. (ANODILUX, 2004) .....	24
<b>Figura 4</b> – Representação da camada de óxido de alumínio formada na anodização (a) e mostra o corte esquemático de um feixe de células hexagonais com um poro central (b). (GRANDINI, 2000) .....	25
<b>Figura 5</b> – Etapa de coloração no processo de anodização de alumínio. (ANODILUX, 2004).....	26
<b>Figura 6</b> – Esquema de um processo de tratamento dos efluentes gerados em uma instalação de anodização. (PEREIRA, 2002) .....	27
<b>Figura 7</b> – Classificação dos pigmentos inorgânicos. (BURGYAN et al, 1983) .....	33
<b>Figura 8</b> – Gráfico de reflectância espectral de diferentes cores. (PETTER, 2000) ...	43
<b>Figura 9</b> – Diagrama de cromaticidade. (LINOCOLOR, 2003).....	46
<b>Figura 10</b> – Espaço de cor L*a*b*. (LINOCOLOR, 2003) .....	47
<b>Figura 11</b> – Esquema resumido das ações atividades executadas durante o desenvolvimento do trabalho experimental. DRX (difratometria de raios x); MEV (microscopia eletrônica de varredura); UV-vis ( espectroscopia de UV visível);..	51
<b>Figura 12</b> – Curva de análise termogravimétrica da lama de anodização .....	54
<b>Figura 13</b> – Formulações C2 e C3 no diagrama de equilíbrio de fases do sistema Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub> –CaO (VAN VLACK, 1973).....	55
<b>Figura 14</b> – DRX para as formulações C2 e C3 (● coríndon- β, + coríndon- α, ° mulita).....	57
<b>Figura 15</b> – Micrografia (MEV) dos pigmentos obtidos (a) mulita/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (b) mulita/MnO <sub>2</sub> – superfície polida, ataque químico, 2 minutos.....	68
<b>Figura 16</b> – Micrografia (MEV) dos pigmentos coríndon/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , coríndon/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e mulita/MnO <sub>2</sub> , vista dos cristais formados – superfície polida, ataque térmico 3 minutos. ....	69

<b>Figura 17</b> – Difractogramas de raios x de amostras dos pigmentos mulita/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , mulita/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e mulita/MnO <sub>2</sub> (° - mulita; + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -α), calcinadas a 1450°C por 3 horas. ....	71
<b>Figura 18</b> – Difractogramas de raios x amostras dos pigmentos coríndon/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , coríndon/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e coríndon/MnO <sub>2</sub> (+ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -α; ° Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - β; * não identificado), calcinadas a 1550°C por 3 horas.....	71
<b>Figura 19</b> – Espectros de reflectância de amostras dos pigmentos com estrutura de mulita dopada com Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e MnO <sub>2</sub> obtidos por UV-vis. ....	73
<b>Figura 20</b> – Espectros de reflectância de amostras dos pigmentos com estrutura de coríndon dopado com Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e MnO <sub>2</sub> obtidos por UV-vis.....	74
<b>Figura 21</b> – Fotografias de amostras dos pigmentos com as estruturas de mulita, (a) mulita/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (b) mulita/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (c) mulita/MnO <sub>2</sub> – calcinados a 1450°C por 3h. ....	76
<b>Figura 22</b> – Fotografias de amostras dos pigmentos (a) coríndon/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (b) coríndon/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (c) coríndon/MnO <sub>2</sub> – calcinados a 1550°C 3h. ....	77
<b>Figura 23</b> – Localização dos pigmentos com estrutura de mulita dopada com Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e MnO <sub>2</sub> no diagrama cromático CIELAB.....	78
<b>Figura 24</b> – Localização dos pigmentos com estrutura de coríndon dopado com Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e MnO <sub>2</sub> no diagrama cromático CIELAB.....	79
<b>Figura 25</b> – Fotografias de amostras dos pigmentos em vidro cristalino (a) mulita Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (b) mulita Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (c) mulita MnO <sub>2</sub> , (d) coríndon Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (e) coríndon Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e coríndon MnO <sub>2</sub> – ciclo de queima de 45 min a 1130°C. ....	81
<b>Figura 26</b> – Espectros de reflectância para os pigmentos com estrutura de mulita em vidro cristalino .....	82
<b>Figura 27</b> – Espectros de reflectância para os pigmentos com estrutura de coríndon em vidro cristalino .....	83
<b>Figura 28</b> – Fotografias de amostras dos pigmentos em vidro opaco, (a) mulita Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (b) mulita Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (c) mulita MnO <sub>2</sub> , (d) coríndon Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (e) coríndon Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e coríndon MnO <sub>2</sub> – ciclo de queima de 45 min a 1130°C. ....	85
<b>Figura 29</b> – Espectros de reflectância para os pigmentos com estrutura de mulita em vidro opaco. ....	86
<b>Figura 30</b> – Espectros de reflectância para os pigmentos com estrutura de coríndon em vidro opaco. ....	86

<b>Figura 31</b> – Fotografias de amostras dos pigmentos em vidro mate cálcio, (a) mulita $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , (b) mulita $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (c) mulita $\text{MnO}_2$ , (d) coríndon $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , (e) coríndon $\text{Fe}_2\text{O}_3$ e coríndon $\text{MnO}_2$ – ciclo de queima de 45 min a $1130^\circ\text{C}$ . .....	88
<b>Figura 32</b> – Espectros de de reflectância para os pigmentos com estrutura de mulita em vidro mate cálcio.....	89
<b>Figura 33</b> – Espectros de de reflectância para os pigmentos com estrutura de coríndon em vidro mate cálcio.....	89
<b>Figura 34</b> – Fotografias de amostras dos pigmentos em vidro mate zinco, (a) mulita $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , (b) mulita $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (c) mulita $\text{MnO}_2$ , (d) coríndon $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , (e) coríndon $\text{Fe}_2\text{O}_3$ e coríndon $\text{MnO}_2$ – ciclo de queima de 45 min a $1130^\circ\text{C}$ . .....	92
<b>Figura 35</b> – Espectros de reflectância para os pigmentos com estrutura de mulita em vidro mate zinco .....	93
<b>Figura 36</b> – Espectros de reflectância para os pigmentos com estrutura de coríndon em vidro mate zinco .....	93
<b>Figura 37</b> – Curva de análise térmica diferencial do vidro base e do vidro com os pigmentos com estrutura de mulita ( $10^\circ\text{C}/\text{min} - 1200^\circ\text{C}$ ).....	95
<b>Figura 38</b> – Curva de análise térmica diferencial do vidro base e do vidro com os pigmentos com estrutura de coríndon ( $10^\circ\text{C}/\text{min} - 1200^\circ\text{C}$ ).....	95
<b>Figura 39</b> – Fotografia de amostras dos pigmentos com as estruturas de mulita e coríndon em vidro opaco, queimados a $1050^\circ$ .....	97
<b>Figura 40</b> – Espectros de reflectância dos vidros pigmentados com os pigmentos a base de mulita, queimados a $1050^\circ\text{C}$ .....	98
<b>Figura 41</b> – Espectros de reflectância dos vidros pigmentados com os pigmentos a base de coríndon, queimados a $1050^\circ\text{C}$ .....	98
<b>Figura 42</b> – Espectros de emissão e excitação dos pigmentos mulita/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ e coríndon/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .....	112
<b>Figura 43</b> – Micrografia (MEV) de amostra de vidro opaco com os pigmentos (a) mulita/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , (b) mulita/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , mulita/ $\text{MnO}_2$ , coríndon/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , coríndon/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ e coríndon/ $\text{MnO}_2$ - superfície sem ataque .....	114

## ÍNDICE DE TABELAS

---

<b>Tabela 1</b> – Classificação dos pigmentos cerâmicos da DCMA. (LÓPES et al, 2001) ..	34
<b>Tabela 2</b> – Comprimento de onda do espectro da luz visível. (LÓPES et al 2001) .....	43
<b>Tabela 3</b> – Composição química das matérias-primas usadas.....	52
<b>Tabela 4</b> – Percentual usado de cada Formulações .....	55
<b>Tabela 5</b> – Composição química das formulações C2 e C3 após calcinação .....	56
<b>Tabela 6</b> – Composição química dos pigmentos com as estruturas de mulita e coríndon .....	66
<b>Tabela 7</b> – Distribuição de tamanho de partícula para os pigmentos com estrutura de mulita e coríndon.....	66
<b>Tabela 8</b> – Valores de parâmetro de rede para os pigmentos obtidos com as estruturas de mulita e alumina. ....	72
<b>Tabela 9</b> – Coordenadas colorimétricas dos pigmentos mulita/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , mulita/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , mulita/MnO <sub>2</sub> , alumina/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , alumina/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e alumina/MnO <sub>2</sub> . ....	75
<b>Tabela 10</b> – Coordenadas colorimétricas dos pigmentos com estrutura de mulita e coríndon em vidro cristalino.....	80
<b>Tabela 11</b> – Coordenadas colorimétricas dos pigmentos com estrutura de mulita e coríndon em vidro opaco. ....	84
<b>Tabela 12</b> – Coordenadas colorimétricas dos pigmentos com estrutura de mulita e coríndon em vidro mate cálcio.....	87
<b>Tabela 13</b> – Coordenadas colorimétricas dos pigmentos com estrutura de mulita e coríndon em vidro mate zinco. ....	91
<b>Tabela 14</b> – Coordenadas colorimétricas dos pigmentos com as estruturas de mulita e coríndon em vidro opaco queimados a 1030°C. ....	96
<b>Tabela 15</b> – Composição das lamas coletadas na Brasil. ....	115

## RESUMO

---

Nas indústrias de fabricação e transformação os custos relacionados à disposição de resíduos industriais constitui um item significativo no custo total de produção. Por essa razão, existe um grande interesse no desenvolvimento de novos processos para reduzir sua quantidade e recuperar sub-produtos úteis. Nesta investigação foi considerada a possibilidade de sintetizar pigmentos cerâmicos com as estruturas de mulita e alumina obtidas a partir de resíduo de anodização de alumínio, derivado de unidades de tratamento de água residual industrial. O alto conteúdo de alumina contido no resíduo calcinado e constância na sua composição torna-o muito atrativo para o processo de reciclagem. São detalhada a síntese e a caracterização dos pigmentos cerâmicos obtidos a alta temperatura por reação no estado sólido. As propriedades físico-químicas e óticas dos pigmentos foram investigadas mediante determinação das coordenadas colorimétricas, composição química, análise microestrutural e mineralógica e construção das curvas espectrais. Finalmente, os pigmentos obtidos foram testados em vidrados cerâmicos para verificar o desenvolvimento da cor e a estabilidade dos mesmos. A adição dos óxidos de Cr, Fe e Mn (até 15% em peso) gerou diferentes tonalidades e a cor desenvolvida nos testes de aplicação é dependente do tipo de vidrado utilizado (composição, nível de opacidade e natureza dos cristais). Em cada sistema e nas condições testadas a cor mostrou-se estável.

## ABSTRACT

---

In the manufacturing industry the costs related to the disposal of industrial wastes constitutes a significant item of the total production cost. Moreover, there are major problems involved in the transport/handling and disposal in monofills. For this reason, there is a significant interest in development new processes to reduce their quantity and to recover valuable products. Due to the high metal content present in many toxic and hazardous waste, its can be application found as colouring agents, for example, as pigments in ceramic manufacturing. The present study considers the possibility of synthesis of pigments with the mullite and alumina structure on the basis of Al-rich sludge and low cost raw materials. The Al-rich sludge derived from the wastewater treatment unit of aluminium anodising industrial plant. High alumina contents of such calcined residues and their compositional constancy makes them very attractive for recycling processes. Synthesis and characterization of the ceramic pigment obtained at high temperatures by state reaction are details. Pigment formation, and colour development, was investigate considering this composition. Furthermore, the industrial application of the obtained pigment was evaluated. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV-Vis spectroscopy,  $L^*a^*b^*$  and differential thermal analyse were used for investigate pigment and colouring glazed ceramic. The addition of Cr, Fe and Mn oxides (up to 15 wt.%) generate different hues and the color development is dependent on the type of glaze (composition, opacity level and nature of crystals). However, in each system the color seems reasonably stable in the current processing conditions of ceramic tiles.

## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

---

*“Um caminho de mil quilômetros começa com o primeiro passo” (Lao Tse).*

No mundo industrializado o desenvolvimento de novas tecnologias, de processos e de produtos é constante.

Atualmente, o mercado de uma maneira geral, baseia-se em princípios fortemente relacionados a competitividade. No setor de fabricação de produtos cerâmicos a competitividade é uma realidade global que envolve não só aspectos técnicos como otimização dos processos de fabricação e racionalização do trabalho mas também aspectos ambientais. Nos últimos anos, tem-se dado grande destaque aos processos relacionados à compatibilização entre a necessidade de produção e a busca da preservação do meio ambiente.

A preocupação com a preservação do meio ambiente vem crescendo muito nos últimos anos, e no Brasil não é diferente. Vários fatores apontam este crescimento, destacando – se o aumento do interesse do grande público que gradativamente vai tornando a marca ambiental argumento de marketing, o aumento na quantidade e nível das organizações da sociedade civil dedicadas ao tema e a exigência de certificação ambiental às empresas brasileiras exportadoras trazendo reflexos mesmo na indústria interna. Este conjunto de fatores se expressa diretamente em políticas estatais de preservação ambiental e mesmo em textos normativos da série da ISO 14000 que serve de base para transações comerciais.

As indústrias de fabricação e transformação de materiais produzem, em maior ou menor grau, uma certa quantidade de resíduos que nem sempre são reaproveitados ou têm um destino ecologicamente correto. Dar um destino correto a estes subprodutos constitui um grande desafio. Em alguns casos, estes produtos secundários podem ser reutilizados diretamente ou podem ser aproveitados como matéria-prima básica em outros processos industriais. (ISO 14040)

A contínua necessidade, por parte do mercado, de novos produtos cerâmicos dotados de propriedades funcionais sempre melhores, tem notadamente estimulado a pesquisa para a aplicação de materiais de baixo custo. Nos últimos anos, muitos foram os estudos que analisaram a possibilidade de reciclagem de uma vasta gama de resíduos industriais. A maior parte das pesquisas demonstrou a importância da reciclagem na proteção ambiental e no desenvolvimento tecnológico.

Neste contexto, é muito importante o desenvolvimento de trabalhos de pesquisa que contemplem a utilização de resíduos, dentro de uma visão que trata estes poluentes como matérias-primas importantes para aplicações nobres com maior valor agregado visando a sua transformação em bens úteis a sociedade e a proteção do meio ambiente.

A utilização dos resíduos pelas indústrias cerâmicas pode ser viabilizada pela substituição de uma ou mais matérias-primas da composição original por resíduo, mantendo-se o processo de produção igual ao convencionalmente utilizado, a fim de que as propriedades do produto sejam reproduzidas. (SCARINCI et al, 2000)

Os pigmentos inorgânicos naturais e sintéticos produzidos e comercializados como pós finos são parte integrante de muitas camadas protetoras e decorativas. São usados na coloração de massas, plásticos, borracha, vidro, peças cerâmicas e porcelana. (BONDIOLI et al, 1999)

## **1.1 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO**

A necessidade de novas abordagens na pesquisa de pigmentos cerâmicos é evidenciada por condições sócio-econômica, sanitária, ambiental ou a busca pelo aperfeiçoamento do poder pigmentante das estruturas conhecidas.

Ainda hoje, os pigmentos cerâmicos constituem um dos campos da Ciência dos Materiais onde existe um maior desconhecimento, tanto a nível de centros de pesquisa como industrial. Um dos grupos mais atuantes nesse campo é o da Universidad Jaime I de Castellón – Espanha.

A tecnologia utilizada para obter pigmentos cerâmicos tem-se desenvolvido pouco quando comparada com os outros setores da indústria cerâmica.



Observa-se que nas últimas décadas no setor industrial ocorreram grandes avanços no desenvolvimento de vidrados e massas para substrato cerâmico, deixando de lado o campo dos pigmentos. Isto devido em parte, a falta de trabalhos de pesquisa básica.

Para CARDA et al (1992), do ponto de vista industrial não existem informações concretas com relação aos pigmentos cerâmicos, devido em primeiro lugar a falta de uma infra-estrutura de meios e pessoal especializado para realização de pesquisa básica e, em segundo lugar que o processo está limitado à fabricação pura e simples da receita de uma determinada composição ou a importação direta do produto 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)

Embora na produção de pigmentos cerâmicos algumas matérias-primas devem ter pureza química industrial, matérias-primas cerâmicas convencionais como, argila, sílica e alumina também encontram aplicação nas formulações de pigmentos. Além disso, sabe-se que na produção de pigmentos pureza não é sinônimo de qualidade. A razão é que os mecanismos das reações no estado sólido são complexos e pouco entendidos. Frequentemente matérias-primas menos puras são utilizadas na produção de pigmentos apresentando bons resultados. (EPPLER et al, 2000)

O Centro de Investigação Cerâmica – CerMic da Universidade de Módena (Itália) tem estudado a possibilidade de usar matérias-primas naturais bem como resíduos industriais, por exemplo, cinza volante para obter pigmentos cerâmicos. Os resultados experimentais confirmam a possibilidade de valorização e reciclagem de resíduo rico em ferro na produção de um pigmento cinza  $(Fe, Zn)Cr_2O_4$  de baixo custo. (BONDIOLI et al, 2000a; BONDIOLI et al, 2000b)

MILANEZ (2003) estudou a possibilidade de incorporação de resíduo de galvanoplastia na produção de um pigmento cerâmico a base de ferro, cromo e zinco. O estudo mostrou que o pigmento apresentou características de cor e estabilidade apreciáveis.

O resíduo de anodização tem sido ainda pouco estudado, em particular no Brasil. Isso se deve as dificuldades inerentes a seu tratamento e o desenvolvimento de tecnologia adequada de processamento. Uma das conseqüências do processo de anodização de alumínio é a geração de grande quantidade de resíduo sob a forma de lama, constituído principalmente por hidróxido de alumínio (chegando a 87% a seco), tendo sódio ou

cálcio (gerado das soluções de neutralização) e sulfato de alumínio (usado como agente floculante) como constituintes minoritários e água.

Algumas pesquisas têm mostrado a eficiência do uso desse resíduo como matéria-prima única ou combinado com matérias-primas tradicionais para a produção de componentes cerâmicos, apresentando propriedades tecnológicas de grande interesse como alta resistência elétrica e mecânica e refratariedade, alcançadas pelo controle da formulação inicial ou da sinterização. (RIBEIRO et al, 2002; FERREIRA et al, 2002)

A utilização do resíduo de anodização é justificada por razões tecnológica, econômica e ambiental. No âmbito tecnológico está o fato deste apresentar características que possibilitam o seu uso na manufatura de materiais cerâmicos. A razão econômica baseia-se no fato de que na indústria de processamento o custo de deposição de resíduo industrial constitui um item significativo no custo total da produção, por essa razão existe um grande interesse em desenvolver novos processos que permitam sua utilização reduzindo custos sem investimentos adicionais. A razão ambiental relaciona-se ao desenvolvimento de um processo para reduzir o impacto ambiental provocado pelo mesmo.

A pesquisa objetiva, pois, o desenvolvimento e caracterização de pigmentos cerâmicos obtidos a partir de resíduo de anodização de alumínio, juntamente com a valorização de um resíduo industrial que possui características importantes para sua utilização na produção de materiais cerâmicos.

## **1.2 OBJETIVO**

O objetivo principal deste trabalho de pesquisa é verificar a viabilidade tecnológica de produção de pigmentos cerâmicos utilizando como matrizes as estruturas de mulita e coríndon obtidas a partir de resíduo de anodização de alumínio. Para tal, foi desenvolvida uma metodologia de estudo visando selecionar parâmetros e composições que fossem compatíveis com o método de produção empregado.

Com este propósito, definiram-se os objetivos específicos, descritos a seguir:

- (i) obter pigmentos cerâmicos a partir de resíduo de anodização de alumínio;

- (ii) avaliar as propriedades física, química e ótica dos pigmentos obtidos;
- (iii) avaliar a aplicabilidade e estabilidade dos pigmentos quando aplicados em vidrados cerâmicos.

### **1.3 ESTRUTURA DE APRESENTAÇÃO DO TRABALHO**

A tese está organizada em oito capítulos, sendo este o primeiro o qual apresenta as considerações do tema investigado e define o escopo do trabalho.

Capítulo 2, são apresentadas as principais características do processo de anodização de alumínio e propriedades do resíduo gerado;

Capítulo 3, é introduzido o conceito de pigmentos inorgânicos, apresentando a classificação e estruturas mais conhecidas.

Capítulo 4, aborda aspectos relevantes sobre a cor.

Capítulo 5, são apresentadas as principais propriedades das estruturas de mulita e coríndon.

Capítulo 6, Descreve-se a metodologia experimental, bem como todas as etapas de processamento, desde a seleção e caracterização das matérias-primas, definição das formulações, obtenção dos pigmentos até a medida da cor dos pigmentos.

Capítulo 7, são apresentados e discutidos os resultados obtidos quanto a produção de pigmentos cerâmicos a partir de resíduos de anodização de alumínio. Também é apresentada a caracterização de lamelas geradas no Brasil.

Capítulo 8, são apresentadas as conclusões deste trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

### **1.4 CONTRIBUIÇÕES DA TESE**

A pesquisa e o desenvolvimento de pigmentos cerâmicos nos diferentes âmbitos de produção, formulação e aplicação dificilmente esgotarão suas possibilidades e capacidades de adaptação aos novos procedimentos e métodos decorativos da cerâmica. Apresenta-se como um dos campos mais produtivos para a pesquisa científica no setor cerâmico, visando alcançar um avanço no desenvolvimento dos sistemas pigmentantes.

A relevância deste trabalho de caráter multidisciplinar, consistiu em estabelecer uma metodologia para desenvolver um procedimento apropriado para utilização de resíduo de anodização de alumínio para a obtenção de pigmentos cerâmicos.

Para isso, desenvolveu-se um estudo teórico e experimental visando produzir e caracterizar um pigmento cerâmico, tendo como matrizes as estruturas de alumina e mulita obtidas a partir de resíduo de anodização de alumínio.

O que justifica sua não trivialidade é ser uma pesquisa de desenvolvimento de objetivo tecnológico realizada no âmbito da Ciência e Engenharia de Materiais.

Como contribuição neste contexto, pretende-se que os resultados desta pesquisa possam auxiliar na busca por novos pigmentos cerâmicos que substituam os já conhecidos como uma resposta a interesses sócio-econômicos e ambientais.

## CAPÍTULO 2 – ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO

---

*“A persistência é o caminho do êxito” (Chaplin).*

O capítulo traz uma abordagem geral sobre o processo de anodização de alumínio.

Os itens estão estruturados de modo a permitir um entendimento sobre: (1) definição do processo, (2) formação da lama, (3) possíveis aplicações.

### 2.1 LAMAS DE ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO

As lamas de anodização quando retiradas do filtro prensa das instalações de tratamento de efluentes das indústrias dedicadas à anodização de alumínio têm cor branca cinza, são inodoras e mostram comportamento coloidal e tixotrópico.

Geralmente é considerado um resíduo não tóxico, volumoso, de reduzido peso específico, composição variável (dependente dos parâmetros de operação) mas constituído majoritariamente por água (75 a 85% de umidade), misturas de hidroxissulfatos de alumínio e aluminatos sódicos sob forma coloidal.(RIBEIRO et al, 2002; PEREIRA, 2002)

Em função da sua natureza complexa e dificuldade de manuseio, estas lamas não tiveram nenhuma aplicação relevante durante anos, sendo o destino final a deposição em aterros sanitários.

Devido às exigências ambientais e os custos de transporte e deposição vem-se realizando novos estudos que visam sua utilização.

Estima-se que a produção mundial anual seja superior a 450.000 toneladas distribuídas da seguinte forma: Japão 39%, EUA 22%, UE 22% e outros 17%. (PEREIRA, 2002)

No Brasil os dados de produção não são conhecidos.

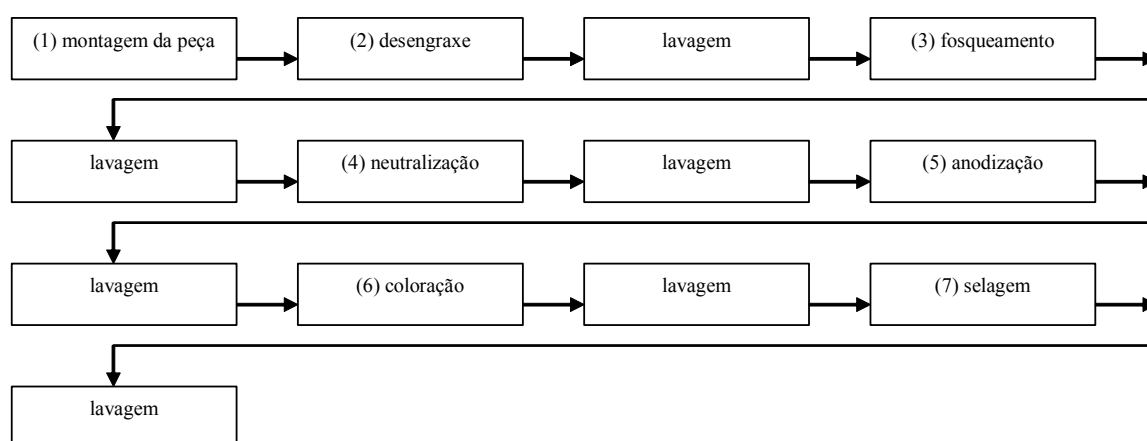
## 2.2 DESCRIÇÃO GERAL DO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO

Apesar de sua aparente estabilidade, o alumínio é um metal muito reativo. Quando uma superfície de alumínio recém formada é exposta à atmosfera, forma-se em fração de segundos uma película contínua, delgada e aderente de alumina amorfa. O óxido passiva espontaneamente o metal e evita a sua deterioração.

A dureza da camada do óxido e sua capacidade de regeneração, quando danificada, fazem com que o alumínio possa ser utilizado, em alguns casos, sem nenhum tipo de proteção adicional. No entanto, em múltiplas aplicações, é necessário assegurar uma resistência superior à corrosão e ao desgaste, mediante procedimentos químicos ou eletrolíticos como por exemplo, a anodização. (GRANDINI, 2000; PEREIRA, 2002; ANOBRIL, 2004)

A anodização é um processo de oxidação forçada, com parâmetros eletroquímicos controlados, aplicado ao alumínio e suas ligas, com a finalidade de protegê-lo contra a ação de agentes oxidantes externos e eliminar irregularidades superficiais originadas por operações anteriores (conformação), proporcionando à superfície alta resistência à abrasão, corrosão e intempéries, além de conferir aspecto decorativo de maior valor estético, facilitando ainda a manutenção dos padrões idealizados em projeto. (PERNICK, 1987; SILVA, 1981; OLGA COLOR, 2002)

A Figura 1 ilustra esquematicamente as etapas básicas de operação envolvidas em uma linha de anodização.



**Figura 1** – Diagrama referente às etapas operacionais básicas de uma linha de anodização. (GRANDINI, 2000)

A seguir serão descritos os aspectos gerais de cada etapa de funcionamento de uma instalação de anodização de alumínio.

O processo inicia-se com a montagem das peças, que são fixadas de maneira apropriada para anodização, como mostrado na Figura 2.



**Figura 2** – Montagem das peças a serem anodizadas. (ANODILUX, 2004 )

As peças montadas passam então, pela etapa de desengorduramento ou desengraxe, onde são removidos gorduras, óleos, óxidos e outros resíduos contaminantes da superfície das peças. Esta etapa pode ser realizada recorrendo-se a meios mecânicos, químicos ou eletrolíticos. Tradicionalmente as peças são mergulhadas num banho de desengorduramento a quente, em solução alcalina (sódica), com pH e temperatura controlados.

Após o desengraxe as peças seguem para a etapa de fosqueamento que tem por objetivo promover um acabamento acetinado e homogêneo, o qual é geralmente efetuado em uma solução de hidróxido de sódio, normalmente quente.

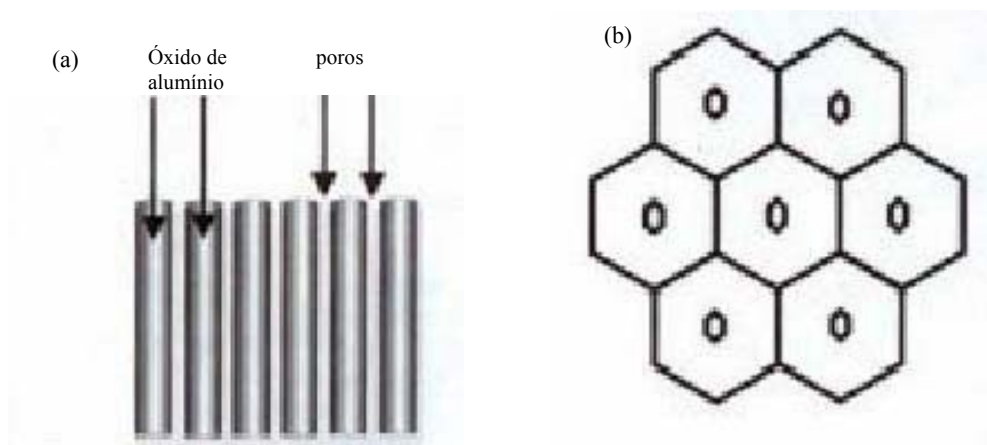
As peças isentas de óxido são em seguida neutralizadas, em meio ácido, com solução de ácido nítrico. Existem operações de lavagem intermediárias, com água, em cada tratamento unitário. Estas lavagens evitam a contaminação química dos banhos entre si, eliminando restos de reagentes da operação anterior. (PEREIRA, 2002)

A anodização propriamente dita, Figura 3, realizada em ácido sulfúrico a 20°C, caracteriza-se pela obtenção de um filme espesso (5-30µm) com elevada dureza e resistência ao desgaste. Estes filmes, obtidos por oxidação em meio ácido, são geralmente constituídos por duas camadas: uma fina e compacta com cerca de 100-150Å, e uma porosa, resultante do ataque químico do ácido ao óxido formado, constituída por células colunares hexagonais, com um poro no centro de cada célula, conforme Figura 4 (a e b), podendo atingir espessuras de 100µm.



**Figura 3** – Cubas de ácido usadas no processo de anodização de alumínio.  
(ANODILUX, 2004)





**Figura 4** – Representação da camada de óxido de alumínio formada na anodização (a) e mostra o corte esquemático de um feixe de células hexagonais com um poro central (b). (GRANDINI, 2000)

Entretanto, para fins arquitetônicos a norma NBR 12609 estabelece que a camada anódica mínima deve ser de  $11\mu\text{m}$  (considerando-se que a maioria das cidades dos estados brasileiros apresenta uma agressividade considerada média). (GRANDINI, 2000; ANOBRIL, 2004)

As peças a serem anodizadas funcionam como anodo, formando uma película de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A reação redox gera uma solução de sulfato de alumínio com excesso de ácido sulfúrico. (PEREIRA, 2002)

Esta operação fundamental é a maior causadora de contaminação por esta indústria, devido às altíssimas concentrações de alumínio e ao pH fortemente ácido. As modernas instalações de anodização resolveram este problema recorrendo à regeneração do banho mediante utilização de resinas que filtram a solução e retêm os cátions e o ácido. Por sua vez, as resinas são regeneradas. O ácido recuperado retorna à cuba de anodização, evitando-se assim a descarga deste banho fortemente agressivo para o meio ambiente.

Por razões estéticas e preferência por produtos coloridos, recorre-se com frequência, à coloração. As peças são imersas num banho apropriado, conforme Figura 5, que promove a deposição elétrica de partículas metálicas coloridas no fundo dos poros da camada de óxido de alumínio.



**Figura 5** – Etapa de coloração no processo de anodização de alumínio. (ANODILUX, 2004)

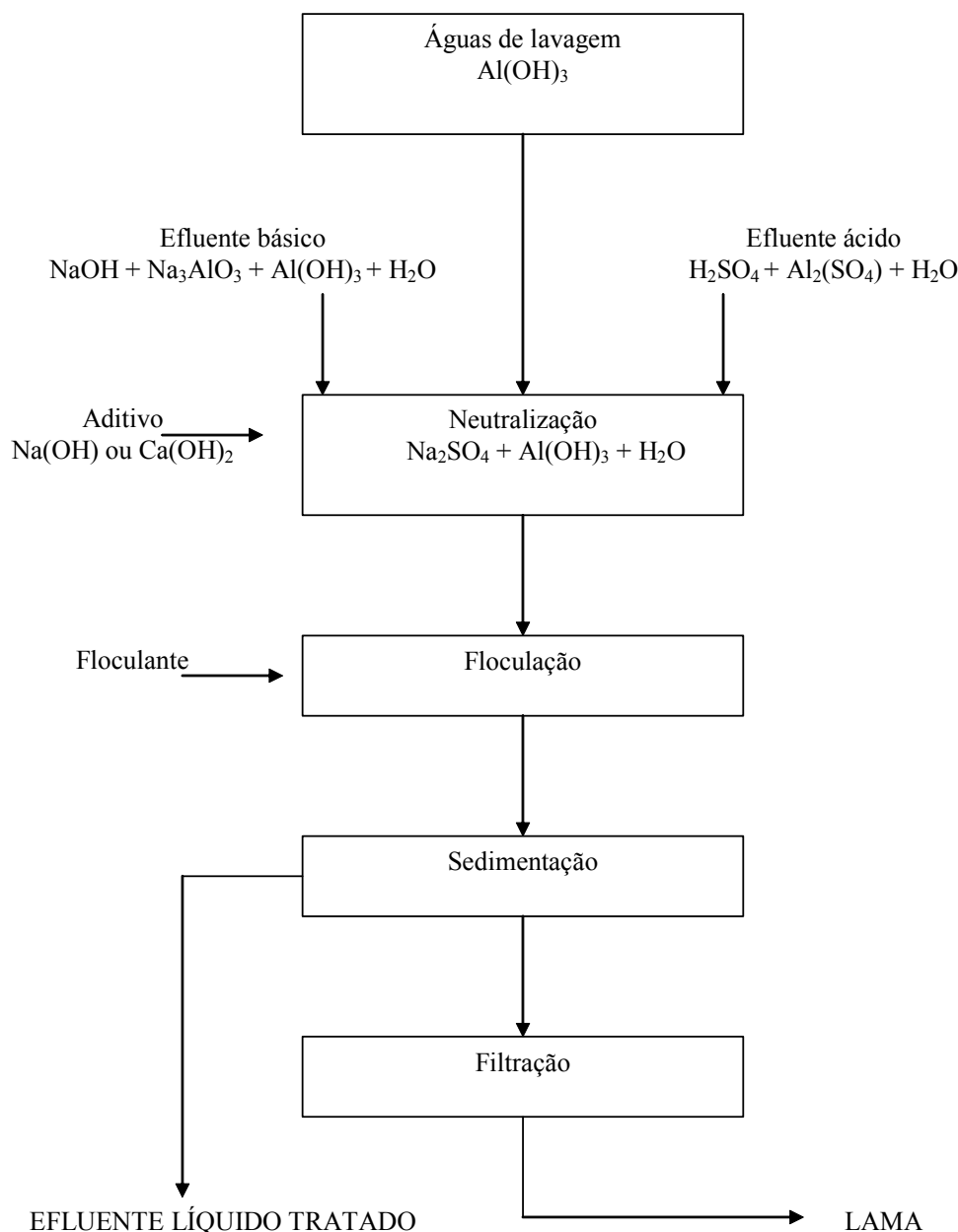
A última etapa é a selagem, que promove a redução da porosidade e do poder absorvente do filme superficial protetor, assim como o aumento da resistência à corrosão e da durabilidade da cor produzida. A selagem pode ser feita em água desmineralizada quente ou com sais de níquel, pela conversão do óxido de alumínio amorfo em uma forma mais estável.

### **2.3 FORMAÇÃO DA LAMA NA INDÚSTRIA DE ANODIZAÇÃO**

As indústrias de anodização de alumínio produzem grandes quantidades de efluentes líquidos, concentrados ou diluídos que, segundo as legislações ambientais, não podem ser lançados no meio ambiente sem que haja um tratamento físico-químico prévio que permita atingir os limites impostos pela lei ambiental para a descarga de efluentes. Por outro lado, o tratamento desses efluentes poderá permitir a obtenção de matérias-primas tais como ácido sulfúrico, hidróxido de sódio e outros produtos comerciais.

Para que este tratamento seja bem conduzido é imprescindível um rigoroso controle de pH, temperatura, concentração de íons de alumínio, agitação e teor de impurezas.

Um esquema do tratamento desses efluentes, com referência aos compostos maioritários, é apresentado na Figura 6.



**Figura 6** – Esquema de um processo de tratamento dos efluentes gerados em uma instalação de anodização. (PEREIRA, 2002)

O tratamento começa com a neutralização dos efluentes básicos e ácidos até atingirem valor de pH de cerca de 7,8. A neutralização dependerá do nível de sulfato no efluente, se o nível de sulfato é elevado utiliza-se cal tendo como precipitado  $\text{Ca}(\text{SO}_4)$ , caso contrário utiliza-se soda cáustica permitindo obter uma lama mais pura. Desta etapa resulta uma suspensão coloidal rica em hidróxido de alumínio e com elevado conteúdo de água. Para reduzir ao máximo o conteúdo de água adiciona-se um agente coagulante que provoca a floculação do meio. Os flocos formados são constituídos praticamente

por hidroxissulfatos de alumínio. Após a floculação do efluente, faz-se a separação por decantação e a filtração em filtro prensa. (ALUMICOLOR, 2002; PEREIRA, 2002). O resíduo sólido gerado é a lama, cujo aproveitamento é o objetivo deste estudo.

#### 2.4 POSSÍVEIS APLICAÇÕES DA LAMA DE ANODIZAÇÃO

De acordo com a revisão bibliográfica realizada, existem diversas alternativas de aplicação dessas lamas.

Uma lama anódica com baixo teor de cálcio e com uma elevada relação hidróxido/sulfato poderia tornar-se uma matéria-prima útil para ser adicionada à bauxita no processo Bayer, desde que não contivesse teores significativos de ferro e titânio, principais contaminantes.

Para DELMAS et al.(1997) tanto o sulfato como o hidróxido de alumínio têm real poder floculante. Por isso testaram as lamas no tratamento de efluentes industriais e domésticos, mediante conversão da lama em uma suspensão estável com relação melhorada de Al solúvel/Al insolúvel. Ainda como floculante ou coagulante no tratamento de águas residuais industriais, estudaram as potencialidades de remoção dos metais pesados por processos de adsorção, troca iônica e precipitação. A eficiência da remoção é dependente do meio.

LABRINCHA et al (2001a) patentearam uma formulação que combina lamas de estação de tratamento de águas residuais (ETAR's) de uma indústria de sanitários (constituída essencialmente por argilas, areia e fundentes cerâmicos), com lama de anodização e uma fração de vidro de embalagem reciclado. Deste estudo resultou um material com propriedades bem satisfatórias.

Na indústria de fabricação de pasta de papel são utilizados vários aditivos de branqueamento como sulfato de alumínio, caulim, carbonato de cálcio, etc. Em função do conteúdo de alumina, foi testada a viabilidade do uso da lama neste setor, como cola, na compatibilidade entre as fibras de celulose e as resinas orgânicas, retardando a penetração de líquidos no papel. Verificou-se, portanto, que é necessário estabilizar o resíduo com hidróxido de sódio ou policloreto de alumínio para que se possa atingir as condições requeridas, ou seja, razão molar  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  próxima de 1,8 e  $\text{pH} = 6$ .

Outras possíveis aplicações para este resíduo são:

- (i) a obtenção de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com baixo teor de elementos pesados;
- (ii) obtenção de refratários aluminosos e abrasivos;
- (iii) obtenção de aluminato de Ca por adição de calcita à lama, para fabricação de cimentos aluminosos, etc.

LABRINCHA et al (2001b) patentearam o processo de obtenção de pó ou corpos consolidados refratários à base de alumina, incorporando lama de anodização.

As possíveis utilizações incluem a forma de:

- (i) pó fino para diferentes produtos (por exemplo, cerâmica vidrada);
- (ii) corpos consolidados por moldagem ou prensagem e depois sinterizados acima de  $1500^\circ\text{C}$  que apresentam elevada refratariedade e isolamento.

FERREIRA et al. (2002), apresentaram um método de tratamento da lama de anodização para a produção de refratário de alta alumina. O tratamento consiste na calcinação da lama seguida de operações de lavagem para eliminação de espécies solúveis e remoção de sulfatos por precipitação de  $\text{BaSO}_4$ . A lama tratada foi então processada por colagem de barbotina.

RIBEIRO et al (2002), realizaram um estudo visando a produção de corpos cerâmicos refratários a base de mulita, obtidos por prensagem a partir de diversas formulações que incluíam lama de anodização, como único ou principal componente. Os autores concluíram que o uso da lama de anodização como principal componente na formulação dos corpos prensados é uma importante alternativa de reciclagem de um resíduo tão abundante. Seu uso como matéria-prima única ou combinada com componentes cerâmicos tradicionais, resulta em composições finais bem controladas, baseadas em alumina e mulita ou ambas as fases, após sinterização a  $1450\text{-}1650^\circ\text{C}$ . Além disso, as propriedades de interesse tecnológico, tais como resistência elétrica e mecânica, refratariedade, etc, são facilmente alcançadas pelo controle da formulação inicial e /ou do processo de sinterização.

A partir dos dados coletados no Brasil verificou-se que a lama de anodização tem sido utilizada para a fabricação de adubos e fabricação de sulfato de alumínio para tratamento de água industrial.(ANODILUX, 2003)

## CAPÍTULO 3 – PIGMENTOS INORGÂNICOS

---

*“A sabedoria da vida não consiste em fazer aquilo que se gosta, mas em gostar do que se faz” (Leonardo da Vinci).*

Entre todos os métodos possíveis de coloração o mais eficiente para fornecer ao produto cerâmico uma cor estável, por razões técnicas e econômicas, é ainda pelo uso de pigmentos introduzidos em vidrados ou pastas antes da queima.

Um dos principais objetivos de se aplicar vidrado cerâmico é melhorar a aparência estética do material. O efeito cor desempenha um papel fundamental no desenvolvimento estético da superfície e por essa razão muitos vidrados contêm pigmentos ou mostram decoração superficial.

Este capítulo discorre sobre aspectos referentes a definição, estrutura e as principais características relacionadas a pigmentos cerâmicos

### 3.5 HISTÓRICO

Historicamente, muitos dos significados das cores guardam o sentido original, enriquecidos com a evolução dos povos. (PEDROSA, 2003)

No Egito cada cor associava simbologia e naturalismo. Nos sarcófagos os cabelos dos corpos eram pintados de azul, simbolizando a eternidade divina. O verde da vegetação acompanha todo renascer e transmite o vigor, a força e a boa saúde. Um rosto pintado de verde anunciava a ressurreição e os amuletos verdes a proteção desejada. (MONRÓS et al, 2003)

Sabe-se que os pigmentos inorgânicos naturais são conhecidos desde os tempos pré-históricos. 60 mil anos atrás, a ocre natural foi utilizada como corante na idade do gelo. As pinturas de cavernas do sul da França, norte da Espanha e da África foram feitas com carvão, ocre, manganês marrom e argila. Aproximadamente 2000 anos a.C., a ocre natural era queimada, algumas vezes misturada com minério de manganês para produzir

pigmentos cerâmicos vermelho, violeta e preto que eram utilizados em potes cerâmicos.(HEINE et al, 1998)

Os primeiros pigmentos amarelos claros produzidos foram o amarelo Napólis e um a base de sulfeto arsênico. A calcita, algumas fases de sulfato de cálcio e a caulinita eram usadas como pigmento branco. O lápis lazuli e o lápis lazuli sintético foram os primeiros pigmentos azuis. (BURGYAN, 1973)

As técnicas de pintura, esmaltes, vidro e tingimento alcançaram um estado avançado de desenvolvimento no Egito e Babilônia. Dos séculos 4 a 6 d.C. para o fim da idade média nenhuma modificação notável foi observada nos pigmentos, exceto, a reinvenção do pigmento amarelo Napólis e certas tintas têxteis do oriente.

A indústria de pigmentos teve início no século 18 com produtos tais como o azul Berlin (1704), o azul de cobalto (1777), o verde e amarelo de cromo (1778). No século 19, os pigmentos de cobalto, óxido de ferro e de cádmio foram desenvolvidos.

No século 20 os pigmentos tornaram-se um tema de pesquisa científica, surgiram novas cores, mais brilhantes e estáveis. (MONRÓS et al, 2003)

Os primeiros estudos relacionados a pigmentos foram realizados na Alemanha, daí o fato de muitas das fábricas de pigmentos serem fundadas por químicos alemães. (NORTON, 1988 )

A partir daí, foram então introduzidos no mercado os pigmentos sintéticos coloridos, como o vermelho de cádmio, o azul de manganês, o vermelho de molibdênio e as misturas de óxidos com bismuto. O dióxido de titânio com estrutura de anatase ou rutilo e óxido de zinco foram introduzidos como novos pigmentos sintéticos brancos.(HEINE et al, 1998)

Os pigmentos cerâmicos vêm se adaptando aos requerimentos de processamento ao longo do tempo. A relação de cores tem se desenvolvido progressivamente desde a utilização do vermelho e ocre de hematita e o preto de óxido de manganês, utilizados pelos homens na pré- história até os pigmentos cerâmicos de zircônio, que marcaram o surgimento de pigmentos modernos, versáteis e de alta estabilidade. (MONRÓS et al, 2003)

Os pigmentos do Egito baseados no cobre, as cores medievais de cobalto, o descobrimento da púrpura de Cassius e da cromita deram lugar a grande família de pigmentos baseados na estrutura de espinélio, ou o desenvolvimento do pigmento amarelos baseados na estrutura de titânio, cassiterita e zirconita.

### 3.6 DEFINIÇÃO

A palavra pigmento vem do latim - pigmentum, o que denota cor. Na idade média a palavra foi também usada para todo tipo de extrato de plantas e vegetais, principalmente, aqueles usados como corantes. (HEINE et al, 1998)

Um pigmento cerâmico é uma substância capaz de fornecer uma coloração uniforme a um meio e com o qual não interage fisicamente nem quimicamente. (MONRÓS et al, 2003)

No setor cerâmico os pigmentos são utilizados na produção de cerâmica de revestimento e pavimento, na preparação de esmaltes ou na coloração de massa de grês porcelânico. Normalmente é adicionado ao esmalte ou as massas em proporções de 1 a 5% em peso, gerando uma coloração uniforme. (MONRÓS et al, 2003; BONDIOLI et al, 1998b)

Um pigmento cerâmico deve apresentar as seguintes propriedades:

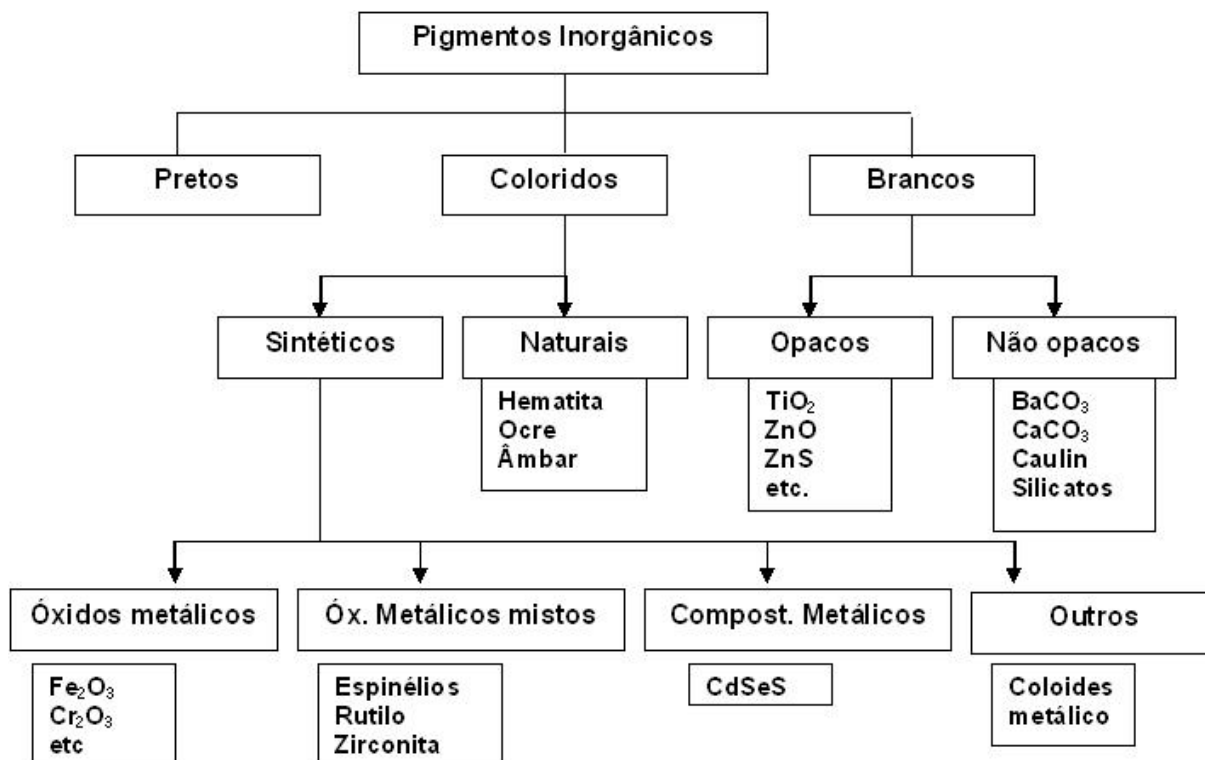
- (i) Estrutura cristalina estável a altas temperaturas. De acordo com sua estabilidade térmica pode-se diferenciá-los como de baixa temperatura (utilizados em materiais cerâmicos tais como decoração de louças domésticas em segunda ou terceira queima, revestimento cerâmico e até pavimento de grês) e de alta temperatura de queima (utilizados em cerâmica fina, louça e porcelana);
- (ii) Insolubilidade no vidrado;
- (iii) Propriedades físicas que não modifiquem as características de resistência ao desgaste por abrasão.

### 3.7 CLASSIFICAÇÃO DOS PIGMENTOS CERÂMICOS

Na literatura pode-se encontrar várias classificações estabelecidas para os pigmentos cerâmicos como 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 Manufactures Association) dos Estados Unidos. Essas classificações baseiam-se na origem da cor, estrutura, natureza química e cristalográfica e, também, de acordo com o método de preparação e uso.



Entre todos os métodos possíveis para classificar os pigmentos inorgânicos, o mais usado, mas não mais adequado, é o que subdivide os pigmentos em natural e sintético, como mostrado na Figura 7. (SALA, 2003)



**Figura 7** – Classificação dos pigmentos inorgânicos. (BURGYAN et al, 1983)

Para LÓPES et al (2001), estes critérios de classificação não parecem adequados do ponto de vista químico ou estrutural, o que torna necessário critérios e classificação mais adequados.

A classificação realizada pela DCMA, separa 14 estruturas cristalinas identificando-as numericamente. A primeira que vai de 1-14, identifica o grupo estrutural ou mineralógico, a segunda de 01-44 especifica os elementos químicos que estão presentes na estrutura e a terceira de 1-9 indica a cor produzida pelo pigmento. Em muitos sistemas cristalinos alguns elementos pigmentantes aparecem em mais de uma família. (EPPLER et al, 2000)

A Tabela 1 apresenta a classificação em função da cor produzida pelo pigmento e os códigos de cores de acordo com a DCMA.

**Tabela 1** – Classificação dos pigmentos cerâmicos da DCMA. (LÓPES et al, 2001)

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

Apesar de a DCMA ser a classificação mais completa publicada até hoje, ela deixa de fora os pigmentos de óxidos simples, os sistemas não óxidos (sulfetos, Se, Au e Pt) e os chamados pigmentos de inclusão. (LÓPES et al, 2001)

O uso da classificação DCMA e as descrições fornecidas por cada pigmento é um auxiliar fundamental para o melhor uso de tais pigmentos.

Os pigmentos podem ainda ser diferenciados de acordo com a maneira que o cromóforo é incorporado a rede hospedeira ou matriz. Para MONRÓS, (2003) e BONDIOLI, (2000a), quatro categorias principais de pigmentos podem ser distingüidas:

- (i) Pigmentos estruturais – o cromóforo está incorporado na estrutura cristalina hospedeira. Ex.: pigmentos tipo espinélio de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .
- (ii) Solução sólida - o cromóforo se incorpora na matriz substituindo alguns dos cátions formadores da rede cristalina. Ex.: V (IV) ou Pr (IV) na rede de  $\text{ZrSiO}_4$  para formar o azul de vanádio-zircônio e o amarelo de praseodímio-zircônio.
- (iii) Pigmentos mordentes (também conhecido como pigmento de adsorção) – neste caso o cromóforo está incorporado superficialmente na estrutura da matriz. Ex.:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  na esfena  $\text{CaSnSiO}_5$  rosa de estanho-cromo.
- (iv) Pigmentos de inclusão – os cristais do cromóforo está encapsulado dentro de um cristal da rede cristalina hospedeira. Ex.: vermelho de zircônio-sulfoselênio de cádmio e coral de ferro-zircônio.

### 3.8 SELEÇÃO E ESTABILIDADE

Na seleção de um pigmento para uma dada aplicação vários são os fatores a serem considerados. Esses fatores incluem a capacidade de coloração, uniformidade da cor, custo, compatibilidade com os componentes do sistema usado (esmalte, suporte, opacificantes, aditivos), estabilidade durante o processo.

Segundo EPPLER (1987), a maior limitação na seleção de um pigmento cerâmico são as condições de processamento a qual ele será submetido durante a aplicação e nos processos posteriores até obtenção do produto final.

Existem pelo menos cinco maneiras de um pigmento ser adicionado para obtenção do produto cerâmico: como parte integrante da massa, como engobe, como uma camada

colorida sob o vidrado, como um vidrado colorido ou como uma camada sobre o vidrado.

Quando o pigmento é usado no engobe ou como constituinte da massa ele deve ser estável a temperatura de queima do suporte, geralmente compreendida entre 1225 a 1300 °C.

Se o pigmento é usado sob o vidrado ou como vidrado colorido ele deve ser estável a temperaturas geralmente entre 1000 e 1200°C. Por outro lado, um pigmento usado sobre o vidrado deve ser estável somente na temperatura de queima de utilização em processos decorativos (625 a 775°C).

Outro fator que deve ser considerado na seleção de pigmentos é o tamanho de partícula. O tamanho e a distribuição de tamanho de partículas são propriedades de medidas fundamentais do pigmento. Essas propriedades afetam a cor, a durabilidade da cor e as propriedades reológicas. (BONDIOLI et al, 1999)

Na maioria dos pigmentos calcinados o tamanho de partícula está na faixa de 0,1-10 µm, com nenhum resíduo na peneira de malha 325mesh (45 µm). Na determinação de uma distribuição de tamanho de partícula adequada devem ser consideradas a dissolução e aglomeração.

A tendência de um pigmento a se dissolver no vidrado fundido durante a produção do revestimento cerâmico é uma função da área superficial do pigmento por unidade de volume exposto no vidrado, que é inversamente proporcional ao tamanho de partícula. Deste modo, quanto mais fino um pigmento, maior a tendência de se dispersar no vidrado. (EPPLER , 1987)

A aglomeração do pigmento, que evita a sua dispersão no vidrado, é também uma função da área superficial do pigmento por unidade de volume e inversamente proporcional ao tamanho de partícula. Partículas de tamanhos maiores devem ser controlados, já que podem tornar a superfície irregular.

Para EPPLER (1987), o tamanho de partícula do pigmento deve ser fino o suficiente para que as partículas não sejam visíveis na camada de vidrado e se tenha uma dispersão adequada. As partículas excessivamente finas aumentam a solubilidade do pigmento no vidrado e dificultam a dispersão. Assim, a seleção de uma distribuição de tamanho de partículas ótimo é um acordo entre a taxa de dissolução e aglomeração do pigmento. O tamanho de partícula ótimo é o maior tamanho que dê a dispersão adequada, bem como, poder de coloração. (BONDIOLI et al, 1999)

De acordo com LÓPES (2001) os fatores que devem ser considerados para melhorar a estabilidade de um pigmento são:

- (i) estequiometria e grau de evolução da reação de síntese;
- (ii) reatividade química com os fundentes;
- (iii) atmosfera de queima;
- (iv) características físicas: tamanho de partículas, superfície específica.

Os pigmentos cerâmicos são feitos de cristais de óxidos que são termicamente estáveis na temperatura de queima do vidro e muito menos reativos com a fusão do vidro. Mesmo assim, em uma pequena escala, esses mesmos tipos de reações podem ocorrer com os pigmentos cerâmicos. O efeito mais comum dessas reações são cores diferentes em vidros diferentes, produzidas por um mesmo pigmento e na mesma concentração. (EPPLER, 1997).

Os pigmentos cerâmicos devem ser resistentes a ação da temperatura e devem ser estáveis no vidro. Por essa razão as estruturas cristalinas apropriadas para se obter pigmentos cerâmicos são de número limitado.

### **3.9 PESQUISAS DE NOVOS PIGMENTOS CERÂMICOS**

Observa-se que nas últimas décadas no setor industrial ocorreram grandes avanços no desenvolvimento de vidros e massas para suporte cerâmico, deixando de lado o campo dos pigmentos. Embora se tenha descoberto novos sistemas pigmentantes, verifica-se que a frequência com que se descobre um pigmento completamente novo, ou seja, uma nova estrutura, é de um a cada 20 anos, considerando os avanços em outros campos que repercutem nesse.

Quando se compara as quantidades produzidas, para cada tonelada de frita ou m<sup>2</sup> de azulejo que são fabricados, somente poucos quilos de pigmentos são produzidos. Isso significa que nos últimos anos tem ocorrido fortes avanços na pesquisa e desenvolvimento de massas e fritas, paralelamente as inovações em equipamentos, deixando o setor dos pigmentos cerâmicos para último plano.

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 intensidades de cor, faixas maiores de

estabilidade, etc.) para alcançar graus maiores de rentabilidade e competitividade da produção frente a um mercado altamente competitivo. (CARDA et al,1992)

CARDA et al (1992), considera que a última grande descoberta relacionada a estrutura, é o caso do silicato de zircônio ( $ZrSiO_4$ ), estabelecendo-se uma série de pigmentos com este tipo de estrutura. O azul turquesa de vanádio ( $V-ZrSiO_4$ ) se desenvolveu em 1948 e a partir desta base surgiram nas décadas seguintes, o amarelo de praseodímio-zircônio ( $Pr-ZrSiO_4$ ), o coral de ferro-zircônio ( $Fe-ZrSiO_4$ ) e outros.

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 de pigmento são os de zircônio (azul, amarelo, coral e vermelho). Nestes pigmentos a cor depende da quantidade de cromóforo que pode ser retido na rede e o grau de inclusão depende muito da via de síntese empregada.

Quando se trata da busca por novos pigmentos que substituam os já conhecidos, no estudo devem ser considerados os seguintes aspectos:

- (i) obtenção de cores que respondam as novas normas ambientais e sanitárias;
- (ii) cores que correspondam as mudanças sócio-econômicas no mundo → cores pretas com estrutura de espinélio. Podem desenvolver pigmentos 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,  
 $Li_2(M^{2+})Ti_3O_8$  ( $M=Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}$ )

Em linhas gerais no desenvolvimento de pigmentos cerâmicos pode-se considerar os seguintes pontos:

- (i) aprofundamento do conhecimento dos sistemas pigmentantes conhecidos com o objetivo de:
  - melhorar a estabilidade das cores;
  - intensificar a força pigmentante;
- (ii) desenvolvimento de pigmentos de inclusão;
- (iii) descobrimento de pigmentos não óxidos;
- (iv) busca de novos pigmentos como resposta a interesses sócio-econômicos, sanitários e ambientais.

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.

A tonalidade vermelha tem sido ao longo do tempo o elo condutor na pesquisa dos pigmentos cerâmicos. A pesquisa de novas estruturas hospedeiras como pigmentantes também tem recebido especial atenção.

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

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

A adaptação de pigmentos cerâmicos clássicos aos novos vidrados ou matrizes de grês porcelânico leva ao desenvolvimento de novas composições.

A aplicação de métodos de síntese não convencionais e do uso de matérias-primas alternativas têm aberto um amplo campo de possibilidades de pesquisa e produção de sistemas pigmentantes antes inimagináveis e de forma mais controlada microestruturalmente. (MONRÓS et al, 2003)

### **3.10 ESTRUTURAS ESTUDAS NA PESQUISA**

Neste tópicos são apresentadas as principais características das estruturas de mulita e coríndon, definidas como estruturas base neste trabalho de pesquisa em função de suas propriedades. Estas propriedades estão relacionadas a estabilidade térmica e química das fases resultantes

#### **3.10.1 MULITA**

A mulita ocorre muito raramente em rochas naturais, mas é de grande importância no desenvolvimento de materiais cerâmicos. (SCHNEIDER et al, 1986) Isto pode ser

explicado por sua presença como principal componente em produtos cerâmicos, tais como porcelana, sanitários, azulejos, refratários, etc. (LOPES, 2001)

Além de sua importância na cerâmica tradicional, também ganha espaço no campo da cerâmica avançada. As razões são suas propriedades, como resistência a altas temperaturas, estabilidade térmica, baixa expansão e condutividade térmica.

A mulita é um aluminossilicato com composição geral  $Al_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), sendo  $x$  o número de oxigênio livres por unidade de célula. A estrutura da mulita consiste de camadas de octaedros de  $AlO_6$  compartilhando vértices.

A variação composicional da mulita resulta da substituição de silício por alumínio, levando em conta a dependência composicional com o número de oxigênios livres.

A estrutura de mulita pode ser obtida a partir de óxidos puros ou pela decomposição de minerais como a caulinita, conforme descrito por RAGER et al, 1990 e SEDEL'NICOVA et al, 2002. TULYGANOV et al, 2003 e RIBEIRO et al, 2004 descrevem um procedimento de obtenção da estrutura de mulita a partir de resíduo de anodização de alumínio.

A estrutura da mulita é capaz de incorporar quantidades apreciáveis de cátions. Em especial os cátions dos metais de transição como,  $Ti^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Co^{2+}$ . (SCHNEIDER et al, 1986; RAGER et al, 1990)

Os metais de transição substituem o  $Al^{3+}$  preferencialmente no octaedro  $Al(1)O_6$ . O  $Fe^{3+}$  se incorpora no tetraedro  $Al(2)O_4$ , mas em quantidades muito pequenas. A incorporação de  $Mn^{3+}$  no octaedro  $Al(1)O_6$  causa uma forte deformação na estrutura. O  $Cr^{3+}$  substitui o  $Al^{3+}$  no octaedro  $Al(1)O_6$  e nos interstícios octaédricos.

A mulita é uma nova estrutura que vem sendo pesquisa para a produção de pigmentos cerâmicos.

### 3.10.2 CORÍNDON

Estável a altas temperaturas, presente na natureza como o mineral coríndon, conhecido desde os tempos antigos por sua elevada dureza e utilidade como abrasivo.

O coríndon também é a estrutura base de muitas matérias, como o rubi por exemplo, onde os cátions  $Al^{3+}$  são substituídos por  $Cr^{3+}$ , ou a zafira, produzida ao dopar o coríndon com pequenas quantidades de ferro e titânio.



A estrutura do coríndon dopada com cátions de metais de transição é muito utilizada na indústria cerâmica como pigmento.

O pigmento de cromo-alumina possui uma estrutura baseada na rede do coríndon onde os íons óxidos se empacotam de forma hexagonal compacta com 2/3 das posições octaédricas ocupadas pelo cromo. Dada a similaridade de tamanhos e coordenação, o  $\text{Cr}^{3+}$  é facilmente incorporado na estrutura, substituindo o Al e formando uma solução sólida ( $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ). (MUÑOZ et al, 2002) O coríndon dopado com manganês é utilizado como pigmento rosa. Em função das poucas informações disponíveis na literatura assume-se que este pigmento consiste de uma solução sólida de manganês-coríndon, onde os cátions Mn são trivalentes. Em pigmentos de coríndon dopado com manganês, os cátions de Mn podem ser incorporados na matriz em vários estados de oxidação, tais como Mn (II, III e IV). (NAVARRETE et al, 2004 ) Os pigmentos a base de Al-Mn são estáveis a temperaturas de queima compreendidas entre 1300 e 1400 °C e também suportam atmosfera redutora. Estes pigmentos produzem colorações rosa claro ou rosa escuro em vidrados ricos em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

No pigmento de coríndon-ferro considera-se que a fórmula geral seja  $\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , onde  $x$  é igual a 0.5. (SALA, 2003)

## CAPÍTULO 4 – COR

---

*“Não corrigir nossas faltas é o mesmo que cometer novos erros” (Confúcio).*

Uma das razões mais importantes para a aplicações da decoração em materiais cerâmicos é o fator estético, ou seja, melhorar a aparência do produto acabado. A cor de um produto é a maior componente dele.

Este capítulo apresenta as definições inerentes à percepção e à medida da cor de um objetos.

### 3.11 DEFINIÇÃO

A cor é uma sensação recebida pelos olhos, e interpretada pelo cérebro, quando se observa um objeto colorido . (NASSAU, 1983)

A percepção da cor envolve aspectos físicos, fisiológicos e psicológicos. Portanto, é um fenômeno psicobiofísico.

A região de luz que os olhos humanos podem ver é chamada de região de luz visível. Sendo a luz visível uma pequena faixa do espectro de radiação eletromagnética, compreendida entre 400 a 700 nm, somente comprimentos de ondas específicos situados dentro dessa região estimulam a retina do olho humano. (LÓPES et al 2001)

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.

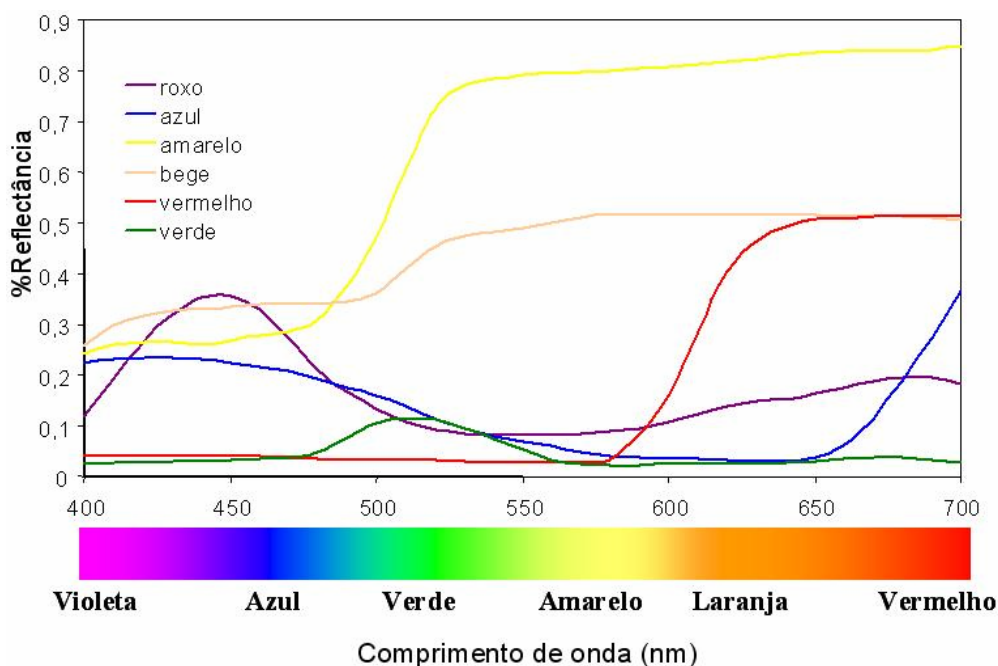
A Tabela 3 apresenta as faixas dos comprimentos de onda para cada cor espectral.

**Tabela 2** – Comprimento de onda do espectro da luz visível. (LÓPES et al 2001)

$\lambda$ (nm)	COR ESPECTRAL
400-430	Violeta
430-500	Azul
500-570	Verde
570-590	Amarelo
590-610	Vermelho

### 3.12 REFLECTÂNCIA ESPECTRAL DAS CORES

As cores são obtidas pela mistura de vários comprimentos de onda da luz visível em proporções apropriadas. A Figura 8 apresenta o espectro, ou gráfico de reflectância de diferentes cores. Este gráfico mostra o percentual de luz refletida (reflectância) em cada comprimento de onda na região do visível. Para um objeto vermelho, por exemplo, o percentual significativo de reflectância, encontra-se na faixa de 600-700 nm.

**Figura 8** – Gráfico de reflectância espectral de diferentes cores. (PETTER, 2000)

### 3.13 PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS

A cor do ponto de vista sensorial pode ser caracterizada por três parâmetros: luminosidade, tonalidade e saturação.

- (i) Luminosidade ou claridade – é a sensação visual que se percebe de uma superfície ao emitir mais ou menos luz, ou seja, a quantidade de luz refletida ou transmitida. Uma cor clara apresenta uma sensação intensa, portanto, a luminosidade é alta. Uma cor escura apresenta uma sensação fraca, portanto, baixa luminosidade;
- (ii) Tonalidade – é o atributo pelo qual se identifica a cor percebida em cada faixa de comprimento de onda do espectro visível, ou seja, é a sensação visual representada como azul, verde, amarelo, vermelho, etc.;
- (iii) Saturação – é um atributo da sensação visual onde se estimula a proporção de pureza da cor. Quanto mais clara a cor (tendendo ao branco) como rosa e verde claro, por exemplo, menor a saturação.

### 3.14 ELEMENTOS DA COR

A percepção das cores envolve três elementos fundamentais: a fonte de luz (iluminante), o objeto cuja cor está sendo avaliada e o observador. (LÓPES et al, 2001)

Fontes de luz diferentes fazem com que a cor de um objeto seja diferente, já que uma fração de luz refletida por um objeto é em função da distribuição espectral do iluminante. (WYSZECKI et al, 1982)

Em função da existência de diferentes fontes de luz, a Comissão International de l'Eclairage (CIE) estabeleceu as características espectrais de vários iluminantes. Os iluminantes mais utilizados são:

- (i) Iluminante A: corresponde a lâmpada incandescente, deve ser usado para medir a cor de objetos que serão iluminados por lâmpadas incandescentes;
- (ii) Iluminante C: corresponde a luz do dia, usado para medir objetos que serão iluminados pela luz do dia na faixa de comprimento de onda do visível, não incluindo radiação ultravioleta;
- (iii) Iluminante D<sub>65</sub>: corresponde a luz do dia, usado para medir a cor de objetos que serão iluminados pela luz do dia, incluindo radiação ultravioleta.

Existem ainda os iluminantes fluorescentes (F):

$F_2$  – correspondente a luz branca fria;

$F_7$  – correspondente a luz do dia;

$F_{11}$  – correspondente as 3 bandas estreitas da luz branca fria.

### 3.15 ESPAÇOS COLORIMÉTRICOS

Espaço de cor é o método usado para expressar a cor de um objeto ou uma fonte de luz adotando algum tipo de notação, como números, por exemplo. Representar uma cor por meio de números facilita consideravelmente a comunicação e a comparação entre cores, permitindo inclusive um tratamento quantitativo dessas diferenças.

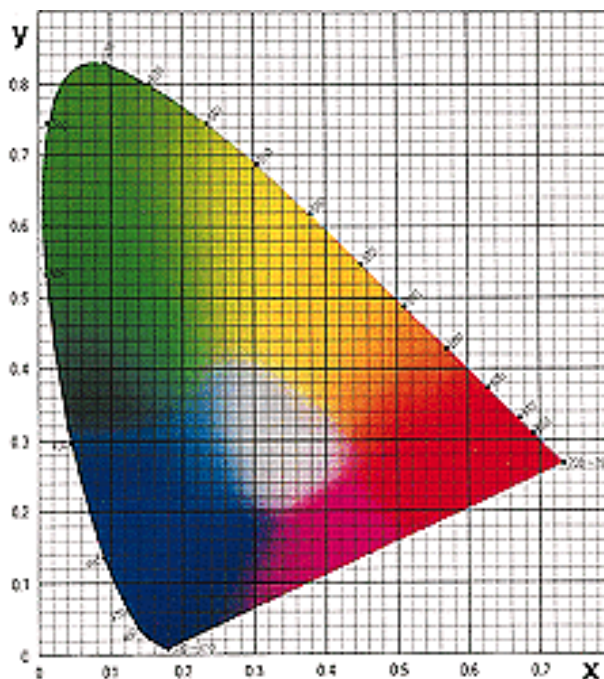
Para tornar a comunicação da cor de um objeto mais fácil e precisa a CIE desenvolveu métodos para expressar a cor numericamente. Os dois métodos mais conhecidos são o espaço de cor  $Yxy$  criado em 1931 e o espaço de cor  $L^*a^*b^*$  criado em 1976. (LÓPES et al 2001)

#### 3.15.1 Espaço $Yxy$

O método do espaço colorimétrico  $Yxy$ , baseia-se no sistema de percepção das cores pelo olho humano (tristímulos).

Os valores tristímulos e o espaço de cor  $Yxy$  associado 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 é baseado na teoria dos componentes da visão das cores, que afirma que os olhos humanos possuem receptores para três cores primárias (vermelho, verde e azul) e que todas as outras cores são vistas como misturas dessas três cores. O valor de Y é a luminosidade (que é idêntico ao valor estímulo 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 9. Neste diagrama, cores acromáticas estão localizadas no centro do diagrama, onde o centro apresenta saturação zero ( $X=Y=Z$ ). Em direção às extremidades a cromaticidade aumenta e as cores apresentam saturação igual a 1.



**Figura 9** – Diagrama de cromaticidade. (LINOCOLOR, 2003)

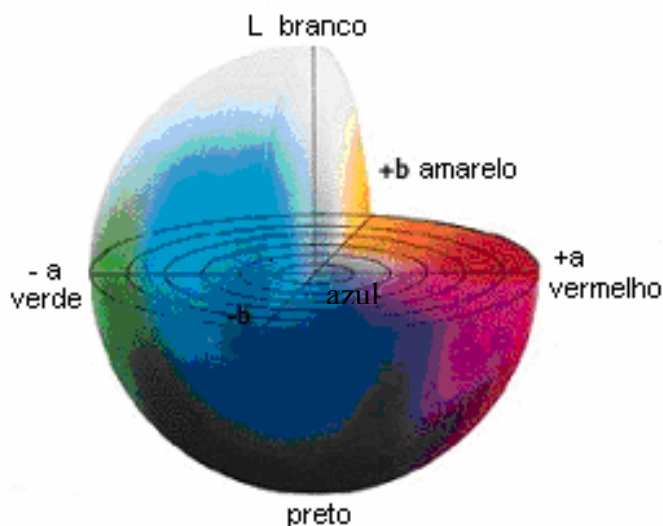
O principal interesse de um sistema colorimétrico é o de quantificar diferenças de cor. No sistema  $Yxy$ , as diferenças de cor não são uniformes e o sistema é dito ser não uniforme.

### 3.15.2 Espaço $L^*a^*b^*$

O espaço de cor  $L^*a^*b^*$  (também referido como CIELAB) é atualmente um dos espaços de cor mais populares para medidas de cor de objetos, amplamente usado em todos os campos visuais. Ele é um dos espaços de cor uniforme definido pela CIE em 1976, com intenção de reduzir um dos principais problemas do espaço de cor original  $Yxy$ : distâncias iguais nos diagrama de cromaticidade  $x,y$  não correspondem a diferenças de cor iguais percebidas.

No espaço de cor  $L^*a^*b^*$ ,  $L^*$  indica luminosidade e  $a^*$  e  $b^*$  são as coordenadas de cromaticidade. No diagrama de cromaticidade representado pela Figura 10,  $L^*$  representa o percurso do espaço de cor desde o preto até o branco,  $a^*$  e  $b^*$  indicam direções da cor:  $+a^*$  é a direção do vermelho,  $-a^*$  é a direção do verde,  $+b^*$  é a direção do amarelo, e  $-b^*$  é a direção do azul. O centro é acromático; quando os valores de  $a^*$  e

$b^*$  aumentam e a suas posições se deslocam para fora do centro, a saturação da cor aumenta.(LÓPES et al, 2001)



**Figura 10** – Espaço de cor  $L^*a^*b^*$ . (LINOCOLOR, 2003)

### 3.16 ORIGEM DA COR NOS SÓLIDOS INORGÂNICOS

As cores em materiais cerâmicos são produzidas pela dissolução de óxidos de metais no vidro fundido ou por pigmentos introduzidos no vidro fundido. (MATTHES, 1990)

A cor em um pigmento cerâmico está relacionada às posições das bandas de absorção ou reflexão na faixa de comprimento de onda do espectro visível. (LÓPES et al, 2001)

Os pigmentos cerâmicos mais usados na indústria cerâmica são aqueles que estão compostos por elementos de transição, caracterizados por apresentarem os orbitais d incompletos e que possibilitam os fenômenos que são os responsáveis pelo aparecimento da cor:

- (i) As transições eletrônicas dentro dos níveis d-d;
- (ii) As transferências de carga na qual um elétron é transferido entre um ânion e um cátion.

Entretanto, a cor de um pigmento pode variar em função do número de coordenação do metal e a natureza de seu ambiente. Dessa forma, o íon individual e seu estado de oxidação tem forte influência nos fenômenos de absorção. (LÓPES et al, 2001)

### **3.17 MECANISMOS DE OBTENÇÃO DE COR NOS VIDRADOS CERÂMICOS**

De uma forma geral, pode-se dizer que para colorir um vidro existem dois mecanismos básicos:

- (i) desenvolvimento da cor na mesma rede do silicato, como parte integrante da rede, podendo ou não ser parte da rede do silicato;
  - íons solúveis que originam coloração e formam parte da estrutura fundamental da sílica;
  - suspensões coloidais distribuídas no vidro.
- (ii) inclusão ou mistura na estrutura do vidro de partículas individuais de pigmentos calcinados.

#### **3.17.1 Íons Dissolvidos**

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 de 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 uma coloração nos vidrados. 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. (LÓPES et al, 2001)



### **3.17.2 Cores 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 os tamanhos das partículas são muito menores que o comprimento de onda da luz incidente. Exemplos deste mecanismo de coloração são as cores vermelho-rubi de cobre, ouro, cores de selênio e amarelo de prata.

### **3.17.3 Pigmentos Calcinados**

Trata-se da inclusão ou mistura de partículas cristalinas individuais do pigmento na estrutura de silicato do vidro.

A estabilidade dos pigmentos inorgânicos não só dependem de sua composição química mas, principalmente, de sua estrutura cristalina.(LÓPES et al, 2001)

### **3.17.4 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 permite ampliar os efeitos decorativos.

## CAPÍTULO 6 – EXPERIMENTAL

---

*“Todas as experiências são esmeris que dão polimento à nossa alma” (Seicho Taniguchi).*

O foco deste trabalho de pesquisa foi avaliar a possibilidade de desenvolver pigmentos cerâmicos a partir das estruturas de mulita e coríndon obtidas de lama de anodização de alumínio mediante adição de óxidos cromóforos e calcinação a alta temperatura.

Neste capítulo é apresentada a investigação realizada. São descritas as matérias-primas selecionadas, as formulações estudadas para a obtenção do pigmento, bem como as técnicas utilizadas para a sua caracterização. A seguir obtiveram-se pigmentos a partir dessas formulações e estes foram analisados com relação as suas propriedades químicas, físicas e óticas.

Parte das atividades experimentais deste trabalho de pesquisa, foi desenvolvida no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro - Aveiro/Portugal durante a permanência para a realização de doutorado sanduíche.

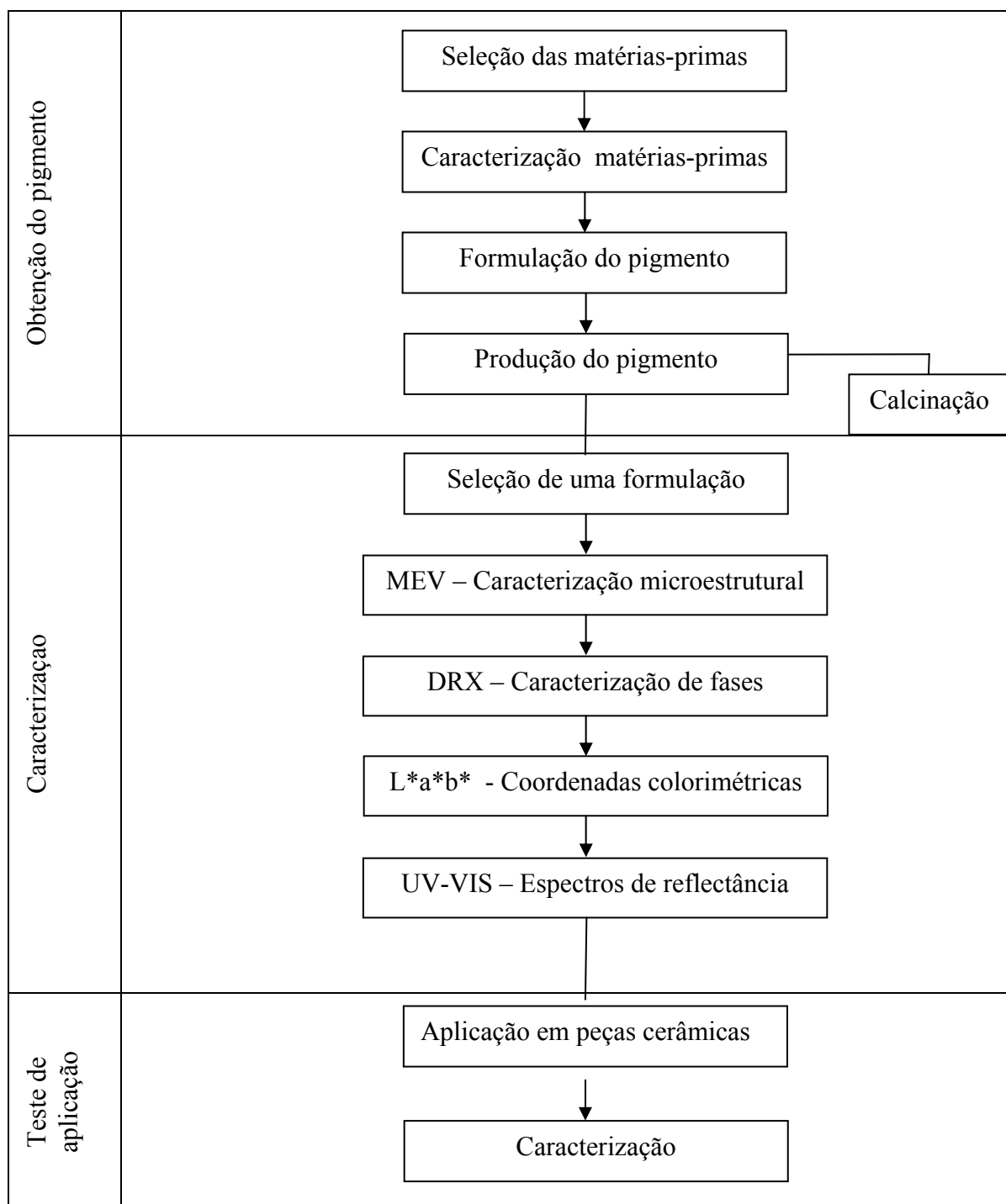
Esta tese faz parte de uma pesquisa que vem sendo realizado nos últimos 4 anos pelo grupo coordenado pelo Prof. João António Labrincha da Universidade de Aveiro.

A lama utilizada foi fornecida por uma indústria de anodização portuguesa. Para fins comparativos foi realizada a caracterização fisico-química de lamas geradas em indústrias brasileiras, apresentada no Apêndice III.

### 6.1 FLUXOGRAMA DE ATIVIDADES

A representação através de fluxograma, Figura 11, das etapas do trabalho experimental realizado, auxilia no acompanhamento da seqüência de atividades executadas, assim como identifica claramente os 3 objetivos principais da pesquisa.

- (i) obter pigmentos cerâmicos a partir de resíduo de anodização de alumínio;
- (ii) avaliar as propriedades físicas, químicas e óticas dos pigmentos obtidos;
- (iii) avaliar a aplicabilidade e estabilidade dos pigmentos quando aplicados em vidrados cerâmicos.



**Figura 11** – Esquema resumido das ações atividades executadas durante o desenvolvimento do trabalho experimental. DRX (difratometria de raios x); MEV (microscopia eletrônica de varredura); UV-vis ( espectroscopia de UV visível);

## 6.2 SELEÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Nesta investigação a principal matéria-prima usada nas formulações foi a lama de anodização de alumínio proveniente da empresa Extrusal S.A (Aveiro- Portugal), previamente seca a 110°C por 24 horas.

Nas formulações a lama de anodização foi utilizada como principal componente ou combinada com outras matérias-primas.

As outras matérias-primas foram: caulim (Mibal B- Barqueiros/PT), diatomita (Sociedade Anglo-Portuguesa de Diatomita - Óbidos/PT) e argila (BM8 – Barracão/PT). Os óxidos empregados como cromóforos foram Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MnO<sub>2</sub> (Merck 99,99%).

## 6.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

### 6.3.1 Análise Química

A composição química das matérias-primas determinada por fluorescência de raios x (FRX), é apresentada na Tabela 3.

A lama de anodização seca é constituída majoritariamente por hidróxido de alumínio tendo ainda sulfatos de alumínio e de cálcio como constiuintes minoritários.

**Tabela 3** – Composição química das matérias-primas usadas

% massa	Matéria-prima			
	Lama*	Caulim	Argila	Diatomita
SiO <sub>2</sub>	4,54	47,00	53,32	92,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	87,16	37,10	28,71	1,40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,72	1,10	2,71	1,80
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	-	-	-
CaO	1,37	0,10	0,23	1,80
MgO	-	0,15	0,11	-
SO <sub>3</sub>	0,79	-	-	-
K <sub>2</sub> O	-	2,00	1,85	2,70
Na <sub>2</sub> O	5,06	0,20	0,09	-
P. Fogo	-	12,15	11,88	-

\* calcinada a 1400°C por 2 horas.

A calcinação da lama de anodização a 1400°C permite a decomposição de todos os sais solúveis presentes.

### **6.3.2 Análise Mineralógica**

As análises foram realizadas com amostras na forma de pó. As leituras foram realizadas em um equipamento Rigaku Denk Co.(Japão), a um intervalo  $2\theta$  de 5 a 80°. Foi considerada a análise qualitativa através da qual foram identificadas as fases cristalinas presentes no material.

As análises de DRX revelaram que a composição mineralógica corresponde a: caulinita, quartzo e traços de ilita para a argila; caulinita e quartzo para o caulim; e sílica para a diatomita.

Para a lama de anodização a única fase cristalina identificada foi alumina ( $Al_2O_3 - \alpha$ ).

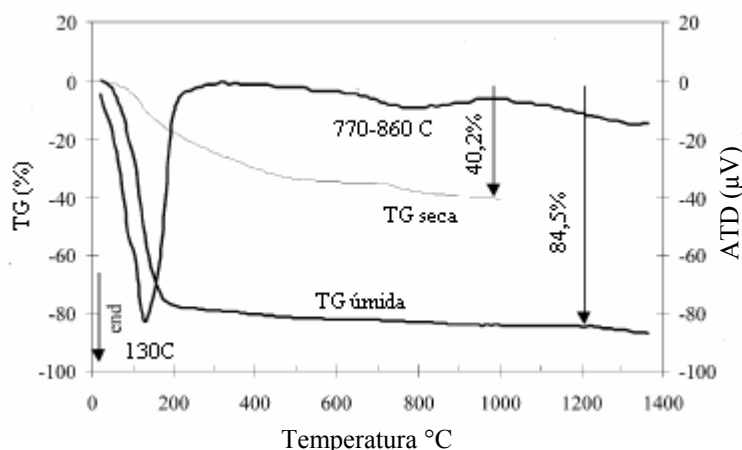
### **6.3.3 Análise Térmica - ATD/TG**

A análise termogravimétrica foi considerada necessária apenas para a lama de anodização, em função do conteúdo de umidade,

Os cadinhos de alumina com cerca de 30 mg de amostra na forma de pó (granulometria abaixo de 45 $\mu$ m) foram submetidos a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 1400°C.

A caracterização térmica das amostras foi feita em um equipamento de análise térmica diferencial (ATD) Netzsch STA, modelo 409.

A curva termogravimétrica da lama de anodização é apresentada na Figura 12.



**Figura 12** – Curva de análise termogravimétrica da lama de anodização

Observa-se remoção de água livre a aproximadamente 200°C, correspondendo a uma perda de massa de 80%. A secagem prévia da lama a 110°C por 24 horas reduz fortemente este efeito. A consistência de gel da lama e a presença de quantidade significativa de hidróxidos são provavelmente as principais razões da contínua perda de massa observada até 500°C.

A curva de ATD mostra um pico endotérmico entre 770 e 860°C que podem corresponder a decomposição do sulfato de alumínio.

#### 6.4 Definição das Formulações

As formulações estudadas foram selecionadas com base em estudos realizados previamente, que visavam a obtenção das estruturas mulita e coríndon a partir de lama de anodização de alumínio. Estes serviram de base de conhecimento para a definição das etapas subsequentes. Nestes estudos a formação de mulita a partir de lama foi avaliada em uma faixa de temperatura de 1250 à 1650°C com tempos de patamar de até 100 horas. Os dados obtidos nestes estudos estabeleceram como temperaturas ótimas para obtenção das estruturas 1450 e 1550°C para mulita, 1550 e 1650°C para o coríndon.

As formulações selecionadas foram denominadas C2 e C3

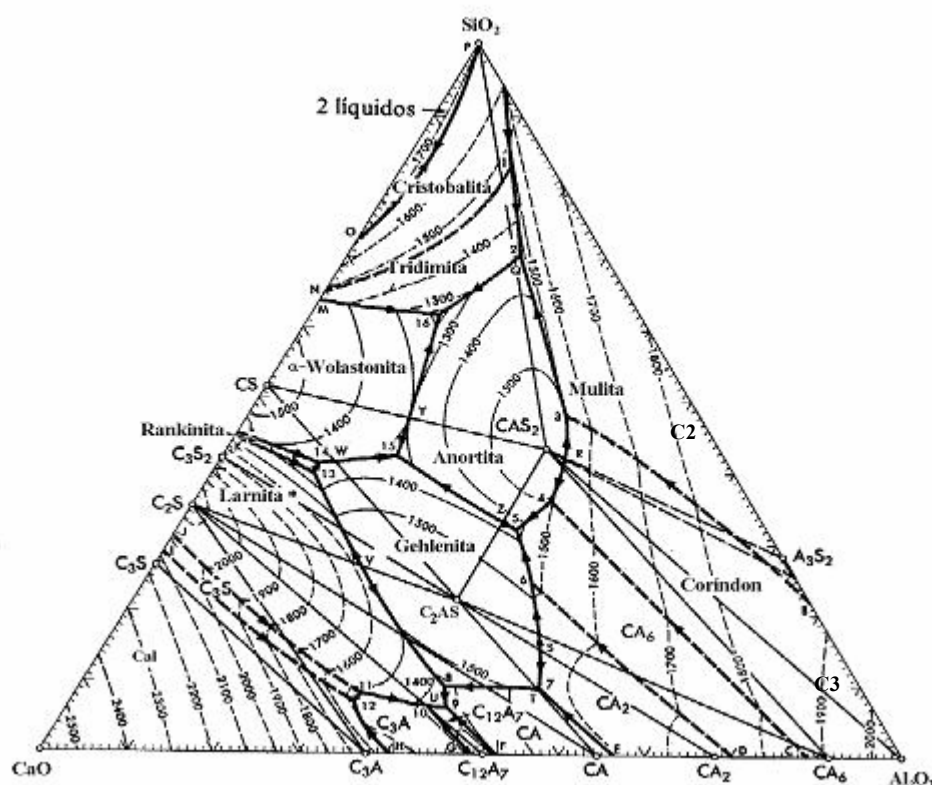
A Tabela 4 apresenta o percentual usado de cada formulação e a composição química ajustada para o sistema ternário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ . Para a formulação C2 foi feito um ajuste composicional com diatomita, argila e caulim.

**Tabela 4** – Percentual usado de cada Formulações

Formulação	% massa			
	Lama	Caulim	Argila	Diatomita
C2	42	15	15	28
C3	100	-	-	-

A localização das formulações no sistema ternário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ , pode ser visualizada na Figura 13.

A formulação C2 está localizada no campo de cristalização da mulita e a C3 no campo de cristalização do coríndon.



**Figura 13** – Formulações C2 e C3 no diagrama de equilíbrio de fases do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$  (VAN VLACK, 1973)

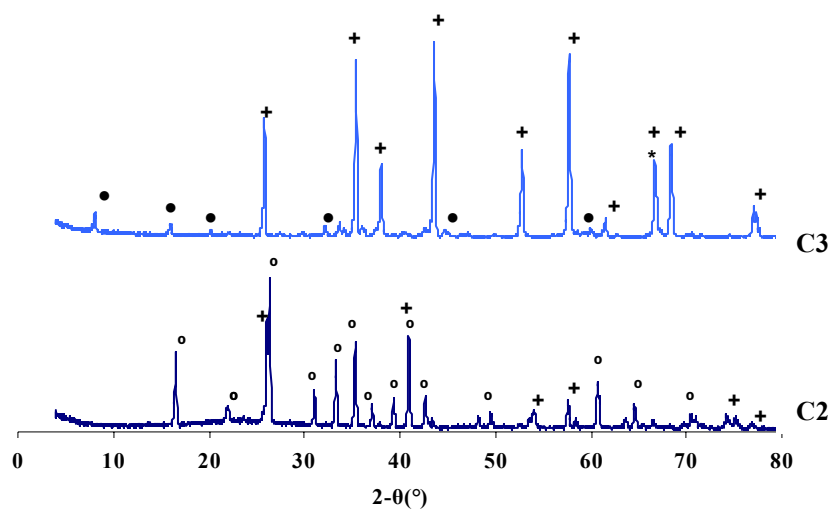
A Tabela 5 mostra a composição química das amostras após calcinação a 1450 e 1550°C. Verifica-se que para a formulação C2 as amostras são constituídas majoritariamente por sílica e alumina. A formulação C3 é constituída basicamente por alumina tendo sílica, cálcio e sódio como constituintes minoritários.

**Tabela 5** – Composição química das formulações C2 e C3 após calcinação

Óxidos	Formulação (% massa)	
	C2	C3
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1,085	1,143
<b>MgO</b>	0,301	0,360
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	44,813	91,893
<b>SiO<sub>2</sub></b>	48,182	2,128
<b>P</b>	0,193	0,347
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,132	0,016
<b>CaO</b>	1,159	1,907
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,404	0,031
<b>Cr</b>	0,127	0,326
<b>Mn</b>	0,024	0,019
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,964	0,801
<b>Ni</b>	0,006	0,009
<b>Cu</b>	0,000	0,005
<b>Zn</b>	0,011	0,015
<b>Rb</b>	0,046	0,000
<b>Sr</b>	0,009	0,003
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	0,018	0,002
<b>Sn</b>	0,467	0,958
<b>Ba</b>	0,056	0,033
<b>Pb</b>	0,005	0,005

A partir dos dados obtidos por DRX, Figura 14, constatou-se que para a formulação C2 as fases cristalinas presentes são mulita e alumina. Já a formulação C3, apresenta como fases cristalinas alumina- $\alpha$  e alumina - $\beta$ .





**Figura 14** – DRX para as formulações C2 e C3 (● alumina- β, + alumina- α, ° mulita)

Portanto, verificou-se que a partir da lama de anodização usada como componente único ou combinada com outras matéria-primas é possível obter materiais cuja composição final é baseada nas estruturas de alumina e mulita..

## 6.5 OBTENÇÃO DO PIGMENTO

Neste item são descritos os procedimentos usados para a obtenção dos pigmentos

### 6.5.1 Preparação das Amostras

Considerando a sua aplicação na produção de pigmentos cerâmicos, os cromóforos escolhidos foram compostos dos elementos de transição: cromo, ferro e manganês.

Os cromóforos foram introduzidos na forma de óxidos nas proporções de 5, 10, 15 e 20% em peso.

Cada matéria-prima (lama, caulim e argila) seca por 24 horas a 110°C, foi moída separadamente a seco por 1 hora em moinho de bolas com esferas de alumina. No caso da diatomita não foi necessária a moagem. Em seguida, adicionadas na proporção necessária, foi efetuada a homogeneização da mistura a úmido, usando álcool como meio dispersor, em moinho de porcelana com esferas de zircônia por 4 horas. O uso de álcool se fez necessário em função da lama formar um gel em contato com a água

tornando difícil seu processamento. A mistura foi então seca em estufa a 110°C até peso constante.

### 6.5.2 Método de Síntese

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

O procedimento clássico de produção de pigmentos cerâmicos se realiza por meio do método cerâmico ou de reação no estado sólido a partir da mistura de óxidos. (MONRÓS et al, 2003). Sua simplicidade e baixo custo são suas principais vantagens.

Neste tipo de processo as matérias-primas são pesadas e submetidas a uma operação de moagem para homogeneização e até mesmo uma redução de tamanho de partículas.

A reação que forma o pigmento ocorre durante a calcinação a altas temperaturas dependendo do sistema. A atmosfera pode ser controlada, mas normalmente utiliza-se ar. A razão é que o pigmento deve ser estável na temperatura de trabalho e materiais sensíveis ao oxigênio devem ser evitados. As reações ocorrem no estado sólido, mas algumas envolvem a formação de fase líquida através do uso de mineralizadores. Após a calcinação, alguns pigmentos requerem moagem para redução de tamanho de partícula, sendo que esta redução pode ser feita a úmido ou a seco. Outros ainda requerem lavagem para retirada de sais solúveis, finalizando com uma etapa de desaglomeração (MONRÓS et al, 2003).

As temperaturas de calcinação empregadas neste estudo foram 1450 e 1550°C (C2), 1550 e 1650°C (C3), com tempo de patamar de 3 horas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min para as duas formulações. Esta etapa foi realizada em um forno elétrico Termolab com limite de temperatura máxima de 1700°C.

Após a calcinação, as amostras foram submetidas a uma etapa de desaglomeração, realizada em moinho de porcelana com esferas de zircônia por um tempo de 40 minutos, até alcançarem a granulometria desejada (abaixo de 20µm) .

Neste caso, estudos já demonstraram que para a maior parte das aplicações industriais, as partículas de pigmento devem estar compreendidas entre 0,1 e 10 µm (BONDIOLI et al, 1998; EPPLER, 1987)

### **6.5.3 Caracterização do Pigmento**

Esta etapa visou a caracterização das propriedades físicas, químicas e óticas dos pigmentos obtidos.

Considerando a quantidade de amostras produzidas, fez-se necessário a seleção das mais promissoras para uma caracterização mais completa. Deste modo, das amostras produzidas foram selecionadas as com 15% de cromóforo, calcinadas nas temperaturas de 1450°C (C2) e 1550 °C (C3) . As amostras com 5, 10 e 20% foram caracterizadas somente por difratometria de raios x.

As caracterizações foram realizadas nos Departamentos de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Química e Física da Universidade de Aveiro, no Labmat, CTCmat e na Empresa Portinari.

As técnicas de caracterização utilizadas são descritas na seqüência.

#### **6.5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura**

A caracterização microestrutural e composicional das amostras de pigmento realizou-se mediante microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise por dispersão de energia de raios x (EDS).

A técnica de microscopia eletrônica é muito útil para o conhecimento dos materiais. A microscopia eletrônica de varredura se baseia no estudo dos sinais emitidos por uma amostra ao ser bombardeada por um feixe de elétrons. A informação destes sinais pode ser muito variada: topografia, estrutura e composição da amostra dentre outros. No caso específico de pigmentos pode ser verificada, por exemplo, a influência do cromóforo na estrutura base.

Foram analisadas amostras de seções polidas com pasta de diamante de 1µm, atacadas quimicamente com uma solução de 5% de ácido fluorídrico (2-5 minutos) e /ou termicamente às temperaturas de 1485 e 1305°C (3-5 minutos) e recobertas por carbono para obter uma superfície perfeitamente condutora. Nas amostras de pigmento tendo como matriz a estrutura do coríndon, o ataque térmico se mostrou mais adequado, que estas não apresentam fase vítrea residual.

As análises foram realizadas em um equipamento Hitachi S4100.

### 6.5.3.2 Difração de Raios x

Para identificação das fases presentes nos pigmentos utilizou-se a difratometria de raios x.

A difração de raios x é uma técnica que tem aplicação direta na determinação e identificação de estruturas cristalinas presentes nos materiais. Como resultado, é gerado um difratograma, de intensidade de sinal (contagem por segundo – cps) versus  $2\theta$ . Nesse gráfico a posição dos picos está relacionada com as distâncias interplanares, ou seja, com os parâmetros da célula unitária do cristal. O conjunto destes parâmetros é possível identificar a fase cristalina presente na amostra.

Esta técnica utilizada para análise de pigmentos cerâmicos permite, além da identificação das fases cristalinas presentes, a determinação de parâmetros de rede.

As análises foram realizadas em amostras na forma de pó, sendo as leituras efetuadas no intervalo  $2\theta$  de 0 a  $80^\circ$ , em um equipamento Rigaku Denk Co (Japão).

Foi considerada apenas a análise qualitativa, através da qual foram identificadas as fases cristalinas resultantes do tratamento térmico empregado nas amostras.

A partir dos resultados das análises de raios x foram calculados os parâmetros de rede das amostras de pigmentos para avaliar a incorporação do íon cromóforo nas estruturas.

A determinação dos parâmetros de rede foi realizada utilizando o método Rietveld.

O método Rietveld baseia-se no confronto entre um perfil calculado e um observado experimentalmente. Procura-se obter um bom acordo entre os dois perfis considerados, utilizando um procedimento de cálculo que aplica os mínimos quadrados em ciclos de refinamento que minimizam a diferença entre os pontos observados e os calculados. É necessário introduzir para cada fase considerada os seguintes parâmetros iniciais: um modelo estrutural ou grupo espacial e parâmetros da célula unitária necessários para estabelecer a posição angular dos picos de difração; informações sobre tipo e posição dos átomos individuais que fazem parte da célula elementar, necessários para o cálculo dos fatores estruturais; funções analíticas para simular o perfil dos picos e da curva de fundo.

Para os cálculos foram usadas as reflexões mais intensas da fase desejada no intervalo de 0 a  $80^\circ$ .

### **6.5.3.3 Fluorêscencia de Raios x**

No setor cerâmico, o controle da composição química tanto das matérias-primas como dos produtos acabados e semi acabados representa um fator de elevada importância na qualidade e competitividade. A espectrometria de raios x é uma técnica instrumental que permite identificar a presença e a concentração de vários elementos presentes na amostra. Nesta técnica a amostra é irradiada com um feixe intenso de raios x de comprimento de onda curto. Esse feixe pode deslocar um elétron das camadas eletrônicas mais internas de um átomo; para substituir o elétron perdido, um outro elétron pode saltar de uma das camadas mais externas e, assim fazendo liberar energia de raios x. A radiação de raios x secundária ou fluorescente que resulta será emitida com comprimentos de onda que são característicos do átomo em questão, e a intensidade da radiação pode ser usada para estimar a quantidade do elemento que lhe dá origem, presente na amostra. (VOGEL, 1981)

A composição química dos pigmentos obtidos foi realizada por meio da técnica de espectrometria por fluorescência de raios x (FRX) em amostras na forma de pó, em um equipamento PHILLIPS PW 2400.

### **6.5.3.4 Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica**

A caracterização de amostras mediante a análise térmica diferencial (ATD), constitui um método apropriado para o estudo da evolução com a temperatura de diferentes fases cristalinas que o material pode formar durante o tratamento térmico, assim como mudanças causadas por reações químicas. A natureza dos picos endotérmicos ou exotérmicos e das temperaturas nas quais as reações ocorrem indicam as transformações ocorridas.

A análise termogravimétrica (TG) permite o estudo de processos que provocam variação de massa em função da temperatura (perda de água, perda por calcinação, etc.). A combinação das técnicas permite detectar a formação de fases cristalinas ao longo do tratamento térmico, assim como os intervalos de temperatura para obtenção de uma dada fase cristalina.

Neste estudo esta técnica de análise foi empregada com o objetivo de avaliar o comportamento térmico e a estabilidade do pigmento quando adicionado ao vidro

cerâmico. Os cadinhos de alumina com cerca de 30 mg de vidro pigmentado foram submetidos a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 1200°C.

As análises foram realizadas em um equipamento de análise térmica diferencial (ATD) Netzsch STA, modelo 409.

#### **6.5.3.5 Distribuição de Tamanho de Partícula**

A técnica utilizada para determinar a distribuição de tamanho de partícula do pigmento foi a difração a laser. Esta técnica baseia-se na medida da distribuição da intensidade luminosa difusa a baixo ângulo das partículas suspensas num líquido que passa em frente a um feixe de laser. A distribuição granulométrica é obtida considerando a perda da luminosidade do feixe quando este incide sobre as partículas de forma aproximadamente esférica e é determinada em % de volume.

A distribuição do tamanho de partículas é de fundamental importância para as propriedades do pigmento.

O equipamento utilizado foi o Sedigraph 5100 V3.2- Micrometrics.

#### **6.5.3.6 Espectroscopia UV-Vis**

A simplicidade do método tem estimulado seu uso em numerosos campos como da química orgânica, indústria cerâmica, alimentícia e biológica e em materiais de construção etc. Esta técnica permite determinar o ambiente de coordenação do cromóforo e interpretar a cor do material analisado.

Neste trabalho foi utilizado um espectrofotômetro para a obtenção do espectro de reflectância difusa dentro do espectro visível (400–700 nm) e também das coordenadas colorimétricas  $L^*a^*b^*$ . Foram analisadas as amostras dos pigmentos obtidos (na forma de pó), e as amostras de vidro com pigmentos (peças vidradas). As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro Jasco V-560 usando MgO como referência e em um espectrofotômetro com colorímetro acoplado Hunterlab – Color Quest de geometria 45°.

### 6.5.3.7 Espectroscopia por Luminescência

Denomina-se luminescência a emissão de luz sem incandescência. A luminescência é a propriedade que numerosas substâncias têm de emitir luz sob o efeito de uma excitação. A radiação emitida é normalmente dentro do espectro visível. Como resultado tem-se o espectro de emissão e o espectro de excitação. (BLASSE et al, 1994)

Esta técnica auxilia na interpretação dos espectros de reflectância obtidos por meio da espectroscopia de UV –vis.

Nesta etapa foram analisadas somente as amostras dos pigmentos contendo óxido de cromo, na forma de pó. Os espectros de fotoluminescência foram medidos a temperatura ambiente usando um espectrômetro Jobin Yvon-Spex (HR 460) e lâmpada de Xe (150 mW) acoplada a um monocromador (TRIAX 180) como fonte de excitação.

Foram obtidos os espectros de emissão e excitação. Os resultados para as amostras com óxido de cromo são apresentados no Apêndice I.

### 6.5.4 Testes de Aplicação do Pigmento

Nesta etapa foram definidos o tipo de suporte cerâmico e o vidrado a serem utilizados para verificar a aplicabilidade do pigmento.

Foram utilizados suportes cerâmicos tipo monoporosa e vidrados usados industrialmente para monoqueima. Testou-se os seguintes vidrados:

- (i) cristalino
- (ii) opaco com Zn
- (iv) mate (Ca)
- (v) mate (Zn)

Os vidrados foram obtidos por moagem a úmido a partir da seguinte formulação: frita (90%), caulim (10%), água (40%) e aditivos (0.10%) em peso.

A proporção de pigmento utilizada foi 4%. Os componentes foram misturados em moinho de porcelana por 6 minutos. Então, aplicou-se o vidrado sobre suporte cerâmico engobado, previamente umedecido utilizando-se um binil.

As peças vidradas foram secas em estufa a 110°C por aproximadamente 1 hora e, então submetidas a queima em condições industriais. O ciclo de queima usado foi de 50 min à temperatura de 1130°C em um forno industrial à gás.

Nestes testes foram observadas características como: brilho, cor e textura da superfície das amostras. Para as caracterizações de brilho e textura as análises foram visuais.

Após a queima as peças foram caracterização por microscopia eletrônica de varredura ( Apêndice II), difratometria de raios x e espectroscopia de UV-vis (espectros de reflectância e coordenadas  $L^*a^*b^*$ ).

Os experimentos foram realizados na empresa Quimicer (Aveiro).

### **6.5.5 Coleta e Caracterização de Lamas de Anodização Geradas no Brasil**

O objetivo dessa etapa foi coletar dados referentes a quantidade produzida de lama de anodização de alumínio em indústrias brasileiras, bem como sua composição química. Desta forma, foi Possibilitando desse modo possível uma comparação com a lama utilizada nesta investigação.

Inicialmente foram coletas amostras de lama de anodização de alumínio de 5 empresas, sendo 4 microempresas. Estas empresas localizadas nos estados de São Paulo, Santa Catarina e Paraná.

Destas 5 amostras coletadas, foram selecionadas 2 para uma caracterização mais completa. Além da análise química foram utilizadas difratometria de raios x para caracterização mineralógica, análise termogravimétrica para descrever o comportamento térmico do material e análise granulométrica. As análises foram realizadas em amostras secas a 110°C por 24 horas. As amostras apresentaram teor de umidade em torno de 80%. Os resultados desta caracterização estão descritos no Apêndice III.



## CAPÍTULO 7 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

*“ Nada jamais continua, tudo vai recomeçar”  
(Mário Quintana).*

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados quanto ao desenvolvimento de pigmentos cerâmicos a partir das estruturas de mulita e coríndon obtidas de lama de anodização de alumínio.

Em função do número de amostras obtidos para cada composição, foram selecionados os resultados mais promissores. Desta forma serão apresentados os resultados referentes às composições com 15% de cromóforo e calcinadas a 1450 e 1550°C.

### 7.1 PIGMENTO COM CROMO, FERRO E MANGANÊS

Aqui são apresentados os resultados dos pigmentos obtidos a base de óxido de cromo, ferro e manganês para as matrizes de mulita e coríndon.

#### 7.1.1 Análise Química

A composição química dos pigmentos com as estruturas de mulita e coríndon é apresentada na Tabela 6.

Verifica-se que os íons cromóforos foram parcialmente removidos para os pigmentos com os óxidos de cromo e manganês, confirmada pela análise química. Esta remoção pode ser em função volatilização do sulfato presente na amostra de lama durante a calcinação do pigmento. Observa-se que essa remoção foi mais acentuada no pigmento mulita/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> restando na amostra cerca de 11% de cromóforo. O íons cromóforos restantes incorporaram na estrutura da matrizes e determinaram a cor dos pigmentos.

**Tabela 6** – Composição química dos pigmentos com as estruturas de mulita e coríndon

Estrutura	Pigmento	%massa							
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	Outros
Mulita	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47,197	35,426	0,808	1,941	1,197	11,414	0,016	2,001
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47,197	33,802	0,725	15,649	1,287	0,089	0,013	1,946
	MnO <sub>2</sub>	46,310	38,368	0,961	1,388	1,238	0,097	9,212	2,426
Coríndon	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	78,449	1,984	1,110	0,651	1,232	13,602	0,012	2,306
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75,278	2,490	1,021	17,381	1,728	0,172	0,011	1,920
	MnO <sub>2</sub>	80,435	3,059	1,301	0,485	1,526	0,186	10,753	2,256

### 7.1.2 Distribuição de Tamanho de Partícula

A Tabela 7 mostra os valores referentes à distribuição de tamanho de partícula dos pigmentos com as estruturas de mulita e coríndon. Os dados apresentados indicam que os pigmentos apresentaram uma distribuição dentro da faixa recomendada para pigmentos cerâmicos.

**Tabela 7** – Distribuição de tamanho de partícula para os pigmentos com estrutura de mulita e coríndon

Estrutura	%	Diâmetro (µm) <		
		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>
Mulita	10	0,201	0,203	0,200
	25	0,625	0,648	0,510
	50	4,423	4,543	4,555
	75	7,558	8,593	6,448
	90	12,14	12,22	10,10
Coríndon	10	0,301	0,305	0,180
	25	0,520	0,660	0,564
	50	4,533	5,620	4,563
	75	7,543	8,600	7,593
	90	11,02	12,24	11,32

### 7.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

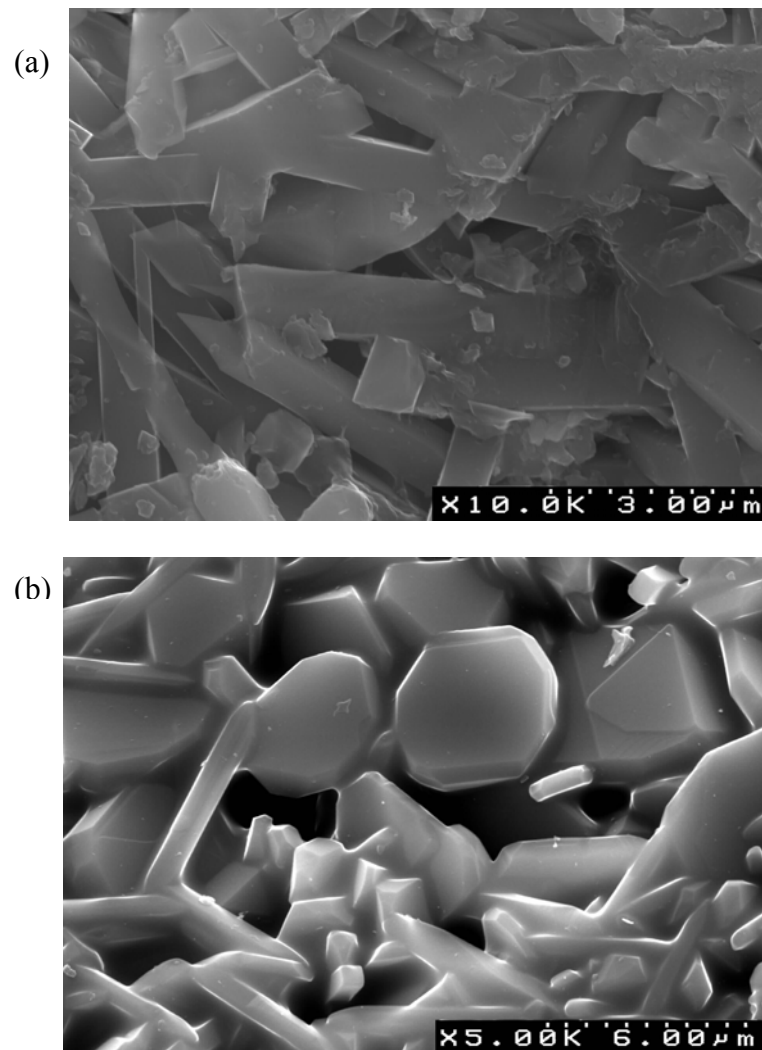
A microestrutura dos pigmentos obtidos com as estruturas de mulita e coríndon, Figuras 15 (a e b) e 16 (a, b e c), evidencia a morfologia dos cristais formados.

Para o pigmento mulita/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , não foi possível a obtenção de imagens, pois os ataques empregados, térmico e química (ácido e básico) não se mostraram eficientes. As amostras deste pigmento também foram submetidas a análise sem ataque.

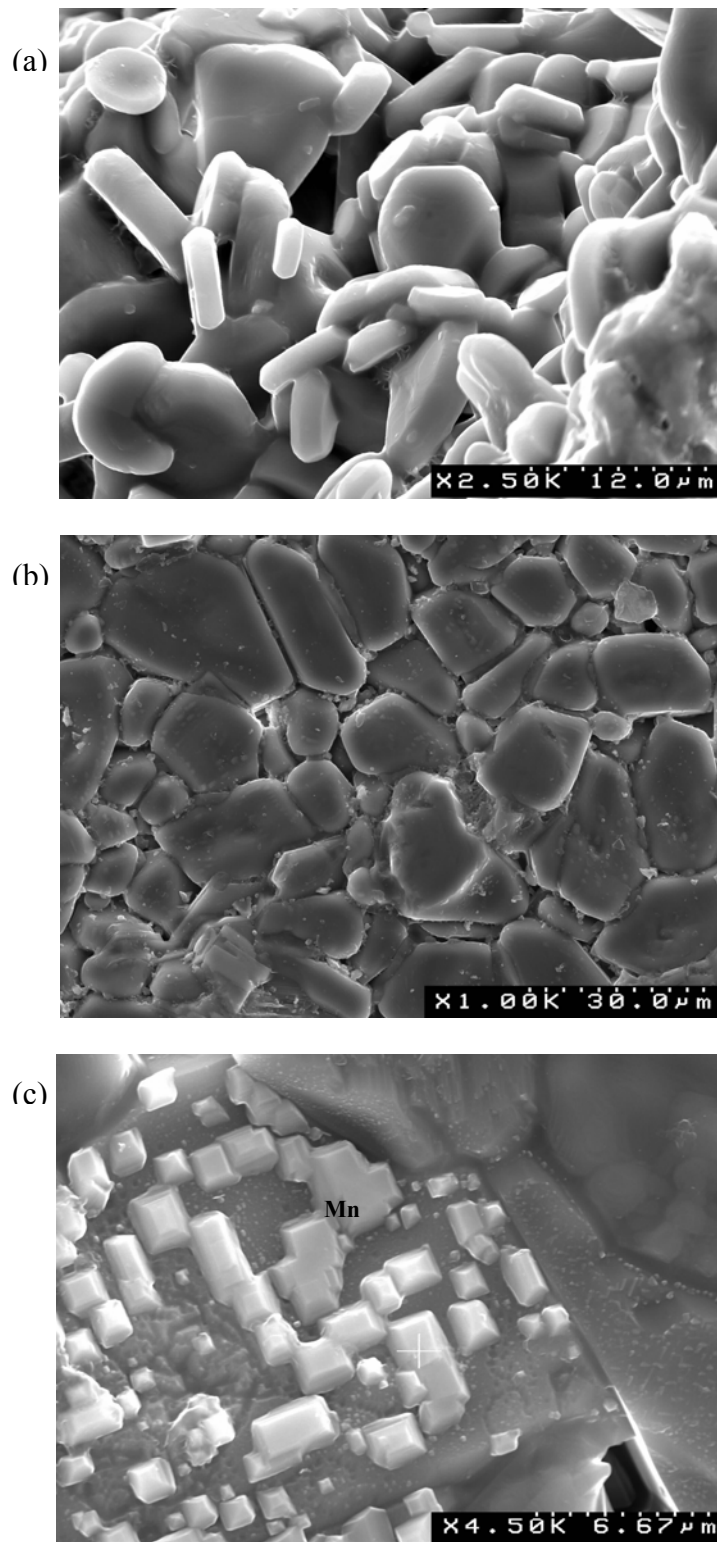
Os pigmentos com estrutura de mulita, Figura 15 (a, b e c), apresentaram microestrutura densa, com a presença de cristais de formato acicular envoltos fase vítrea.

Os pigmentos com estrutura de coríndon os cristais apresentaram morfologia mais heterogênea, Figura 16 (a, b e c). A partir das imagens pode-se verificar regiões com diferença de coloração, as regiões mais claras são mais ricas em cromóforos.

Por meio de EDS verificou-se que os cromóforos estão distribuídos por toda a matriz.



**Figura 15** – Micrografia (MEV) dos pigmentos obtidos (a) mulita/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e (b) mulita/ $\text{MnO}_2$  – superfície polida, ataque químico, 2 minutos.



**Figura 16** – Micrografia (MEV) dos pigmentos alumina/ $Cr_2O_3$ , alumina/ $Fe_2O_3$  e mulita/ $MnO_2$ , vista dos cristais formados – superfície polida, ataque térmico 3 minutos.

#### 7.1.4 Difração de Raios x

Verificou-se que após a calcinação dos pigmentos com estrutura de mulita as fases cristalinas detectadas foram mulita e alumina, Figuras 17 e 18.

Para os pigmentos com estrutura de coríndon, a principal fase cristalina presente é alumina- $\alpha$ , tendo alumina- $\beta$  como fase secundária, formada na reação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e sódio presente na lama.

Novas fases cristalinas atribuídas aos óxidos cromóforos adicionados à lama ou derivadas de reações no estado sólido entre estes e as matrizes não foram observadas. Normalmente esta condição favorece a inertização térmica e química do material podendo assegurar a estabilidade requerida do pigmento.

Com a adição dos óxidos cromóforos observa-se que os picos de difração são ligeiramente deslocados e a intensidade das reflexões diminuem com relação as amostras não dopadas. Esse efeito pode ser explicado pela substituição do  $\text{Al}^{+3}$  pelos dos átomos dos metais de transição na estrutura cristalina das matrizes provocando deformação na rede.

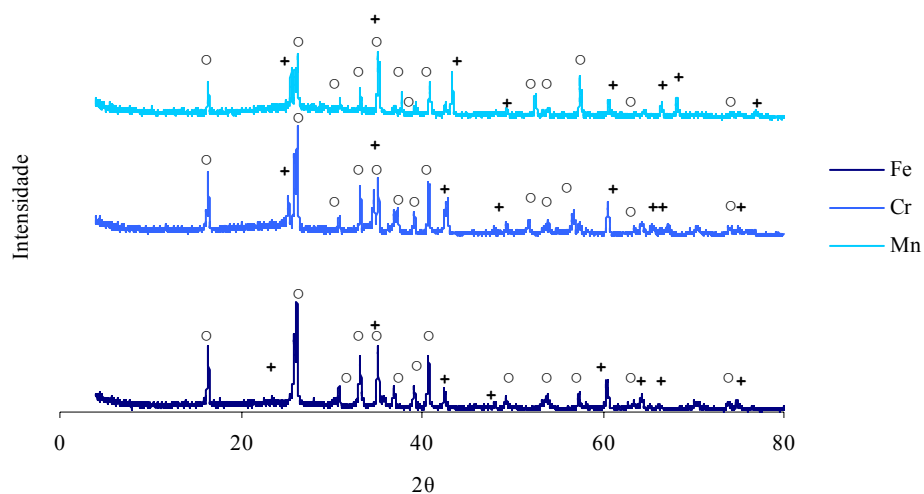
A formação de solução sólida é evidenciada pelos valores calculados dos parâmetros de rede apresentados na Tabela 8.

Na mulita de simetria ortorrômbica, os metais de transição substituem o  $\text{Al}^{+3}$  preferencialmente no octaedro  $\text{Al}(1)\text{O}_6$ .

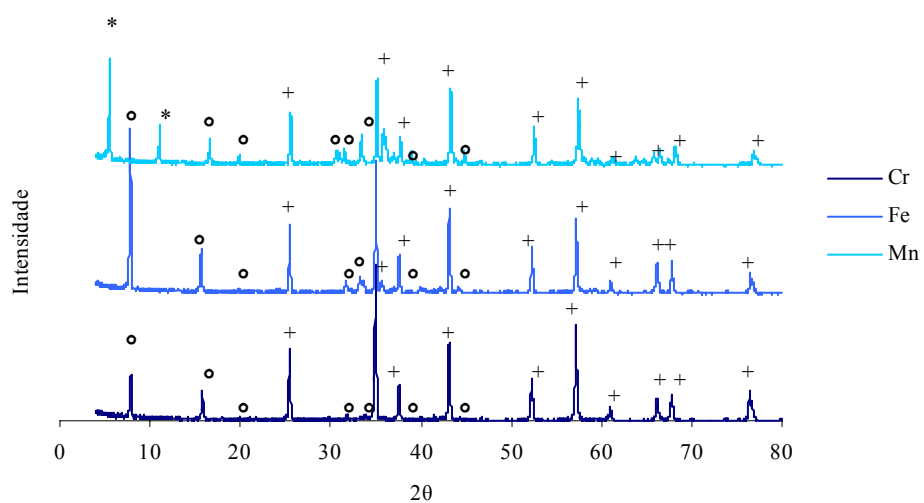
O coríndon de simetria hexagonal, os cátions de  $\text{Al}^{+3}$  são substituídos pelos cátions dos metais de transição.

Observando-se os resultados apresentados na Tabela 8 verifica-se que para a estrutura de mulita o que provoca maior distorção é o óxido de ferro. Pela análise química este é o pigmento onde ocorre restou maior quantidade de cromóforo na amostra, portanto onde ocorre maior incorporação de cromóforo na rede cristalina.

No caso da estrutura do coríndon observa-se esta mesma tendência.



**Figura 17** – Difratoogramas de raios x de amostras dos pigmentos mulita/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , mulita/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e mulita/ $\text{MnO}_2$  (° - mulita; +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\alpha$ ), calcinadas a  $1450^\circ\text{C}$  por 3 horas.



**Figura 18** – Difratoogramas de raios x amostras dos pigmentos coríndon/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , coríndon/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e coríndon/ $\text{MnO}_2$  (+  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\alpha$ ; °  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\beta$ ; \* não identificado), calcinadas a  $1550^\circ\text{C}$  por 3 horas.

**Tabela 8** – Valores de parâmetro de rede para os pigmentos obtidos com as estruturas de mulita e alumina.

Amostra	Parâmetro de Rede		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Mulita não dopada	7,546	7,685	2,883
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,577	7,704	2,895
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,574	7,729	2,897
MnO <sub>2</sub>	7,560	7,698	2,887
Alumina não dopada	4,743	4,743	12,923
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,799	4,799	13,019
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,801	4,801	13,024
MnO <sub>2</sub>	4,780	4,780	13,004

### 7.1.5 Espectroscopia UV-vis

Os espectro de reflectância difusa dos pigmentos obtidos com as estruturas de mulita e de coríndon são mostrados nas Figuras 19 e 20 .

Os dados de reflectância permitem interpretar a cor do pigmento cerâmico analisado e em alguns casos determinar o sítio de coordenação do cromóforo.

No pigmento com estrutura de mulita dopada com Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a tonalidade desenvolvida foi verde, bege com ferro e salmão com manganês. Em todos os casos, as bandas responsáveis pela cor estão localizadas na região do visível.

Na amostra de mulita dopada com Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Figura 19 , essas bandas são centradas a 423 e 580 nm, respectivamente. Os espectros dos pigmentos com Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MnO<sub>2</sub> mostraram que a reflectância aumenta a partir do comprimento de onda de 500nm, indicando a contribuição de outras cores na tonalidade resultante. Por se tratar de cores claras, menos saturadas, refletem em todos os comprimentos de onda do espectro de luz visível.

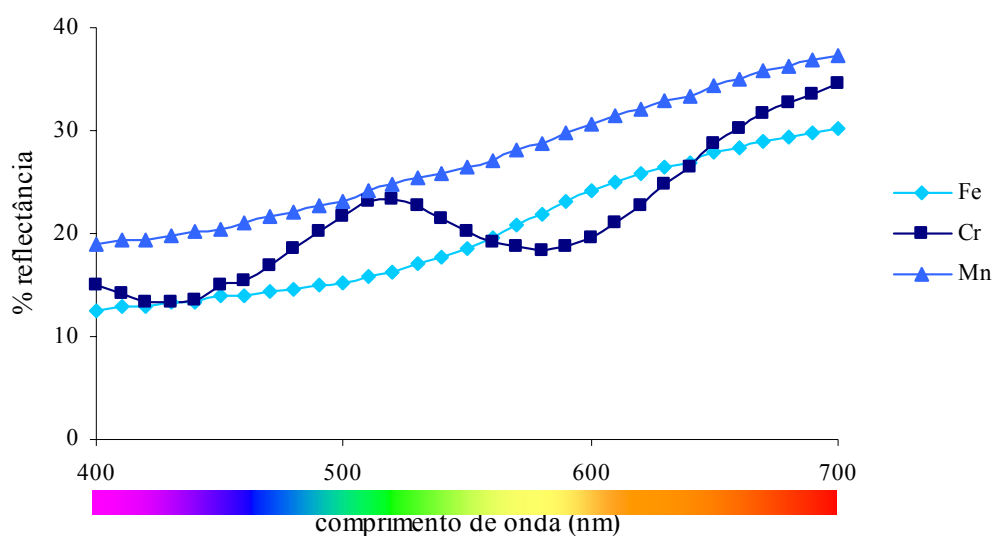
O pigmento com estrutura de coríndon dopado com Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desenvolveu a tonalidade rosa, enquanto que o coríndon dopado com Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MnO<sub>2</sub> desenvolveram as tonalidades bege e salmão, respectivamente.



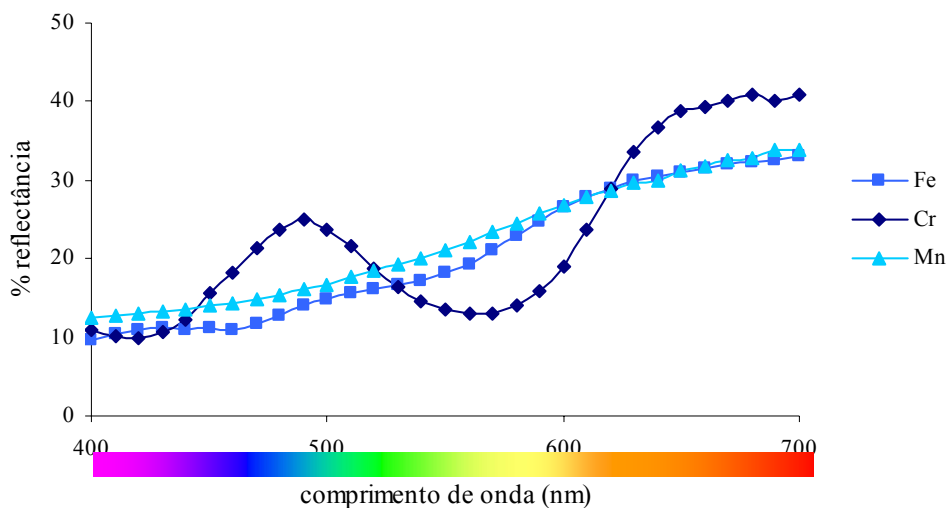
O espectro de coríndon dopado com  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  está em acordo com a substituição parcial dos cátions  $\text{Al}^{3+}$  na rede do coríndon ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ ) por cromo trivalente. (TILLEY, 2000; HUHEEY, 1983)

Os cátions de cromo experimentam um campo forte criado pelos óxidos na rede da alumina, devido ao decréscimo da distância interiônica  $d(\text{Cr}^{3+} - \text{O})$ . De acordo com esse efeito, as bandas de transição eletrônica  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$  e  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$  são deslocadas para mais altas energias, comprimentos de onda de 406 -560 nm, na alumina dopada, Figura 20. Os íons  $\text{Cr}^{3+}$  estão em ambiente octaédrico distorcidos com uma banda característica mais fraca a 694 nm no espectro visível.

Os espectros apresentados pelos pigmentos de coríndon com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}_2$  indicaram que estes não absorvem em um comprimento de onda específico, Figura 20. A reflectância aumenta a partir do comprimento de onda de 540nm para o pigmento com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e de 500 nm para o pigmento com  $\text{MnO}_2$ .



**Figura 19** – Espectros de reflectância de amostras dos pigmentos com estrutura de mulita dopada com  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}_2$  obtidos por UV-vis.



**Figura 20** – Espectros de reflectância de amostras dos pigmentos com estrutura de coríndon dopado com  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}_2$  obtidos por UV-vis.

#### 7.1.6 Medidas Colorimétricas $L^*a^*b^*$

Os pigmentos com as estruturas de mulita e coríndon dopadas com os óxidos de cromo, ferro e manganês apresentaram as tonalidades verde, bege e salmão; rosa, bege e salmão, respectivamente, conforme Figuras 21 (a, b e c) e 22 (a,b e c).

As coordenadas colorimétricas são apresentadas na Tabela 9. Para o pigmento mulita/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  o valor do parâmetro  $a^*$  (negativo) indica a contribuição da cor verde, como foi observado no espectro deste pigmento. No sistema CIELAB  $a^*$  é de verde ( $< 0$ ) à vermelho ( $> 0$ ).

Assim como nas curvas espectrais, os dados de colorimetria do pigmento mulita/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apresentados na Tabela 9, indicaram a contribuição da cor amarela, de acordo com os valores do parâmetro  $+b^*$ . O pigmento mulita/ $\text{MnO}_2$  indica a contribuição da cor vermelha, parâmetro  $+a^*$ .

No pigmento coríndon/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  os valores de  $a^*$  e  $b^*$  são bem próximos. Quando comparado com o pigmento mulita/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  verifica-se a contribuição da cor vermelha ( $+a^*$ ). Com a estrutura do coríndon a faixa de coloração de verde a vermelha é dependente do conteúdo de cromo. Para produzir a coloração verde o conteúdo de Cr deve exceder o de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Quando a quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aumenta, o campo cristalino

também aumenta, devido ao pequeno tamanho do íon Al quando comparado com o Cr, conduzindo a uma mudança na banda de absorção de alta energia, produzindo a cor rosa.

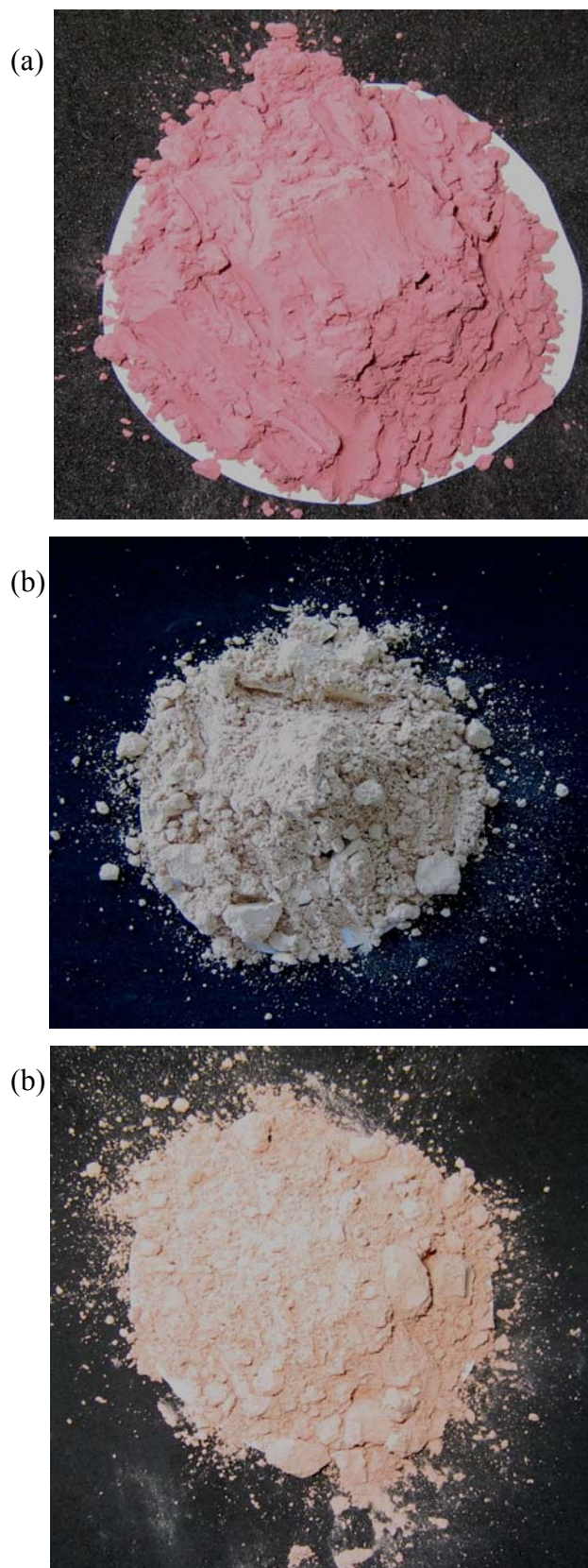
O pigmento coríndon/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou a mesma tonalidade do pigmento mulita/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No caso dos pigmentos coríndon/MnO<sub>2</sub> e mulita/MnO<sub>2</sub>, variaram somente a intensidade da cor, conforme os valores do parâmetro L\*. Verificou-se a partir dos dados apresentados na Tabela 9, que para o pigmento coríndon/MnO<sub>2</sub> a contribuição da cor vermelha (+a\*) é maior.

**Tabela 9** – Coordenadas colorimétricas dos pigmentos mulita/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mulita/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mulita/MnO<sub>2</sub>, alumina/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alumina/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e alumina/MnO<sub>2</sub>.

Pigmento		Coordenadas L*a*b*		
		L*	a*	b*
Mulita	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52,55	-3,62	10,77
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51,17	8,12	12,31
	MnO <sub>2</sub>	58,88	4,47	10,25
Alumina	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	49,86	5,71	4,49
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51,54	10,24	19,19
	MnO <sub>2</sub>	53,71	7,52	15,39

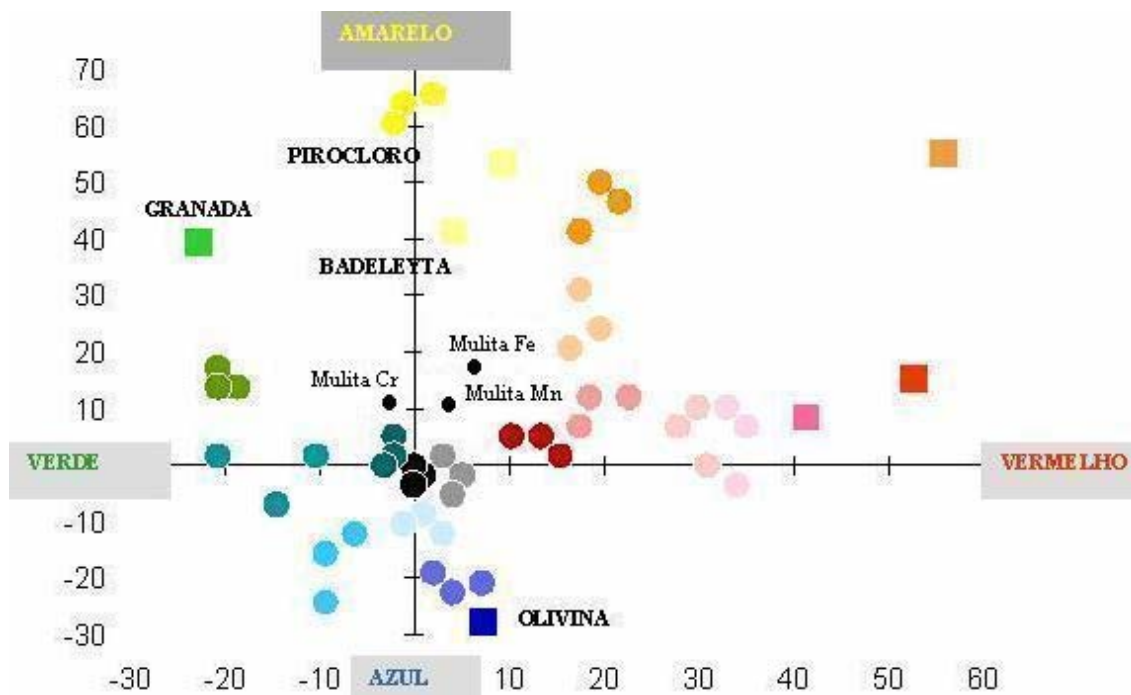


**Figura 21** – Fotografias de amostras dos pigmentos com as estruturas de mulita, (a) mulita/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , (b) mulita/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e (c) mulita/ $\text{MnO}_2$  – calcinados a  $1450^\circ\text{C}$  por 3h.

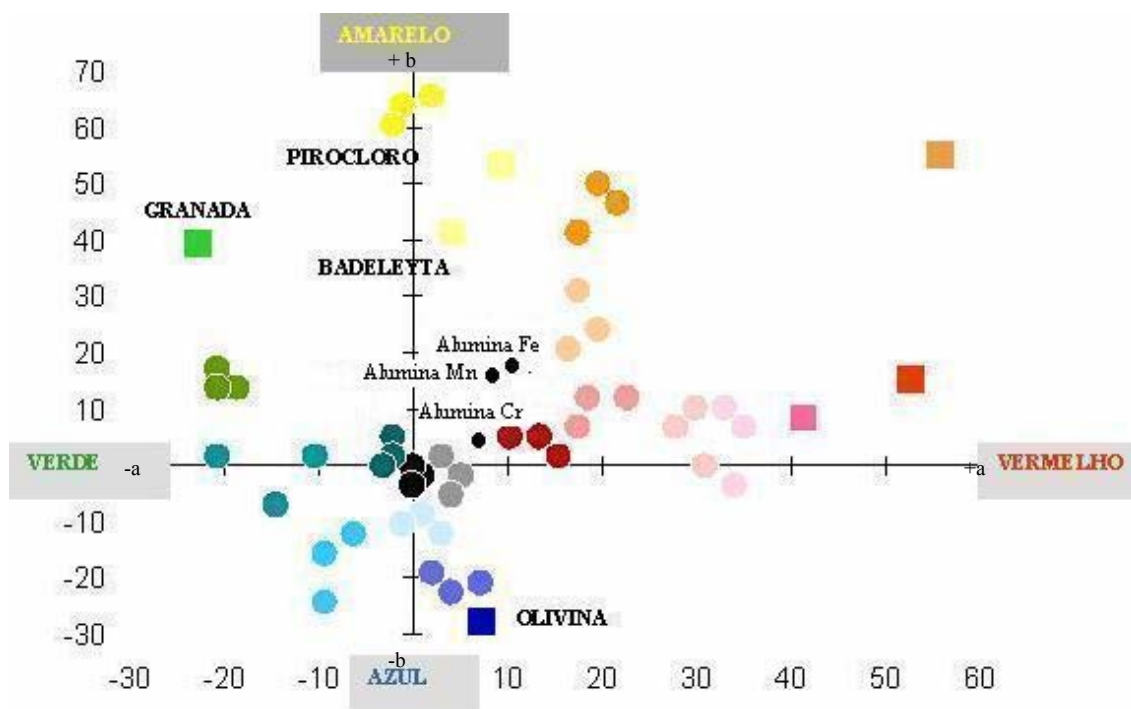


**Figura 22** – Fotografias de amostras dos pigmentos (a) alumina/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , (b) alumina/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e (c) alumina/ $\text{MnO}_2$  – calcinados a  $1550^\circ\text{C}$  3h.

As Figuras 23 e 24 representam a localização das cores produzidas pelos pigmentos no espaço de cor uniforme ou diagrama cromático CIELAB. Neste diagrama, o branco, o cinza e o preto são agrupados próximos a origem pois diferem somente na luminosidade.



**Figura 23** – Localização dos pigmentos com estrutura de mulita dopada com  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}_2$  no diagrama cromático CIELAB.



**Figura 24** – Localização dos pigmentos com estrutura de coríndon dopado com  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}_2$  no diagrama cromático CIELAB.

### 7.1.7 Teste de Aplicação

Foram analisadas a cor desenvolvida e também as características visuais da superfície das amostras.

Para todas as amostras observou-se uma superfície de textura lisa e coloração uniforme, sem formação de bolhas ou outros defeitos superficiais.

A Tabela 10 apresenta as coordenadas colorimétricas de vidro cristalino pigmentado com os pigmentos obtidos.

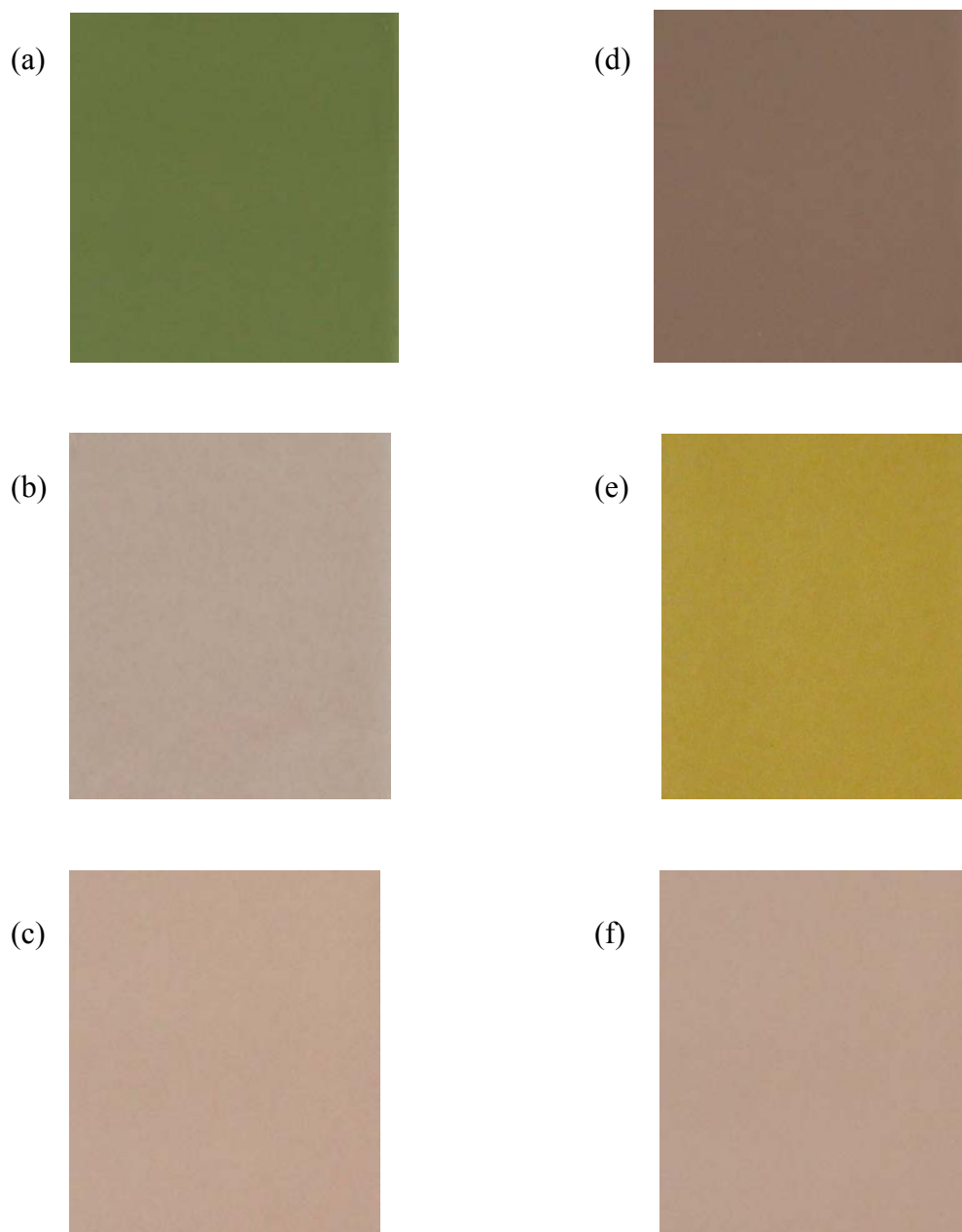
**Tabela 10** – Coordenadas colorimétricas dos pigmentos com estrutura de mulita e coríndon em vidro cristalino.

Estrutura	Pigmento	Coordenadas/ Vidrado Cristalino		
		L*	a*	b*
Mulita	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58,50	-1,62	20,10
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76,66	6,26	16,98
	MnO <sub>2</sub>	74,43	8,19	9,99
Coríndon	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61,85	6,33	14,42
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	73,00	6,20	39,96
	MnO <sub>2</sub>	68,38	12,92	15,73

As amostras do pigmento mulita/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em vidro cristalino, Figura 24 (a), apresentou uma tonalidade verde, confirmado pelo valor do parâmetro -a\* das coordenadas colorimétricas, Tabela 10. O pigmento mulita/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou tonalidade marrom claro, Figura 25 (b), essa tendência pode ser verificada observando-se o valor do parâmetro +b\* na Tabela 10. Já o pigmento mulita/MnO<sub>2</sub> desenvolveu tonalidade salmão, Figura 25 (c).

Quando aplicado em vidro cristalino o pigmento coríndon/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a tonalidade resultante foi rosa escuro, Figura 25 (d). Em pigmento de coríndon/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o desenvolvimento da cor rosa o vidro deve ser rico em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, enquanto que os óxidos de zinco, boro e chumbo não devem estar presentes. O pigmento coríndon/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a tonalidade desenvolvida foi amarela, Figura 25 (e) e o pigmento coríndon/MnO<sub>2</sub> a tonalidade foi salmão, Figura 25 (f).



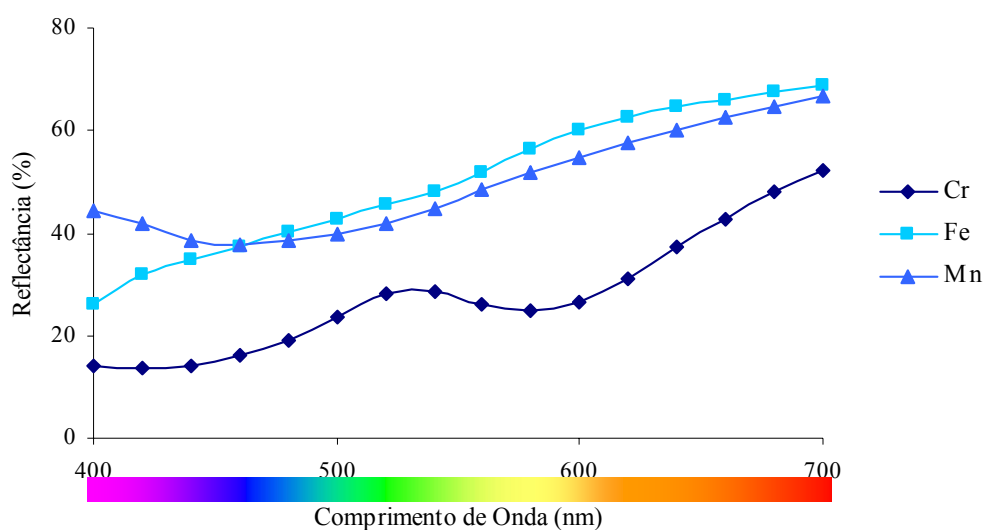


**Figura 25** – Fotografias de amostras dos pigmentos em vidro cristalino (a) mulita  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , (b) mulita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (c) mulita  $\text{MnO}_2$ , (d) coríndon  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , (e) coríndon  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e coríndon  $\text{MnO}_2$  – ciclo de queima de 45 min a  $1130^\circ\text{C}$ .

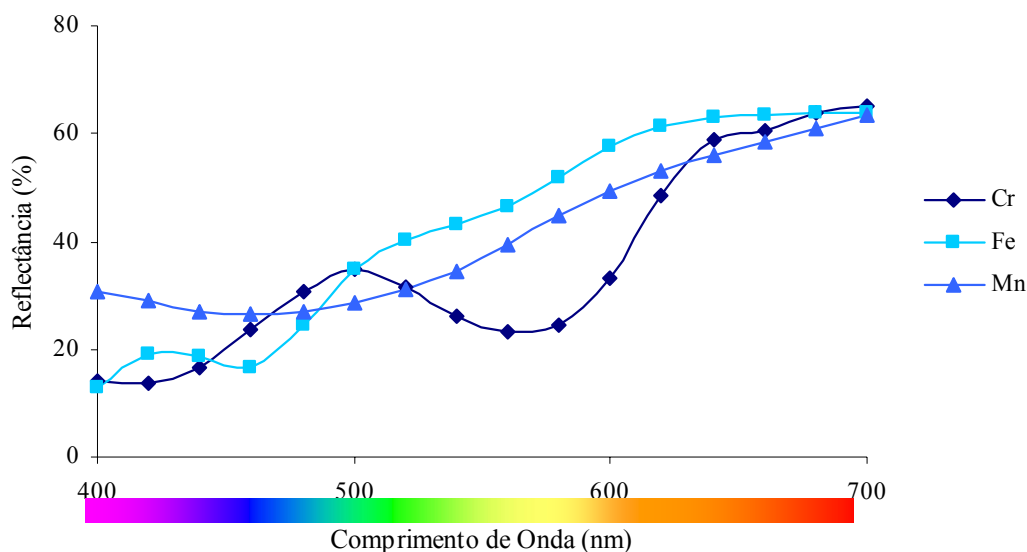
Na curva espectral mostrada na Figura 26 para o vidro cristalino com o pigmento mulita/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , podem ser observadas bandas de reflectância na faixa de 480 a 580 nm, situada na região que compreende as cores azul, verde e amarela. Verifica-se também um aumento da reflectância a partir de 620 nm, na região das cores laranja e vermelha, mostrando que a cor é uma mistura de luz nos vários comprimentos de onda dentro da

região do visível. Nos vidrados com os pigmentos mulita/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e mulita/ $\text{MnO}_2$  a reflectância é alta em todos os comprimentos de onda, visto que estes são de cores claras, Figura 26.

Para o vidrado cristalino com pigmento coríndon/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , verifica-se que o valor de luminosidade ( $L^*$ ) apresentados na Tabela 10, diminui com relação aos demais. Nas curvas espectrais apresentadas na Figura 27, pode ser observado que sua reflectância decresce, a cor do pigmento está mais saturada, mais escura. No vidrado com o pigmento coríndon/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o espectro mostra uma banda de reflectância no comprimento de onda de 400 a 460 nm e reflete novamente a partir de 470 nm indicando a contribuição de outras cores na tonalidade obtida. Para o vidrado com o pigmento coríndon/ $\text{MnO}_2$  verifica-se que a reflectância aumenta em todos os comprimentos de onda a partir de 500 nm indicando a contribuição das cores existentes neste intervalo na tonalidade resultante.



**Figura 26** – Espectros de reflectância para os pigmentos com estrutura de mulita em vidrado cristalino



**Figura 27** – Espectros de reflectância para os pigmentos com estrutura de coríndon em vidro cristalino

Nas amostras de vidro opaco com os pigmentos de estrutura de mulita dopada com  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}_2$ , as tonalidades obtidas foram cinza esverdeado, bege e salmão, respectivamente, Figura 28 (a, b e c). Os valores do parâmetro  $L^*$  das coordenadas colorimétricas apresentados na Tabela 11 indicam que estes pigmentos são de tonalidades claras, pouco saturadas, nos espectros de reflectância mostrados na Figura 29, verifica-se que estes não absorvem em um comprimento de onda específico.

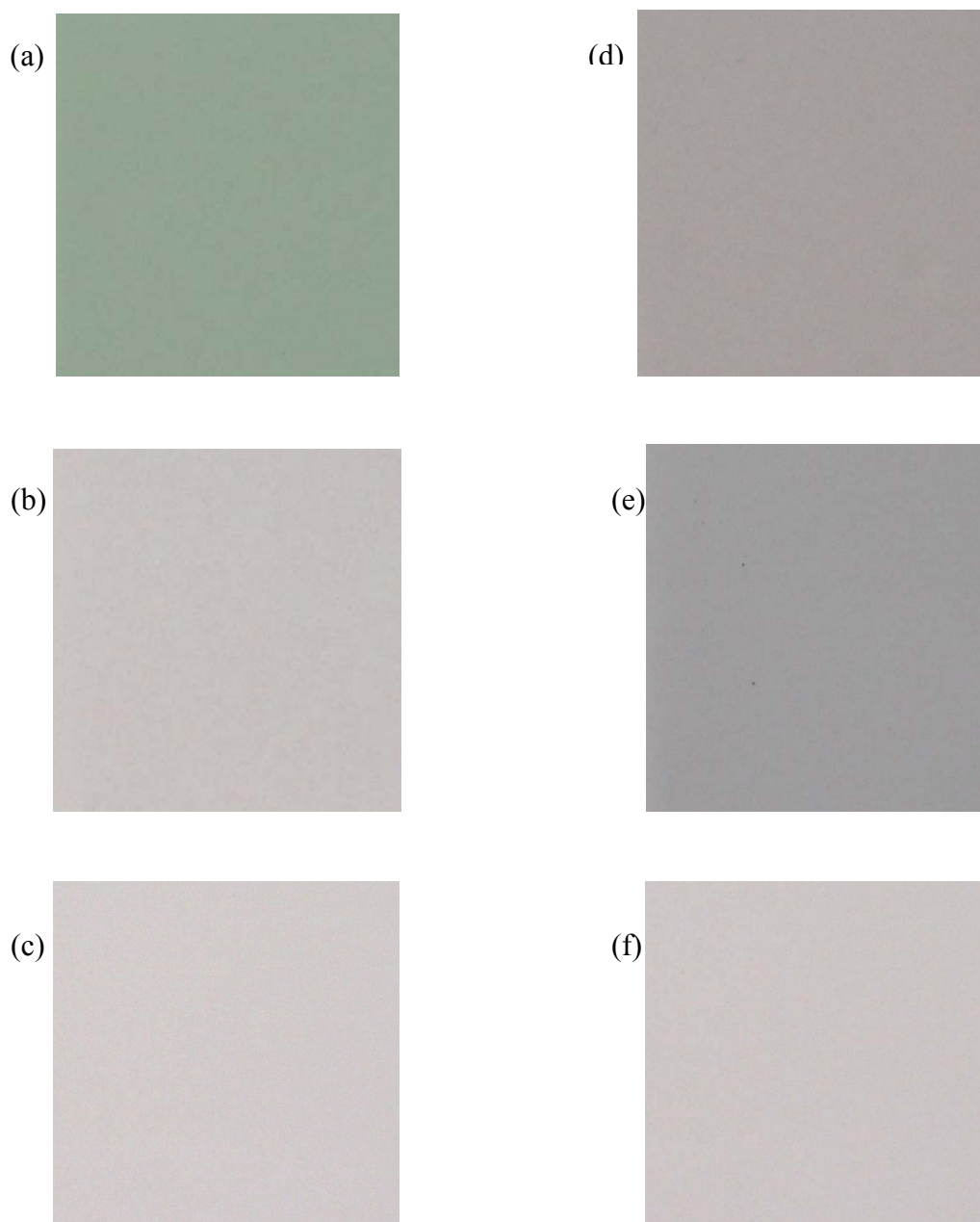
Para as amostras com pigmento coríndon/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a tonalidade é rosa claro, Figura 28 (d). Na curva espectral apresentada na Figura 30, indicam duas bandas de reflectância a 450 e 600 nm.

Com o pigmento coríndon/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é bege amarelado fosco, Figura 28 (e). Os pigmentos à base de óxido de ferro apresentam baixa estabilidade em vidrados, porém, em função das tonalidades obtidas são muito produzidos. Em vidrados produzem tonalidades que vão desde o amarelo, azul, preto, marrom avermelhado ao vermelho intenso. O espectro, Figura 29, mostram uma banda de reflectância de 400 à 460 nm e reflete novamente a partir de 470 nm indicando a contribuição de outras cores na tonalidade obtida.

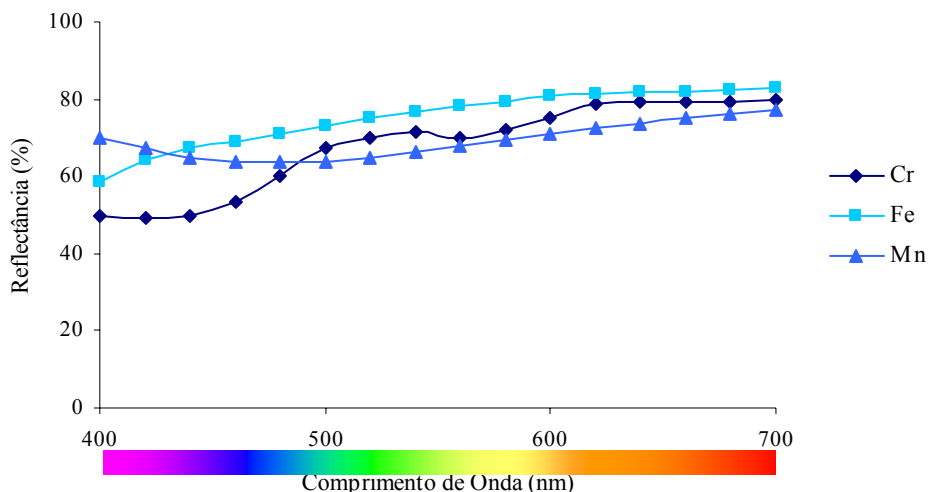
Para o vidro com o pigmento coríndon/ $\text{MnO}_2$  verifica-se a partir da Figura 29 que a reflectância aumenta em todos os comprimentos de onda a partir de 500 nm.

**Tabela 11** – Coordenadas colorimétricas dos pigmentos com estrutura de mulita e coríndon em vidro opaco.

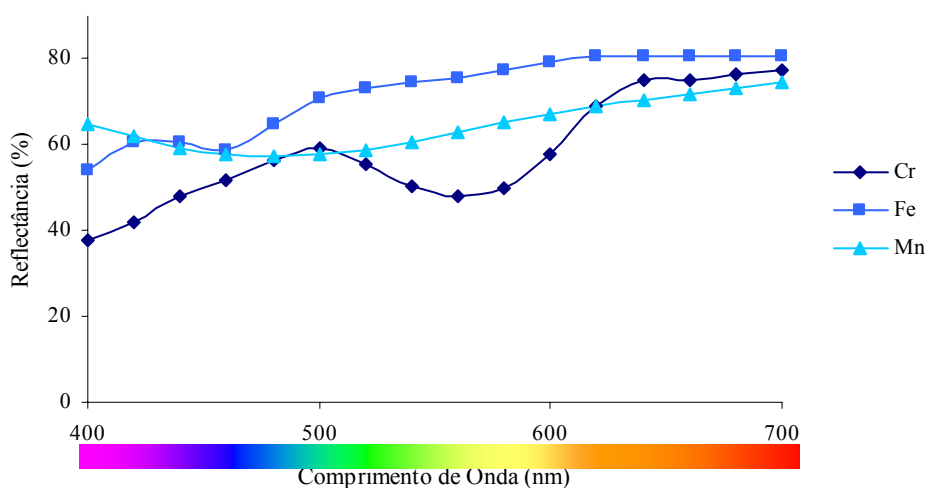
Estrutura	Pigmento	Coordenadas/ Vidrado Opaco		
		L*	a*	b*
<b>Mulita</b>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	87,81	0,70	13,69
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90,29	0,84	7,31
	MnO <sub>2</sub>	85,83	3,52	2,60
<b>Coríndon</b>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	78,74	3,66	5,44
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89,21	0,27	11,60
	MnO <sub>2</sub>	83,18	4,98	3,35



**Figura 28** – Fotografias de amostras dos pigmentos em vidro opaco, (a) mulita  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , (b) mulita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (c) mulita  $\text{MnO}_2$ , (d) coríndon  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , (e) coríndon  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e coríndon  $\text{MnO}_2$  – ciclo de queima de 45 min a  $1130^\circ\text{C}$ .



**Figura 29** – Espectros de reflectância para os pigmentos com estrutura de mulita em vidro opaco.



**Figura 30** – Espectros de reflectância para os pigmentos com estrutura de coríndon em vidro opaco.

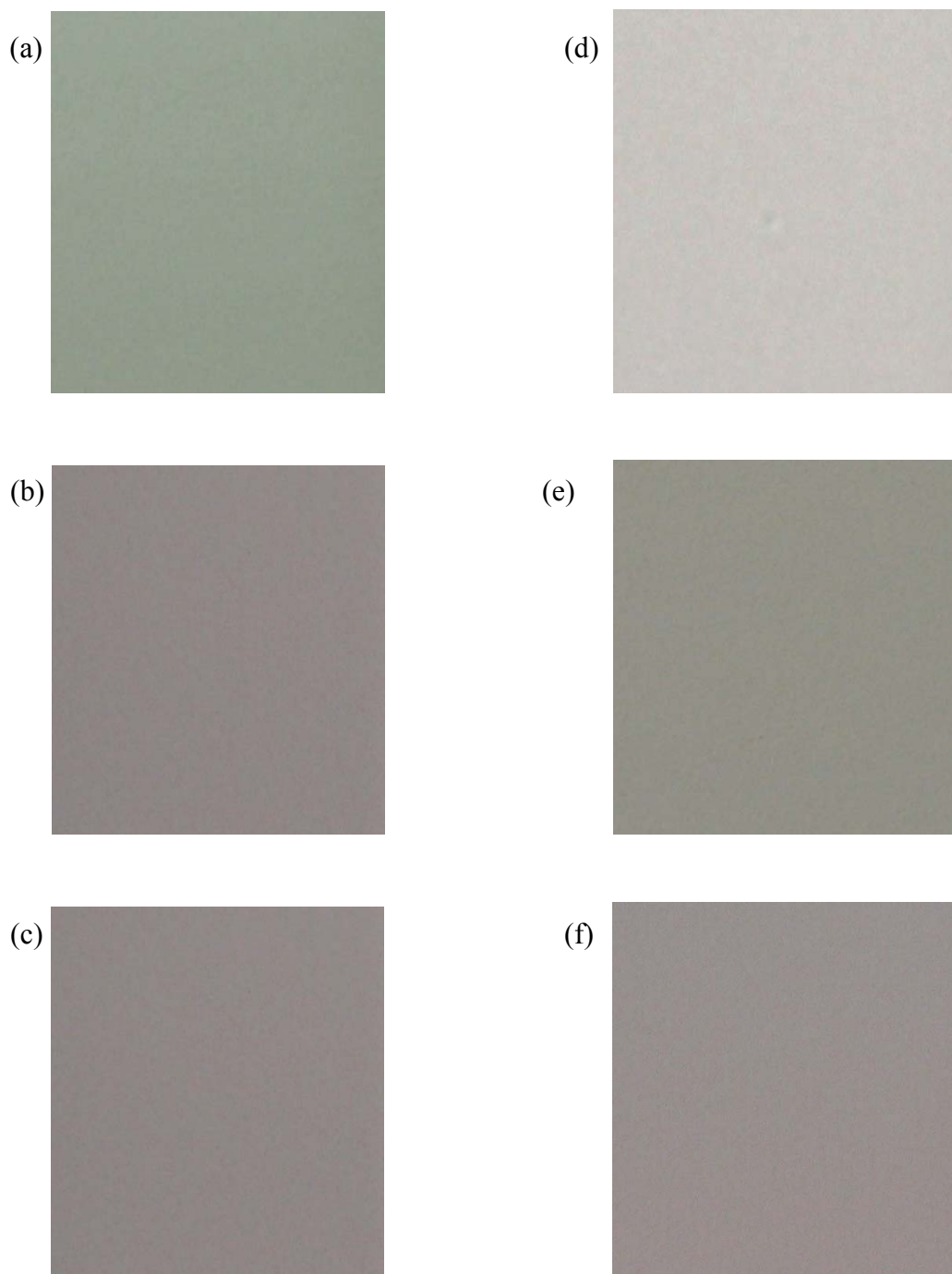
Em vidro mate cálcio o pigmento mulita/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a tonalidade obtida é verde acinzentado, Figura 31 (a). Com pigmento mulita/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  predomina a tonalidade bege, Figura 31 (b), com contribuição da cor amarela, conforme valor do parâmetro  $+b^*$  apresentado na Tabela 13. Na Figura 31 (c), verifica-se que a tonalidade salmão foi desenvolvida no vidro com o pigmento mulita/ $\text{MnO}_2$ . Nas curvas espectrais

apresentadas na Figura 32 observam-se bandas de reflectância na faixa de comprimento de onda de 480 e 580 nm.

O pigmento coríndon/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  em vidro mate cálcio, Figura 31 (d), a tonalidade torna-se esverdeada de acordo com o valor do parâmetro  $-a^*$ , Tabela 13. Com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o vidro torna-se bege amarelado fosco, Figura 31 (e) e com  $\text{MnO}_2$  a tonalidade é salmão, Figura 31 (f). Nos espectros mostrados na Figura 33, pode-se observar uma banda de reflectância entre 460 e 570 nm, na faixa correspondente às cores azul e verde indicando que essas cores participam da tonalidade obtida.

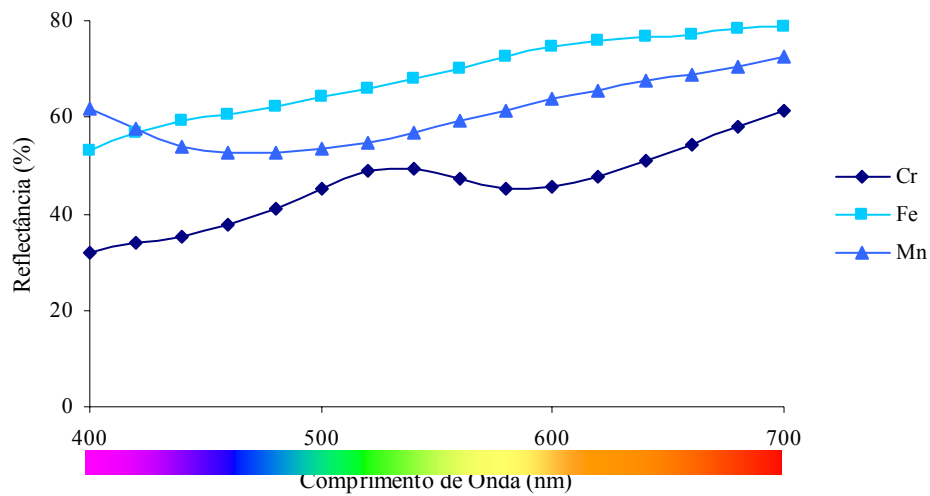
**Tabela 12** – Coordenadas colorimétricas dos pigmentos com estrutura de mulita e coríndon em vidro mate cálcio.

Estrutura	Pigmento	Coordenadas/ Vidro Mate Cálcio		
		$L^*$	$a^*$	$b^*$
<b>Mulita</b>	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	73,97	-3,89	11,25
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	86,60	2,73	8,25
	$\text{MnO}_2$	81,08	5,35	4,58
<b>Coríndon</b>	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	75,68	-1,55	9,16
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	86,5	0,60	16,00
	$\text{MnO}_2$	79,69	6,31	5,45

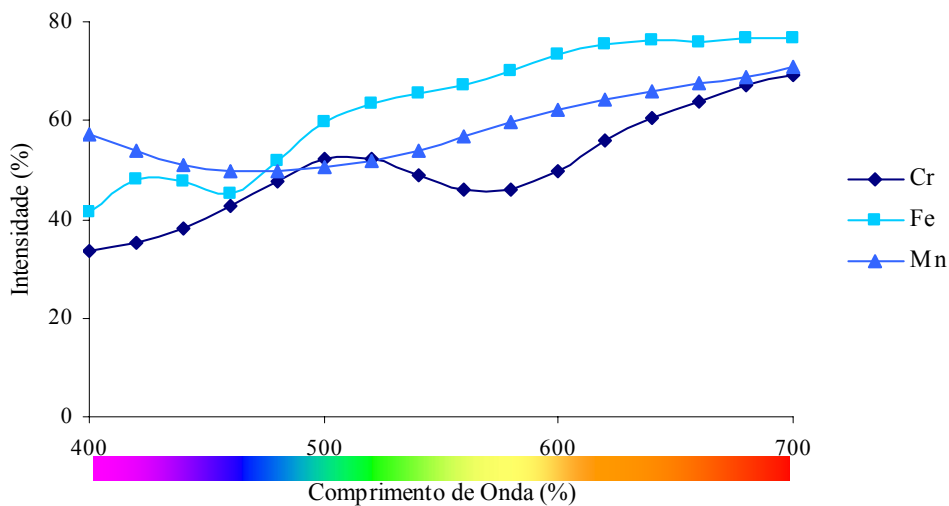


**Figura 31** – Fotografias de amostras dos pigmentos em vidro mate cálcio, (a) mulita  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , (b) mulita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (c) mulita  $\text{MnO}_2$ , (d) coríndon  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , (e) coríndon  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e coríndon  $\text{MnO}_2$  – ciclo de queima de 45 min a  $1130^\circ\text{C}$ .





**Figura 32** – Espectros de de reflectância para os pigmentos com estrutura de mulita em vidro mate cálcio



**Figura 33** – Espectros de de reflectância para os pigmentos com estrutura de coríndon em vidro mate cálcio

O vidro mate cálcio com o pigmento mulita/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  apresentou tonalidade verde acinzentado, Figura 34 (a), a contribuição da cor verde pode ser verificada observando-

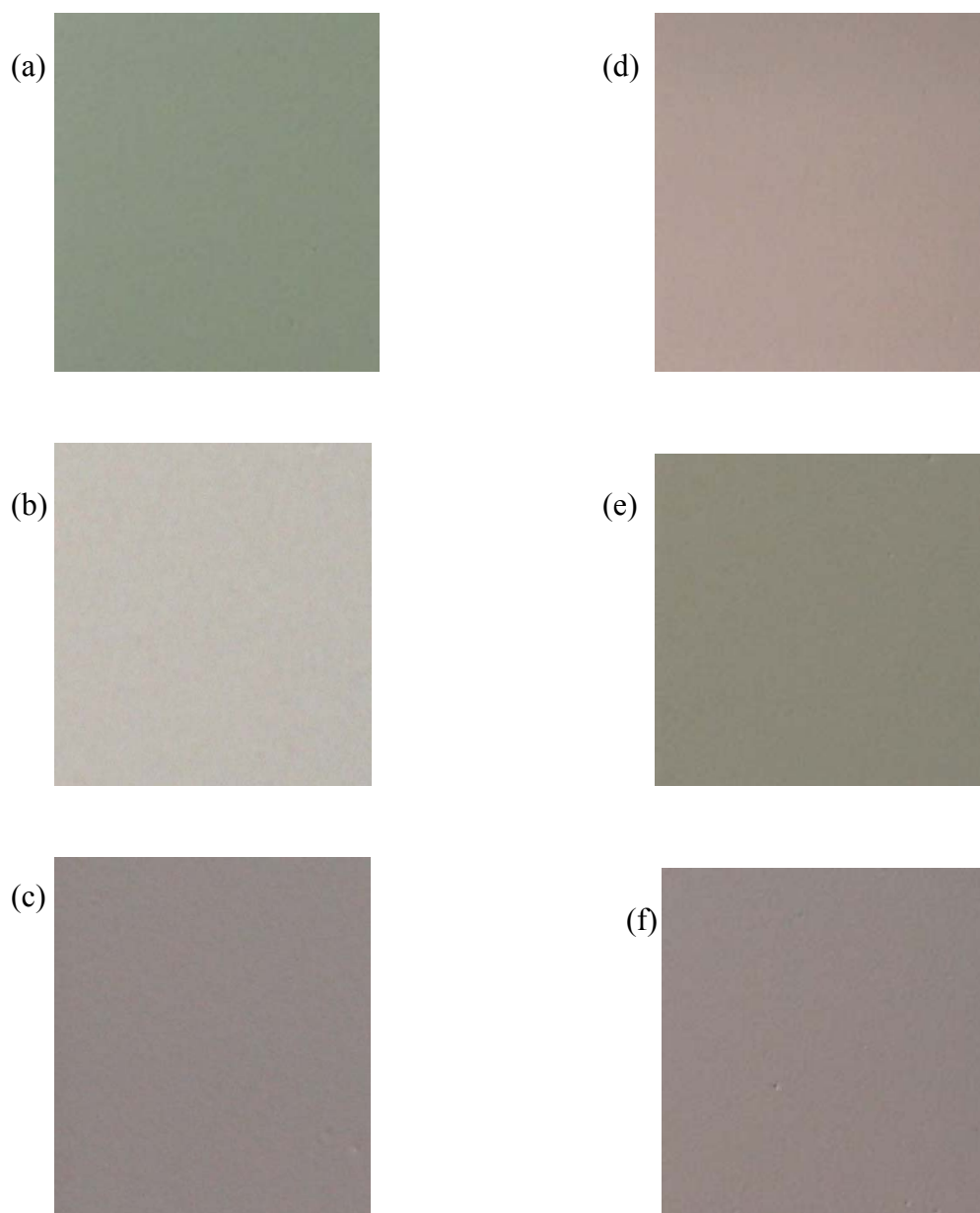
se o valor do parâmetro  $-a^*$ , Tabela 14. Na curva espectral apresentada na Figura 35 podem ser observadas bandas de reflectância na faixa de 480 a 580 nm, faixa correspondente as cores azul, verde e amarela, verifica-se também um aumento da reflectância a partir de 620 nm, na faixa que compreendem as cores laranja e vermelha, mostrando que a cor é uma mistura de luz nos vários comprimentos de onda dentro da região do visível. Já os vidrados com os pigmentos mulita/ $Fe_2O_3$  e mulita/ $MnO_2$  as tonalidades foram bege e salmão, respectivamente, conforme Figura 34 (b e c). As curvas espectrais que se referem as esses vidrados, apresentadas na Figura 35, indicam que a reflectância é alta em todos os comprimentos de onda, estes são de cores claras não absorvem em um comprimento de onda específico.

A tonalidade desenvolvida pelo vidrado com o pigmento coríndon/ $Cr_2O_3$  foi rosa, conforme Figura 34 (d). Os dados das coordenadas colorimétricas apresentados na Tabela 14, verifica-se uma pequena contribuição da cor verde na tonalidade resultante indicada pelo parâmetro  $-a^*$ . Nos espectros apresentados na Figura 36, pode-se observar uma banda de reflectância entre 460 e 570 nm, na faixa características das cores azul e verde, e reflete novamente a partir de 600nm, na faixa da cor vermelha. Para o vidrado com o pigmento coríndon/ $Fe_2O_3$ , a tonalidade desenvolvida foi bege, Figura 34 (e). Na Tabela 14 verifica-se a contribuição da cor amarela, parâmetro  $+b^*$ . No espectro de reflectância, Figura 36, mostram uma banda de reflectância no comprimento de onda de 400 a 460 nm e refletem novamente a partir de 500 nm na faixa correspondente a cor amarela.

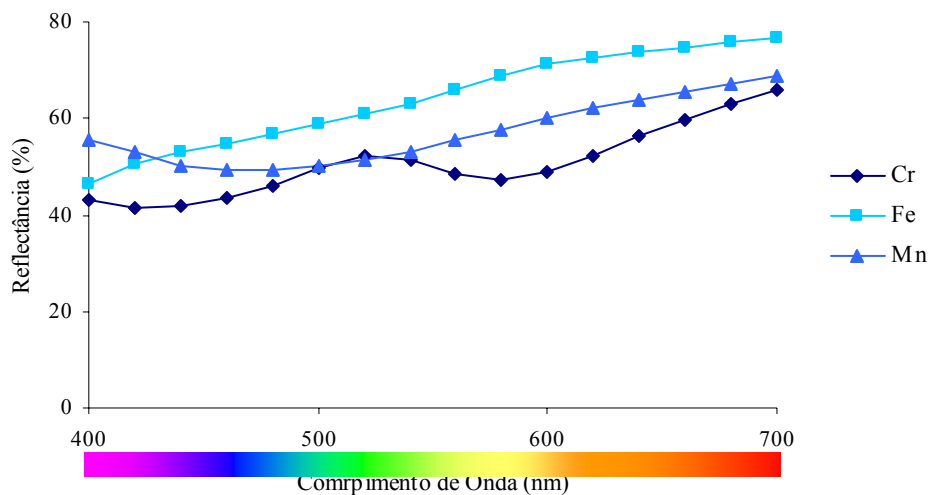
No vidrado com o pigmento coríndon/ $MnO_2$  a tonalidade apresentada pelo mesmo foi salmão, Figura 34 (f). A Figura 36 refere-se a curva espectral do vidrado com pigmento coríndon/ $MnO_2$ , observa-se que a reflectância aumenta em todos os comprimentos de onda a partir de 500nm indicando a contribuição das cores existentes neste intervalo na tonalidade resultante.

**Tabela 13** – Coordenadas colorimétricas dos pigmentos com estrutura de mulita e coríndon em vidro mate zinco.

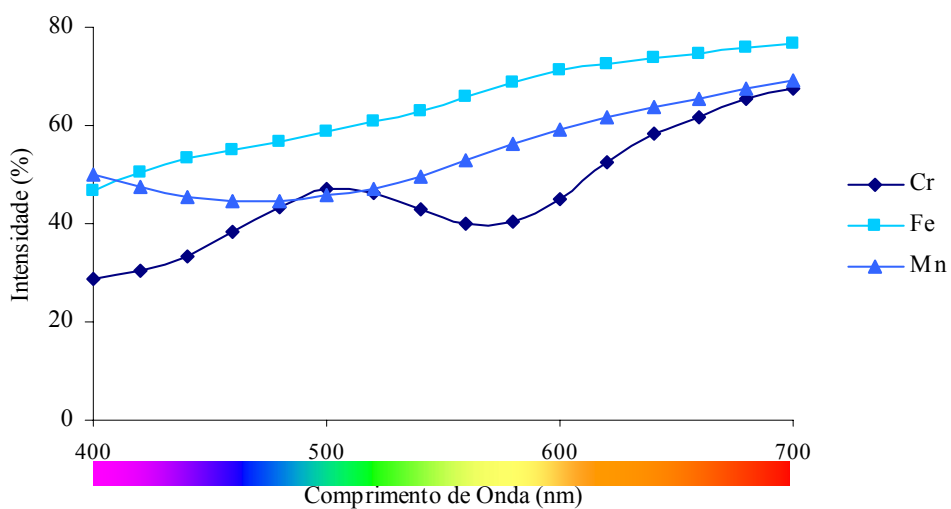
Estrutura	Pigmento	Coordenadas/ Vidrado Mate Zinco		
		L*	a*	b*
<b>Mulita</b>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75,88	-2,05	11,30
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	84,36	3,57	10,06
	MnO <sub>2</sub>	79,05	5,37	4,96
<b>Coríndon</b>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72,26	-0,11	9,16
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	84,95	1,90	17,29
	MnO <sub>2</sub>	77,45	7,34	7,31



**Figura 34** – Fotografias de amostras dos pigmentos em vidro mate zinco, (a) mulita  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , (b) mulita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (c) mulita  $\text{MnO}_2$ , (d) coríndon  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , (e) coríndon  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e coríndon  $\text{MnO}_2$  – ciclo de queima de 45 min a  $1130^\circ\text{C}$ .



**Figura 35** – Espectros de reflectância para os pigmentos com estrutura de mulita em vidro mate zinco



**Figura 36** – Espectros de reflectância para os pigmentos com estrutura de coríndon em vidro mate zinco

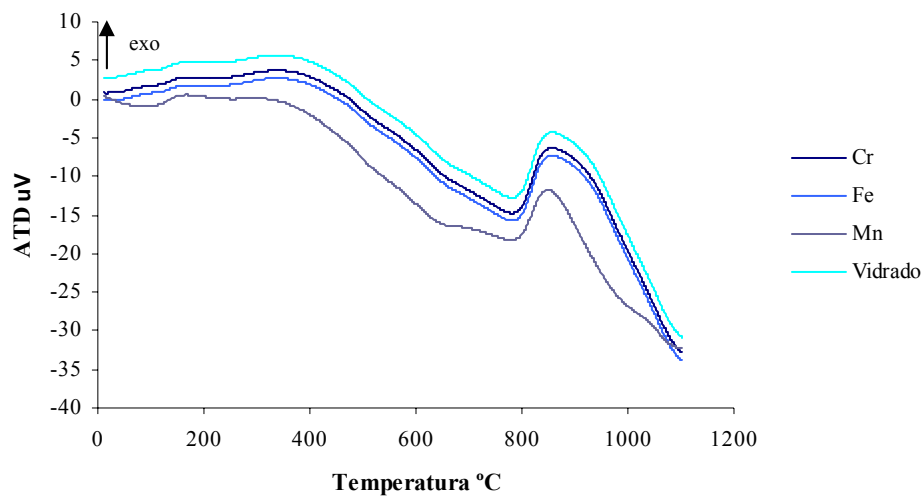
Nos vidrados mate com os pigmentos coríndon/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , onde ocorreram alterações na tonalidade, observa-se que os valores de  $a^*$  sofrem uma inversão, situa-se em valores negativos, indicando uma contribuição da cor verde. Nestes espectros pode-se observar

uma banda de reflectância entre 460 e 570 nm, na região característica das cores azul e verde, Figura 36.

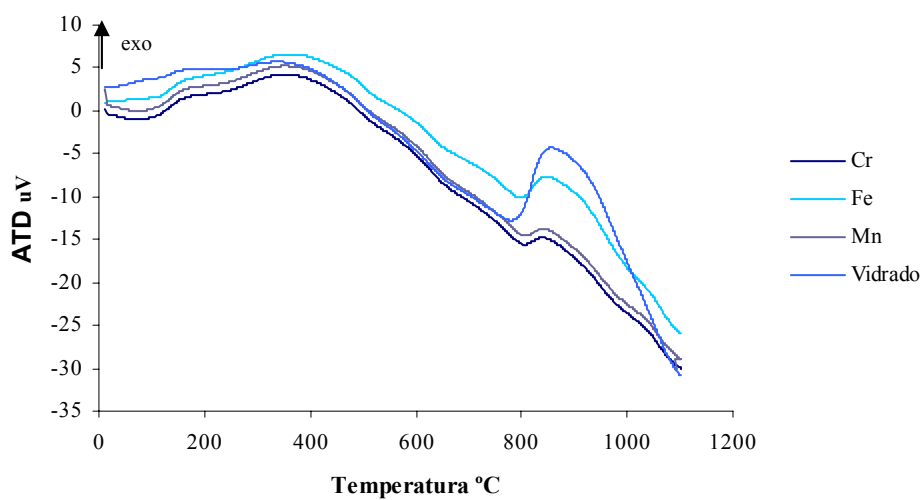
O pigmento rosa de alumina/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é sensível em matrizes vítreas contendo os óxidos de magnésio, bário e cálcio. A cor se desenvolve melhor quando os óxidos de zinco e alumínio estão presentes. Entretanto, pigmentos verdes a base de óxido de cromo é indesejável a presença do óxido de zinco na base vítrea, pois torna a tonalidade amarelada. Este efeito pode ser constatado nas amostras do pigmento mulita/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  observando os valores do parâmetro  $b^*$ , Tabelas 10, 11, 12 e 13. Lembrando que o parâmetro  $b^*$  (positivo) indica a cor amarela no gráfico de coordenadas colorimétricas  $L^*a^*b^*$ .

Cabe ressaltar que a estabilidade de um pigmento é influenciada por diversos fatores, incluindo o meio no qual este está disperso (base vítrea) e pelas condições de queima dentre outras. Muitos metais são caracterizados por apresentarem diferentes estados de oxidação e portanto um ambiente mais oxidante ou redutor influencia na cor desenvolvida pelo vidrado.

A partir dos dados de difração de raios x realizado para as amostras de vidrado opaco com os pigmentos verificou-se que a única fase cristalina detectada foi silicato de zircônio, formado durante a queima, produto da reação da sílica com silicato de zircônio, presentes na frita. Este resultado é confirmado pela análise térmica diferencial que apresenta um pico exotérmico próximo de  $800^\circ\text{C}$ , referente a cristalização do silicato de zircônio, conforme Figuras 37 e 38. As micrografias do vidrado opaco com os pigmentos são apresentadas no Apêndice II.



**Figura 37** – Curva de análise térmica diferencial do vidro base e do vidro com os pigmentos com estrutura de mulita ( 10°C/min – 1200°C)



**Figura 38** – Curva de análise térmica diferencial do vidro base e do vidro com os pigmentos com estrutura de coríndon ( 10°C/min – 1200°C)

## 7.2 VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE QUEIMA

Para avaliar a influência da temperatura de queima na cor desenvolvida, peças com vidro opaco pigmentado foram queimadas a temperatura de 1050 °C com ciclo de queima de 47 min.

A Figura 39 apresenta a fotografia dos vidrados com adição dos pigmentos produzidos, queimados a 1050°C.

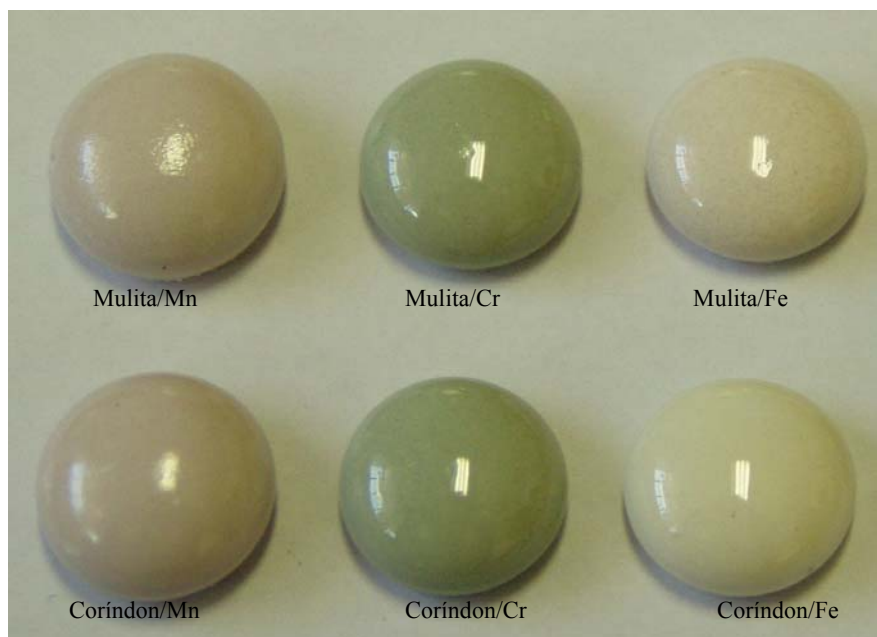
Verificou-se que os vidrados queimados a 1050°C quando comparados com os vidrados queimados a 1130°C apresentaram pequena variação na intensidade das cores, exceto o pigmento alumina/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que variou de tonalidade, conforme valores das coordenadas colorimétricas, Tabela 14.

**Tabela 14** – Coordenadas colorimétricas dos pigmentos com as estruturas de mulita e coríndon em vidro opaco queimados a 1030°C.

Estrutura	Pigmento	Vidrado	Coordenadas		
			L*	a*	b*
Mulita	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Opaco	88,00	-1,69	13,02
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Opaco	89,69	0,71	7,04
	MnO <sub>2</sub>	Opaco	85,10	3,40	2,30
Coríndon	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Opaco	73,95	-5,65	8,42
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Opaco	88,69	0,21	11,45
	MnO <sub>2</sub>	Opaco	83,01	4,54	3,05

No vidro com o pigmento alumina/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a tonalidade se alterou de rosa escuro para verde. A mudança de cor do pigmento alumina/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode ser devido ao baixo teor de óxido de zinco contido no vidro utilizado. O pigmento rosa de alumina/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quando usado em vidro contendo alto teor de óxido de zinco, o zinco retarda a tendência do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do pigmento de se dissolver no vidro.

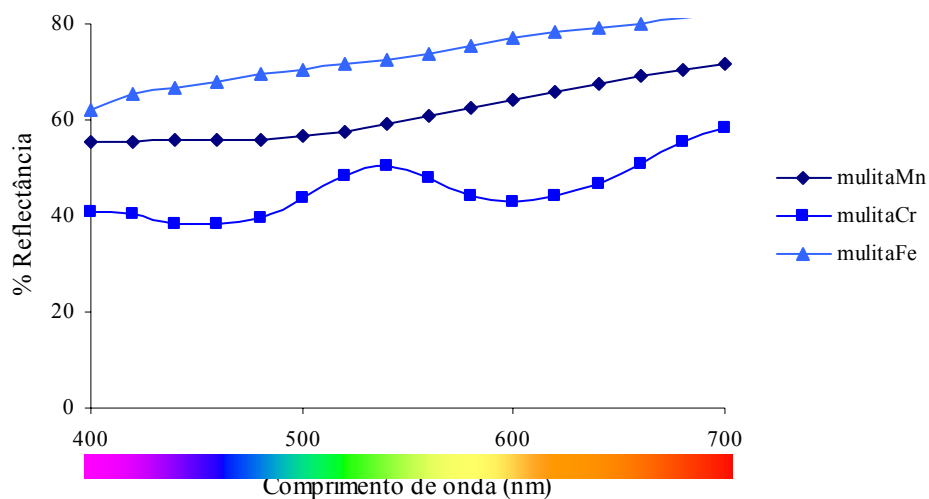




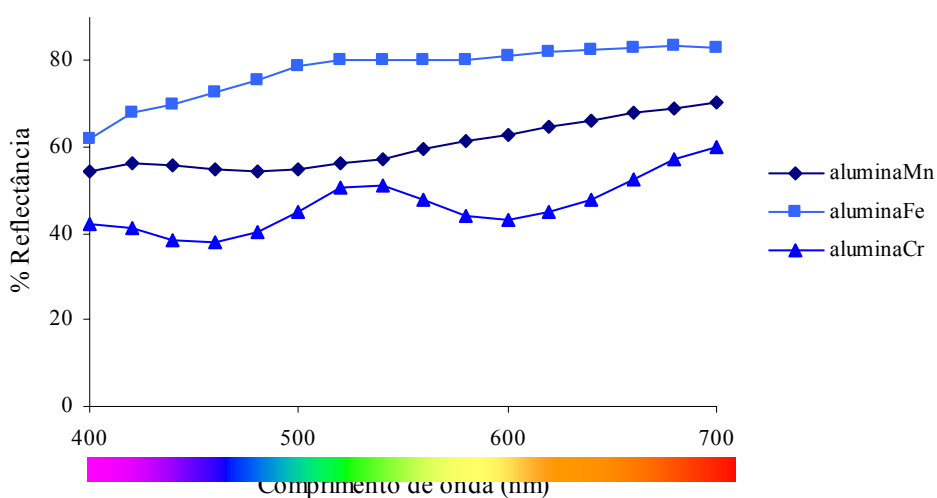
**Figura 39** – Fotografia de amostras dos pigmentos com as estruturas de mulita e coríndon em vidro opaco, queimados a 1050°

Os espectros de reflectância para o vidro com pigmento mulita/Cr indicam fortes bandas de reflectância na região do visível característica da cor verde. As curvas para o vidro com os pigmentos mulita/Fe e mulita/Mn mostram que os mesmos apresentam alta reflexão em todos os comprimentos de onda do espectro visível, por serem de tonalidade clara, indicando a contribuição de várias cores na tonalidade resultante, Figura 40.

Para o vidro com o pigmento alumina/Cr a curva espectral é similar a curva mulita/Cr. O vidro com o pigmento alumina/Fe reflete em todos os comprimentos de onda, já o vidro com o pigmento alumina/Mn apresenta uma banda de absorção entre 470 e 510 nm na região correspondente a cor azul, indicando a pouca contribuição dessa cor na tonalidade final, Figura 41.



**Figura 40** – Espectros de reflectância dos vidrados pigmentados com os pigmentos a base de mulita, queimados a 1050°C



**Figura 41** – Espectros de reflectância dos vidrados pigmentados com os pigmentos a base de alumina, queimados a 1050°C.

As variações encontradas nas tonalidades obtidas nas duas temperaturas de queima podem também estar relacionadas a preparação das amostras e a espessura da camada

de vidro aplicada. O engobe pode ter influenciado na cor final dos vidrados, pois o sistema usado para as medidas de cor não identifica as fontes da cor e sim o efeito global destas.

Na avaliação visual constatou-se que as peças apresentaram textura lisa e coloração uniforme e brilhante.

## CAPÍTULO 8 – CONCLUSÕES

---

*“ O rio atinge seus objetivos porque aprendeu a contornar obstáculos” (Lao Tse).*

Pigmentos cerâmicos baseados em lama de anodização de alumínio foram produzidos caracterizados e testados em vidrados cerâmicos.

A partir dos resultados obtidos pode-se chegar as conclusões relacionadas a seguir.

### 8.1 CONCLUSÕES DA INVESTIGAÇÃO REALIZADA

#### I – Quanto à obtenção do pigmento

1 - Os resultados obtidos confirmaram a possibilidade de valorização e reciclagem do resíduo de anodização de alumínio, rico em alumina.

2 - Os experimentos realizados até aqui indicaram que a lama de anodização de alumínio usada como matéria-prima única ou combinada com outras se mostrou promissora para a obtenção das estruturas de coríndon e mulita, respectivamente. A combinação com outras matérias-primas trouxe como principal vantagem a possibilidade de redução das temperaturas de síntese do pigmento.

3 - As estruturas de mulita e coríndon podem ser obtidas pelo método de síntese usado neste estudo. Os espectros de raios x indicaram a formação das estruturas mostrando como principais fases mulita e alumina, tendo sílica e alumina-  $\beta$  como fases secundárias.

4 - As estruturas obtidas a partir de resíduos, usadas como base para produzir pigmentos cerâmicos se mostraram adequadas. Podendo ser usadas para obter pigmentos resistentes a alta temperatura e aos efeitos agressivos provocados pelo vidro durante a queima.

## **II – Quanto à caracterização dos pigmentos obtidos**

1- O uso conjunto das técnicas aqui apresentadas constituem um ferramenta importante que podem fornecer informações objetivas relacionadas a caracterização de pigmentos obtidos a partir de resíduos e ao controle das propriedades desejadas para o produto final. Embora não seja a resposta definitiva para todos os problemas encontrados na produção de pigmentos, podem fornecer respostas importantes para as questões ligadas a melhoria da qualidade dos pigmentos já existentes e a busca por novos.

2- A determinação dos parâmetros de rede usando o método Rietveld pode ser utilizada como resultado importante na tentativa de se entender o fenômeno de incorporação de íons em uma estrutura.

3- O cálculo dos parâmetros de rede obtidos a partir das análises de difração de raios x ajudam a confirmar a formação de solução sólida mediante a expansão provocada na rede cristalina pela incorporação dos íons cromóforos.

4- As micrografias obtidas dos pigmentos mostram que os íons cromóforos estão distribuídos de forma homogênea por toda a matriz.

5- A adição dos óxidos de ferro, cromo e manganês a lama de anodização gerou diferentes tonalidades, variando de verde, rosa e bege.

6- Verificou-se a partir dos dados de caracterização que os pigmentos que se mostraram mais promissores foi os com a adição de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Apresentaram tonalidades mais fortes que se mantiveram quando adicionados aos vidrados.

### **III – Quanto à aplicabilidade do pigmento desenvolvido**

1- O poder pigmentante dos pigmentos foi testado em 4 tipos de vidrado: mate cálcio, mate zinco, cristalino e opaco. Nas peças testadas não foram detectados defeitos superficiais.

2 - As cores desenvolvidas são dependentes do tipo de vidrado (composição, nível de opacidade e natureza dos cristais). As peças testadas a 1050 e 1130°C mostraram pequena variação na tonalidade indicando que a estabilidade de um pigmento é dependente do ambiente no qual este está inserido.

3- Apesar de ser constatada a estabilidade térmica e química dos pigmentos nas condições inicialmente testadas (temperatura de queima de 1130°C), variações na cor dos vidrados foram produzidas pela variação da temperatura. Isso mostra a importância de verificar as propriedades do vidrado utilizado, ou seja, a caracterização da frita e seus componentes é de fundamental importância para identificar os fenômenos e fatores que podem estar contribuindo para alterações na cor dos vidrados, bem como todos os parâmetros envolvidos no processo.

## 8.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para dar prosseguimento ao presente estudo, tem-se:

- Testar a adição de diferentes percentuais de cromóforos. A determinação do percentual ótimo de cromóforo, pode ser utilizada para confirmar o percentual de cromóforo incorporada na estrutura;
- Testar o pigmento em diferentes temperaturas. Estudar o comportamento do pigmento em várias temperaturas de queima auxilia na identificação de problemas relacionados a estabilidade do mesmo;
- Comparar com pigmentos comerciais desses sistemas;
- Otimizar o processo usando mineralizadores. O uso de mineralizadores pode aumentar o poder pigmentante, bem como reduzir as temperaturas de síntese;

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

ABREU, M. A.; TOFFOLI, S. M. Reciclagem de resíduos sólidos industriais das indústrias automobilísticas e siderúrgicas como pigmento cerâmico. **Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, São Paulo, SP, Mai., 2002, p.1281-92.

AGHABABAZADEH, R.; MIRHABIBI, A. R.; et al..Synthesis and characterisation of chromium oxide as a pigment for high temperature application. **Pigment & Resin Technology**, v.32, n. 3, 2003, p. 160-65.

ALUMICOLOR. **Anodização de Alumínio** (Documento eletrônico). Visto em maio. 2003. <http://www.alumicolor.com.br>

ANOBRIL. **Anodização e Extrusão de Alumínio** (Documento eletrônico). Visto em maio.2003. <http://www.anobril.com.br>

ANODILUX. **Anodização de Alumínio** (Documento eletrônico). Visto em abril. 2004. <http://anodilux.com.br>

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: NBR 12609 – **Tratamento de superfície do alumínio e suas ligas – anodização para fins arquitetônicos**. Out. 2003

BLASSE, G. GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**. Berlin: Springer, 1994.

BONDIOLI, F.; FERRARI, A. M.; MANFREDINI, T.; CARACOCHE, M.C. Inorganic pigments for ceramic application: New systems and synthesis methods. **Actas X Congreso Argentino e Internacional de Cerámica, Vidro y Refractário/ V Congreso de Cerámica del Mercosur**. Buenos Aires, Argentina, Sep., 2000a, p.9-16.



\_\_\_\_\_ BARBIERI, L.; MANFREDINI, T. Grey ceramic pigment (Fe, Zn) Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtained from industrial fly-ash. **Tile & Brich Int.**, v.16, n.4, 2000b, p.246-48.

\_\_\_\_\_ MANFREDINI, T.; PELLACANI, G. C. Inorganic pigments for ceramics tiles: Characteristics and industrial applications. **Interceram**, v.48, n.6, 1999, p. 414-22.

\_\_\_\_\_ MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A. P. N. Pigmentos Inorgânicos: Projeto, produção e aplicação industrial. **Cerâmica Industrial**, v. 3, n. 4-6, 1998a, p.13-17.

\_\_\_\_\_ FERRARI, A. M.; LEONELLI, C.; MANFREDINI, T. Syntheses of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/silica red inorganic inclusion pigments for ceramic applications. **Materials Research Bulletin**, v.33, n. 5, 1998b, p. 723-29.

BURGYAN, A.; EPPLER, R. A. Classification of mixed-metal-oxide inorganic pigments. **Ceramic Bulletin**, v.62, n. 9, 1983, p. 1001-03.

BURGYAN, A. In: **Pigment Handbook: Applications and Markets**. Pigmentation of ceramics. New York: Temple C. Patton, 1973, p.

CARDA, J.; MONRÓS, G. Et al.. In: **Nuevos Productos y Tecnologías de Vidrados y Pigmentos Cerámicos: su fabricación y utilización**. Enfoques actuales en la búsqueda de pigmentos cerámicos. Faenza Editrice Ibérica. Barcelona: 1992, p.165-81.

DELMAS, F.; GONÇALVES, L.; NATÁRIO, A. Produção de alumina a partir de lammas de anodização de alumínio. **8º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Materiais**. Marinha Grande, Portugal, Jun., 1997.

EPPLER, R. A.; EPPLER D. R. **Glazes and glass coatings**. Ohio: The Am. Ceramic Society, 2000, 323p.

EPPLER, D. R.; EPPLER R. A. The relative stability of ceramic pigments. **Ceramic Eng. Sci. Proc.**, v. 18, n. 2, 1997, p. 139-49.

EPPLER, R. A. Selecting ceramic pigments. **Ceramic Bulletin**, v. 66, n.11, 1987, p.1600-04.

FERREIRA, J.M.F.; OLHERO, S.M. Al-rich sludge treatments towards recycling. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, 2002, p. 2243-49.

GRANDINI, J. A. **Contramarco & Companhia**, ano 1, n. 11, Dez., 2000, p.28-33.

HUHEEY, J. E. **Inorganic Chemistry**, Harper & Row, New York, 1983.

HEINE, H. In: **Industrial Inorganic Pigments**. Introduction. 2. ed. Alemanha: Gunter Buxbaum, 1998, p. 1-40.

INTERNATIONAL STANDARD: ISO 14040 – **Environmental management: Life cycle assessment – Princípios and framework**. Jun. 1997.

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

LABRINCHA, J. A.; PEREIRA, D. A.; BOÍÁ, C. Materiais à base de alumina obtidos por sinterização de lamelas de anodização e lacagem de alumínio, **Patente**. PN nº 102 573, Aveiro. Mar., 2001b.

LABRINCHA, J.A. et al. Pastas cerâmicas contendo resíduos de tratamento de casco de vidro reciclado. **Patente**. PN nº 102574, Aveiro. Mar., 2001a.

LINOCOLOR CORPORATE. **Colorcan** (Documento eletrônico). Visto em mar 2003. <http://www.linocolor.com>

LÓPES, P. E.; CASTELLÓ, J. B. C.; CORDONCILLO, E. C. **Esmaltes y Pigmentos Cerámicos**. Castellón: Faenza Editrice Ibérica, Tomo I, 2001. 300p.

LÓPES, P. E.; MONZONÉS, C. G.; NAVARRO, J. A. Cr-SnO<sub>2</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> based ceramic pigments. **Ceramic Bulletin**, v. 63, n. 12, 1984, p. 1492-94.

MATTHES, E. W. **Vidriados Cerámicos: Fundamentos propiedades recetas métodos.** Barcelona: Omega, 1990.

MILANEZ, K. W. **Incorporação de resíduo de galvanoplastia na produção de pigmentos inorgânicos.** Florianópolis, SC, 2003. Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina, 2003. 75p.

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.

MUÑOZ, R.; FORNÓZ, R. BELLMUNT, Y. Et al.. Problemática medioambiental de pigmentos cerámicos que contienen cromo: optimización de su síntesis. **Qualicer.** Castellón, España, 2002, p. PGI 159-74.

MUÑOZ, R.; MASÓ, N.; JULIÁN, B. Et al.. Environmental study of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> green ceramic pigment synthesis. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 24, 2004, p. 2087-94.

NASSAU, K. **The physics and chemistry of color: The fifteen causes of color.** New York: John Wiley and Sons, 1983.

NAVARRETE, E. L.; CABALLERO, A.; ELIPE, A.R. G.; OCAÑA, M. Chemical state and distribution of Mn ions in Mn-doped  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solutions prepared in the absence and the presence of fluxes. **J. Eur. Ceram. Soc.** v. 24, 2004, p. 2087-94

NORTON, F.H. **Cerámica Fina – Tecnología y aplicaciones.** Barcelona: Ediciones Omega, 1988.

OLGA COLOR SPA – **Anodização de Alumínio.** (Documento eletrônico). Visto em abril de 2002. [www.olgacolorspa.com.br](http://www.olgacolorspa.com.br).

OZEL, E.; TURAN, S. Production and characterisation of iron-chromium pigments and their interactions with transparent glazes. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 23, 2003, p. 2097-2104.

PEDROSA, I. **Da Cor à Cor inexistente**. 9.ed. Rio de Janeiro: Léo Christiano Editorial, 2003.

PEREIRA, M. D. **Optimização das condições de processamento para incorporação de resíduos industriais de alumínio em materiais cerâmicos estruturais**. Guimarães, Portugal, 2002. Tese. Universidade do Minho.2002.

PÉREZ, E. A. **Apuntes de esmaltes y colores cerámicos – Cerámica industrial**. Instituto de Formación Profesional de Castellón, España, 1991.

PERNICK, J In: **METALS HANDBOOK**. Aluminum Anodizing. Corrosion. 9 ed. ASM International, v. 13, 1987.

RIBEIRO, M.J.; TULYAGANOV, D.U.;et al. Recycling of Al-rich industrial sludge in refractory ceramic pressed bodies. **Ceramics International**, v.28, 2002, p. 319–326.

SALA; **Colore, Pigmenti e Colorazione in Ceramica**, Editora SALA srl, Modena – Italia, 2003.

SCARINCI, G.; BRUSATIN G. et al. Vitrification of industrial and natural wastes with production of glass fibers. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 20, 2000, p. 2485-2490

SILVA, P. F. **Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas**, Belo Horizonte, Imprensa Universitária UFMG, 1981.

STEFANI, R. **Pigmentos cerâmicos rosa de cromo-estanho**. São Paulo, SP, 1997. Tese. Universidade Federal de São Carlos. 1997. 104 p.

TILLEY, R. **Colour and the Optical Properties of Materials**, John Wiley & Sons, England, 2000.

VAN VLACK, L.H. **Propriedade dos Materiais Cerâmicos.** São Paulo: Edgard Blücher, 1973.

WYSZECKI, G; STILES, W.S. **Color Science: Concepts and methods, quantitative data and formulae.** New YORK, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley and Sons 1982.

## BIBLIOGRAFIA

---

ABES - **Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental.**  
<http://www.abes-dn.org.br>.

AGENDA 21. Ministério do Meio Ambiente. Disponível em:  
<<http://www.mma.gov.br>>.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004:** Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 14001:** Sistemas de Gestão Ambiental: especificação e diretrizes para uso. Rio de Janeiro, 1996. 14p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 14004:** Sistemas de Gestão Ambiental: Diretrizes gerais sobre princípios, sistemas e técnicas de apoio. Rio de Janeiro, 1996.

BRASIL. **Lei da Política Nacional do Meio Ambiente.** Lei nº 6.938, de agosto de 1981. Dispõe sobre Política Nacional do Meio Ambiente e dá outras providências. Brasília, DF. Ministério do Meio Ambiente, 2000.

CALLISTER Jr, W. D. *Materials Science and Engineering – An Introduction.* John Wiley & Sons, Inc, Third Edition, 1994.

CEMPRE - **Compromisso Empresarial para Reciclagem.** <http://www.cempre.org.br/>

CETESB - **Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental.**  
<http://www.cetesb.sp.gov.br>

CONAMA – **Conselho Nacional do Meio Ambiente.** <http://www.conama.gov.Br>  
EPA – Environmental Protection Agency / United States. <http://www.epa.gov>.

ESTRELA, S.P. **Diagnóstico de resíduos sólidos industriais em Santa Catarina.** Florianópolis, SC, 1996. Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina. 1996. 181p.

GOMES, V. Et al, Aluminum rich sludge as raw material for the ceramic industry. **Interceram**, v. 52, n. 1, 2003.

IBAMA – **Intituto Brasileiro de Recursos Renováveis.** <http://www.ibama.gov.br>

IDEMA - **Instituto de Desenvolvimento Econômico e Meio Ambiente.** <http://www.idema.rn.gov.br>

MMA - **Ministério do Meio Ambiente.** <http://www.mma.gov.br/>

OLIVEIRA, A. P. N.; ALARCON, O. E. Vitro-cerâmicos: características, propriedades e aplicações industriais. **Cerâmica Informação**, nº 1, nov./dez., 1998, p. 85-92.

PERKAMPUS, H. H; **Encyclopedia of Spectroscopy.** New York: VCH, 1995.

REED, J.S. **Introduction to principles of ceramic processing,** New York, Wiley, 1988.

SEGARA, A. M.; **Análisis Microestructural de la Devitrificación de Vidrados Cerâmicos.** Castellón. España, 2003. Tesis Doctoral. Universitat Jaime I. 2003. 189p.

SCHABBACH, L. M; **Estudo da Espectrofotometria na Caracterização e Predição de Cores de Esmaltes Cerâmicos Monocromáticos Opacos.** Florianópolis, SC, 2004. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina. 2004.

SISINNO, C.L.S.; OLIVEIRA, R.M; **Resíduos Sólidos, Ambiente e Saúde: Uma visão multidisciplinar.** Rio de Janeiro: Editora Fiocruz, 2000. 138p.

THOMAS; **Ultraviolet and visible Spectroscopy.** New York. Second Edition, 2000.

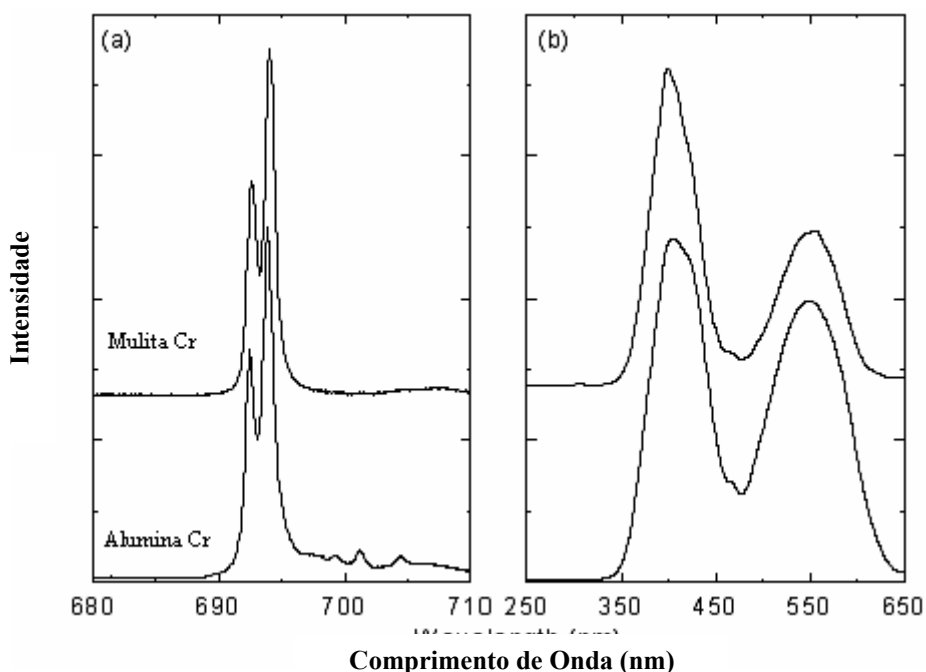
## APÊNDICES

---

### APÊNDICE I

Neste apêndice são encontradas as análises de espectroscopia por luminescência para os pigmentos mulita/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e coríndon/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### A1 - Espectros de Luminescência



**Figura 42** – Espectros de emissão e excitação dos pigmentos mulita/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e coríndon/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

O espectro de emissão dos pigmentos foram detectados sob dois comprimentos de onda de excitação que correspondem as transições  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  (400 nm) e  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  (560 nm) observadas no espectro de reflectância difusa. Os espectros são bastante similares, apresentando uma série de linhas finas atribuídas as transições  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ .

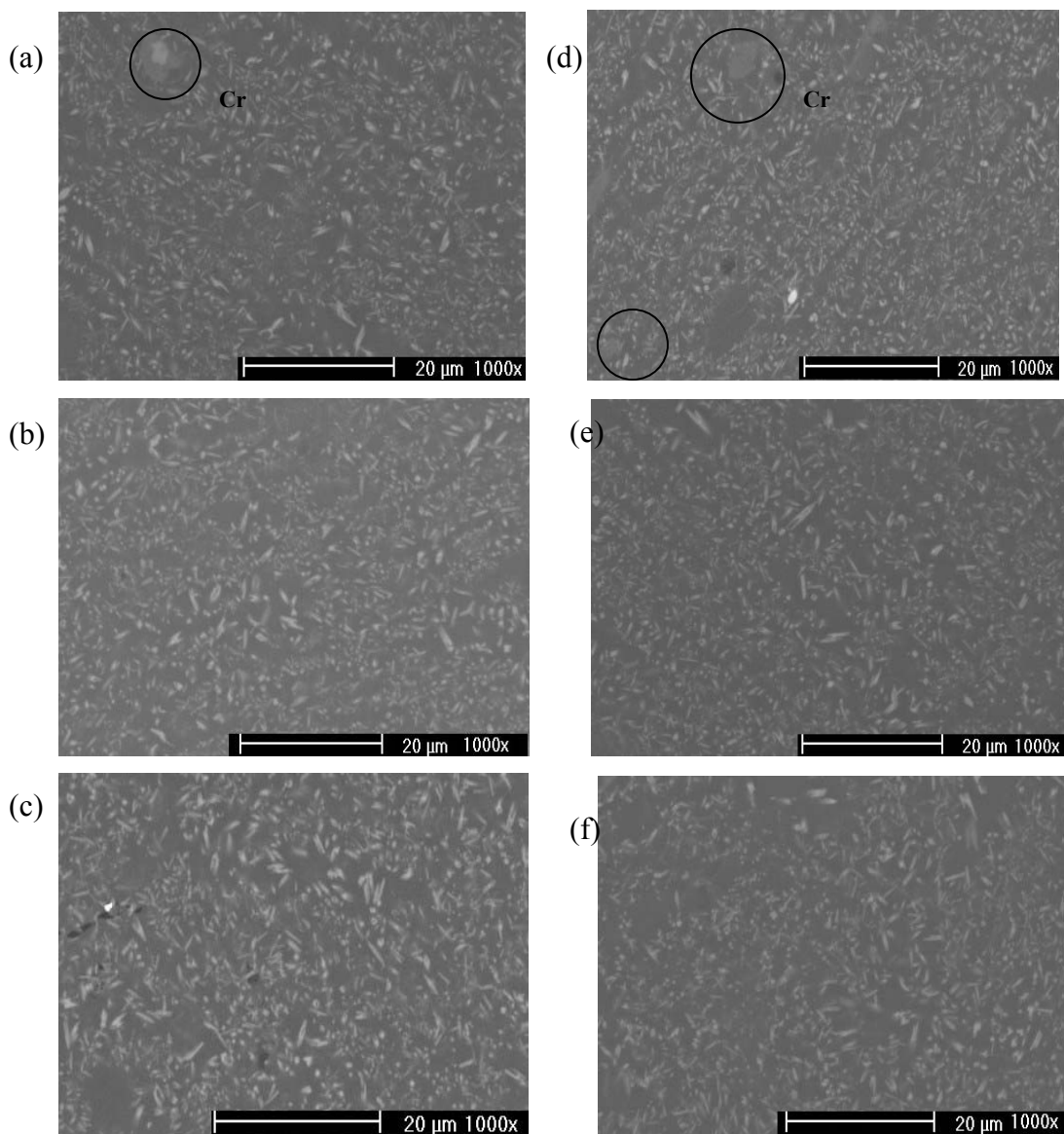


No espectro de excitação nenhuma mudança é observada nas linhas de emissão quando o comprimento de onda de excitação passa para 560nm. A Figura 42(b) ilustra o espectro de excitação monitorado próximo a transição  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$  para os dois pigmentos. O espectro apresenta duas bandas de picos largos próximas a 400 nm ( ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ ) e 560 nm ( ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ).

## APÊNDICE II

Neste apêndice são apresentadas as micrografias do vidro opaco com os pigmentos das estruturas de mulita e coríndon.

**A1 - Micrografias dos pigmentos com as estruturas de mulita e coríndon em vidro opaco**



**Figura 43** – Micrografia (MEV) de amostra de vidro opaco com os pigmentos (a) mulita/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , (b) mulita/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , mulita/ $\text{MnO}_2$ , coríndon/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , coríndon/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e coríndon/ $\text{MnO}_2$  - superfície sem ataque

### APÊNDICE III

Neste item são apresentados os resultados da caracterização das lamas produzidas no Brasil.

#### A1 - Dados referentes às lamas de anodização coletadas no Brasil

**Tabela 15** – Composição das lamas coletadas na Brasil.

Amostra	% massa				
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Outros
<b>Lama I</b>	75,87	3,82	0,28	15,32	4,71
<b>Lama II</b>	85,17	1,91	0,13	10,99	1,80

Por meio da análise de DRX verificou-se que a fase presente é alumina.

A composição química das amostras, aqui referenciadas como lama I e II, é apresentada na Tabela 15. Verificou-se que as lamas são compostas majoritariamente de alumina.

Através da análise térmica diferencial observou-se fortes picos endotérmicos que ocorrem a aproximadamente 200 °C, esses eventos podem corresponder à decomposição do hidróxido de alumínio. A literatura mostra que o hidróxido de alumínio decompõe-se em alumina entre 200- 250 °C. A partir dos dados de TG, verificou-se que as lamas apresentam perda de massa até 600°C e entre 600 – 1100°C, que podem estar associada à remoção de água e à reações de decomposição.

#### APÊNDICE IV

Neste apêndice encontram-se a relação dos artigos referentes a este trabalho que foram publicados.

##### Em Congressos

- 1 Alumina or mullite-based pigments made from several wastes or natural sub-products  
Symposium on Recycling – Waste Treatment and Clean Technology. 2004.  
Madrid, Spain.
- 2 Caracterização de resíduo industrial rico em  $Al_2O_3$  para fabricação de componentes  
cerâmicos. 47º Congresso Brasileiro de cerâmica. 2003. João Pessoa – PB
- 3 Resíduo de anodização de alumínio como matéria-prima para a indústria cerâmica.  
XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 2003. Natal –  
RN

##### Em Periódicos

- 1 Aluminum rich sludge as raw material for the ceramic industry  
Interceram – 52 (2003) n 1.
- 2 Resíduo de anodização de alumínio como matéria-prima para a indústria cerâmica.  
Revista Cerâmica Informação – Jul/ago (2002) n 23.
- 3 Ceramic pigment based on mullite structure obtained from al-sludge containing  
formulations – enviado para publicação no American Ceramic Bulletin.