

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

RAFAEL PALENSKE ANDRADE

CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DO CALCINADO DE XISTO
RETORTADO COMO PIGMENTO INORGÂNICO

PONTA GROSSA

2018

RAFAEL PALENSKE ANDRADE

CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DO CALCINADO DE XISTO RETORTADO
COMO PIGMENTO INORGÂNICO

Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em Química Aplicada no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof Dr. Eder Carlos Ferreira de Souza

PONTA GROSSA

2018

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

A553 Andrade, Rafael Palenske
Caracterização e avaliação da
viabilidade do calcinado de xisto
retortado como pigmento inorgânico/ Rafael
Palenske Andrade. Ponta Grossa, 2018.
152f.

Dissertação (Mestrado em Química
Aplicada - Área de Concentração: Química),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. Eder Carlos
Ferreira de Souza.

1.Xisto. 2.Xisto retortado. 3.Pigmento
inorgânico. 4.Cromóforo. I.Souza, Eder
Carlos Ferreira de. II. Universidade
Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em
Química Aplicada. III. T.

CDD: 547

TERMO DE APROVAÇÃO

RAFAEL PALENSKE DE ANDRADE

“CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DO CALCINADO DE XISTO RETORTADO COMO PIGMENTO INORGÂNICO”.

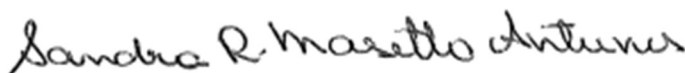
Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.



Orientadora : Prof. Dr. Éder Calos Ferreira de Souza
UEPG/PR



Prof.ª Dr.ª Marilena Valadares Folgueras
UDESC/SC




Prof.ª Dr.ª Sandra Regina Masetto Anunes
UEPG/PR

Ponta Grossa, 12 de abril de 2018.

AUTORIZAÇÃO

PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. – PETROBRAS, sociedade de economia mista, com sede à Avenida República do Chile, 65, Rio de Janeiro, RJ, inscrito no CNPJ nº. 33.000.167/001-01, neste ato representado por Arthur Hein Neto, Gerente de Operação da Industrialização do Xisto - SIX, portador da CI/RG nº [REDACTED] CPF/MF nº. [REDACTED] doravante denominada **PETROBRAS**, em atenção ao termo de cooperação técnico-científico firmado entre a **PETROBRAS** e **UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA (UEPG)**, vêm, por intermédio da presente autorizar a publicação da dissertação: **CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DO CALCINADO DE XISTO RETORTADO COMO PIGMENTO INORGÂNICO**, conforme minuta rubricada em anexo, de Rafael Palenske Andrade, portador do CI/RG nº [REDACTED] CPF/MF nº [REDACTED] com vistas a obtenção do título de Mestre em QUÍMICA APLICADA.


ARTHUR HEIN NETO
PETROLEO BRASILEIRO S/A

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradecer aos professores e professoras Sandra Regina Masetto Antunes, André Vitor Chaves de Andrade, Christiane Philippini Ferreira Borges e em especial ao meu professor/orientador Éder Carlos Ferreira de Souza, pessoas de notório conhecimento técnico e social, por toda dedicação e auxílio prestados ao longo de minha trajetória na UEPG. Profissionais que merecem, não apenas o meu reconhecimento, mas também da sociedade e principalmente do governo estadual.

À PETROBRAS/SIX e seus trabalhadores e trabalhadoras, em especial aos companheiros sindicalizados, que diante de toda e qualquer afronta aos direitos trabalhistas são um exemplo de união e perseverança.

Aos amigos e familiares que apoiaram, ajudaram e incentivaram meu crescimento pessoal e compreenderam as ausências de convívio. Destacam-se nesse grupo Sandra Stets, Andrea Borgatto Appolinario Drabecki, Fábio Malinoski e a vó Maria Andrioli Palenske.

RESUMO

Devido à crescente conscientização ecológica e questões econômicas, busca-se a utilização de matérias primas naturais na produção de pigmentos. Desta maneira, a utilização do calcinado de xisto retornado torna-se um potencial insumo na indústria de pigmentos inorgânicos. A utilização do retornado de xisto como matéria prima neste trabalho remete ao fato de ser um resíduo do processo PETROSIX®, atualmente sem nenhuma utilização comercial atrativa. O objetivo principal desta dissertação foi o de caracterizar e utilizar o calcinado de xisto retornado e o cromóforo extraído de sua constituição na pigmentação de esmaltes cerâmicos e polímeros. Através de análises físico-químicas foi possível concluir que o cromóforo presente no minério em estudo é a hematita. Este cromóforo foi extraído em solução ácida e precipitado em meio alcalino com fator de recuperação de 10,4%. As aplicações do cromóforo extraído em esmaltes cerâmicos apresentaram condições ótimas, quanto à estabilidade da cor e repetibilidade, quando em concentrações de 3% junto a uma fritada de baixa temperatura; situação não observada com a aplicação em concentrações de 5%, em fritadas de alta temperatura, vidro de para-brisa automotivo e com o calcinado de xisto retornado. No caso da aplicação em polímeros, pode-se concluir a significativa influência da concentração do calcinado de xisto retornado nos corpos de prova pigmentados; estes apresentaram condições apropriadas de dispersão e repetibilidade em concentrações de 3% em massa.

Palavras-Chave: xisto, xisto retornado, pigmento inorgânico, cromóforo.

ABSTRACT

Due to growing ecological awareness and economic issues, the use of natural raw materials in the production of pigments is sought. In this way, the use of the calcined retorted shale becomes a potential input in the industry of inorganic pigments. The use of retorted shale as raw material in this work refers to the fact that it is a byproduct of the PETROSIX® process, currently without any attractive commercial use. The main of this work was to characterize and use the schist calcined shale and the extracted chromophore in ceramic enamels and polymers pigmentation. Through physical chemical analysis was possible to conclude that the chromophore present is hematite. This chromophore was extracted in acid solution and precipitated in alkaline medium with 10.4% recovery factor. The chromophore extracted applications in ceramic glazes presented color stability and repeatability best conditions in concentrations of 3% with a low temperature frit; it was not observed in 5% application concentrations, in high temperature frits, automotive windshield glass using calcined retorted shale. In the case of polymers application is possible to conclude the significant concentration influence of the calcined of schist shrouded on the pigmented test pieces; these presented appropriate conditions of color homogeneity and repeatability in concentrations of 3% by mass.

Keywords: shale, retorted shale, inorganic pigment, chromophore.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos pigmentos conforme cor e origem.....	22
Figura 2 - Partículas, aglomerados e agregados.....	25
Figura 3 - Exemplo de diagrama de orbitais moleculares - estrutura tetraédrica	28
Figura 4 - Ligantes que atuam como doadores π	29
Figura 5 - Ligantes que atuam como receptores π	29
Figura 6 - Tipos de ligantes forte doadores π	30
Figura 7 - Transições de transferência de carga - complexo octaédrico	31
Figura 8 - Representação do sistema CIELab.....	32
Figura 9 - Xisto (folhelho pirobetuminoso) - formação Irati.....	38
Figura 10 - Classificação granulométrica (mm) da ABNT/NBR 6502	39
Figura 11 - Modelo estrutural da Ilita.....	40
Figura 12 - Modelo estrutural da montmorillonita	40
Figura 13 - Difratoograma do xisto cru - formação Irati	41
Figura 14 - Imagem de satélite; mina Dois Irmãos - extração do xisto.....	42
Figura 15 - Extração do xisto: (A) Escavadeira MARION; (B) Camada de xisto superior; (C) Camada de calcisto (com a camada de xisto inferior abaixo); (D) camada de xisto inferior	43
Figura 16 - Fluxograma do processo PETROSIX®	44
Figura 17 - Xisto retornado.....	46
Figura 18 - Difratoograma do xisto retornado - formação Irati.....	47
Figura 19 - Comparativo entre os difratogramas do xisto cru e xisto retornado – formação Irati	48
Figura 20 - Transportador de correias jusante (saída) ao vaso de pirólise	53
Figura 21 - Etapas do quarteamento manual	54
Figura 22 - (A) Moinho de mandíbulas e (B) Moinho de rolete.....	54
Figura 23 - Calcinado de xisto retornado em três diferentes granulometrias	55
Figura 24 - Agitador de peneiras RETSCH - PETROBRAS/SIX	56
Figura 25 - Termogravimétrico da marca LECO, modelo TGA-601	57
Figura 26 - Equipamento de fluorescência de raios X - LAMIR.....	60
Figura 27 - ICPOES VISTA MPX - VARIAN.....	62
Figura 28 - Espectrofotômetro UV-Vis com acessório barrelino - UEPG	63

Figura 29 - (A) Interação dos elétrons com a amostra; (B) MEV FEG TESCAN MIRA 3 LM	65
Figura 30 - Difratômetro de raios X, XRD6000 - SHIMADZU	67
Figura 31 - Espectrômetro Mössbauer - UFRGS	69
Figura 32 - Binil	71
Figura 33 - Porta amostra para conformação de polímeros	72
Figura 34 - Prensa hidráulica + porta amostra	73
Figura 35 - ERD em função das granulometrias - CXR-1	82
Figura 36 - Amostras de CXR1, CXR2 e CXR3 - 400#	84
Figura 37 - ERD - Amostra de CXR-1 em 400#	84
Figura 38 - ERD - Amostra de CXR-2 em 400#	84
Figura 39 - ERD - Amostra de CXR-3 em 400#	84
Figura 40 - ERD - Branco SPECTRALON.....	86
Figura 41 - ES - Ampliação de 5 kX	87
Figura 42 - ES - Ampliação de 10 kX	87
Figura 43 - ES - Ampliação de 20 kX	88
Figura 44 - ES - Ampliação de 20 kX	88
Figura 45 - EDS - Perfil químico com ampliação de 10 kX da região 1.....	89
Figura 46 - EDS - Perfil químico com ampliação de 10 kX - região 2.....	90
Figura 47 - EDS - Região com ampliação de 50 kX	91
Figura 48 - EDS - Região com ampliação de 10 kX.....	93
Figura 49 - Mapa elementar químico - Distribuição de elementos da Figura 48	93
Figura 50 - Difratograma do CXR-1 em função das granulometrias.....	96
Figura 51 - Difratograma do CXR-1, CXR-2 e CXR-3 - 400#	97
Figura 52 - Difratograma com identificação das estruturas cristalinas - Amostra 1 - 400#	98
Figura 53 - Espectros Mössbauer - CXR-1 em 400#.....	99
Figura 54 - Espectros Mössbauer - CXR-2 em 400#.....	99
Figura 55 - Espectros Mössbauer - CXR-3 em 400#.....	100
Figura 56 - Espectro de referência - ferro metálico	101
Figura 57 - Análise do planejamento fatorial fracionado 2^{3-1}	104
Figura 58 - Tempo x Concentração de H ₂ SO ₄	106
Figura 59 - Tempo X Volume	107
Figura 60 - Volume X Concentração de H ₂ SO ₄	107

Figura 61 - Etapas da extração do cromóforo no CXR.....	108
Figura 62 - Difratograma do PPT-1	112
Figura 63 - Difratograma do PPT-2	113
Figura 64 - PPT-2 calcinado - 400#.....	114
Figura 65 - ERD - Amostra de PPT-2.....	115
Figura 66 - ES de PPT-2 - 5 kX.....	116
Figura 67 - ES de PPT-2 - 10 kX.....	116
Figura 68 - ES de PPT-2 - 20 kX.....	117
Figura 69 - ES de PPT-2 - 50 kX.....	117
Figura 70 - EDS - PPT-2 - Região com ampliação de 20 kX - 1.....	118
Figura 71 - EDS - PPT-2 - Região com ampliação de 20000 X - 2	119
Figura 72 - EDS - Região com ampliação de 20 kX - PPT-2.....	120
Figura 73 - Mapa elementar químico - Distribuição de elementos da Figura 72	121
Figura 74 - Brancos FBT e VPB	122
Figura 75 - FBT + 3% de CXR-1 (1), CXR-2 (2) e CXR-3 (3).....	123
Figura 76 - FBT + 5% de CXR-1 (1), CXR-2 (2) e CXR-3 (3).....	123
Figura 77 - FBT + 3% de PPT-2 (P:3%) e 5% de PPT-2 (P:5%) - 1ª Aplicação	124
Figura 78 - ERD de FBT + 3% de PPT-2 - 1ª Aplicação	125
Figura 79 - VPB + 3% de CXR-1 (1), CXR-2 (2) e CXR-3 (3)	126
Figura 80 - VPB + 3% de PPT-2 (P:3%) e 5% de PPT-2 (P:5%)	126
Figura 81 - Branco de FAT	127
Figura 82 - FAT + 3% de CXR-1 (1), CXR-2 (2) e CXR 3 (3).....	128
Figura 83 - FAT + 3% de PPT-2 (P:3%) e 5% de PPT-2 (P:5%).....	128
Figura 84 - Repetição da aplicação de FBT + 3% de PPT-2 - 2ª Aplicação	129
Figura 85 - Repetição da aplicação de FBT + 5% de PPT-2.....	130
Figura 86 - ERD - Aplicação (A) - FBT + 3% de PPT-2 - 2ª Aplicação.....	131
Figura 87 - ERD - Aplicação (B) - FBT + 3% de PPT-2 - 2ª Aplicação.....	131
Figura 88 - Aplicação de MEM + 3% de CXR-1 (X1), CXR-2 (X2) e CXR-3 (X3) - 1ª Aplicação.....	133
Figura 89 - ERD de MEM + 3% de CXR-1	134
Figura 90 - ERD de MEM + 3% de CXR-2 - 1ª Aplicação	134
Figura 91 - ERD de MEM + 3% de CXR-3	134
Figura 92 - Aplicação de MEM + 3% de CXR-2 - 2ª Aplicação (X2-2 e X2-3).....	137
Figura 93 - Aplicação de MEM + 5% de CXR-2 (X2 - 5%)	137

Figura 94 - EDR - Aplicação de MEM + 3% de CXR-2 (X2-2) - 2ª Aplicação.....	138
Figura 95 - EDR - Aplicação de MEM + 3% de CXR-2 (X2-3) - 2ª Aplicação.....	138
Figura 96 - ERD de MEM + 5% de CXR-2	138
Figura 97 - Aplicação de MEM + 3% de PPT-2 - Replicatas: PIG 1, PIG 2 e PIG 3	141
Figura 98 - Aplicação de MEM + 5% de PPT-2 (PIG 5%)	142
Figura 99 - ERD de MEM + 3% de PPT-2 - PIG 1	143
Figura 100 - ERD de MEM + 3% de PPT-2 - PIG 2.....	143
Figura 101 - ERD de MEM + 3% de PPT-2 - PIG 3.....	143
Figura 102 - ERD de MEM + 5% de PPT-2 - PIG 5%	143

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Teor de umidade	75
Gráfico 2 - Teor de voláteis.....	76
Gráfico 3 - Teor de cinzas	76

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação dos pigmentos inorgânicos conforme a cor e considerações químicas.....	21
Quadro 2 - Diferenças entre pigmentos naturais X pigmentos sintéticos	24
Quadro 3 - Exemplos das 15 causas da cor	26
Quadro 4 - Percepção humana para diferentes valores de ΔE^*_{00} conforme norma DIN 6174.....	33
Quadro 5 – Composição de fritas comerciais brasileiras.....	34
Quadro 6 - Evolução do EBITDA/ROL (2010-2014) (%).....	36
Quadro 7 - FRX do xisto cru - formação Irati	41
Quadro 8 - FRX do xisto retornado - formação Irati	46
Quadro 9 - Comparativo entre os resultados de FRX do xisto cru e retornado.....	47
Quadro 10 - Massa de XR em cada amostragem	53
Quadro 11 - Nomenclatura das granulometrias.....	55
Quadro 12 - Amostras obtidas.....	56
Quadro 13 - Programação de aquecimento (termogravimetria).....	58
Quadro 14 - Parâmetros analíticos de FRX	60
Quadro 15 - Parâmetros analíticos do ICPOES - VARIAN MPX	62
Quadro 16 - Parâmetros analíticos do espectrômetro UV/Vis - ERD	63
Quadro 17 - Parâmetros analíticos do MEV.....	65
Quadro 18 - Parâmetros analíticos do difratômetro de raios X.....	67
Quadro 19 - Parâmetros analíticos da EM	69
Quadro 20 - Fatores e níveis do planejamento.....	70
Quadro 21 - Planejamento fatorial do tipo 2^3	70
Quadro 22 - Parâmetros dos ensaios de vitrificação cerâmica.....	71
Quadro 23 - Parâmetros analíticos do espectrômetro UV/Vis - ERD	73
Quadro 24 - Referência dos parâmetros Mössbauer para hematita.....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise termogravimétrica dos xistos retortados	77
Tabela 2 - Resultados de FRX - CXR-1, CXR-2 e CXR-3	78
Tabela 3 - Massas, volumes e fatores de diluição - ICPOES.....	79
Tabela 4 - Concentração de elementos (mg/Kg) nas amostras de calcinado de xisto retortado - ICPOES	80
Tabela 5 - Concentração de elementos (% em massa) nos CXR - ICPOES	81
Tabela 6 - Comparativo entre as técnicas de ICPOES e FRX	81
Tabela 7 - Coordenadas CIELab - Amostra CXR-1 - 100#, 200# e 400#.....	83
Tabela 8 - Coordenadas CIELab - Amostra CXR-1 - 400#.....	85
Tabela 9 - Coordenadas CIELab - Amostra CXR-2 - 400#.....	85
Tabela 10 - Coordenadas CIELab - Amostra CXR-3 - 400#	85
Tabela 11 - Variação de cor entre as médias das amostras de CXR.....	86
Tabela 12 - EDS - Composição da região 1	89
Tabela 13 - EDS - Perfil químico da região 2.....	90
Tabela 14 - Composições por EDS dos perfis químicos das regiões 1 e 2.....	91
Tabela 15 - EDS - Composição da região 2 (espectro 2), da Figura 47	92
Tabela 16 - EDS - Composição da região 3 (espectro 3), da Figura 47	92
Tabela 17 - Composição da região 4 (espectro 4), da Figura 47.....	92
Tabela 18 - Espectrometria Mössbauer - Parâmetros obtidos para CXR-1, CXR-2 e CXR-3.....	101
Tabela 19 - Planejamento fatorial fracionado 2^{3-1} com ponto central	103
Tabela 20 - Identidade do planejamento	104
Tabela 21 - Fator de recuperação	109
Tabela 22 - Massas, volumes e fatores de diluição - PPT-1	110
Tabela 23 - Massas, volumes e fatores de diluição - PPT-2	110
Tabela 24 - Concentração de elementos (mg/Kg e %) - PPT-1.....	111
Tabela 25 - Concentração de elementos (mg/Kg e %) - PPT-2.....	111
Tabela 26 - Coordenadas CIELab - Amostra de PPT-2.....	115
Tabela 27 - EDS - PPT-2 - Composição semi-quantitativa da Figura 70.....	118
Tabela 28 - EDS - PPT-2 - Composição semi-quantitativa da Figura 71	119
Tabela 29 - Composição EDS das regiões destacadas nas Figuras 70 e 71.....	120

Tabela 30 - Coordenadas CIELab da amostra de FBT + 3% de PPT-2 - 1ª Aplicação	125
Tabela 31 - Coordenadas CIELab da Aplicação (A) - FBT + 3% de PPT-2 - 2ª Aplicação	131
Tabela 32 - Coordenadas CIELab da Aplicação (B) - FBT + 3% de PPT-2 - 2ª Aplicação	131
Tabela 33 - Classificação DIN 6174 para as amostras de FBT + 3% de PPT-2	132
Tabela 34 - Coordenadas CIELab de MEM + 3% de CXR-1	134
Tabela 35 - Coordenadas CIELab de MEM + 3% de CXR-2	135
Tabela 36 - Coordenadas CIELab de MEM + 3% de CXR-3	135
Tabela 37 - Classificação DIN 6174 para as amostras de MEM + 3% de CXR-1, CXR-2 e CXR-3	136
Tabela 38 - Coordenadas CIELab da aplicação MEM + 3% de CXR-2 (X2-2) - 2ª Aplicação.....	138
Tabela 39 - Coordenadas CIELab da aplicação MEM + 3% de CXR-2 (X2-3) - 2ª Aplicação.....	139
Tabela 40 - Coordenadas CIELab de MEM + 5% de CXR-2	139
Tabela 41 - Classificação DIN 6174 para as amostras de MEM + 3% de CXR-2 e MEM + 5% de CXR-2	140
Tabela 42 - Coordenadas CIELab de MEM + 3% de PPT-2 - PIG 1	143
Tabela 43 - Coordenadas CIELab de MEM + 3% de PPT-2 - PIG 2.....	144
Tabela 44 - Coordenadas CIELab de MEM + 3% de PPT-2 - PIG 3.....	144
Tabela 45 - Coordenadas CIELab de MEM + 5% de PPT-2 - PIG 5%	144
Tabela 46 - Classificação DIN 6174 para as amostras de MEM + 3% de PPT-2 e MEM + 5% de PPT-2	145

LISTA DE SIGLAS

ABCERAM - Associação Brasileira de Cerâmica;
ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química;
CIE - Comissão Internacional de Iluminação;
C-LABMU - Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa;
CNAE - Classificação Nacional de Atividades Econômicas;
CXR - Calcinado de Xisto Retortado;
DMT - Dimetiltriptamina;
DRX – Difração de Raios X;
EBITDA/ROL - *Earnings Before Interest, Taxes, Depreciation and Amortization*;
EDS - Espectroscopia de raios X por dispersão em energia;
EM - Espectrometria Mössbauer;
ERD - Espectrômetria de Reflectância Difusa;
FBA - Frita de Alta Temperatura;
FBT - Frita de Baixa Temperatura;
FRX: Fluorescência de raios X;
ICPOES: Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado;
LAMIR - Laboratório de Análise de Minerais e Rochas;
MEM - Metil-etil-metacrilato;
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura;
PIG - Aplicação do PPT-2;
PPT-1 - Fração Insolúvel 1;
PPT-2 - Fração Insolúvel 2;
TG: Termogravimetria;
UEPG: Universidade Estadual de Ponta Grossa;
UFPR - Universidade Federal do Paraná;
UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul;
UO/SIX - Unidade Operacional da Superintendência da Industrialização do Xisto;
VPB - Vidro de Para-brisa;
WDS - Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Comprimento de Onda;
XR - Xisto Retortado.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 PIGMENTOS	20
2.2 ORIGEM DA COR EM PIGMENTOS	26
2.3 PIGMENTOS EM ESMALTAÇÃO CERÂMICA E APLICAÇÃO EM POLÍMEROS	33
2.4 DADOS ECONÔMICOS E DESENVOLVIMENTO DE PIGMENTOS INORGÂNICOS	35
3 XISTO	37
3.1 COMPOSIÇÃO DO XISTO	38
4 DELIMITAÇÃO DO PROBLEMA E HIPÓTESES	50
5 OBJETIVOS	51
5.1 OBJETIVOS GERAIS	51
5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	51
6 MATERIAL E MÉTODO	52
6.1 AMOSTRAGEM	52
6.2 PREPARO DAS AMOSTRAS	53
6.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS	57
6.3.1 Termogravimetria (TG)	57
6.3.2 Fluorescência de Raios X	59
6.3.3 Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICPOES)	60
6.3.4 Espectrometria de Reflectância Difusa (ERD)	62
6.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	63
6.3.6 Difractometria de Raios X (DRX)	65
6.3.7 Espectrometria Mössbauer	67
6.4 EXTRAÇÃO QUÍMICA DO CROMÓFORO PRESENTE NO CXR	70
6.5 APLICAÇÃO DO CXR E DO CROMÓFORO EXTRAÍDO DO CXR (PPT-2) EM ESMALTAÇÃO CERÂMICA	70
6.6 APLICAÇÃO DO CXR E DO CROMÓFORO EXTRAÍDO DO CXR (PPT-2) EM POLÍMEROS	72
6.7 ANÁLISE DE COR APÓS AS APLICAÇÕES	73

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
7.1 TERMOGRAVIMETRIA DO CXR.....	75
7.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX) DO CXR	77
7.3 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA EM PLASMA (ICPOES) DO CXR	79
7.4 ESPECTROMETRIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA (ERD) DO CXR.....	82
7.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DO CXR.....	87
7.5.1 Elétrons Secundários (ES)	87
7.5.2 Espectrometria de Raios X por Dispersão em Energia (EDS) Acoplada ao MEV	88
7.6 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) DO CXR.....	95
7.7 ESPECTROMETRIA MÖSSBAUER DO CXR	98
8 EXTRAÇÃO DO CROMÓFORO	103
8.1 ANÁLISE DOS EFEITOS	104
8.2 EXTRAÇÃO QUÍMICA DO CROMÓFORO DO CXR PARA OBTENÇÃO DO PIGMENTO	108
8.3 ANÁLISES DAS FRAÇÕES PRECIPITADA (PPT-1) E EXTRAÍDA (PPT-2) DO CXR.....	110
8.3.1 ICPOES do PPT-1 e PPT-2	110
8.3.2 Difratometria de Raios X do PPT-1 e PPT-2	111
8.3.3 Espectrometria de Reflectância Difusa (ERD) do Cromóforo Extraído (PPT-2)	113
8.3.4 FE-MEV/EDS da Amostra de PPT-2	116
8.3.4.1 Elétrons Secundários (ES)	116
8.3.4.2 Espectrometria de Raios X por Dispersão de Energia (EDS).....	117
9 APLICAÇÃO DO CALCINADO DE XISTO RETORTADO (CXR) E DO CROMÓFORO EXTRAÍDO (PPT-2)	121
9.1 APLICAÇÕES DE CALCINADO DE XISTO RETORTADO (CXR) E DO CROMÓFORO EXTRAÍDO (PPT-2) SOBRE PEÇAS CERÂMICAS (ESMALTAÇÃO)	122
9.1.1 Aplicações em Frita de Baixa Temperatura (FBT) e Vidro de Para-brisa (VPB)	122
9.1.2 Aplicações em Frita de Alta Temperatura (FAT)	127

9.1.3 Repetibilidade e Defeitos Superficiais das Aplicações do Cromóforo Extraído (PPT-2) + Frita de Baixa Temperatura (FBT)	129
9.2 APLICAÇÃO DE CALCINADO DE XISTO RETORTADO (CXR) E DO CROMÓFORO EXTRAÍDO, FRAÇÃO INSOLÚVEL 2 (PTT-2), EM POLÍMEROS .	132
9.2.1 Aplicação dos Calcinaos de Xisto Retortado (CXR) + Metiletil Metacrilato (MEM)	132
9.2.2 Repetibilidade das Aplicações (Mesma Amostra) do Calcinado de Xisto Retortado – Amostra 2 (CXR-2) + MetiletilMetacrilato (MEM)	136
9.2.3 Aplicação de PPT-2 + MEM	141
10 CONCLUSÃO	146
11 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	147
REFERÊNCIAS	148

1 INTRODUÇÃO

Diante da exploração do xisto pela PETROBRAS/SIX no município de São Mateus do Sul para obtenção de produtos como gás combustível, gás liquefeito de xisto, nafta, óleos combustíveis, enxofre e água de xisto, há geração de um resíduo denominado xisto retortado.

Apesar de várias pesquisas apontarem o referido resíduo como potencial insumo agrícola, ainda não há licença ambiental que permita sua utilização na agricultura, ou seja, acaba por retornar às valas de mineração para posterior processo de recuperação ambiental da região já explorada.

Significativos custos são associados a processos de extração mineral, dessa maneira, o interesse relacionado ao aproveitamento máximo do xisto se faz necessária.

Uma potencial opção relacionada ao aproveitamento do xisto retortado é a sua utilização como pigmento inorgânico. Na condição de calcinado de xisto retortado, passa a ser um considerável agente pigmentante quando aplicado em esmaltações cerâmicas e polímeros. Estas aplicações podem ser estendidas ao produto obtido pela extração química do cromóforo presente no referido minério calcinado.

Através de análises físico-químicas, características intrínsecas dos potenciais pigmentos podem ser justificadas e por consequência determinar a viabilidade do referido resíduo de xisto como pigmento inorgânico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PIGMENTOS

Pigmentos conforme a definição mais atual é uma substância que contém pequenas partículas que são praticamente insolúveis no meio aplicado, usados não apenas por conta de suas características de pigmentação, mas também por conta de suas propriedades:

- Químicas e Físicas: umidade, quantidade de sais, materiais solúveis em água ou ácido, tamanho da partícula, densidade e dureza;
- Estabilidade: resistência à luz, calor, intempéries, assim como a conservação do brilho;
- Características de Ligação: propriedades das interações, dispersividade, compatibilidade e efeitos quanto à solidificação. (BUXBAUM, G.; PFAFF, G., 2005)

Pigmentos diferem dos corantes, pois sua coloração é proporcionada pela simples dispersão mecânica no meio a ser pigmentado, ou seja, não perde suas características estruturais e cristalinas. Já os corantes (compostos solúveis em um substrato), penetram no material a tingir (sobretudo têxteis), não apenas lhe proporcionando coloração, mas também reagindo com este material. (CASQUEIRA, R. G., SANTOS, S. F., 2008. BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; NOVAES DE OLIVEIRA, A. P., 1998)

A classificação dos pigmentos pode ser realizada de várias maneiras: com base na origem, cor, constituição química, método de separação e uso. (BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; NOVAES DE OLIVEIRA, A. P., 1998. MONRÓS, G. et al., 2003)

Conforme a norma internacional ISO 4618-1 - *Paints and varnishes - Terms and definitions for coating materials*, as denominações utilizadas para caracterização de pigmentos são classificadas conforme a cor e considerações químicas (Quadro 1).

Quadro 1 - Classificação dos pigmentos inorgânicos conforme a cor e considerações químicas

Termo	Definição
Pigmentos Brancos	O efeito óptico é causado pela dispersão não seletiva da luz.
Pigmentos Coloridos	O efeito óptico é causado pela absorção seletiva da luz e, também, pela grande seletividade da dispersão luminosa.
Pigmentos Negros	O efeito óptico é causado pela absorção não seletiva da luz.
Pigmentos de Efeito	O efeito óptico é causado por uma reflexão regular ou de interferência.
Pigmentos de Efeito Metálico	A reflexão regular ocorre em partículas de pigmento metálico, principalmente partículas planas e paralelas.
Pigmentos de Brilho Perolado	A reflexão regular ocorre em planos de pigmento paralelos - com alto índice de refração.
Pigmentos de Interferência	O efeito óptico dos pigmentos coloridos com brilho é causado total ou principalmente pelo fenômeno da interferência.
Pigmentos Luminescentes	O efeito óptico é provocada pela capacidade do pigmento em absorver a radiação eletromagnética e emití-la em um maior comprimento de onda.
Pigmentos Fluorescentes	A radiação eletromagnética de um maior comprimento de onda é emitida imediatamente após excitação.
Pigmentos Fosforescentes	A radiação eletromagnética com um grande comprimento de onda é emitida, por várias horas, após excitação

Fonte: BUXBAUM, G. e PFAFF, G., 2005

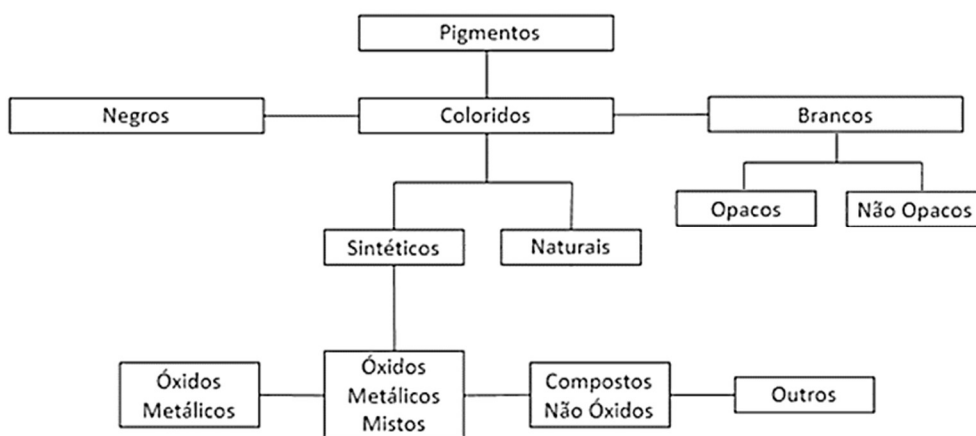
São geralmente óxidos, sulfetos, óxidos-hidróxidos, silicatos, sulfatos e carbonatos de um componente simples (inclusão de apenas um composto pigmentante) ou fases mistas (mistura de diferentes compostos pigmentantes), classificados como:

- Pigmentos Estruturais: nesse caso os agentes cromóforos estão integrados à estrutura cristalina do material pigmentante, ou seja, fazem parte da estrutura cristalina do pigmento.
- Solução sólida de um cromóforo em uma rede cristalina hospedeira: o cromóforo se incorpora à cela unitária ao substituir um dos cátions formadores da estrutura cristalina.

- Pigmentos de oclusão ou encapsulados: os íons cromóforos estão encapsulados intersticialmente em uma rede cristalina hospedeira.
- Pigmentos mordentes: o cromóforo está incorporado na superfície de uma estrutura hospedeira. Esta pode adsorver, sobre sua superfície, o cromóforo mediante forças de London. (MONRÓS, G. et al., 2003)

Outra classificação caracteriza os pigmentos de acordo com a cor e origem, conforme apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Classificação dos pigmentos conforme cor e origem



Fonte: adaptado de MONRÓS, G. et al., 2003

Os pigmentos naturais, por vezes denominados pigmentos minerais, destacam-se por serem encontrados diretamente na natureza e poderem ser utilizados diretamente ou como matéria prima na produção de outros pigmentos. (CASQUEIRA, R. G. e SANTOS, S. F., 2008)

Por muitos anos foram os únicos pigmentos conhecidos e ainda hoje apresentam um grande emprego na indústria, pois conferem ótimas propriedades pigmentantes com baixo custo e em uma ampla faixa de cores. Estas cores dependem do mineral utilizado e do tratamento aplicado; para minerais contendo ferro, por exemplo, destacam-se nesta classificação pigmentos de cor amarela (goetita, limonita), vermelha (hematita, pirita), marrom (siderita calcinada) e preta (magnetita). (CASQUEIRA, R. G. e SANTOS, S. F., 2008; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M.; MADEIRA, V. S, 2010)

Já os pigmentos Sintéticos, também denominados pigmentos inorgânicos complexos, são aqueles elaborados/sintetizados mediante procedimentos químicos; a princípio, desenvolvidos com o objetivo de aperfeiçoar características não observadas nos pigmentos naturais. Nesta classificação destacam-se pigmentos com propriedades anticorrosivas, piezoelétricas, de elevada estabilidade térmica, baixa toxicidade, entre outras. As principais rotas de síntese para produção de pigmentos sintéticos são:

- **Métodos convencionais:** baseia-se na mistura de óxidos e tratamento térmico, geralmente em temperaturas elevadas (acima de 1000°C); método relativamente barato e de maior utilização na indústria. Algumas situações exigem, devido ao tempo e energia despendidos, a adição de substâncias mineralizadoras (até 10% m/m) para diminuição do potencial químico do óxido pigmentante e consequente diminuição de sua temperatura de fusão.
- **Precipitação:** essa técnica permite incorporar um cromóforo solúvel a uma solução sólida durante a sua formação ou através da adsorção em superfície. No entanto, requer altas temperaturas de calcinação e formam pós com elevados tamanhos de partículas.
- **Método Sol-Gel:** através de reações de hidrólise e policondensação em baixa temperatura há a formação de géis, que são convertidos em pós por tratamento térmico. Processo relativamente caro, devido ao alto custo dos reagentes utilizados, entretanto, há um maior controle da morfologia dos pós e supressão da etapa de moagem.
- **Método dos Precursores Poliméricos (Método Pechini):** Ocorre da formação de quelatos entre um cromóforo (geralmente cátions metálicos) com um ácido hidrocarboxílico (exemplo: ácido cítrico), seguido da poliesterificação com um poliálcool (exemplo: etilenoglicol) e consequente polimerização (condensação). Tratamentos térmicos possibilitam a obtenção do pó com pequeno tamanho de partícula, boa homogeneidade, baixo custo e temperatura de processamento (em torno de 800 °C).
- **Método de polimerização de complexos (Pechini Modificado):** consiste na preparação de compostos de coordenação metálicos, solúveis em água, com ácidos carboxílicos, seguido da adição de um poliálcool, que promove a polimerização dos referidos complexos. Difere do método Pechini convencional

devido à etapa de formação de compostos de coordenação, ou seja, na maneira de preparação da resina.

- **Método de reação de combustão:** com a utilização de agentes oxidantes, como sais dos cátions de interesse, e um agente redutor, como um ácido policarboxílico é efetuado uma reação de combustão, onde os gases liberados possibilitam limitar o contato interpartículas, com obtenção de pós ultrafinos de elevada pureza, aspecto poroso, homogeneidade química e composição estequiométrica controladas. (CASQUEIRA, R. G., SANTOS, S. F., 2008; COSTA. G. et al., 2005)

As principais diferenças entre um pigmento natural e um sintético podem ser observadas no Quadro 2.

Quadro 2 - Diferenças entre pigmentos naturais X pigmentos sintéticos

Natural	Sintético
Minério processado	Processo químico
Alto consumo de produto	Baixo consumo de produto
Alto teor de impurezas	Baixo teor de impurezas
Custo mais baixo	Custo mais alto
Opacidade mais baixa	Opacidade mais alta
Poder de coloração menor	Poder de coloração maior
Saturação de cor menor	Saturação de cor maior
Estável frente as aplicações	Estável frente as aplicações
Limitações colorimétricas	Altos parâmetros colorimétricos

Fonte: adaptado de LIMA, R. C., 2006

Devido aos custos dos métodos sintéticos de produção e a crescente conscientização ecológica, busca-se a utilização de matérias primas naturais na produção de pigmentos, neste caso, o calcinado de xisto retortado torna-se um potencial insumo na indústria de pigmentos inorgânicos. Outrossim, a extração do cromóforo presente no calcinado de xisto retortado, via síntese, pode configurar um processo economicamente viável. (CASQUEIRA, R. G. e SANTOS, S. F., 2008)

Um importante parâmetro para o estudo de pigmentos é a distribuição de tamanho de partículas (representação estatística do tamanho de partículas em um determinado material), que dependem de seu tamanho médio (em média, para pigmentos inorgânicos, entre 0,01 e 10 μm); este não deve ser confundidos com o

tamanho do cristal obtido por difratometria de raios X, pois geralmente as partículas de pigmentos não são monocristais. (BUXBAUM, G. e PFAFF, G., 2005)

Na prática, as partículas são unidades individuais de um pigmento que podem apresentar qualquer forma ou estrutura, já o conjunto de partículas (Figura 2) pode ser representado por:

- Partículas primárias ou individuais: identificadas através de métodos analíticos específicos como microscópio eletrônico.
- Agregados: conjunto de partículas primárias que apresentam um crescimento organizado, alinhadas lado a lado (a área superficial é menor que a soma das áreas da superfície das partículas primárias);
- Aglomerados: conjunto de partículas primárias e/ou agregados, unidas pelas arestas ou vértices (a área superficial não difere, apreciavelmente, da soma das áreas das partículas primárias);
- Floculados: aglomerados presentes em uma suspensão, que podem ser desintegrados por forças de cisalhamento baixas. (BUXBAUM, G. e PFAFF, G., 2005)

Figura 2 - Partículas, aglomerados e agregados



Fonte: BUXBAUM, G. e PFAFF, G., 2005

2.2 ORIGEM DA COR EM PIGMENTOS

Conforme Kurt Nassau, 1983, no livro *“The Physics and Chemistry of Color - The Fifteen Causes of Color”* a interação da luz com moléculas, átomos e elétrons, ocorrem através de vibrações atômicas ou moleculares assim como através da excitação de elétrons com a seletiva absorção, emissão, reflexão, deflexão e espalhamento da onda eletromagnética incidida. As 15 causas que proporcionam cores a matéria podem ser observadas no Quadro 3.

Quadro 3 - Exemplos das 15 causas da cor

Vibrações e simples excitações	
Incandescência	Chamas, lâmpadas, arco de carbono, holofotes
Excitação de Gases	Lâmpadas de vapores metálicos, relâmpagos, auroras, alguns lasers
Vibrações e Rotações	Água, gelo, iodo, chama de gás azul
Transições envolvendo efeitos do campo ligante	
Compostos de Metais de Transição	Turquesa, muitos pigmentos, algumas fluorescências, lasers e fósforescências
Impurezas de Metais de Transição	Rubi, esmeralda, minério de Ferro III, algumas fluorescências e lasers
Transições entre orbitais moleculares	
Compostos Orgânicos	A maioria dos corantes, a maioria das colorações biológicas, algumas fluorescências e lasers
Transferência de Carga	Safira azul, magnetita, lápis-lazúli, muitos pigmentos
Transições envolvendo bandas de energia	
Metais	Cobre, prata, ouro, ferro, latão, vidro de “rubi”
Semicondutores Puros	Silício, galena, cinabrio, diamante
Semicondutores Ativados ou Dopados	Diamante azul e amarelo, emissão luminosa de diodos, alguns lasers e fósforo
Centros de Cor	Ametista, quartzo fumê, vidro de ametista do deserto, algumas fluorescências e lasers
Ópticas Físicas e Geométricas	
Refração Dispersiva, Polarização, etc	Arco-íris, auréolas, cães solares, flash's verdes do sol, “fogo” em gemas
Espalhamento de luz	Céu azul, pôr do sol vermelho, lua azul, moonstone, espalhamento Raman, olhos azuis e algumas outras colorações biológicas

Interferência luminosa	Filme de óleo sobre a água, bolhas de sabão, revestimentos em lentes de câmeras, algumas colorações biológicas
Difração de luz	Auréolas, glória, grade de difração, opala, algumas colorações biológicas, a maioria dos cristais líquidos

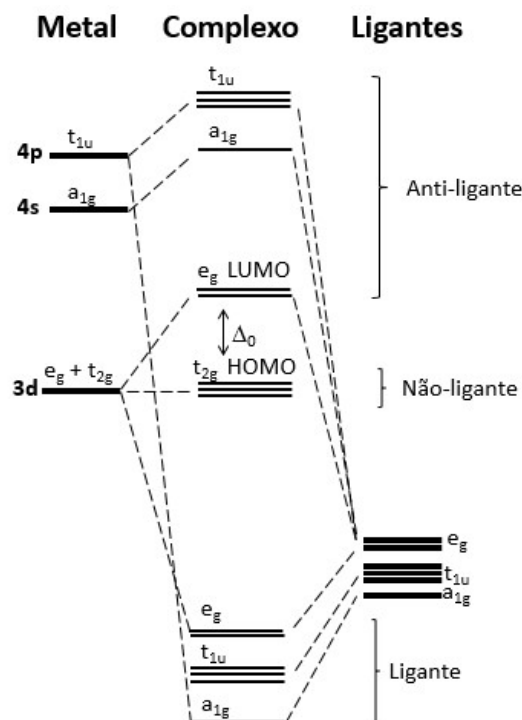
Fonte: NASSAU, K., 1983

Conforme discriminado no Quadro 3, cores em pigmentos são justificadas por teorias de transições envolvendo campo ligante ou transferência de carga.

A teoria do campo ligante (TCL) é uma aplicação da teoria do orbital molecular que abrange os orbitais d de um átomo metálico central em um complexo e fornece uma estrutura possível de justificar as influências dos ligantes na diferença de energia entre orbitais d desemparelhados. Neste caso, apenas orbitais atômicos de mesmo tipo de simetria formam orbitais moleculares. No caso de ligações do tipo σ os orbitais do ligante e do metal se sobrepõem (Figura 3), conforme segue:

- Os orbitais a_{1g} (s) do metal e do ligante se sobrepõem e formam um orbital ligante e outro antiligante.
- Já os orbitais e_g (d_{xz} , d_{yz} e d_{xy}) do metal (duplamente degenerados) e do ligante se sobrepõem para formar dois orbitais ligantes degenerados e dois antiligantes degenerados;
- Os orbitais t_{1u} (p_x , p_y e p_z) do metal (triplamente degenerados) com o orbitais do ligante se sobrepõem para formar 3 orbitais moleculares ligantes degenerados e três antiligantes degenerados;
- E os orbitais t_{2g} ($d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}) do metal (triplamente degenerados) se apresentam como não ligantes e localizados no átomo do metal, pois não há combinações de orbitais σ ligantes que possuam a simetria dos orbitais t_{2g} do metal. (ATKINS, P. W., SHRIVER, D. F., 2003)

Figura 3 - Exemplo de diagrama de orbitais moleculares - estrutura tetraédrica



Fonte: ATKINS, P. W., SHRIVER, D. F., 2003

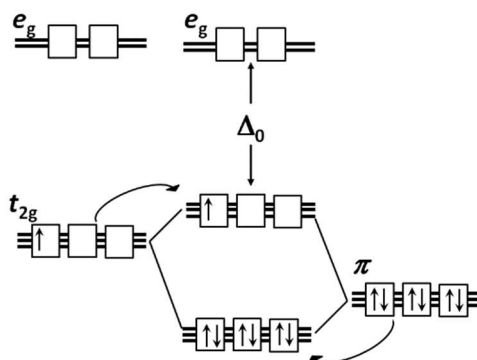
Devido ao fato dos coeficientes (contribuição dos elétrons de cada orbital atômico na sobreposição de orbitais) dos orbitais d não ser zero nos orbitais moleculares ligantes, considera-se que os elétrons ligantes se unem ao átomo do metal. (ATKINS, P. W., SHRIVER, D. F., 2003)

Ao admitir a influência dos elétrons dos ligantes ao átomo metálico, é possível considerar a interação de orbitais do tipo π (Figura 4), que apresentam sobreposições envolvendo orbitais t_{2g} (d_{xz} , d_{yz} e d_{xy}). Dependendo da energia dos orbitais atômicos (metal e ligante), os orbitais moleculares podem encontrar-se acima ou abaixo da energia que possuíam como orbitais atômicos não ligantes, dessa maneira, as energias entre o HOMO (orbital molecular ocupado de mais alta energia) e o LUMO (orbital molecular ocupado de mais baixa energia), entre os orbitais degenerados e_g e t_{2g} , sofrem variações em função dos ligantes, que se apresentam como ligante receptor π ou ligante doador π . (ATKINS, P. W., SHRIVER, D. F., 2003)

Os ligantes doadores π (Figura 4) apresentam orbitais preenchidos de simetria π entorno do eixo metal-ligante, com energias próximas ou mais baixas em relação ao

orbital d do metal e não possuem orbitais π vazios de energia. (ATKINS, P. W., SHRIVER, D. F., 2003)

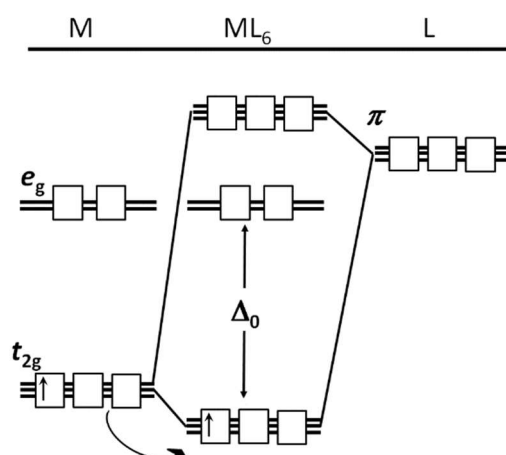
Figura 4 - Ligantes que atuam como doadores π



Fonte: ATKINS, P. W., SHRIVER, D. F., 2003

Já os ligantes receptores π (Figura 5) apresentam orbitais π preenchidos com energias mais baixas em relação ao orbital t_{2g} do metal e orbitais π vazios para serem ocupados, neste caso, são considerados orbitais antiligantes vazios localizados no ligante que apresentam energia acima do orbital d do metal. (ATKINS, P. W., SHRIVER, D. F., 2003)

Figura 5 - Ligantes que atuam como receptores π

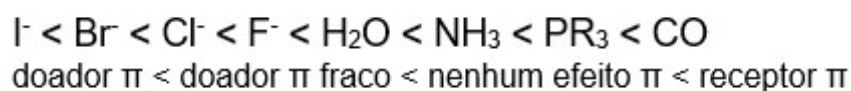


Fonte: ATKINS, P. W., SHRIVER, D. F., 2003

Com a aproximação de ligantes fortes doadores π (Figura 6) ao orbital metálico, há uma diminuição do Δ_0 , da mesma maneira que a aproximação de ligantes fortes

receptores π proporciona um aumento do Δ_0 , ou seja, um ligante de campo forte proporciona uma maior diferença de energia entre os orbitais desdobrados enquanto um ligante de campo fraco uma menor energia. (XAVIER, F. R., 2014; ATKINS, P. W., SHRIVER, D. F., 2003)

Figura 6 - Tipos de ligantes forte doadores π

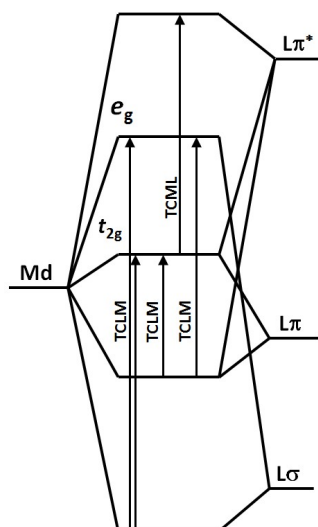


Fonte: ATKINS, P. W., SHRIVER, D. F., 2003

A diferença energética entre os orbitais e_g e t_{g2} (preenchidos pelos elétrons adicionais do metal) é o responsável pela interação com a luz, pois apresenta a mesma ordem de grandeza de um fóton na região do espectro visível, e consequentemente responsável em proporcionar cor a seus compostos. (XAVIER, F. R., 2014; ATKINS, P. W., SHRIVER, D. F., 2003)

Compostos onde a cor é justificada por transições de transferência de carga, compreendem a movimentação de elétrons em orbitais moleculares de caráter predominantemente ligante e em orbitais predominantemente metálicos. No caso, podem ocorrer uma Transferência de Carga do Ligante para o Metal (transição TCLM) ou uma Transferência de Carga do Metal para o Ligante (transição TCML), conforme pode ser observado na Figura 7. (ATKINS, P. W., SHRIVER, D. F., 2003)

Figura 7 - Transições de transferência de carga - complexo octaédrico



Fonte: ATKINS, P. W., SHRIVER, D. F., 2003

No caso, as transições de transferência de carga são mais intensas quando comparadas a transições que ocorrem no campo ligante pois ocorrem de ligantes com duplas eletrônicas solitárias de energias relativamente altas ou se o metal apresenta orbitais semipreenchidos. (ATKINS, P. W., SHRIVER, D. F., 2003)

A cor do ferro na hematita pode ser atribuída a transições que ocorrem entre os elétrons solitários do orbital π do ligante oxigênio para o orbital 3d do ferro (TCLM), ou seja, ocorre a redução do íon metálico a partir da transferência de carga do ligante para o metal; transições de menor energia ocorrem com metais de maior facilidade de redução. (ATKINS, P. W., SHRIVER, D. F., 2003)

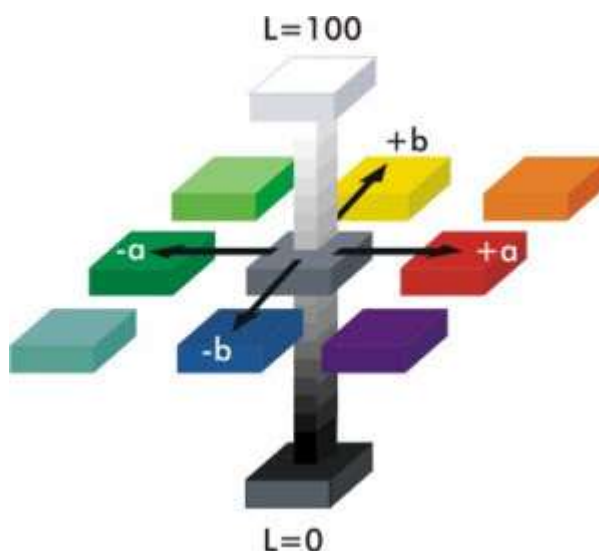
Já a TCML ocorre geralmente com ligantes que apresentam orbitais π^* semipreenchidos, em especial ligantes aromáticos. Um exemplo bem característico dessa transferência de carga é observado tris(2,2'-bipiridina)rutênio(II), que apresenta cor laranja em função da transferência de um elétron do orbital d do metal para um orbital π^* do ligante. (ATKINS, P. W., SHRIVER, D. F., 2003)

Enfim, em compostos sólidos iônicos ideais, o espectro de absorção é composto pelos espectros individuais dos íons. Para íons metálicos que apresentam orbitais s, p e d preenchidos, a primeira energia de excitação é relativamente alta, nesse caso, apenas comprimentos de onda na faixa do ultravioleta são absorvidos, porém, quando associados ao oxigênio ou flúor, são obtidos pigmentos inorgânicos brancos. (BUXBAUM, G. e PFAFF, G., 2005)

Ânions do grupo 16 (O, S, Se, etc) associados a elementos de transição com preenchimento de seus orbitais (d ou f) incompletos são principalmente determinados pelo espectro de transferência de carga dos íons calcogênios, que passam a apresentar seus orbitais completos. (BUXBAUM, G. e PFAFF, G., 2005)

Já metais de transição, lantanídeos e actinídeos, a diferença energética entre o estado fundamental e a primeira energia de excitação é baixa, com comprimentos de onda na faixa do visível, suficientes para promover os elétrons e proporcionar cor aos compostos. (BUXBAUM, G. e PFAFF, G., 2005) A cor da maioria dos pigmentos pode ser avaliada pelo padrão CIELab (Figura 8). O método CIELab permite medir a intensidade de absorção na região visível, para obtenção dos parâmetros L referente à luminosidade que varia do negro ao branco, a que é intensidade de cor vermelha (+) ao verde (-) e b a intensidade de cor amarela (+) ao azul (-). Estes três parâmetros relacionados graficamente proporcionam o diagrama cromático CIELab. (BUXBAUM, G. e PFAFF, G., 2005; CASQUEIRA, R. G. e SANTOS, S. F., 2008; EPPLER, D. R., EPPLER R. A., 2014)

Figura 8 - Representação do sistema CIELab



Fonte: <http://reproducaodacor.blogspot.com.br/2012/09/modelo-cie-lab.html>

As coordenadas colorimétricas, obtidas através da análise de espectrometria de reflectância difusa, podem ser comparadas, através do cálculo CIE DELTAE2000 e conseqüentemente atribuídas à parâmetros humanos de percepção de cor conforme Quadro 4 (DIN 6174, 2007).

Quadro 4 - Percepção humana para diferentes valores de ΔE^*_{00} conforme norma DIN 6174

Diferenças (ΔE^*_{00})	Classificação
0,0 - 0,2	Imperceptível
0,2 - 0,5	Muito pequena
0,5 - 1,5	Pequena
1,5 - 3,0	Distinguível
3,0 - 6,0	Facilmente distinguível
Maior de 6,0	Muito Grande

Fonte: DIN 6174, 2007

O cálculo CIE DELTAE2000 pode ser melhor compreendido conforme publicação *The CIEDE2000 Color-Difference Formula: Implementation Notes, Supplementary Test Data, and Mathematical Observations* (SHARMA, G.; WU, W. E DALAL, 2005).

2.3 PIGMENTOS EM ESMALTAÇÃO CERÂMICA E APLICAÇÃO EM POLÍMEROS

Esmaltação cerâmica compreende a técnica de aplicação de um esmalte ou vidrado sobre a superfície de uma peça cerâmica com objetivo de proporcionar resistência mecânica, impermeabilidade, propriedades elétricas, aprimorar a estética, etc. (ABCERAM, Acesso em: 10 de jan. de 2018)

Há inúmeras composições possíveis desses vidrados, compostos por elementos naturais e industrializados; estes apresentam como exemplos o borax, ácido bórico, carbonato de sódio, nitrato de sódio, carbonato de potássio, nitrato de potássio, óxidos de chumbo, carbonato de cálcio, carbonato de bário, carbonato de magnésio, carbonato de lítio, carbonato de estrôncio e óxido de zinco, já aqueles, quartzo, areia do mar, quartzito, caulim, lepidolita, espodumênio, ambligorita, feldspato, calcita, fluorita, talco, dolomita e zirconita. (ABCERAM, Acesso em: 10 de jan. de 2018)

Levam em consideração as características do corpo cerâmico, características da condição final do vidrado e temperatura de queima. Os vidrados podem ser classificados em:

- Esmalte Cru: Geralmente aplicado em peças cerâmicas queimadas posteriormente a temperaturas superiores a 1200°C. Consiste na aplicação de

vidrados de granulometria muito pequenas em suspensão sobre ao material passível de esmaltação.

- Esmalte de Fritas: As fritas consistem em um material vítreo obtido pela fusão e resfriamento brusco dos materiais e seus constituintes; implica na insolubilização de componentes, até então solúveis em água, após tratamento térmico. Geralmente aplicados em esmaltações com temperaturas inferiores a 1200°C. (ABCERAM, Acesso em: 10 de jan. de 2018)

O Quadro 5 apresenta valores de concentrações de 6 fritas comerciais brasileiras. Nesse caso, a concentração de cada componente compete propriedades intrínsecas à frita, conforme segue:

- Vitrificantes: SiO₂, B₂O₃;
- Fundentes: Na₂O, K₂O, PbO₂, B₂O₃, Li₂O;
- Estabilizantes: CaO, BaO, MgO, PbO, Al₂O₃, ZnO;
- Opacificantes: ZrO₂, SnO₂, TiO₂;
- Divitrificantes: ZnO, CaO, BaO, MgO, TiO₂. (SERPA, E. C. S. N., 2007)

Quadro 5 – Composição de fritas comerciais brasileiras

Óxidos (%)	Frita I	Frita II	Frita III	Frita IV	Frita V	Frita VI
SiO ₂	57,7	60,6	61,1	64,84	63,17	63
B ₂ O ₃	3,2	3,9	2,61	2,59	3,77	5,33
Al ₂ O ₃	7,4	9,4	6,94	8,95	7,33	9,15
CaO	13,1	14,5	15,3	15,28	16,31	13,29
MgO	1,2	0,8	1,35	1,11	2,55	–
ZnO	8,9	4,2	7,7	1,83	–	1,08
BaO	0,1	–	0,01	–	2,94	–
Na ₂ O	2,1	2	2	1,37	1,53	1,6
K ₂ O	5,4	3,7	3,21	3,86	2,03	5,43
Fe ₂ O ₃	0,1	0,3	0,17	0,14	0,17	0,1
TiO ₂	–	0,04	0,03	0,02	0,02	0,01

Fonte: MELCHIADES, F. G. et al., 2009

Já os pigmentos, na indústria cerâmica, podem ser definidos como uma substância que proporciona uma coloração uniforme, termoestável, insolúvel na matriz vítrea e que não modifica as propriedades do vidro durante o processo de esmaltação; apresentam de 1 a 5% em massa quando associado a uma matriz vítrea. As características nessa aplicação devem considerar:

- Termoestabilidade: apresentar estabilidade a elevadas temperaturas. Conforme esta característica, os pigmentos cerâmicos podem ser classificados como de baixas temperaturas (decoreção de louças domésticas) ou de altas temperaturas (cerâmica fina e porcelanas).
- Insolubilidade na matriz vítrea: deve manter sua estrutura durante o cozimento do material cerâmico para proporcionar uma coloração homogênea.
- Não alterar as propriedades da matriz: as propriedades físicas do pigmento não podem alterar características como resistência mecânica à abrasão, vibrações, agentes atmosféricos, ao ataque ácido e alcalino. (MONRÓS, G. et al., 2003)

Já na indústria de polímeros, o pigmento é aplicado diretamente na matriz polimérica, nessa prática, o grau de dispersão deve ser o mais alto possível pois é o fator de maior influência nas características de cor dos materiais plásticos. (DUTRA, R. D.; BRETAS, R. E. S., 2009)

Em função das características reológicas e termodinâmicas da matriz uma dispersão efetiva é proporcionada por mecanismos como: umectação inicial, redução de tamanho dos agregados e/ou aglomerados de pigmentos, umectação total das partículas reduzidas, distribuição das partículas uniformemente no meio e estabilização das mesmas para evitar a reaglomeração. (DUTRA, R. D.; BRETAS, R. E. S., 2009)

Outras ponderações, tais como a finalidade da peça, níveis de tolerância, polímero utilizado, temperatura de processamento, atoxidade, etc, também devem ser consideradas no processo de pigmentação, em destaque para o processo de aplicação de *masterbatches* (comum na indústria do setor). Este, definido como um concentrado de pigmentos pré-dispersos em uma resina veículo que é posteriormente incorporada ao polímero virgem, objeto de pigmentação. (VIEIRA, G. M., 2005)

2.4 DADOS ECONÔMICOS E DESENVOLVIMENTO DE PIGMENTOS INORGÂNICOS

No Brasil, os pigmentos inorgânicos são classificados conforme a divisão “20.1 - *Fabricação de Produtos Químicos Inorgânicos*” na Classificação Nacional de Atividades Econômicas (CNAE) de 2007. A ABIQUIM (Associação Brasileira da Indústria Química) divulgou dados relativos ao EBITDA/ROL (*Earnings Before*

Interest, Taxes, Depreciation and Amortization) do setor na Análise de Balanços de 2014, conforme discriminado no Quadro 6. (FERREIRA, F. G. C. et al.)

Quadro 6 - Evolução do EBITDA/ROL (2010-2014) (%)

Categorias	2010	2011	2012	2013	2014
Centrais petroquímicas	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)
Resinas termoplásticas	14,8	11,1	10,9	11,7	12,2
Intermediários diversos	10,8	10,2	9,6	12,7	9,7
Multidivisionais	1,9	6,7	8,7	11,3	9,2
Produtos inorgânicos	24,3	32,4	20,1	14,2	12,7
Interm.p/fertilizantes	11,1	12,0	9,9	10,6	- 40,6
Elastômeros	7,2	5,5	9,3	7,2	10,4
Quím.fina/especialidades	7,4	7,1	10,8	10,9	6,1
Outros	16,5	18,3	14,1	19,8	20,3
(a) este grupo foi suprimido, em 2008, com a incorporação da Copesul à Braskem e da PQU à Quattor.					

Fonte: FERREIRA, F. G. C. et al., 2014

No Quadro 6 pode ser avaliado que o setor na qual a produção de pigmentos inorgânicos está inserida, houve uma queda constante, exceto pelo ano de 2011, de recursos entre os anos de 2010 e 2014.

A admissão do calcinado de xisto retornado, potencial pigmento inorgânico, representa um ônus ponderável a economia do setor de pigmentos inorgânicos e do processo PETROSIX® por se tratar de uma matéria prima natural, atóxica, abundante e de baixo custo, em muitas situações, um diferencial na questão competitividade. (SANTOS A. H. et al, 2005; SANTOS, P. S., 1992)

Com relação ao desenvolvimento de novo pigmentos, a história mostra não ser regular e frequente, provavelmente um a cada vinte anos no mundo; os novos desenvolvimentos na área são relativos a aprimoramentos quanto as propriedades de aplicação, melhoria na relação entre o pigmento e componentes ligantes, melhoria nas propriedades de proteção às intempéries, combinações de pigmentos inorgânicos e orgânicos, entre outros. (BUXBAUM, G. e PFAFF, G., 2005)

3 XISTO

Apesar de difundido no Brasil e no mundo, o termo xisto não é a melhor designação para o mineral; geologicamente, o termo mais adequado para as rochas oleíferas é folhelho; este pode ser classificado como betuminoso ou pirobetuminoso.

Os depósitos de xisto podem ser encontrados em diversas partes do mundo como Brasil, Estados Unidos, Canadá, China, Estônia, Marrocos entre outras nações com formações que variam desde o período Cambriano (era Paleozóica) ao Terciário (era Cenozóica). (DYNI, J. R., 2006)

A estimativa de óleo de xisto no mundo é de aproximadamente 409 bilhões de toneladas; estimativa esta, baseada nos depósitos de 33 países; no entanto, este valor é subestimado, por não levar em consideração todos os depósitos mundiais assim como não haver estudos precisos para um levantamento mais apurado da quantidade de óleo de xisto nas formações. (DYNI, J. R., 2006)

Apesar de constatada a presença de xisto em todos os estados do Brasil, com algumas jazidas mundialmente notórias quanto as suas reservas de equivalente/óleo, destacam-se os xistos da formação Irati (período Permiano - considerada a maior reserva de xisto do Brasil), que vai do sul de São Paulo ao Rio Grande do Sul e o xisto do Vale da Paraíba (período Terciário), que compreende as cidades paulistas de Taubaté, Tremembé e Pindamonhangaba (DYNI, J. R., 2006; STACHIW, R., 2014).

As rochas sedimentares, como o xisto, são provenientes do depósito de detritos resultantes da decomposição de outras rochas pré-existentes, ou seja, podem ser formadas pela precipitação química de sais dissolvidos nas águas de rios, lagos e mares, acumulação de detritos arrastados pelas águas, transportadas pelo gelo ou vento ou geradas através de substâncias vegetais e/ou animais, onde geralmente as deposições se apresentam em camadas ou estratos (estratificadas), com presença de seres vivos fossilizados. (STACHIW, R., 2014; e POTSCH, C., 1974)

A origem da matéria orgânica na formação Irati, em teoria, pode ser atribuída à deposição predominante de algas e microrganismos em ambiente lacustre salobra, ou seja, a formação teve origem através da deposição de sedimentos marinhos quando ainda havia uma comunicação da região com o oceano, no período glacial Carbonífero, que ao fechar formou um grande lago e conseqüentemente formou a matéria orgânica do folhelho. A presença de Pirita (FeS_2) no xisto da formação Irati é

outro indício relacionado a uma possível comunicação da região com o mar, por se tratar de um sal comum em sedimentos marinhos. (DYNI, J. R., 2006)

3.1 COMPOSIÇÃO DO XISTO

A composição mineral do xisto da formação Irati (Figura 9) é formada, majoritariamente, por quartzo, feldspato e minerais de argila, onde os carbonatos são observados em menor quantidade. (DYNI, J. R., 2006)

Figura 9 - Xisto (folhelho pirobetuminoso) - formação Irati



Fonte: o autor

A composição orgânica do xisto é representada por um complexo orgânico denominado querogênio, disperso no meio mineral. No xisto pirobetuminoso, o querogênio apenas pode ser extraído através de aquecimento (craqueamento térmico), neste caso, não podem ser extraídos por solventes orgânicos; já no xisto betuminoso, o minério está impregnado de betume e pode ser extraído pela simples utilização de solventes orgânicos. (STACHIW, R., 2014; HUC, A., 2013).

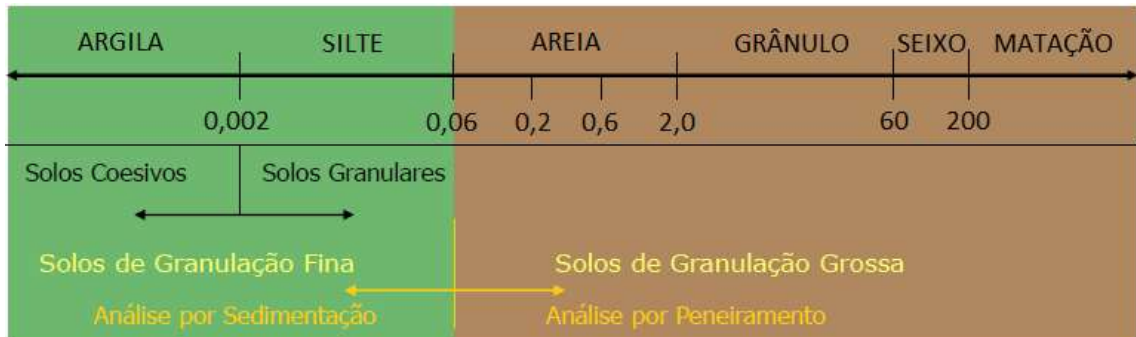
O querogênio é definido como uma macromolécula orgânica insolúvel (em solventes orgânicos), com presença elementar majoritária de C, H, N, O, S e Fe dispersas em um mineral oleífero, como o xisto pirobetuminoso. Este composto pode ser considerado como um precursor do petróleo e não deve ser confundido com o

petróleo propriamente dito, que deriva da migração das rochas geradoras (folhelhos) às rochas reservatórios (granulometria entre areia e seixos), acumuladas devido ao aprisionamento proporcionado por rochas selantes (armadilhas). (VANDENBROUCKE, M. e LARGEAU, C., 2007; THOMAS, J. E., 2004)

Na formação Irati, o xisto é essencialmente siltoargiloso (granulometria entre a argila e o silte - Figura 10), com estrutura laminada, alta concentração de silício e fissibilidade, ou seja, exfoliação fácil, paralela à superfície de estratificação. (STACHIW, R., 2014; SANTOS, P. S., 1989)

A fração clástica é formada majoritariamente por quartzo e grãos finos de argilominerais. Estes argilominerais apresentam estruturas de duas camadas tetraédricas de silício $[SiO_4]$ intercalados por camadas octaédricas de alumínio $[Al_2OH_6]$, correspondente à illita (Figura 11), montmorillonita (Figura 12) e quantidades variáveis de sericita, moscovita, caulinita, dolomita, pirita e feldspato plagioclásio. (STACHIW, R., 2014; SANTOS, P. S., 1989)

Figura 10 - Classificação granulométrica (mm) da ABNT/NBR 6502



Fonte: adaptado de PUC-RIO, 2011

Figura 11 - Modelo estrutural da Ilita

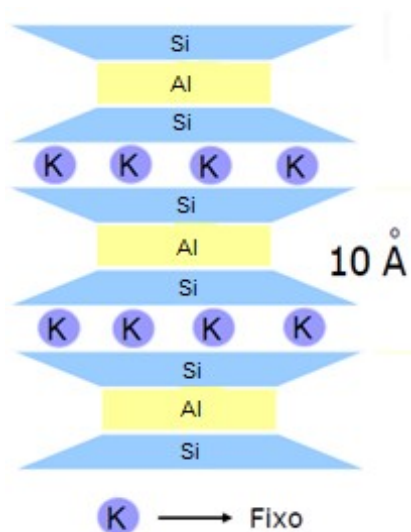
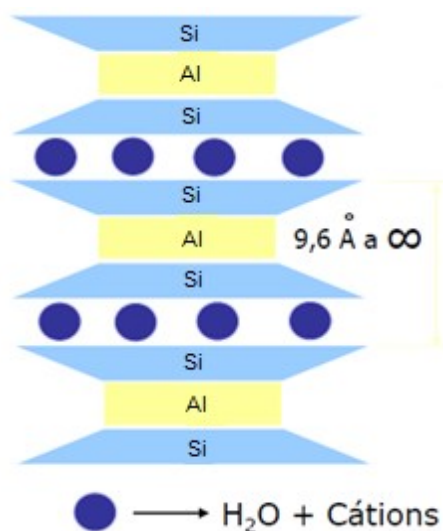


Figura 12 - Modelo estrutural da montmorillonita



Legenda:

Al: Alumínio; K: Potássio; Si: Silício.

Fonte: adaptado de PUC-RIO, 2011

Nos argilominerais os tetraedros representados por camadas tetraédricas de SiO_4 , pode ser substituído isomorficamente por Al^{3+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} , já nos octaedros, representados por camadas octaédricas de AlO_6 podem ocorrer a substituição isomórfica do Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Li^{1+} , Mg^{2+} . (PUC-RIO, 2011)

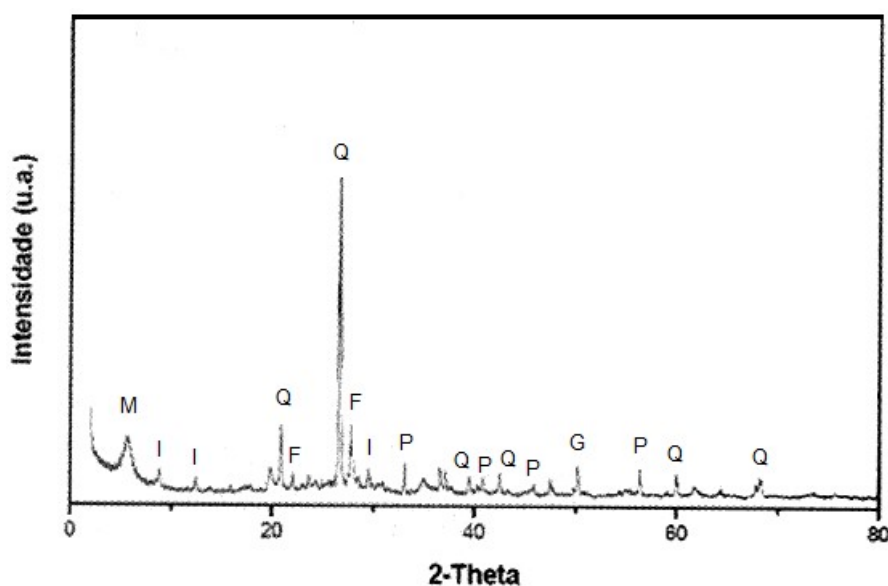
A composição elementar e cristalográfica do xisto da formação Irati, pode variar de uma região de extração para outra (diferentes locais de lavra), no entanto, estas variações são de pequena magnitude, pois pertencem a mesma formação geológica; alguns valores, obtidos por fluorescência de raios X (FRX) e difratometria de raios X (DRX) podem ser observados no Quadro 7 e Figura 13, respectivamente.

Quadro 7 - FRX do xisto cru - formação Irati

Óxido	Composição (%)
SiO ₂	56,1
Al ₂ O ₃	13,9
Fe ₂ O ₃	6,4
CaO	2,6
MgO	2,1
Na ₂ O	1,6
K ₂ O	2,9
TiO ₂	0,4

Fonte: STACHIW, R., 2014

Figura 13 - Difratoograma do xisto cru - formação Irati



Legenda:

M: Montmorilonita; I: Illita; F: Feldspato Plagioclásio; Q: Quartzo; P: Pirita; G: Gipsita;

Fonte: adaptado de STACHIW, R., 2014

3.2 PROCESSAMENTO INDUSTRIAL DO XISTO

Atualmente, no Brasil, o xisto é extraído da “Mina Dois Irmãos” (Figura 14), da formação Irati, na região de São Mateus do Sul/Paraná, através de lavra a céu aberto, pela PETRÓLEO BRASILEIRO S/A - PETROBRAS, que através do processo PETROSIX® proporciona ao mercado brasileiro e internacional, produtos com as mesmas características dos derivados de petróleo. (STACHIW, R., 2014)

Figura 14 - Imagem de satélite; mina Dois Irmãos - extração do xisto



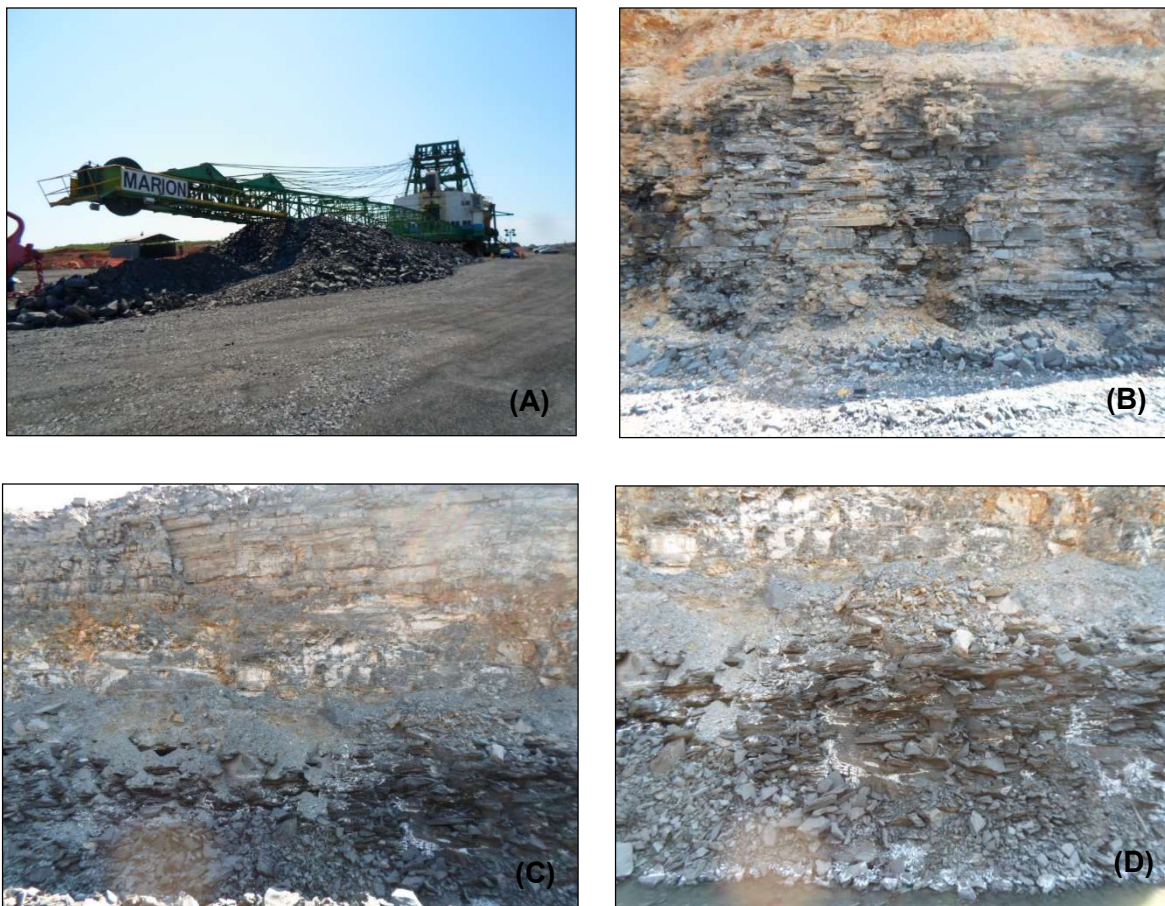
Fonte: imagem de satélite - Google Maps: <https://www.google.com.br/maps/@-25.799415,-50.4317003,7296a,20y,90h/data=!3m1!1e3>

Com o auxílio de uma escavadeira denominada Marion (Figura: 15 (A)) toda a camada estéril (sem presença do querogênio) é removida, dessa maneira permite-se o acesso às camadas de xisto, identificadas por: 1ª camada de xisto (xisto superior - Figura 15 (B)), camada intermediária (calcário, denominado calxisto - Figura 15 (C)) e 2ª camada de xisto (xisto inferior - Figura 15 (D)). Estas, são fragmentadas com utilização de explosivos e transportadas com o auxílio de caminhões a uma sequência de britadores e peneiras vibratórias para obtenção de granulometrias ótimas ao processo PETROSIX®, neste caso, aproximadamente 8 centímetros. (STACIWI, R., 2014)

A homogeneização das duas camadas de xisto (xisto superior e xisto inferior) define a quantidade de óleo a ser obtida no processo industrial; a camada superior apresenta 6,4 metros de espessura e em média, 6,4% de teor de óleo enquanto a camada inferior apresenta 3,2 metros de espessura com uma média de 9,1% de teor de óleo. Dessa maneira, uma maior proporção de xisto da camada inferior proporciona uma maior obtenção de derivados do xisto. (STACIWI, R., 2014)

Após britagem, homogeneização das camadas de xistos e peneiramento, o que define as condições do processo, o minério segue para o vaso de pirólise denominado Retorta, através de esteiras transportadoras, para o efetivo craqueamento térmico do querogênio.

Figura 15 - Extração do xisto: (A) Escavadeira MARION; (B) Camada de xisto superior; (C) Camada de calcisto (com a camada de xisto inferior abaixo); (D) camada de xisto inferior

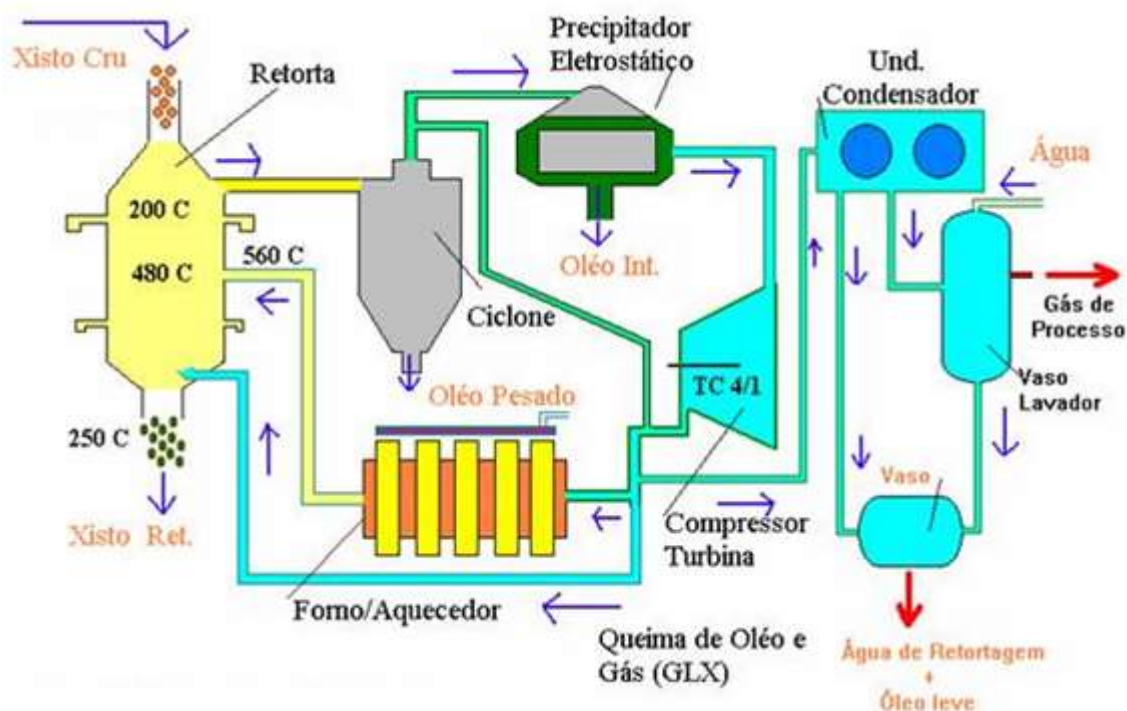


Fonte: ANDRADE, R. P., 2014

A retorta admite pelo topo o xisto, denominado xisto cru, que descende em seu interior; a interação com gases aquecidos do processo industrial no sentido ascendente proporciona a energia necessária para o craqueamento térmico do querogênio, dessa maneira é obtido compostos orgânicos de menor massa molecular que são arrastados no sentido da corrente gasosa, para os ciclones, onde ocorre a 1ª separação de derivados.

Os vapores das frações mais pesadas (fração de maior massa molecular) são coletados em vasos abaixo dos ciclones e os gases (fração de menor massa molecular) são direcionados para o precipitador eletrostático, onde os compostos de maior massa molecular remanescentes (partículas de óleo e sólidos), são precipitados eletrostaticamente (processo PETROSIX® - Figura 16). (RIBEIRO, C. A. S. et al., 1964 e STACHIW, R., 2014)

Figura 16 - Fluxograma do processo PETROSIX®



Fonte: TONEL E TAFFAREL, 2014

Um compressor é o responsável pelo fluxo de gases no interior da retorta, ou seja, admite à montante o fluxo de gases pós craqueamento térmico do querogênio, seguido da passagem pelos ciclones e precipitador eletrostático; a jusante (saída) do compressor o fluxo de gases é dividido em três correntes:

- Uma corrente para a base do vaso de pirólise (com o objetivo de recuperar o calor do xisto retornado); (RIBEIRO, C. A. S. et al., 1964 e STACHIW, R., 2014)
- Outra para o forno, responsável por fornecer energia térmica a esta corrente, que após aquecimento é direcionada a região intermediária do vaso de pirólise para realizar o processo de craqueamento térmico do xisto cru com temperaturas entre 450 e 500°C. (RIBEIRO, C. A. S. et al., 1964 e STACHIW, R., 2014)
- E a última corrente, após etapas de resfriamento do gás com o auxílio de permutadores de calor, que é admitida através de outro compressor na unidade de tratamento de gases, onde são removidos o H₂S e CO₂ (tratamento com dietanolamina), e mercaptanos (tratamento cáustico). (RIBEIRO, C. A. S. et al., 1964 e STACHIW, R., 2014)

Entre os produtos proporcionados pelo craqueamento térmico do xisto pirobetuminoso estão:

- Gás Combustível de Xisto: Semelhante ao gás combustível, porém com alto poder calorífico devido à presença significativa de gás hidrogênio e metano. (STACHIW, R., 2014)
- Gás Liquefeito de Xisto: Apresenta características do Gás liquefeito de Petróleo (GLP) comercializado através da liquefação e transporte à outros centros consumidores. (STACHIW, R., 2014)
- Nafta de Xisto: Derivado leve do óleo de xisto com baixo teor de enxofre e elevado poder calorífico. (STACHIW, R., 2014)
- Óleos Combustíveis de Xisto: Apresentam alto poder calorífico, baixo teor de enxofre e elevada fluidez (dispensam pré-aquecimento na indústria consumidora); (STACHIW, R., 2014)
- Enxofre: Produto de elevada pureza comparado aos obtidos por extração mineral; (STACHIW, R., 2014)
- Água de Xisto: Matéria prima para a indústria de fertilizantes agrícolas, comercializado principalmente com a empresa MICROXISTO - São Mateus do Sul/Paraná. (<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/refinarias/unidade-de-industrializacao-do-xisto-six.htm>)

O xisto, após tempo de residência ótimo, para o efetivo craqueamento térmico do querogênio e obtenção dos produtos comercialmente produzidos, é denominado xisto retortado (Figura 17). Este é transportado da base do vaso de pirólise por transportadores de correias até um silo de armazenamento, de onde é transportado via caminhões para recomposição das áreas lavradas e posterior processo de recuperação ambiental. (STACHIW, R., 2014)

Figura 17 - Xisto retornado



Fonte: o autor

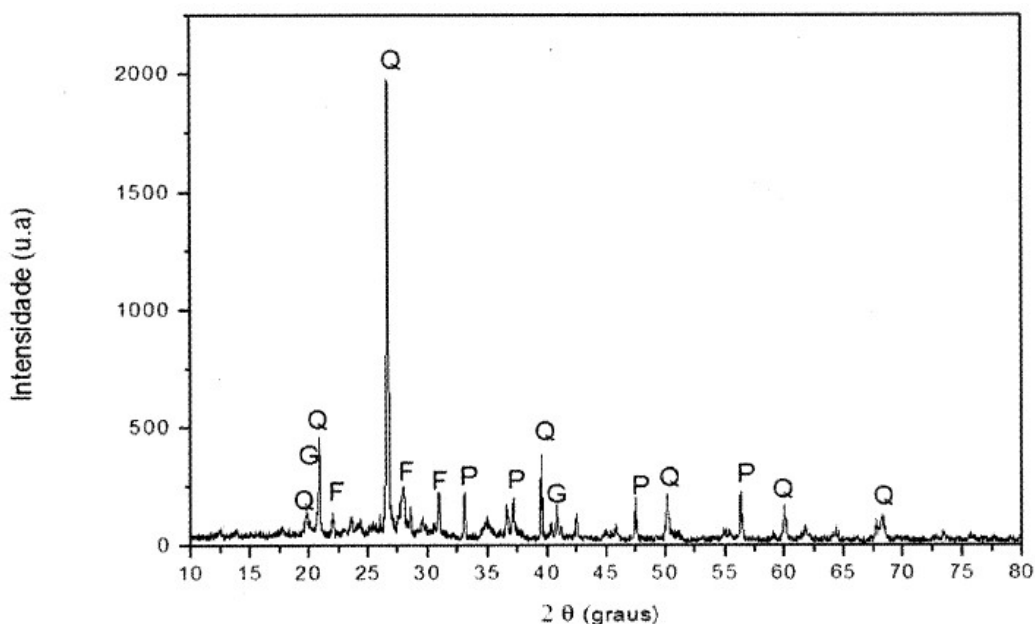
A composição química do xisto retornado pode variar em função da composição do xisto cru e variáveis do processo PETROSIX[®], no entanto alguns parâmetros relacionados a fluorescência de raios X (FRX) e análises cristalográficas de difratometria de raios X (DRX) podem ser observados no Quadro 8 e Figura 18, respectivamente.

Quadro 8 - FRX do xisto retornado - formação Irati

Óxido	Composição (%)
SiO ₂	40,5
Al ₂ O ₃	21,8
Fe ₂ O ₃	10,9
CaO	10,8
K ₂ O	6,7
FeS ₂	6,3
TiO ₂	1,8
MnO	0,3

Fonte: STACIHW, R., 2014

Figura 18 - Difratoograma do xisto retortado - formação Irati



Legenda: Q: Quartzo; P: Pirita; G: Gipsita; F: Feldspato Plagioclásio

Fonte: STACHIW, R., 2014

Diante dos resultados de FRX e DRX do xisto retortado, é possível correlacionar com os valores de xisto cru e avaliar as diferenças entre o minério a montante (entrada) e jusante (saída) do vaso de pirólise. Para os resultados de FRX, o Quadro 9 apresenta as diferenças em pontos percentuais de composição, entre o xisto cru e xisto retortado.

Quadro 9 - Comparativo entre os resultados de FRX do xisto cru e retortado

Óxido	Xisto Cru Composição (%)	Xisto Retortado Composição (%)	Diferença (P.P)
SiO ₂	56,1	40,5	15,6
Al ₂ O ₃	13,9	21,8	-7,9
Fe ₂ O ₃	6,4	10,9	-4,5
FeS ₂	-	6,3	-6,3
CaO	2,6	10,8	-8,2
MgO	2,1	-	2,1
MnO	-	0,3	-0,3
Na ₂ O	1,6	-	1,6
K ₂ O	2,9	6,7	-3,8
TiO ₂	0,4	1,8	-1,4

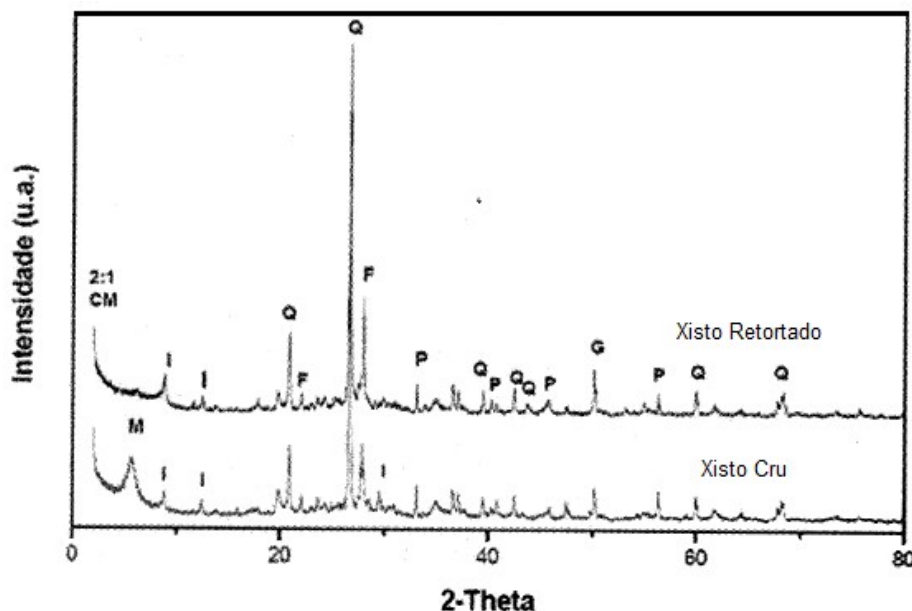
Fonte: adaptado de STACHIW, R., 2014

Conforme Quadro 9, pode-se concluir que houve concentração (diferenças negativas) dos elementos alumínio, ferro, cálcio, potássio e titânio, ou seja, é possível que o processo PETROSIX® retire a matéria orgânica do folhelho e não “arraste” os elementos citados, em quantidades significativas, junto aos derivados do xisto. Situação não observada para os elementos silício, magnésio e sódio que podem ter suas concentrações diminuídas por conta desse “arraste”.

A técnica apenas conseguiu identificar no xisto retornado a pirita (FeS_2) e o elemento manganês, possivelmente por conta da concentração desses composto/elemento não serem “arrastados” aos derivados do xisto, neste caso, concentrando no xisto retornado; em contrapartida, os elementos magnésio e sódio somente foram identificados no xisto cru, possivelmente, por conta do “arraste” sofrido por esses elementos no processo industrial.

Já a comparação dos resultados de DRX do xisto cru em relação ao xisto retornado pode ser observada na Figura 19.

Figura 19 - Comparativo entre os difratogramas do xisto cru e xisto retornado – formação Irati



Legenda: M: Montmorillonita; I: Ilita; F: Feldspato Plagioclásio; Q: Quartzito; P: Pirita; G: Gipsita; 2:1 CM: Argilominerais de Camada Mista;

Fonte: adaptado de STACHIW, R., 2014

O difratograma do xisto cru apresenta como único diferencial, em relação ao difratograma do xisto retornado, a montmorillonita em sua constituição, ou seja, o pico

relativo ao argilomineral não está presente no difratograma do xisto retornado. Desta maneira, pode-se inferir que o “arraste” abordado para o elemento silício deva estar relacionado, em maior quantidade, à montmorillonita em detrimento da illita.

O aumento da concentração de potássio reitera a suposição relacionada a um maior arraste da montmorillonita, pois trata-se de um elemento característico da illita.

4 DELIMITAÇÃO DO PROBLEMA E HIPÓTESES

Atualmente não há registros quanto à utilização do calcinado de xisto retornado como pigmento inorgânico seja na pigmentação de esmaltes cerâmicos, polímeros, tintas, etc.

Devido ao fato de apresentar alto teor de cinzas com coloração característica, espera-se obter um agente pigmentante de cor entre o amarelo e vermelho e luminosidade mediana (coordenadas CIELab).

Em função da possibilidade de extração do cromóforo que determina a cor do referido minério, outro potencial pigmento pode ser obtido com cor a ser definida empiricamente.

5 OBJETIVOS

5.1 OBJETIVOS GERAIS

Caracterizar e determinar a viabilidade do xisto retornado (XR) na produção de pigmentos inorgânicos a partir do referido minério calcinado.

5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar o xisto retornado (XR) quanto à perda de massa em função da temperatura (termogravimetria - TG) e o calcinado de xisto retornado (CXR) em termos de morfologia (microscopia eletrônica de varredura - MEV), fases cristalinas (Difratometria de raios X - DRX), composição química (Fluorescência de raios X - FRX e Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado - ICPOES), cor (Espectroscopia de Reflectância Difusa - ERD) e condição do elemento ferro (Espectrometria Mössbauer - EM).
- Extrair o cromóforo presente no CXR;
- Caracterizar o cromóforo extraído do CXR em termos de morfologia (MEV), fases cristalinas (DRX), composição química (ICPOES) e cor (ERD);
- Aplicar o calcinado de xisto retornado (CXR) e do cromóforo extraído do CXR (PPT-2), como pigmentos inorgânicos, em esmaltação cerâmica e pigmentação de polímeros;
- Caracterizar as aplicações realizadas do CXR e cromóforo extraído do CXR quanto à cor e repetibilidade (ERD) dos vidrados obtidos pela esmaltação cerâmica e dos polímeros pigmentados.

6 MATERIAL E MÉTODO

6.1 AMOSTRAGEM

A amostragem é uma das etapas mais importantes realizadas antes de qualquer análise química; pode ser definido como uma alíquota/porção de uma matriz que estatisticamente representa o todo. A composição de fração amostrada deve refletir tão aproximadamente quanto possível a composição total do material objeto de estudo. (MENDHAM, J., et al., 2002).

As variáveis do processo industrial também podem influenciar significativamente as características de cada amostra, no entanto, para que seja estabelecido condições de comparação estatística, foi necessário estabelecer que a temperatura, pressão e tempo de residência do xisto no interior do vaso de pirólise, se apresentassem constante e iguais antes da realização de cada amostragem. Quaisquer modificações realizadas no processamento industrial do xisto, durante a coleta de amostras, podem influenciar a representatividade do lote como um todo. (MENDHAM, J., et al., 2002).

As amostragens de xistos retortados (XR) foram realizadas, após residência ótima para o efetivo craqueamento térmico do querogênio, no transportador de correias que realiza a descarga do vaso de pirólise (Figura 20). Foram realizadas ao todo três amostragens, em três diferentes períodos (intervalo de aproximadamente um mês, durante o ano de 2016) com quantidades discriminadas no Quadro 10.

Figura 20 - Transportador de correias jusante (saída) ao vaso de pirólise



Fonte: ANDRADE, R. P., 2014

Quadro 10 - Massa de XR em cada amostragem

Amostra de XR - 1	Alíquota de 51,90 Kg
Amostra de XR - 2	Alíquota de 50,70 Kg
Amostra de XR - 3	Alíquota de 52,75 Kg

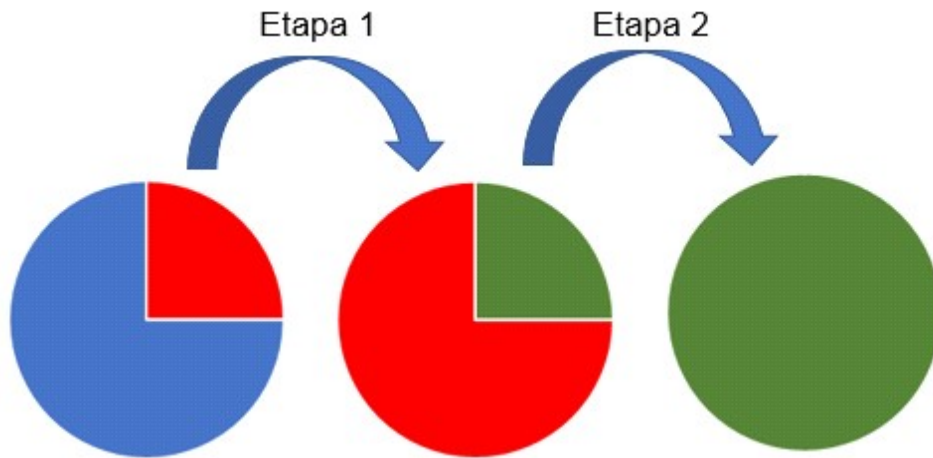
Fonte: o autor

6.2 PREPARO DAS AMOSTRAS

Após amostragem e resfriamento dos XR, foram realizadas etapas de quarteamentos manuais (Figura 21) com objetivo de reduzir as alíquotas iniciais com menores erros relacionados a representatividade. As referidas etapas podem ser observadas abaixo:

- Etapa 1: Obtenção de aproximadamente 12,50 Kg do total de xisto retornado amostrado;
- Etapa 2: Obtenção de aproximadamente 4,0 Kg da amostra obtida na etapa 1; alíquota esta, posteriormente acondicionada em estufa a 100°C para secagem.

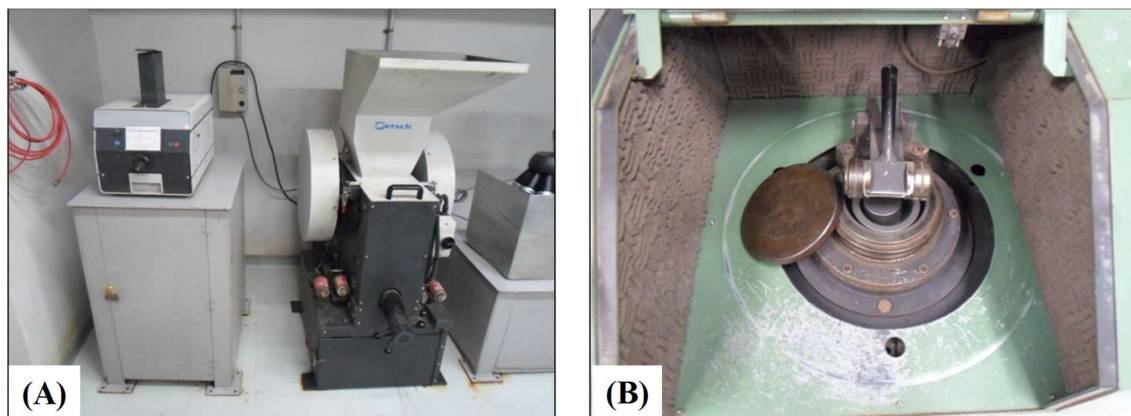
Figura 21 - Etapas do quarteamento manual



Fonte: o autor

Após secagem, a amostra foi britada em um moinho de mandíbulas até granulometria de aproximadamente 5,0 milímetros e posteriormente britada em moinho de rolete (Figura 22) até granulometria passante em peneira de 150 μm .

Figura 22 - (A) Moinho de mandíbulas e (B) Moinho de rolete



Fonte: ANDRADE, R. P., 2014

O XR com granulometria passante em peneira de 150 μm foi submetido à calcinação, ou seja, eliminação de toda a matéria orgânica e conversão dos elementos a seus referidos óxidos (de maior estabilidade química), conforme ASTM D3174 - *Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal*. Esta etapa foi realizada com a permanência da amostra em mufla por 12 horas e consequentes pesagens em 3 intervalos de 1 hora cada, até obtenção de uma massa

constante, em uma temperatura de 800°C – processo de preparo das amostras de calcinado de xisto retornado (CXR).

Como a análise de ICPOES exige granulometria de 150 μm , da mesma maneira que granulometrias abaixo de 37 μm são referências no estudo de dispersão de pigmentos, foram realizadas britagem em três diferentes granulometrias (Quadro 11) às amostras de CXR (Figura 23) com o auxílio de um agitador de peneiras (Figura 24) e consequente obtenção de 9 amostras, conforme detalhado no Quadro 12.

Quadro 11 - Nomenclatura das granulometrias

100#	Passante em peneira de 149 μm (100 #) e retido em peneira de 74 μm (200 #); Fig 23.1
200#	Passante em peneira de 74 μm (200 #) e retido em peneira de 37 μm (400 #); Fig 23.2
400#	Passante em peneira de 37 μm (400 #); Fig 23.3

Fonte: o autor

Figura 23 - Calcinado de xisto retornado em três diferentes granulometrias



Fonte: o autor

Figura 24 - Agitador de peneiras RETSCH - PETROBRAS/SIX



Fonte: o autor

Quadro 12 - Amostras obtidas

Calcinado de Xisto Retornado 1 (CXR-1) - amostra 1	CXR-1 - granulometria 100#
	CXR-1 - granulometria 200#
	CXR-1 - granulometria 400#
Calcinado de Xisto Retornado 2 (CXR-2) - amostra 2	CXR-2 - granulometria 100#
	CXR-2 - granulometria 200#
	CXR-2 - granulometria 400#
Calcinado de Xisto Retornado 3 (CXR-3) - amostra 3	CXR-3 - granulometria 100#
	CXR-3 - granulometria 200#
	CXR-3 - granulometria 400#

Fonte: o autor

As amostras do Quadro 12 foram analisadas por diversas técnicas analíticas conforme descrito no item 6.3.

6.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS

As amostras de XR e CXR foram caracterizadas por:

6.3.1 Termogravimetria (TG)

A Termogravimetria, análise baseada na variação de massa de uma amostra em função da temperatura, fornece dados relativos à umidade, material volátil e cinzas das amostras. No interior do Analisador Termogravimétrico da marca LECO, modelo TGA-601 da PETROBRAS/SIX (Figura 25), sob condições especificadas de temperatura, tempo e atmosfera (Quadro 13), são estabelecidas rampas de aquecimento através de uma programação pré-determinada, neste caso, conforme ASTM D 7582. (IONASHIRO, M., 2004; MENDHAM, J., et al., 2002)

Figura 25 - Termogravimétrico da marca LECO, modelo TGA-601



Fonte: o autor

Quadro 13 - Programação de aquecimento (termogravimetria)

	Teor de Umidade	Material Volátil	Teor de Cinzas
Temperatura Inicial	Temperatura ambiente	105°C	600°C
Taxa de Aquecimento	6°C/min	43°C/min	15°C/min
Temperatura Final	107°C	950°C	750°C
Patamar	Até massa constante	7 min	Até massa constante
Atmosfera	Gás Nitrogênio	Gás Nitrogênio	Ar
Observação	Sem tampa	Com tampa	Sem tampa

Fonte: o autor

Os resultados são expressos através de uma curva termogravimétrica onde as regiões horizontais representam etapas em que não há perda de massa e as regiões verticais e/ou diagonais representam as etapas em que a perda de massa foi influenciada pela elevação da temperatura. (IONASHIRO, M., 2004; MENDHAM, J., et al., 2002)

O teor de umidade (U) é determinado pela perda de massa do xisto retornado, em cadinhos de alumina (Al_2O_3). Neste caso, é utilizado um cadinho sem tampa em atmosfera de gás nitrogênio (99,5 %) e estabelecido rampa de aquecimento com temperatura final de 107°C. Esta é mantida até que a diferença entre duas determinações de massa seja inferior a 0,05 %, conforme equação 1. (ASTM D 7582)

$$\text{Teor de Umidade (U)} = [M_1 - M_2 / M_1] \times 100 \quad (\text{equação 1})$$

Legenda:

M_1 : Massa inicial de Amostra (g);

M_2 : Massa final - após determinação do teor de umidade (g);

Unidade: % em massa.

Fonte: ASTM D 7582

Já o material volátil (V) é determinado em sequência à análise do teor de umidade, em cadinhos com tampa em atmosfera de gás nitrogênio (99,5 %), pela diferença de massa do Xisto Retornado isento de umidade e sua massa após aquecimento gradual até 950°C; esta mantida por 7 minutos antes da determinação, conforme equação 2. (ASTM D 7582)

$$\text{Material Volátil (V)} = [M_2 - M_3 / M_1] \times 100 \quad (\text{equação 2})$$

Legenda:

M₁: Massa inicial de Amostra (g);

M₂: Massa após determinação do teor de umidade (g);

M₃: Massa após determinação do teor de material volátil (g);

Unidade: % em massa.

Fonte: ASTM D 7582

E o teor de cinzas determinado, em cadinhos sem tampa em atmosfera de ar, pela diferença de massa do Xisto Retornado isento de material volátil e umidade com sua massa após aquecimento gradual até 750°C; esta, mantida até que a diferença entre duas determinações de massa seja inferior a 0,05 %, conforme equação 3. (ASTM D 7582)

$$\text{Teor de Cinzas (C)} = [M_4 - M_5 / M_1] \times 100 \quad (\text{equação 3})$$

Legenda:

M₁: Massa inicial de amostra (g);

M₄: Massa após determinação do teor de cinzas (g);

M₅: Massa do cadinho vazio (g);

Unidade: % em massa.

Fonte: ASTM D 7582

6.3.2 Fluorescência de Raios X

Através da desaceleração de elétrons entre dois eletrodos no vácuo, parte da energia, até então cinética, é convertida em calor e raios X. Estes, denominados radiação de Bremsstrahlung, são incididos sobre a amostra a ser analisada com objetivo de proporcionar energia suficiente para que transições eletrônicas de camadas mais próximas do núcleo atômico ocorram.

As transições eletrônicas, referentes a ocupação de um elétron de uma camada mais externa preencher a camada mais próxima ao núcleo, proporcionam emissões de radiação denominadas fluorescentes e que possuem comprimento de onda e energia específicos, característicos de cada elemento. Desta maneira, análises quantitativas, semi-quantitativas e qualitativas podem ser realizadas pela investigação

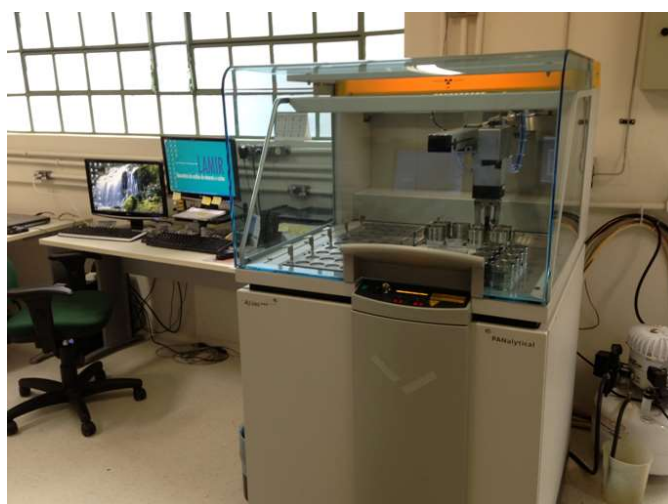
dos comprimentos de onda dos raios X característicos - WDS (*Wavelength Dispersive Spectroscopy*), técnica utilizada nessa dissertação. (BECKHOFF, B. et al., 2005)

A análise quantitativa, no caso do CXR, torna-se inviável devido à dificuldade em adquirir padrões de referência com as mesmas características da amostra em questão.

Já na análise semi-quantitativa, os elementos a serem determinados são referendados pela *ASTM D4326 - Standard Test Method for Major and Minor Elements in Coal and Coke Ash By X-Ray Fluorescence*, com análises no equipamento de Fluorescência de raios X - Panalytical, modelo Axios Max: tubo Ródio 4 kV do laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) - UFPR (Figura 26).

As amostras foram analisadas em pastilhas prensadas conforme parâmetros analíticos discriminados no Quadro 14.

Figura 26 - Equipamento de fluorescência de raios X - LAMIR



Fonte: <http://www.lamir.ufpr.br/portal/area-de-analises-petro-mineral/>

Quadro 14 - Parâmetros analíticos de FRX

Parâmetros	Valor
Tensão (kV)	25 - 50
Corrente (mA)	70 - 100
Espelho Colimador (μm)	150 - 550
Filtro do Tubo de raios X	Nenhum
Ângulo Incidente Inicial (2θ)	61 - 133,5
Ângulo Incidente Final (2θ)	46 - 147

Fonte: o autor

6.3.3 Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICPOES)

A análise de ICPOES no espectrômetro da marca Varian, modelo VISTA MPX com conformação axial da tocha, na PETROBRAS/SIX (Figura 27) é baseada na técnica de emissão atômica, ou seja, a energia para promoção eletrônica é fornecida por um plasma de argônio e o retorno dos elétrons ao estado fundamental remete a emissão de diferentes comprimentos de onda (características para cada elemento) na faixa do ultravioleta/visível.

As radiações emitidas passam por uma seleção de comprimentos de onda (prismas e rede de difração) para então serem detectadas e plotadas em um gráfico “intensidade (unidade arbitrária) X concentração (mg/Kg)” correlacionadas através de uma função linear (lei de Lambert-Beer). (SKOOG, D. A., 2002)

A análise, quantitativa, é realizada conforme ASTM D6349 - *Standard Test Method for Determination of Major and Minor Elements in Coal, Coke, and Solid Residues from Combustion of Coal and Coke by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*, baseada no método da fusão com uma mistura de tetraborato de lítio e metaborato de lítio em cápsula de platina, seguida da solubilização em meio ácido.

Já as curvas analíticas foram obtidas através da diluição de padrões de rastreabilidade metrológica de referência ao NIST (*National Institute of Standards and Technology*), nas concentrações de 1,00, 5,00 e 10,0 mg/L; todas apresentaram função linear com coeficientes de correlação superiores a 0,998 e porcentagem de erros, após regressão da curva analítica, menores que 10%, em relação a cada ponto, conforme parâmetros analíticos discriminados no Quadro 15. (ASTM D6349, 2009)

Figura 27 - ICPOES VISTA MPX - VARIAN



Fonte: o autor

Quadro 15 - Parâmetros analíticos do ICPOES - VARIAN MPX

Parâmetros	Valor
Potência aplicada (kW)	1,2
Vazão do gás do plasma (L·min ⁻¹)	15
Vazão do gás auxiliar (L·min ⁻¹)	1,5
Pressão do gás de nebulização (KPa)	200
Vazão da amostra (mL·min ⁻¹)	7
Replicatas	5

Fonte: o autor

6.3.4 Espectrometria de Reflectância Difusa (ERD)

Esta técnica mede a radiação que penetra uma ou mais partículas de uma amostra com conseqüente reflexão em todas as direções; a origem da onda eletromagnética refletida é atribuída a fenômenos físicos de reflexão e/ou refração. A luz que retorna a superfície espalha-se em todas as direções dando origem ao fenômeno chamado refletância difusa. Esta luz refletida é detectada diretamente da amostra e através da correlação com o comprimento de onda incidido fornece um gráfico espectrométrico de refletância (espectrogramas). (MENDHAM, J. et al, 2002; NEVES, A. A. 2001)

Através dos gráficos de refletância difusa obtidos no Espectrofotômetro UV-Vis da marca VARIAN, modelo Cary 50 com acessório barrelino - CLABMU/UEPG (Figura 28), é possível avaliar uma maior ou menor absorção de um determinado

comprimento de onda (interações da radiação com a matéria), influência do período temporal no qual foram realizadas as amostragens e repetibilidade das aplicações dos pigmentos em função da cor das amostras, conforme método colorimétrico CIELab e parâmetros descritos no Quadro 16.

Figura 28 - Espectrofotômetro UV-Vis com acessório barrelino - UEPG



Fonte: o autor

Quadro 16 - Parâmetros analíticos do espectrômetro UV/Vis - ERD

Range de comprimento de Onda (nm)	360 a 830
Intervalo de Detecção (nm)	1,0
Ângulo de Observação (°)	10
Iluminante	CIE D65
Linha de Base (Branco) - Amostras de CXR	Sulfato de Bário

Fonte: o autor

6.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Em uma câmara no vácuo é aplicado uma corrente elétrica em um filamento, *Field Emission Gun* (FEG), para emissão espontânea de elétrons. Estes, na condição de feixe, são acelerados em direção a um ânodo, devido a uma considerável diferença de potencial que lhes confere energia suficiente para atingir a superfície de uma amostra (Figura 29 - (A)). (DUARTE, L. C. et al., 2003; DEDAVID, B. A. et al, 2007)

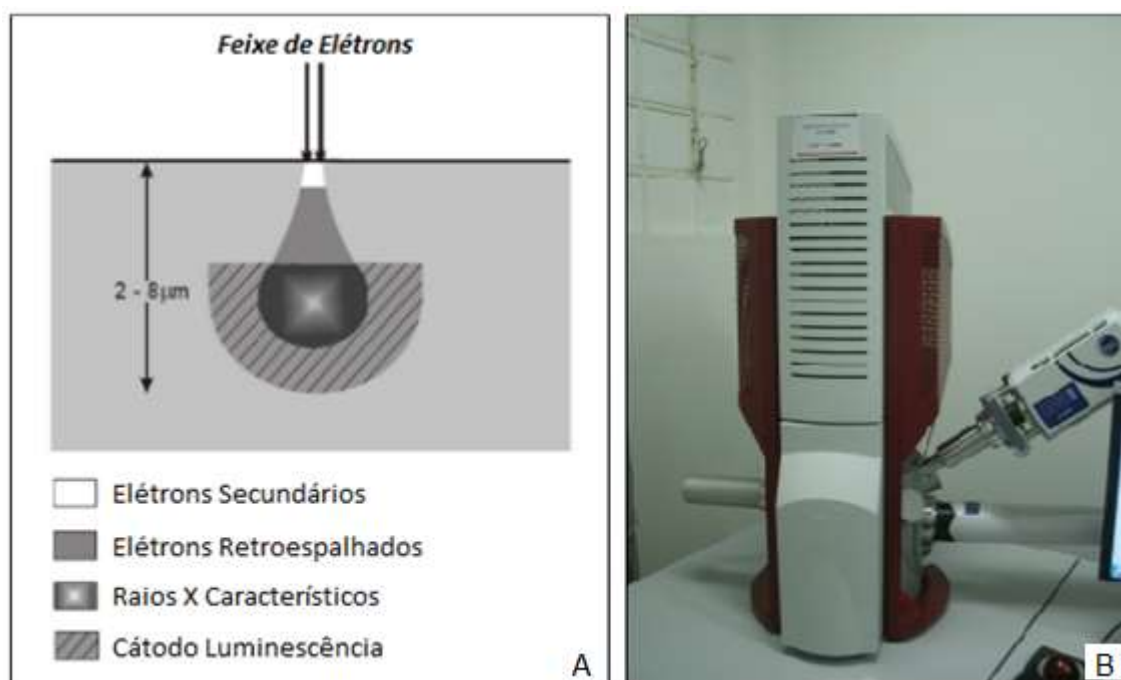
Detalhes da superfície e concentrações podem ser determinados pelas seguintes técnicas (utilizadas na presente dissertação):

- Elétrons Secundários (SE): os elétrons secundários resultam da interação do feixe eletrônico com o material da amostra para fornecer detalhes da superfície do mineral em tons de cinza; os tons mais claros podem representar a face do mineral orientada para o detector, bem como defeitos da metalização e bordas do mineral;
- Espectrometria de raios X por Dispersão de Energia (EDS): consiste na medida da energia dos raios X característicos emitidos de uma região específica da amostra bombardeadas pelo feixe de elétrons e determinar a composição qualitativa e semi-quantitativa de amostras através de um perfil químico ou mapa químico. (DUARTE, L. C. et al., 2003; DEDAVID, B. A. et al, 2007).

As micrografias obtidas, conforme as técnicas acima descritas permitem identificar o tamanho, elementos presentes e a forma das partículas do CXR e do cromóforo extraído, no entanto, para as referidas caracterizações (material de origem mineral), as amostras devem ser depositadas em fita condutora de eletricidade de carbono (em função da condição granulométrica pequena), que são inertes à incidência do feixe de elétrons, e consequente metalização da superfície com ouro (deposição de plasma do metal em vácuo).

Análises realizadas no Complexo de Laboratórios Multiusuários - CLABMU da UEPG no MEV FEG TESCAN Mira 3 LM (Figura 29 - (B)) conforme parâmetros analíticos descritos no Quadro 17.

Figura 29 - (A) Interação dos elétrons com a amostra; (B) MEV FEG TESCAN MIRA 3 LM



Fonte: (A) adaptado de DUARTE, L. C. et al., 2003 (B) O Autor, 2016

Quadro 17 - Parâmetros analíticos do MEV

Parâmetros	Valor
Tensão de aceleração de elétrons	15 kV
Ampliações	5 a 50 kX

Fonte: o autor

6.3.6 Difratometria de Raios X (DRX)

Os raios X obtidos pela técnica de DRX são gerados através de uma alta diferença de potencial entre dois eletrodos, no qual o ânodo (alvo) é constituído de material característico do comprimento de onda a ser utilizado, nesta dissertação a utilização da radiação específica $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), a qual é selecionada através de filtros para proporcionar uma radiação monocromática.

A interação da radiação monocromática segue a lei de Bragg, ou seja, assume que a radiação difratada é decorrente de interferências construtivas devido a diferença de caminho entre os planos cristalinos apresentar como resultado um número inteiro.

Os picos em um difratograma correspondem à difração do feixe incidente por um conjunto de interferências construtiva, neste caso, relacionados a diferentes planos (que possuem a mesma distância planar).

Através de um difratograma, é possível avaliar parâmetros relacionados as posições dos picos de difração (no eixo das abscissas denominado 2θ - unidade: graus) característicos para cada estrutura cristalina, intensidades (no eixo das ordenadas - unidade arbitrária) relacionadas a concentrações relativas, distância interplanar e conseqüentemente o perfil de cada estrutura. (CULLITY, B. D., 1978)

No entanto, o calcinado de xisto retornado por se tratar de um material natural, composto por inúmeras estruturas cristalinas, dificulta a identificação individualmente de cada fase cristalina, devido a possibilidade de inúmeras sobreposições de picos de difração. Neste caso, os picos de maior intensidade, na amostra, ou seja, de frações majoritária, destacam-se em detrimento de outros picos com frações minoritária, dessa maneira, a técnica limita-se às estruturas cristalinas presentes em maior quantidade.

Neste trabalho, os dados foram obtidos no difratômetro de raios X da marca Shimadzu modelo XRD6000 do C-LABMU/UEPG (Figura 30), podem ser comparados a um banco de dados ICDD relativos a várias estruturas cristalinas já determinadas. O Quadro 18 discrimina os parâmetros analíticos utilizados para todas as análises de DRX realizadas nesta dissertação.

Figura 30 - Difratorômetro de raios X, XRD6000 - SHIMADZU



Fonte: o autor

Quadro 18 - Parâmetros analíticos do difratômetro de raios X

Parâmetros	Valor
Fonte de Radiação	K α do Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$)
Range de Varredura em 2θ	3,0° a 100,0°
Modo de Varredura	Contínua
Velocidade de Varredura	1,0°/min
Tensão	40 KV
Corrente	30 mA
Fenda de Divergência/Espalhamento	1,00°
Fenda de Recebimento	0,30 mm

Fonte: o autor

6.3.7 Espectrometria Mössbauer

Diferente da interação de uma onda eletromagnética, que interage com a matéria através dos elétrons nos orbitais de um átomo, a espectrometria Mössbauer consiste na aplicação de raios gama, geralmente com fonte de $^{57}\text{Co/Rh}$, e

consequente interação a nível nuclear. (PARTITI, C. S, M., 2005; MARANHA, F. G., 2014)

Nessa técnica, a interação dos raios gama ocorre entre núcleos atômicos, que absorvem e emitem a referida radiação. No entanto fenômenos de recuo, admitido como a energia perdida após interação dos raios gama com um núcleo atômico, não permite que o fenômeno de ressonância ocorra em gases e líquidos. (PARTITI, C. S, M., 2005; MARANHA, F. G., 2014)

Quando o elemento a ser analisado pertence a uma estrutura cristalina, o fenômeno de recuo nuclear passa a ser assumido por todo o cristal, e conseqüentemente o fenômeno de ressonância é observado, o que remete a emissões consideráveis, a níveis analíticos, de radiação gama. (PARTITI, C. S, M., 2005; MARANHA, F. G., 2014)

Como todo método espectroscópico, esse estudo é feito por comparação com espectros de materiais já conhecidos, com destaque para o átomo de ^{57}Fe , mais favorável para observação do efeito Mössbauer. (PARTITI, C. S, M., 2005)

Parâmetros obtidos pela técnica permitem identificar a condição na qual um elemento químico está associado a um determinado cristal, através das interações hiperfinas ou interações entre elétrons e o núcleo (estes, alteram os níveis de energia do núcleo), como o:

- Deslocamento isométrico ou químico (IS): determinado pela valência ou estado de oxidação do átomo; parâmetro influenciado por diferentes raios nucleares e diferentes ambientes químicos ao redor do núcleo (estados de oxidação); fornecem informações sobre o número de coordenação, valência e estado de spin.
- Desdobramento quadrupolar (ΔE_q): relacionado com a simetria local, sendo nulo no caso de simetria cúbica; proporciona um desdobramento do nível nuclear excitado e permite duas transições permitidas em relação ao estado fundamental.
- Campo magnético hiperfino (B_{HF}): grandeza relacionada com o momento magnético do átomo de ferro no material estudado em função do desdobramento dos níveis de energia do núcleo; este, provocado pela interação de um campo magnético externo ou de origem dos próprios compostos e fornece informações sobre propriedades magnéticas e de valência.

- Largura à meia altura (Γ): parâmetro que remete a influências características do equipamento (problemas de vibração, geométricos, térmicos e eletrônicos) e da amostra (espessura e proximidade da fonte) com um aumento da referida largura em função dos efeitos citados. (PARTITI, C. S, M., 2005; MARANHA, F. G., 2014)
- Área Espectral: a partir das áreas relativas dos diferentes subespectros, podem ser obtidas as frações relativas dos diferentes compostos que compõem uma amostra.

As amostras de CXR foram caracterizadas em espectrômetro Mössbauer (Figura 31), acoplado a um sistema de aceleração periódica e modo constante de onda triangular, no Laboratório de Espectrometria Mössbauer - Departamento de Física - UFRGS, conforme parâmetros analíticos discriminados no Quadro 19.

Figura 31 - Espectrômetro Mössbauer - UFRGS



Fonte: <http://www.if.ufrgs.br/historia/if45anos/instalacoes/slide16.htm>

Quadro 19 - Parâmetros analíticos da EM

Parâmetros	Valor
Temperatura	Ambiente
Fonte	$^{57}\text{Co/Rh}$
Matriz de Dispersão	Sacarose

Fonte: o autor

6.4 EXTRAÇÃO QUÍMICA DO CROMÓFORO PRESENTE NO CXR

Diante da possibilidade de extração do cromóforo que proporciona a cor do CXR, foi estabelecido os fatores de possível influência de sua extração, assim como seus respectivos níveis (Quadro 20), e concluído a necessidade de um total de 8 amostras para a realização de um planejamento fatorial completo (Quadro 21).

Quadro 20 - Fatores e níveis do planejamento

Fatores	Níveis	
	-	+
Tempo (min)	30	60
Concentração H ₂ SO ₄ (v/v)	1:3*	1:2*
Volume (mL)	60	90

*1:3 - 1 parte de H₂SO₄ para 3 partes de água; 1:2 - 1 parte de H₂SO₄ para 2 partes de água.

Fonte: o autor

Quadro 21 - Planejamento fatorial do tipo 2³

Amostras	Tempo (min)	Concentração (v/v)	Volume (mL)
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Fonte: o autor

6.5 APLICAÇÃO DO CXR E DO CROMÓFORO EXTRAÍDO DO CXR (PPT-2) EM ESMALTAÇÃO CERÂMICA

A aplicação do CXR e do PPT-2 como pigmentos de vidrados cerâmicos foram realizadas através da simples mistura, em concentrações de 3% e 5%, em fritas de baixa temperatura (FBT - temperatura de fusão em 850°C), fritas de alta temperatura (FAT - temperatura de fusão em 1100°C), ambas comerciais e pó de vidro de para-

brisa automotivo (VPB - Temperatura de fusão em 850°C), depositados sobre corpos de prova cerâmicos conforme parâmetros dos ensaios discriminados no Quadro 22.

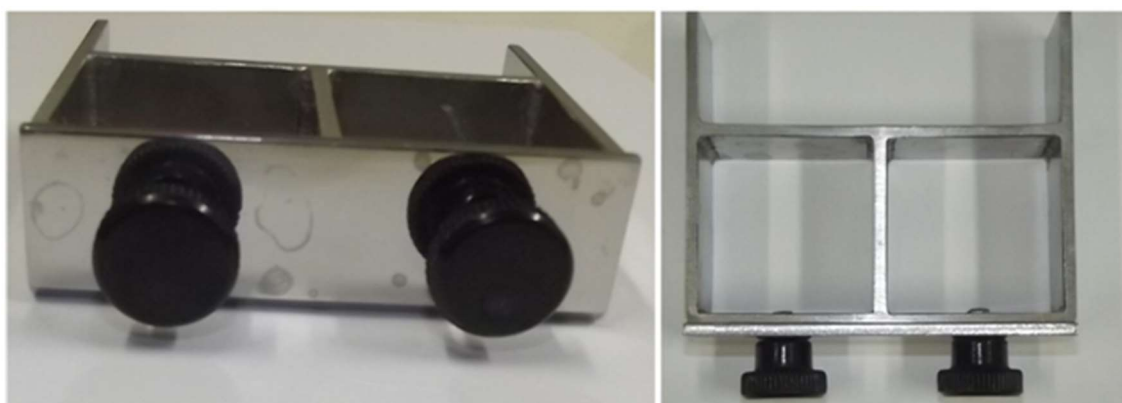
Quadro 22 - Parâmetros dos ensaios de vitrificação cerâmica

	FBT	FAT	VPB
Temperatura Inicial	Temperatura ambiente	Temperatura ambiente	Temperatura ambiente
Taxa de Aquecimento	5°C/min	5°C/min	5°C/min
Temperatura Final	860°C	1100°C	860°C
Patamar	20 min	20 min	20 min
Atmosfera	Ar	Ar	Ar
Concentração do pigmento	3% e 5%	3% e 5%	3% e 5%

Fonte: o autor

Como a cor varia significativamente de acordo com o ângulo de observação e detalhes da superfície do objeto, a deposição da mistura deve ser constante em todos os ensaios, dessa maneira a utilização de um binil (Figura 32), dispositivo utilizado para aplicação uniforme de material sobre peças cerâmicas, com altura de aplicação de 0,5 mm, se faz necessário.

Figura 32 - Binil



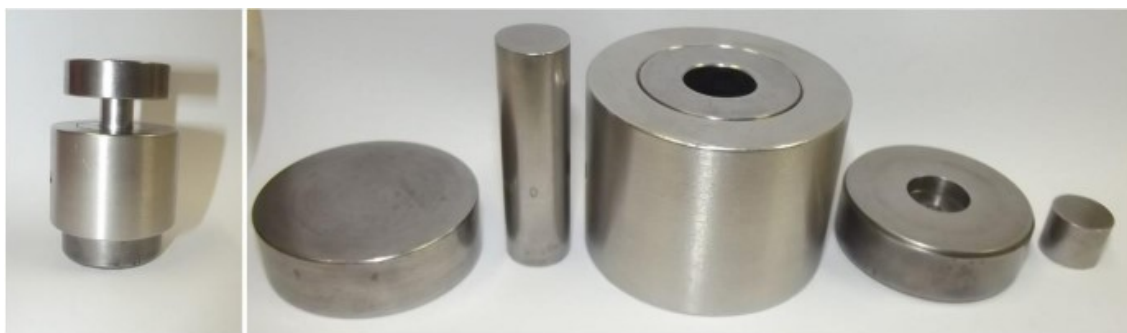
Fonte: o autor

6.6 APLICAÇÃO DO CXR E DO CROMÓFORO EXTRAÍDO DO CXR (PPT-2) EM POLÍMEROS

A aplicação do CXR e do cromóforo extraído do CXR em matriz polimérica foram realizadas através da simples mistura em um copolímero de Metil-Etil-Metacrilato (MEM). Para polimerização foi utilizado um catalisador composto do monômero metil metacrilato e DMT (Dimetiltriptamina). Após o início do processo de cura do polímero, o mesmo foi conformado em um porta amostra (Figura 33).

A utilização de uma prensa hidráulica (Figura 34) foi necessária para conformação da mistura MEM + Pigmento, nas condições de 5,0 MPa por 60 segundos.

Figura 33 - Porta amostra para conformação de polímeros



Fonte: FIUZA, T. E. R., 2016

Figura 34 - Prensa hidráulica + porta amostra



Fonte: o autor

6.7 ANÁLISE DE COR APÓS AS APLICAÇÕES

Após aplicação dos pigmentos (em esmaltação cerâmica e em polímeros) foram realizadas análises de ERD (parâmetros discriminados no Quadro 23) o que possibilitou avaliar as diferenças de cor (ΔE_{00}) em função das diferentes amostras de CXR assim como avaliar a repetibilidade das aplicações com o CXR e PPT-2.

Quadro 23 - Parâmetros analíticos do espectrômetro UV/Vis - ERD

Range de comprimento de Onda (nm)	360 a 830
Intervalo de Detecção (nm)	1,0
Ângulo de Observação (°)	10
Iluminante	CIE D65
Linha de Base (Branco)	SPECTRALON (polímero)

Fonte: o autor

A repetibilidade pode ser definida, conforme o VIM (Vocabulário Internacional de Metrologia), como:

Condição de medição num conjunto de condições, as quais incluem o mesmo procedimento de medição, os mesmos operadores, o mesmo sistema de medição, as mesmas condições de operação e o mesmo local, assim como medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares durante um curto período de tempo.

Para todas as aplicações realizadas nessa dissertação, foi convencionado como critério de repetibilidade um ΔE_{00} inferior a 1,5 (diferença pequena - DIN 6174).

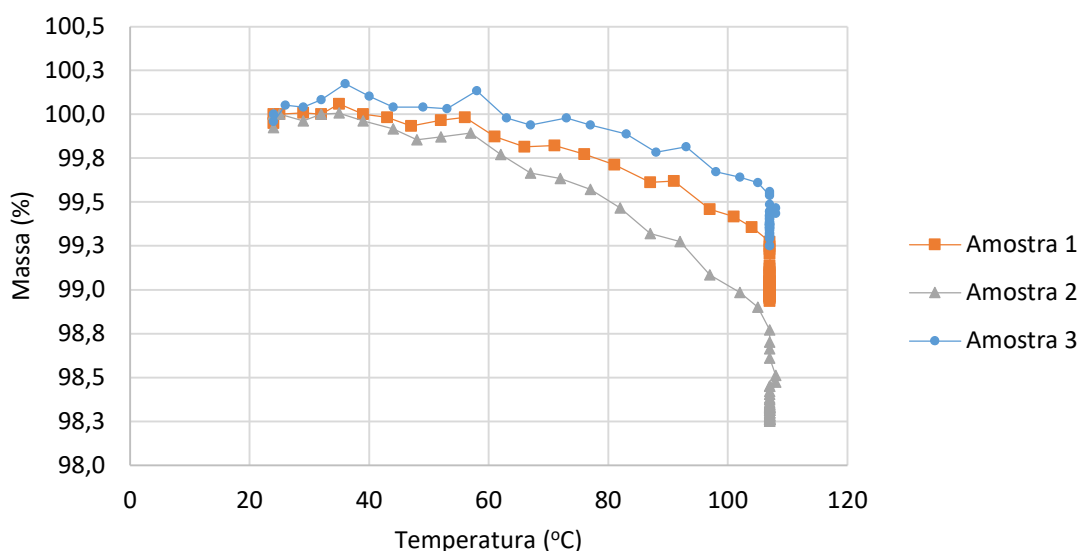
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 TERMOGRAVIMETRIA DO CXR

Para esta análise foram utilizadas as três amostras de CXR (CXR-1, CXR-2 e CXR-3) com granulometrias de 150#.

Os gráficos com as perdas de massas em relação à rampa de aquecimento para determinação do teor de umidade, voláteis e cinzas podem ser observados nos Gráficos 1, 2 e 3.

Gráfico 1 - Teor de umidade

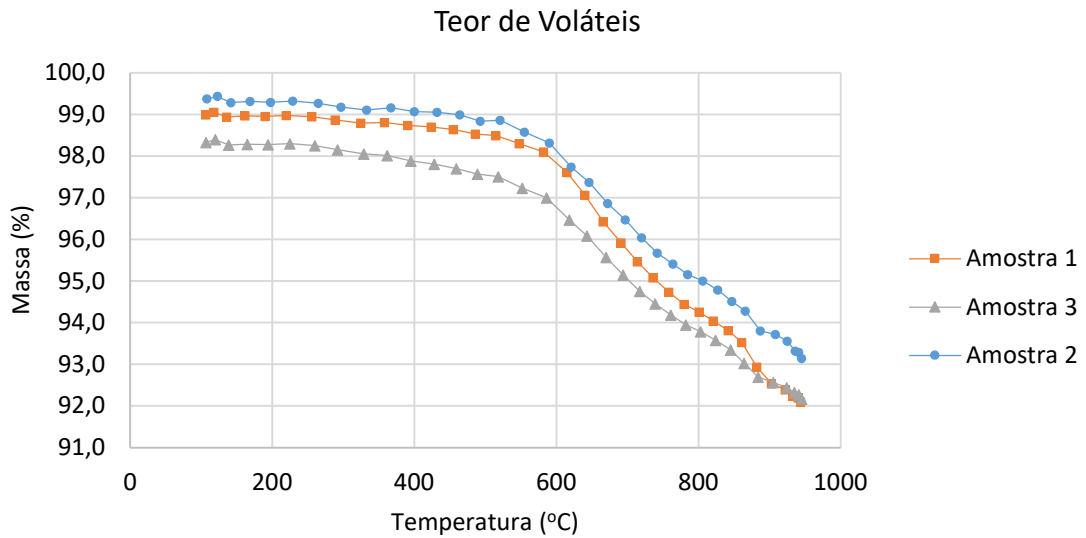


Fonte: o autor

No gráfico 1 - Teor de Umidade é possível avaliar que há uma maior quantidade de umidade na amostra número 2 (1,71%) em relação à amostra 1 (1,02%) e amostra 3 (0,65%). Resultados obtidos através da média aritmética das 2 (duas) últimas massas de amostra remanescente, ou seja, com uma diferença mássica de 0,05% (parâmetro que determina o ponto final do ensaio, conforme ASTM D 7582).

Através desses resultados pode-se inferir que a amostra 2 absorveu maior quantidade de umidade durante o processo de preparação das amostras, ou seja, durante o período pós secagem em estufa do XR.

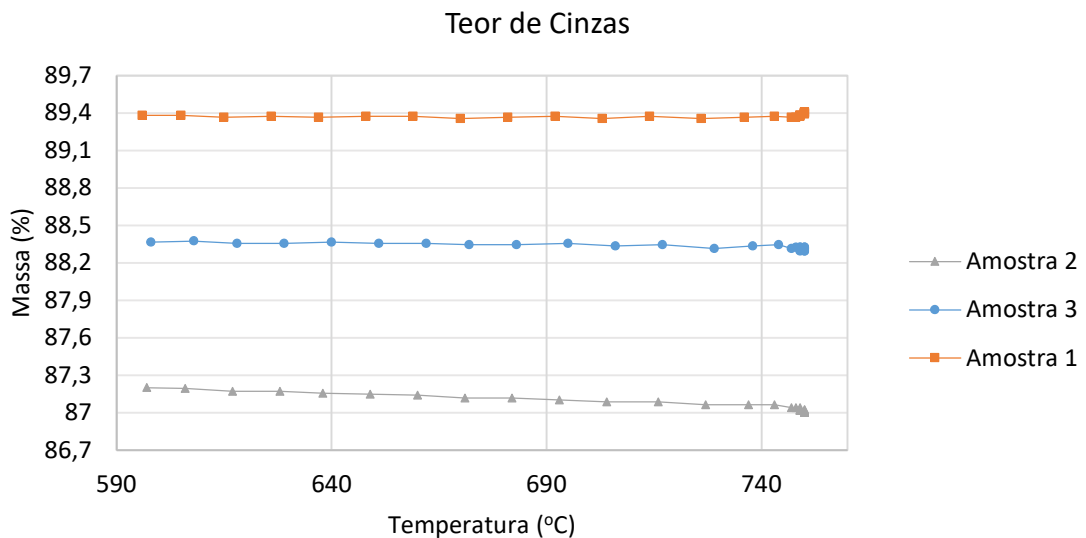
Gráfico 2 - Teor de voláteis



Fonte: o autor

Já no gráfico 2 - Teor de Voláteis, a maior perda se dá na amostra 1 (6,97%) em relação a amostra 2 (6,26%) e amostra 3 (6,27%). Nesse caso, infere-se que a amostra 1 apresenta uma maior quantidade de querogênio, possivelmente por conta da mistura de xistos crus (xisto da camada inferior + xisto da camada superior), em relação as outras amostras.

Gráfico 3 - Teor de cinzas



Fonte: o autor

Os valores discriminados no gráfico 3 - Teor de Cinzas, evidencia um maior teor de cinzas na amostra 1 (89,41%) quando comparado a amostra 2 (87,00%) e amostra 3 (88,29%). Valores muito semelhantes, diferença de apenas 2,40 pontos percentuais entre o valor de maior e o de menor teor de cinzas, amostra 1 e 2 respectivamente, mesmo se tratando de amostragens realizadas em diferentes períodos.

Dados referentes a análise termogravimétrica dos xistos retortados podem ser observadas na Tabela 1. A ASTM D 7582 considera a diferença entre o valor inicial da amostra menos o somatório dos teores de umidade, voláteis e cinzas como carbono fixo. Este, no entanto, deve ser considerado para as amostras de xisto retortado como a somatória entre carbono fixo e enxofre fixo, pois apresenta quantidade significativa de pirita em sua composição in natura.

Tabela 1 - Análise termogravimétrica dos xistos retortados

Amostra	Umidade (%)	Voláteis (%)	Cinzas (%)	C/S* Fixos (%)
Amostra 1	1,02	6,97	89,41	2,60
Amostra 2	1,71	6,26	87,00	5,03
Amostra 3	0,65	6,27	88,29	4,79

*Carbono e Enxofre Fixos – calculado pela diferença de massas

Fonte: o autor

Apesar de lotes diferentes apresentaram valores de teor de cinzas muito próximos, parâmetro este, de maior relevância dentre os demais parâmetros obtidos, pois trata-se do remanescente que servirá de base para o estudo de viabilidade do CXR como pigmento orgânico.

7.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX) DO CXR

Através de análises semi-quantitativas pela técnica de WDS é possível avaliar os elementos majoritários que compõem as amostras de CXR (Tabela 2), em relação aos seus respectivos óxidos.

Tabela 2 - Resultados de FRX - CXR-1, CXR-2 e CXR-3

Óxido	CXR 1 (% em massa)	CXR 2(% em massa)	CXR 3 (% em massa)	Média Aritmética (% em massa)
SiO ₂	56,9	59,7	60,0	58,9
Al ₂ O ₃	13,6	14,2	14,2	14,0
Fe ₂ O ₃	10,9	11,3	11,1	11,1
SO ₃	3,9	2,3	2,3	2,8
K ₂ O	2,8	3,0	3,0	2,9
CaO	2,6	2,1	2,0	2,2
MgO	2,2	2,1	2,2	2,2
Na ₂ O	1,5	1,7	1,5	1,6
TiO ₂	0,6	0,7	0,7	0,7
P ₂ O ₅	0,3	0,3	0,3	0,3
BaO	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
MnO	0,1	0,1	0,1	0,1
Rb ₂ O	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
SrO	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
ZnO	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
ZrO ₂	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Perda ao Fogo (P.F.)	4,46	2,32	2,54	3,1

Fonte: o autor

Conforme certificado de análise fornecido pelo LAMIR, a análise semi-quantitativa dos CXR possuem certo caráter subjetivo e interpretativo com variações aceitáveis na ordem de $\pm 10\%$ nas concentrações, assim como falsas indicações positivas e/ou negativas de elementos em baixas concentrações (traços); os resultados foram normalizados para 100% em função dos óxidos de maior estabilidade de cada elemento.

É possível observar que a diferença entre os maiores e os menores valores dentre as amostras 1, 2 e 3, apenas enxofre (S) e silício (Si) apresentaram diferenças superiores a 1,0 ponto percentual (entre a maior e menor concentrações), 1,6 e 3,1 pontos percentuais, respectivamente.

Além de servir de base para confirmar a presença dos elementos presentes nas amostras, o FRX possibilitou determinar quais elementos apresentavam concentrações apreciáveis para consequente determinação quantitativa, nesse caso, por ICPOES. Os valores encontrados para enxofre nos resultados de FRX podem ser justificados conforme item 4.1 - Análise Termogravimétrica, ou seja, presença de enxofre fixo nas amostras.

7.3 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA EM PLASMA (ICPOES) DO CXR

Para as amostras de CXR foram realizadas análises em triplicata com 5 réplicas cada e as massas, volumes e fatores de diluição utilizados no preparo podem ser observadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Massas, volumes e fatores de diluição - ICPOES

Amostra	Massa (g)	Volume (mL)	Fator de Diluição para: Al, Ca, Fe, K, Mg, Na e Ti	Fator de Diluição para: Si
Amostra 1.1	0,0142	100,0056	1,0000	9,8907
Amostra 2.1	0,0119	100,1760	1,0000	9,7929
Amostra 3.1	0,0120	100,0128	1,0000	9,8625
Amostra 1.2	0,0125	100,0080	1,0000	10,0280
Amostra 2.2	0,0128	100,0733	1,0000	9,8630
Amostra 3.2	0,0105	100,0165	1,0000	10,0478
Amostra 1.3	0,0130	100,0315	1,0000	9,8242
Amostra 2.3	0,0135	100,1088	1,0000	9,8215
Amostra 3.3	0,0116	100,1063	1,0000	9,8539

Fonte: o autor

A Tabela 4 apresenta os resultados das amostras, realizadas em triplicata, assim como dados estatísticos desses resultados; já a Tabela 5, a concentração dos elementos do CXR em valores percentuais.

Tabela 4 - Concentração de elementos (mg/Kg) nas amostras de calcinado de xisto retortado - ICPOES

Amostras	Elemento/Comprimento de Onda (nm)									
	Al/396,152	Ca/396,847	Fe/238,204	K/766,491	Mg/285,213	Na/589,592	Si/250,690	Ti/336,122		
CXR-1.1	62.659	29.120	63.834	31.541	12.580	15.734	290.579	3.436		
CXR-1.2	62.202	28.841	62.033	30.817	12.068	15.437	293.301	3.360		
CXR-1.3	62.675	32.135	62.316	31.165	12.353	15.688	298.781	3.352		
Média	62.512	30.032	62.728	31.175	12.334	15.619	294.220	3.383		
Desv. Pad. P	219,50	1491,22	790,83	295,88	209,33	130,59	3411,10	37,89		
Coef. Var.	0,0035	0,0497	0,0126	0,0095	0,0170	0,0084	0,0116	0,011		
CXR-2.1	73.362	15.939	71.483	37.628	12.094	18.287	326.996	4.105		
CXR-2.2	73.622	14.266	69.739	37.084	12.239	18.076	324.490	4.162		
CXR-2.3	71.883	14.226	72.793	36.387	11.963	17.954	318.020	4.068		
Média	72.956	14.810	71.338	37.033	12.099	18.106	323.169	4.112		
Desv. Pad. P	765,51	798,37	1251,23	507,75	112,70	137,56	3781,87	38,86		
Coef. Var.	0,0105	0,0539	0,0175	0,0137	0,0093	0,0076	0,0117	0,010		
CXR-3.1	72.701	15.983	66.819	36.983	12.707	17.635	288.378	3.999		
CXR-3.2	72.716	15.339	66.386	36.689	12.603	17.716	318.776	4.071		
CXR-3.3	71.978	16.590	66.583	36.435	12.963	17.552	326.131	4.035		
Média	72.465	15.971	66.596	36.702	12.758	17.634	311.095	4.035		
Desv. Pad. P	344,54	510,83	176,88	223,93	151,14	66,97	16341,35	29,34		
Coef. Var.	0,0048	0,0320	0,0027	0,0061	0,0118	0,0038	0,0525	0,007		

Fonte: o autor

Tabela 5 - Concentração de elementos (% em massa) nos CXR - ICPOES

Elemento - Comprimento de Onda (nm)	CXR - 1 (% em massa)	CXR - 2 (% em massa)	CXR - 3 (% em massa)	Média Aritmética (% em massa)
Si - 250,690	29,4	32,3	31,1	30,93
Al - 396,152	6,25	7,30	7,25	6,93
Fe - 238,204	6,27	7,13	6,66	6,69
K - 766,491	3,12	3,70	3,67	3,50
Ca - 396,847	3,00	1,48	1,60	2,03
Na - 589,592	1,56	1,81	1,76	1,71
Mg - 285,213	1,23	1,21	1,28	1,24
Ti - 336,122	0,34	0,41	0,40	0,38

Fonte: o autor

Para os elementos alumínio (Al), cálcio (Ca) e silício (Si) há diferenças superiores a 1 (um) ponto percentual entre a maior e menor concentrações observadas, com 1,05, 1,52 e 2,9 pontos percentuais respectivamente. Pode-se inferir que as diferenças observadas entre as amostras, com valores superiores a 1 ponto percentual, devem-se ao fato de diferenças na matriz do xisto ao longo da área de mineração ou ao fato relacionado a mistura de xistos da camada superior e inferior.

Através dos resultados de FRX e ICPOES é possível realizar a comparação das concentrações obtidas por ambas as técnicas (Tabela 6) e avaliar a qualidade da análise semi-quantitativa efetuada por FRX. Neste caso, as concentrações de FRX foram convertidas às concentrações de seus respectivos elementos químicos (que formam o óxido) através de cálculos estequiométricos.

Tabela 6 - Comparativo entre as técnicas de ICPOES e FRX

Elemento	ICPOES*	FRX*	Diferença (P.P.)
Silício	30,93	27,53	3,4
Potássio	3,5	2,41	1,09
Ferro	6,69	7,76	1,07
Sódio	1,71	1,19	0,52
Alumínio	6,93	7,41	0,48
Cálcio	2,03	1,57	0,46
Magnésio	1,24	1,33	0,09
Titânio	0,38	0,42	0,04

Legenda:

P.P.: Pontos Percentuais

* Média dos resultados das amostras CXR-1, CXR-2 e CXR-3

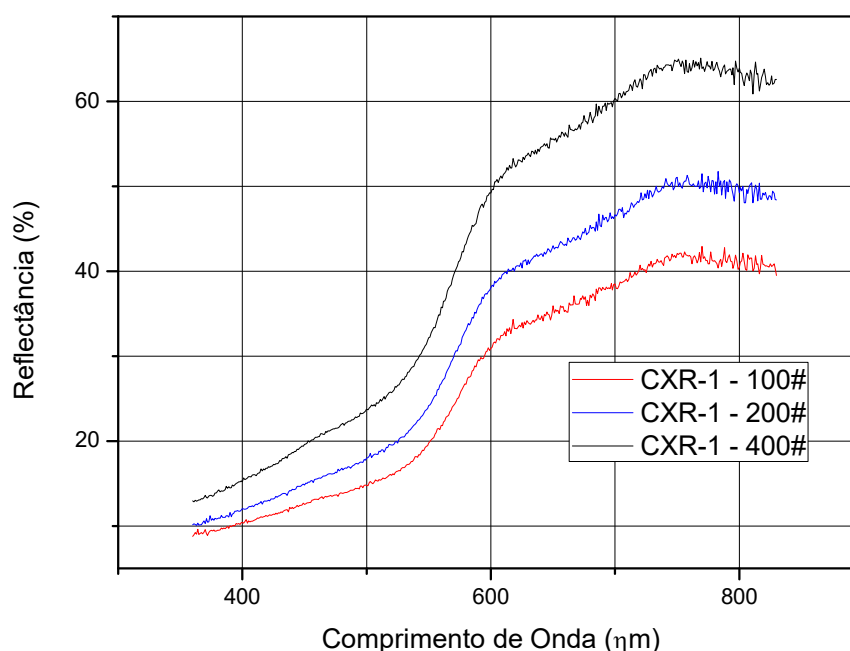
Fonte: o autor

Os resultados da Tabela 6 se fazem plausíveis quanto à concentração de elementos analisados por ambas as técnicas. As diferenças em pontos percentuais ficaram inferiores a 1,1 P.P., exceto para o elemento silício que apresentou 3,4 P.P. No entanto, na técnica de FRX são aceitáveis variações na ordem de $\pm 10\%$ nas concentrações assim como os valores de enxofre fixo foram considerados na normalização para 100%, em função dos óxidos de cada elemento.

7.4 ESPECTROMETRIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA (ERD) DO CXR

A princípio as amostras de CXR foram analisadas em simplicata para avaliação da influência das granulometrias na análise de ERD (Figura 35); todos os ensaios foram realizados da amostra de CXR-1 com coordenadas CIELab discriminadas na Tabela 7.

Figura 35 - ERD em função das granulometrias - CXR-1



Fonte: o autor

Tabela 7 - Coordenadas CIELab - Amostra CXR-1 - 100#, 200# e 400#

CXR-1 - 100#	CIELab	L = 53,8325	a = 14,0574	b = 19,9057
CXR-1 - 200#	CIELab	L = 58,4063	a = 14,5692	b = 22,4215
CXR-1 - 400#	CIELab	L = 65,7561	a = 15,5007	b = 24,6319

Fonte: o autor

Os resultados de ERD em função das granulometrias revela uma maior reflectância em todos os comprimentos de onda para a amostra de CXR-1 com granulometria de 400# em relação as amostras de CXR-1 com 100# e 200#.

É possível observar, também, que a amostra de CXR-1 com 200# apresenta reflectância maior em todos os comprimentos de onda em relação à amostra de CXR-1 com 100#; diante dos resultados obtidos é possível concluir que quanto menor a granulometria, maior é a reflectância em todos os pontos observados (range entre 360 nm e 830 nm), devido à menor rugosidade da superfície e conseqüentemente menores perdas por espalhamento difuso.

Exposto uma maior reflectância do CXR-1 com granulometria de 400#, em todos os pontos, a análise de ERD torna-se necessária para comparação de cor, conforme coordenadas CIELab, entre as amostras de CXR-1, CXR-2 e CXR-3 (Figura 36) com granulometrias de 400#.

Os resultados podem ser avaliados através das análises de ERD (Figuras 37, 38 e 39) com coordenadas CIELab discriminadas nas Tabelas 8, 9 e 10, respectivamente.

Figura 36 - Amostras de CXR1, CXR2 e CXR3 - 400#



Fonte: o autor

Figura 37 - ERD - Amostra de CXR-1 em 400#

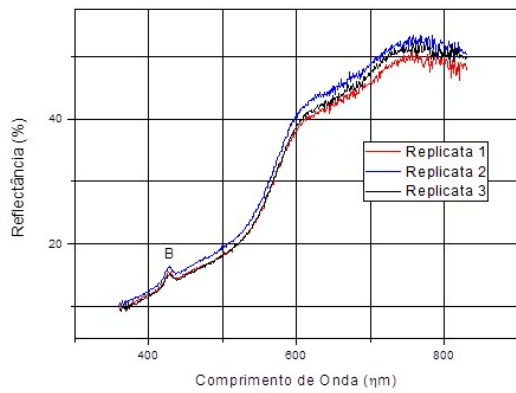


Figura 38 - ERD - Amostra de CXR-2 em 400#

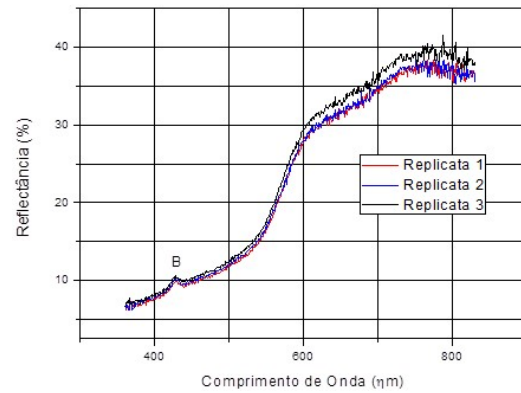
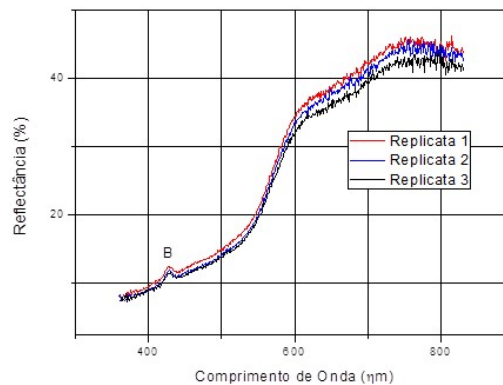


Figura 39 - ERD - Amostra de CXR-3 em 400#



Observação: o pico "B" é atribuído ao padrão de cor Spectralon

Fonte: o autor

Tabela 8 - Coordenadas CIELab - Amostra CXR-1 - 400#

Replicata 1	CIELab	L = 58,9378	a = 14,3017	b = 21,8092
Replicata 2	CIELab	L = 60,4475	a = 14,4560	b = 22,3450
Replicata 3	CIELab	L = 59,1303	a = 14,6897	b = 22,5632
Média Aritmética	CIELab	L = 59,5052	a = 14,4825	b = 22,2391
Desvio Padrão	CIELab	L = 0,8217	a = 0,1953	b = 0,3880
Coeficiente de Variação	CIELab	0,01 %	0,01 %	0,02 %

Replicatas 1, 2 e 3 referem-se a diferentes pontos sobre a amostra

Fonte: o autor

Tabela 9 - Coordenadas CIELab - Amostra CXR-2 - 400#

Replicata 1	CIELab	L = 50,2975	a = 15,2121	b = 21,8405
Replicata 2	CIELab	L = 50,6220	a = 14,9615	b = 21,5983
Replicata 3	CIELab	L = 51,5728	a = 15,3479	b = 22,1041
Média Aritmética	CIELab	L = 50,8308	a = 15,1738	b = 21,8476
Desvio Padrão	CIELab	L = 0,6628	a = 0,1960	b = 0,2530
Coeficiente de Variação	CIELab	0,01 %	0,01 %	0,01 %

Replicatas 1, 2 e 3 referem-se a diferentes pontos sobre a amostra

Fonte: o autor

Tabela 10 - Coordenadas CIELab - Amostra CXR-3 - 400#

Replicata 1	CIELab	L = 55,4711	a = 15,6215	b = 23,1788
Replicata 2	CIELab	L = 54,4770	a = 15,8986	b = 23,3648
Replicata 3	CIELab	L = 53,7647	a = 15,4294	b = 22,8855
Média Aritmética	CIELab	L = 54,5709	a = 15,6498	b = 23,1430
Desvio Padrão	CIELab	L = 0,8571	a = 0,2359	b = 0,2416
Coeficiente de Variação	CIELab	0,02 %	0,02 %	0,01 %

Replicatas 1, 2 e 3 referem-se a diferentes pontos sobre a amostra

Fonte: o autor

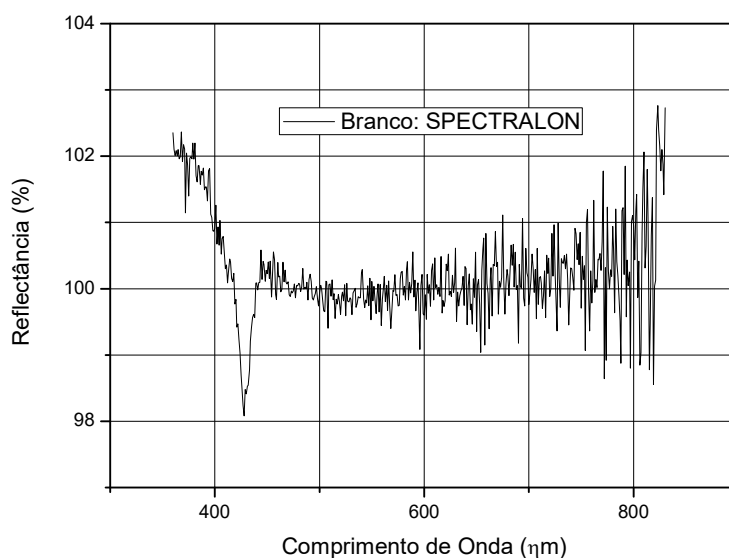
As 3 amostras do CXR apresentaram uma maior reflectância entre 700 nm e 750 nm, região espectral visível. É possível avaliar uma grande reflectância na região acima de 750 nm, que corresponde a uma absorção na faixa inicial do infravermelho.

As amostras apresentam na média aritmética, valores de a e b positivos (vermelho e amarelo, respectivamente) assim como valores medianos de luminosidade (entre o branco e o negro), ou seja, apresentam cor laranja conforme representação do sistema CIELab.

O pico observado discretamente com máximo em 427 nm, deve ser atribuído, neste caso, à absorção do branco utilizado (referência da linha de base), neste caso o polímero SPECTRALON, conforme Figura 40.

Para avaliar a dispersão do CXR-2 na esmaltação cerâmica e pigmentação de polímeros, convencionou-se a Figura 38 como aplicação padrão, ou seja, referência para uma análise qualitativa das oscilações de curvas de reflectância.

Figura 40 - ERD - Branco SPECTRALON



Fonte: o autor

Através do cálculo Delta E 2000, é possível determinar a diferença de cor, quanto as coordenadas CIELab, entre as amostras e obter dessa maneira o ΔE_{00} , utilizado para comparação das cores conforme percepção humana (DIN 6174). Estes dados podem ser observados na Tabela 11.

Tabela 11 - Variação de cor entre as médias das amostras de CXR

Amostras Comparadas	ΔE_{00}	Classificação (DIN 6174)
Amostra 1 X Amostra 2	8,21	Muito grande
Amostra 1 X Amostra 3	4,69	Facilmente distinguível
Amostra 2 X Amostra 3	3,78	Facilmente distinguível

Fonte: o autor

Diante dos resultados de ΔE_{00} é possível perceber a significativa diferença de cor entre as amostras; essa diferença pode estar associada a questões relacionadas à mistura das camadas de xisto cru ou diferenças na matriz do xisto ao longo da área de mineração, o que remete a diferenças nas concentrações do cromóforo em estudo.

7.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do CXR

Todas as análises relativas à microscopia eletrônica de varredura foram realizadas do CXR-2 com granulometria de 400#.

7.5.1 Elétrons Secundários (ES)

Às micrografias obtidas pela técnica de ES devem ser considerados os tons mais claros como a face de minerais orientadas para o detector, defeitos da metalização e bordas da amostra, conforme Figuras 41, 42, 43 e 44.

Figura 41 - ES - Ampliação de 5 kX

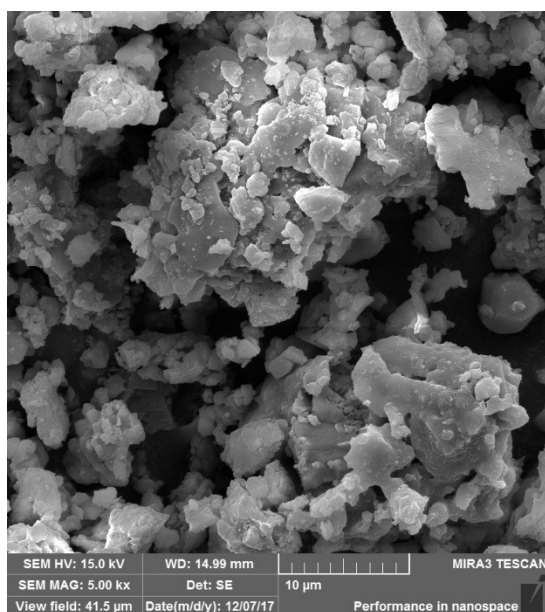
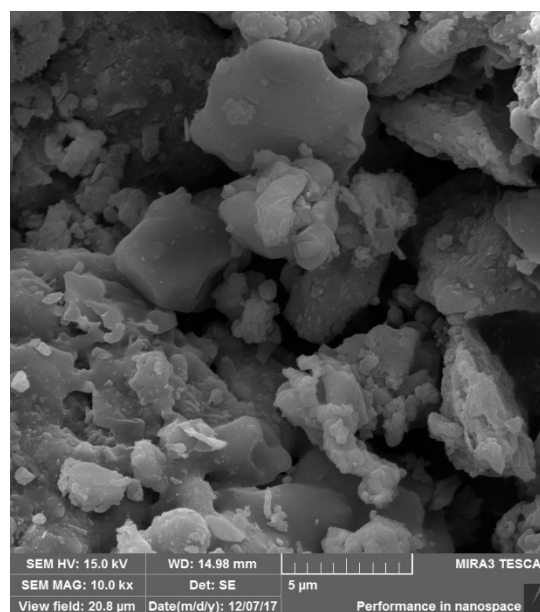


Figura 42 - ES - Ampliação de 10 kX

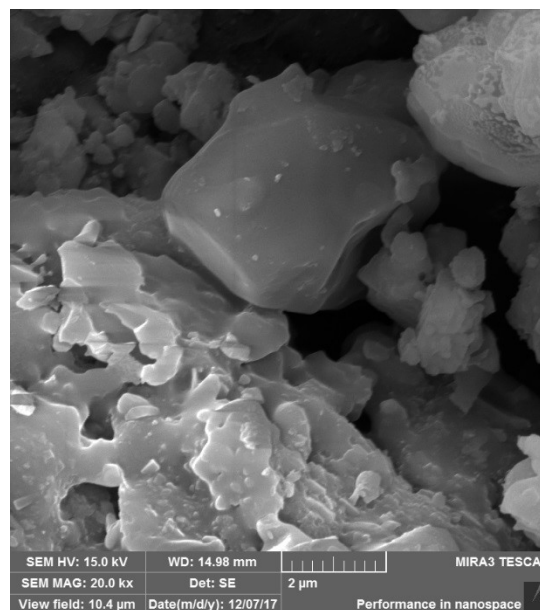


Fonte: o autor

Figura 43 - ES - Ampliação de 20 kX



Figura 44 - ES - Ampliação de 20 kX



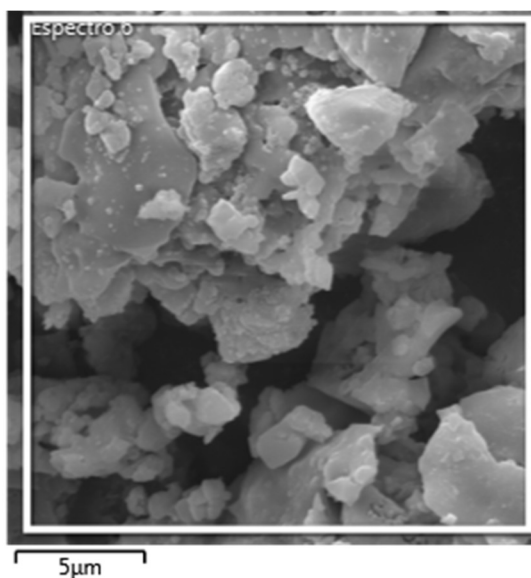
Fonte: o autor

É possível identificar aglomerados com características lamelares, característicos de argilominerais, com granulometrias inferiores a 10 µm, conforme Figura 1, onde a escala (10 µm) é maior que todas as partículas da micrografia. Este tamanho médio é determinante para uma efetiva dispersão mecânica do pigmento no substrato vítreo ou polimérico, ou seja, os resultados mostram-se satisfatórios quanto às exigências industriais relacionada ao tamanho de partícula (< 10 µm).

7.5.2 Espectrometria de Raios X por Dispersão em Energia (EDS) Acoplada ao MEV

Os resultados dessa técnica permitiram identificar a composição semi-quantitativa das amostras através da realização de perfis químicos (Figuras 45 e 46 e concentrações via EDS, discriminadas nas Tabelas 12 e 13).

Figura 45 - EDS - Perfil químico com ampliação de 10 kX da região 1



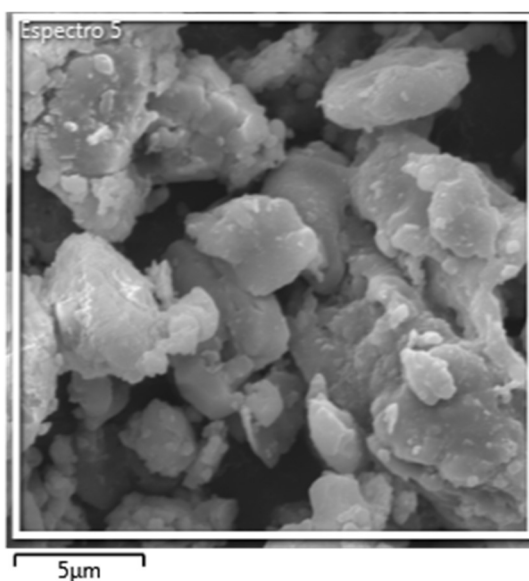
Fonte: o autor

Tabela 12 - EDS - Composição da região 1

Elemento	Massa (%)
Alumínio (Al)	7,63
Cálcio (Ca)	0,64
Ferro (Fe)	9,87
Magnésio (Mg)	0,99
Oxigênio (O)	47,0
Potássio (K)	2,60
Silício (Si)	29,7
Sódio (Na)	1,37
Titânio (Ti)	0,25
Total:	100

Fonte: o autor

Figura 46 - EDS - Perfil químico com ampliação de 10 kX - região 2



Fonte: o autor

Tabela 13 - EDS - Perfil químico da região 2

Elemento	Massa (%)
Alumínio (Al)	7,63
Cálcio (Ca)	0,90
Ferro (Fe)	9,39
Magnésio (Mg)	1,38
Oxigênio (O)	45,6
Potássio (K)	2,46
Silício (Si)	31,1
Sódio (Na)	1,15
Titânio (Ti)	0,45
Total:	100

Fonte: o autor

Através da técnica de EDS fica evidente que as composições das regiões selecionadas apresentaram valores de concentração semelhantes, conforme pode ser observado na Tabela 14, com diferença, entre mesmos elementos, inferiores a 2 pontos percentuais.

Tabela 14 - Composições por EDS dos perfis químicos das regiões 1 e 2

Elemento	Figura 37 (% massa)	Figura 38 (% massa)	Diferença (P.P.)
Alumínio (Al)	7,63	7,63	0,00
Cálcio (Ca)	0,64	0,90	0,26
Ferro (Fe)	9,87	9,39	0,48
Magnésio (Mg)	0,99	1,38	0,39
Oxigênio (O)	47,0	45,6	1,40
Potássio (K)	2,60	2,46	0,14
Silício (Si)	29,7	31,1	1,40
Sódio (Na)	1,37	1,15	0,22
Titânio (Ti)	0,25	0,45	0,20
Total:	100	100	-

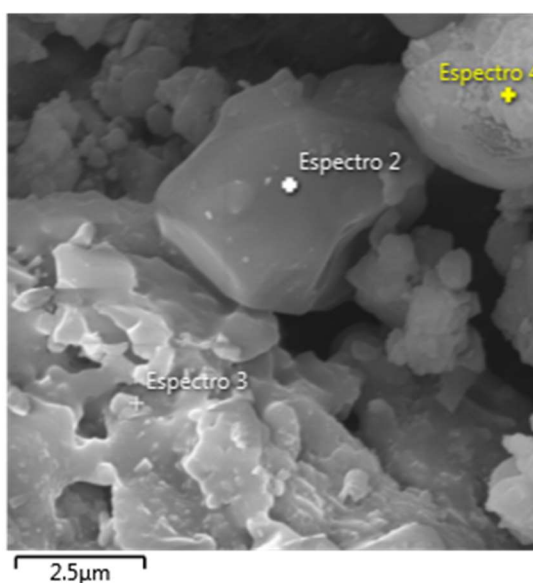
Legenda:

P.P. - Pontos Percentuais

Fonte: o autor

Na Figura 47, é possível identificar em uma condição de maior ampliação a composição dos aglomerados e cristais presentes no CXR com concentrações discriminadas nas Tabelas 15, 16 e 17.

Figura 47 - EDS - Região com ampliação de 50 kX



Fonte: o autor

Tabela 15 - EDS - Composição da região 2 (espectro 2), da Figura 47

Elemento	Massa (%)
Oxigênio (O)	47,4
Silício (Si)	52,6
Total:	100

Fonte: o autor

Tabela 16 - EDS - Composição da região 3 (espectro 3), da Figura 47

Elemento	Massa (%)
Alumínio (Al)	10,7
Ferro (Fe)	17,2
Oxigênio (O)	27,0
Potássio (K)	6,27
Silício (Si)	38,9
Total:	100

Fonte: o autor

Tabela 17 - Composição da região 4 (espectro 4), da Figura 47

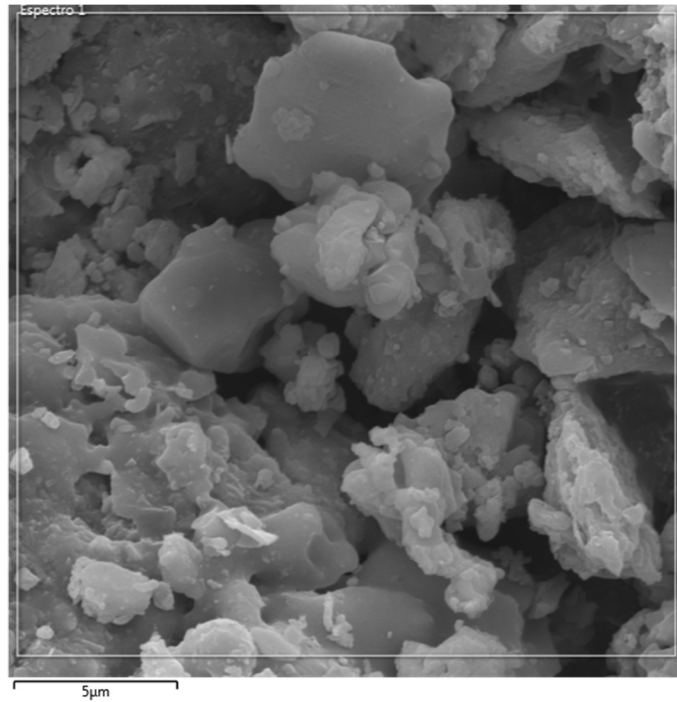
Elemento	Massa (%)
Alumínio (Al)	3,10
Ferro (Fe)	2,10
Oxigênio (O)	62,2
Potássio (K)	0,75
Silício (Si)	31,9
Total:	100

Fonte: o autor

A análise de EDS de cada região identificadas como 2, 3 e 4 na Figura 47, permite inferir a presença de cristais de quartzo (espectro 2) devido presença de apenas silício e oxigênio e argilominerais (espectros 3 e 4) devido a presença de alumínio, ferro, oxigênio, potássio e silício; estes elementos característicos da composição da ilíta.

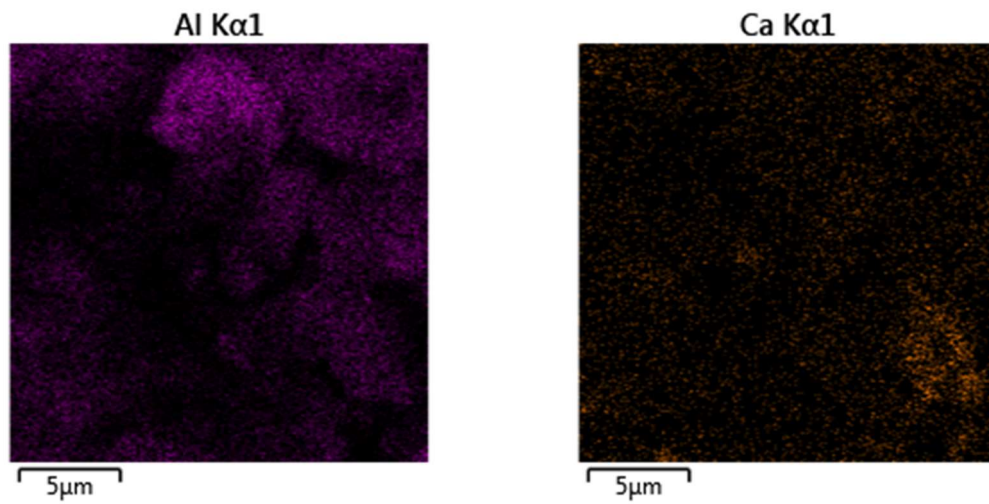
A dispersão dos elementos na amostra de CXR-2 pode ser observada através de um mapa químico (Figura 49) em função da seleção de uma determinada região (Figura 48).

Figura 48 - EDS - Região com ampliação de 10 kX

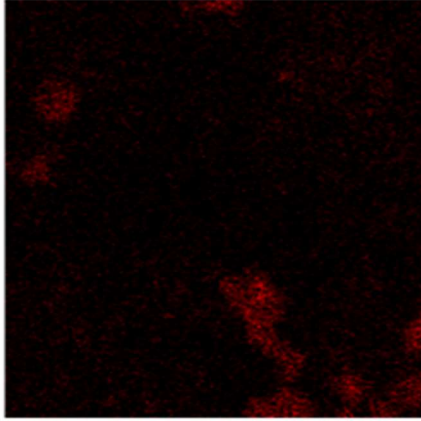


Fonte: o autor

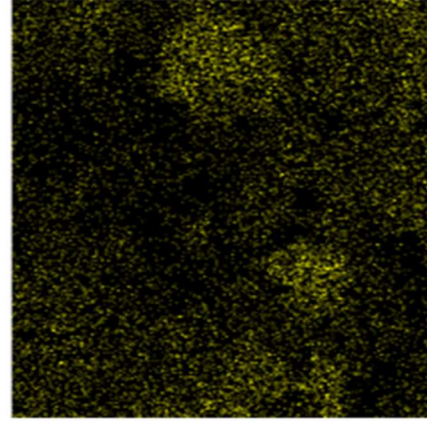
Figura 49 - Mapa elementar químico - Distribuição de elementos da Figura 48



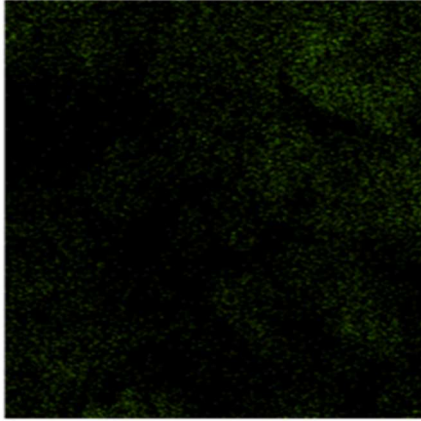
Fe K α 1



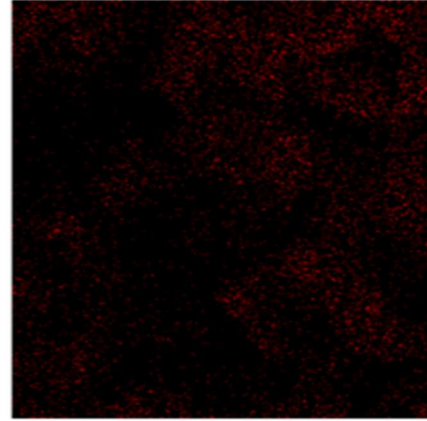
K K α 1



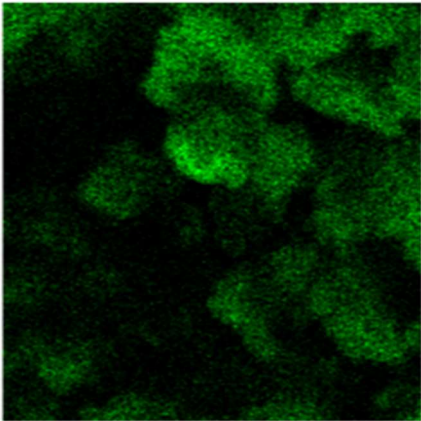
Mg K α 1_2



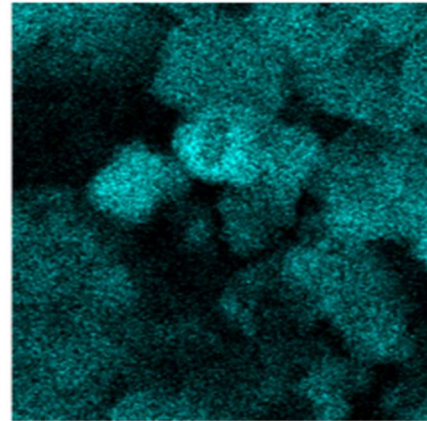
Na K α 1_2

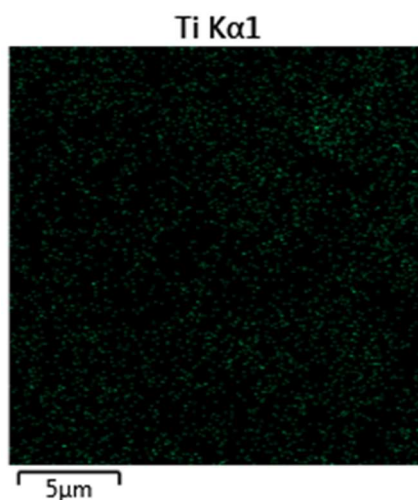


O K α 1



Si K α 1





Fonte: o autor

É possível observar através do mapa químico, que a dispersão dos elementos não é homogênea, exceto para o elemento titânio, o que remete a diferentes composições minerais. Estas podem ser interpretadas através de um padrão de concentração, ou seja, determinados elementos concentram-se em regiões específicas do mapa químico, desta maneira, através de uma análise qualitativa é possível comparar na literatura técnica qual o minério que apresenta as mesmas características.

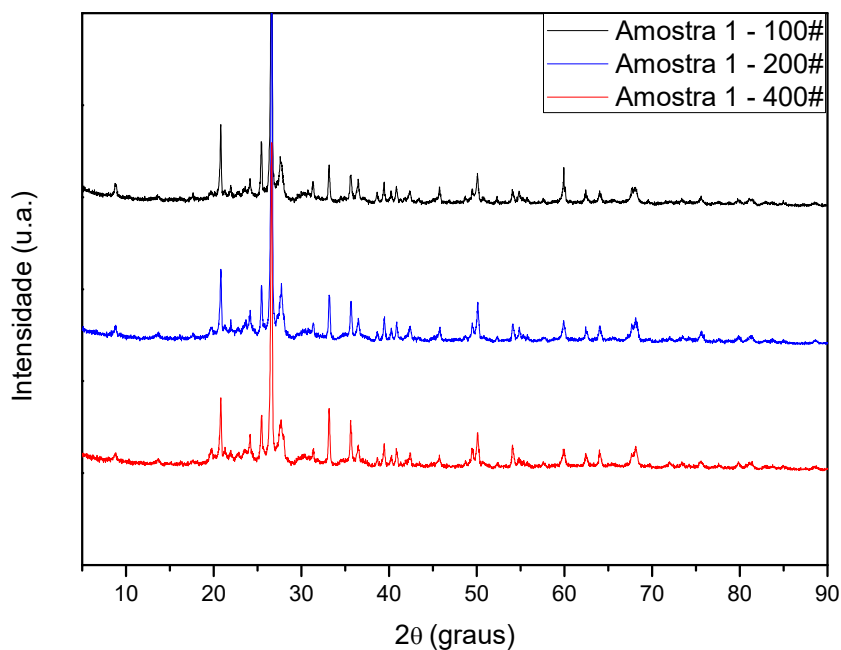
O elemento ferro apresenta um padrão característico de óxido de ferro, neste caso, sua dispersão no mapa químico coincide, majoritariamente, com a dispersão do oxigênio em determinadas regiões da imagem, enquanto apresenta-se, minoritariamente, com outros elementos em outras regiões. Este comportamento, sugere a presença de ferro em diferentes fases cristalinas, que será melhor avaliado com a utilização de outras técnicas de caracterização.

7.6 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) DO CXR

Por se tratar de uma amostra natural, apenas alguns compostos cristalinos de maior concentração foram identificados, devido a possíveis sobreposições espectrais de compostos de menor concentração.

A princípio foi realizado DRX na amostra de CXR-1 para avaliar uma possível diferença de composição em função da granulometria, conforme Figura 50.

Figura 50 - Difratoograma do CXR-1 em função das granulometrias

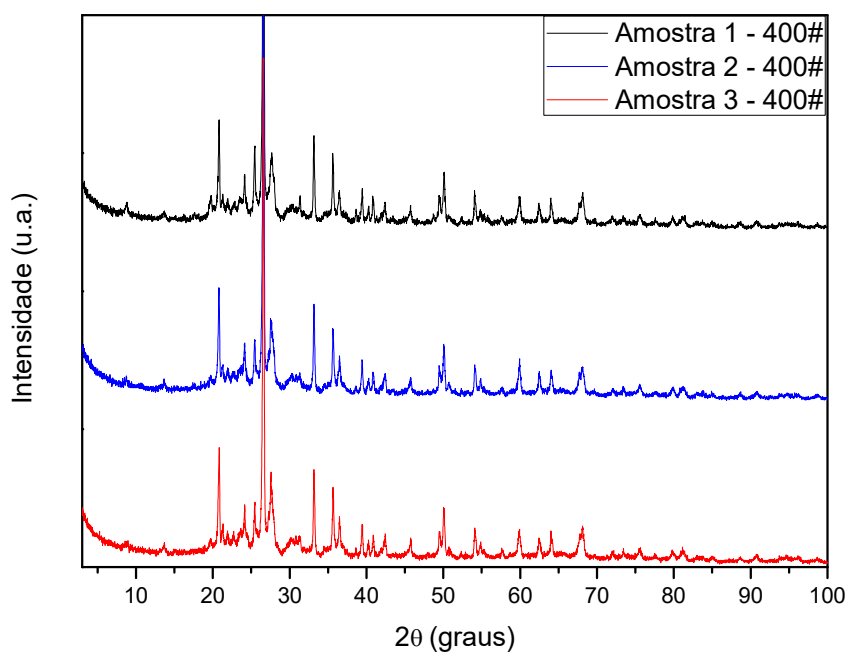


Fonte: o autor

Através da interpretação do Difratoograma da Figura 50, é possível concluir que os difratogramas são similares, ou seja, a diferença de granulometria não apresentou supressão ou acréscimo de picos.

Em um segundo momento foi realizada a análise das amostras de CXR-1, CXR-2 e CXR-3 em 400# (Figura 51), para identificar possíveis diferenças entre as amostras.

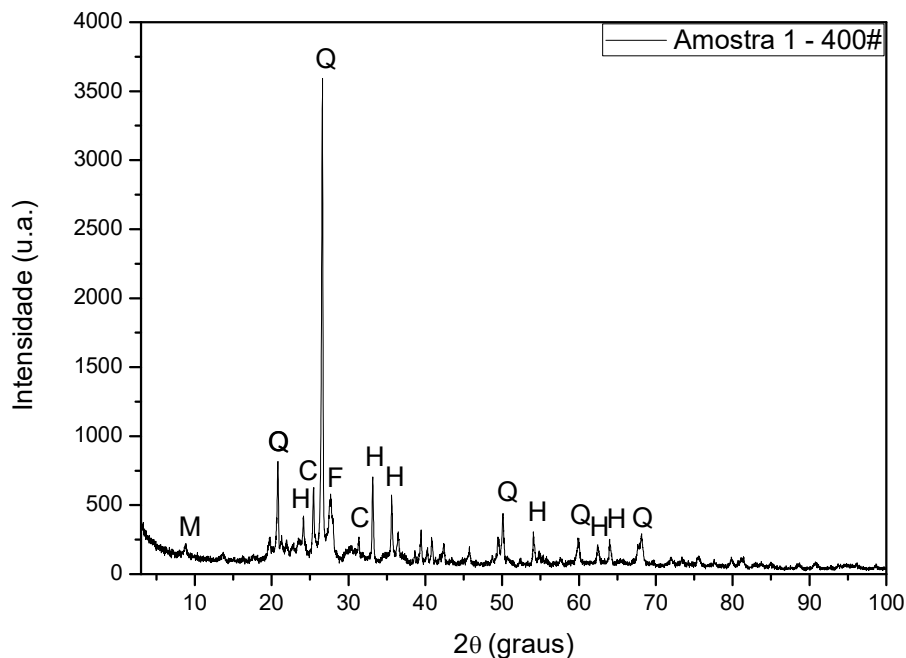
Figura 51 - Difratoograma do CXR-1, CXR-2 e CXR-3 - 400#



Fonte: o autor

Em função da sobreposição dos difratogramas do CXR-1, CXR-2 e CXR-em 400# não evidenciar nenhuma diferença nas difrações, tão pouco os difratogramas da amostra de CXR-1 em função das granulometrias não revelarem estruturas cristalinas diferentes, foi convencionado a análise da amostra de CXR-1 com granulometria de 400# para identificação das estruturas cristalinas, conforme pode ser observado na Figura 52.

Figura 52 - Difratoograma com identificação das estruturas cristalinas - Amostra 1 - 400#



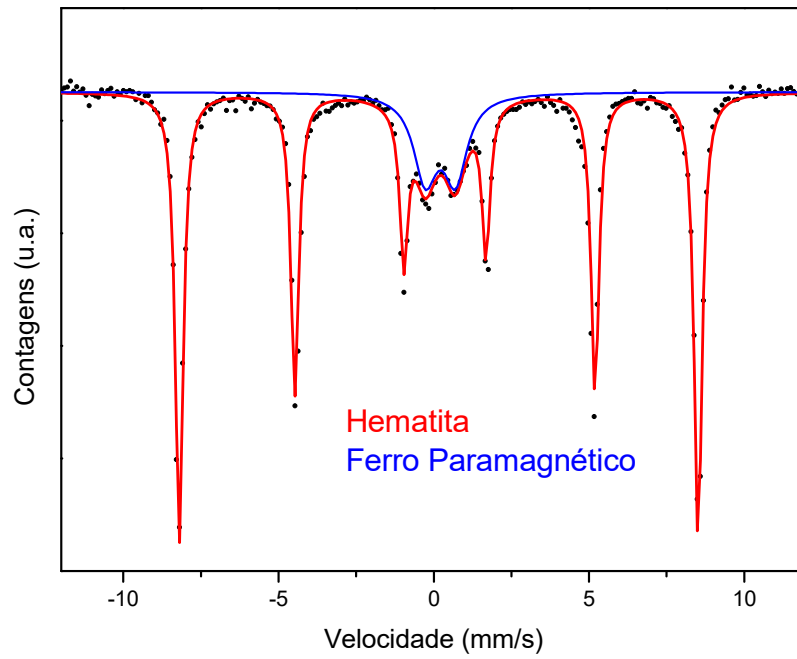
Legenda: Q: Quartzo; H: Hematita; C: Sulfato de Cálcio; M: Montmorilonita; F: Feldspato Plagioclásio
 Fonte: o autor

O Difratoograma da Figura 52 apresenta picos característicos da presença de quartzo, hematita, feldspato plagioclásio e sulfato de cálcio com significativa quantidade de quartzo, em $26,7^\circ$ (2θ), em detrimento das outras reflexões, o que confirma a quantidade considerável do óxido de silício no minério. Infere-se que os outros elementos, identificados pela técnica de FRX e ICPOES, podem estar associados na matriz argilosa do xisto e/ou não estarem contemplados no banco de dados utilizado na comparação dos difratogramas.

7.7 ESPECTROMETRIA MÖSSBAUER DO CXR

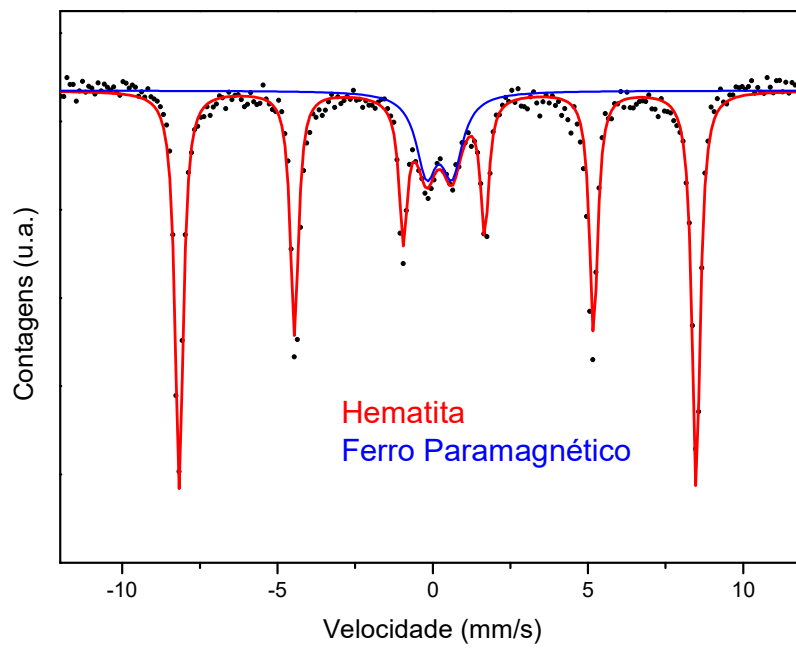
Para essa análise foram utilizadas as amostras de CXR com granulometrias de 400# para interação dos raios gama com os núcleos atômicos do ferro e determinar dessa maneira a condição estrutural desse elemento em um sólido, conforme Espectros das Figuras 53, 54 e 55.

Figura 53 - Espectros Mössbauer - CXR-1 em 400#



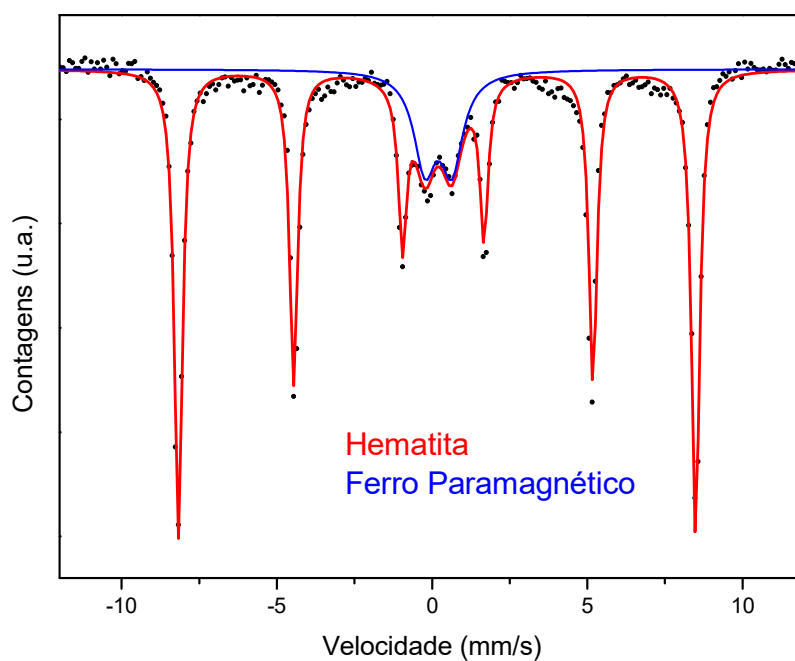
Fonte: o autor

Figura 54 - Espectros Mössbauer - CXR-2 em 400#



Fonte: o autor

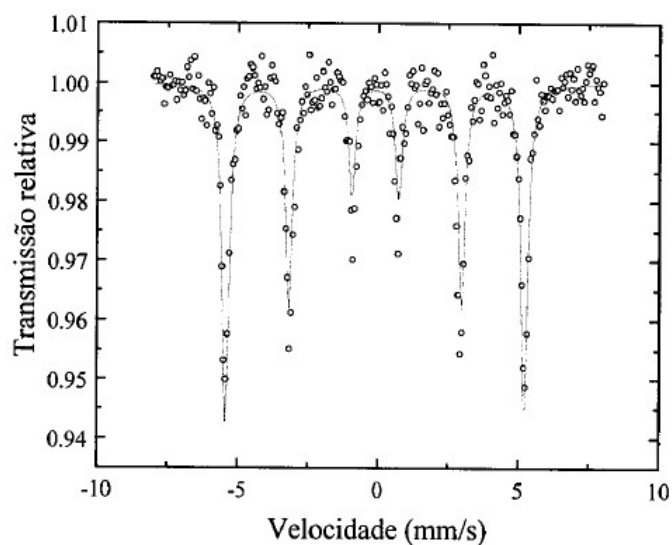
Figura 55 - Espectros Mössbauer - CXR-3 em 400#



Fonte: o autor

A técnica de EM utiliza como referência o espectro do ferro metálico, ou seja, todo espectro analisado é comparado às seis linhas características desse padrão (Figura 56). Os resultados de EM obtidos para os CXR podem ser observados na Tabela 18.

Figura 56 - Espectro de referência - ferro metálico



Fonte: PARTITI, C. S, M., 2005

Tabela 18 - Espectrometria Mössbauer - Parâmetros obtidos para CXR-1, CXR-2 e CXR-3

Amostra	Sítio	$B_{Hf} \pm 0,5$ (kOe)	$\Delta E_q \pm 0,05$ (mm/s)	$IS \pm 0,05$ (mm/s)	$\Gamma \pm 0,05$ (mm/s)	$A \pm 2$ (%)
CXR-1	Fe ₂ O ₃	519,0	-0,20	0,26	0,31	79
	Paramag.	0,0	0,96	0,21	0,91	21
CXR-2	Fe ₂ O ₃	517,3	-0,20	0,26	0,32	80
	Paramag.	0,0	0,83	0,21	0,81	20
CXR-3	Fe ₂ O ₃	517,5	-0,20	0,26	0,31	79
	Paramag.	0,0	0,87	0,20	0,86	21

Fonte: Departamento de Física – UFRGS

Observa-se que, tanto para as posições dos picos (em vermelho, Fig. 53 a 55) assim como os resultados relativos ao campo magnético hiperfino das amostras que os resultados condizem com os valores observados na literatura técnica (Quadro 24) para a hematita. Os valores de desdobramentos isométricos, que apresentaram resultados fora da faixa de incerteza, podem ser atribuídos à influência relacionadas ao equipamento ou à amostra (Γ - largura a meia altura).

Campo Magnético Hiperfino (kOe)	517,5
---------------------------------	-------

Fonte: CORNELL, R. M. E SCHWERTMANN, U., 2003

Além de hematita, há um duplete, característico de ferro paramagnético, apresentado no espectro na linha de coloração azul (Fig. 53 a 55), centralizados nos espectrogramas com dados não contemplados pela literatura técnica.

Em relação às áreas dos picos, associado aos resultados que comprovam a presença de fases cristalinas (DRX e no EDS-MEV), em média, 79,3% do ferro presente nas amostras de CXR são referentes a hematita (espectros vermelhos). Em contrapartida, os 20,7% (em média) de ferro paramagnético observado (espectro azul), possivelmente, está associado às matrizes argilominerais por conta das substituições isomórficas do silício (camadas tetraédricas) e alumínio (camadas octaédricas) por ferro com características paramagnéticas.

Esta técnica complementa as informações obtidas por MEV/EDS.

8 EXTRAÇÃO DO CROMÓFORO

Conforme análises de FRX, ICPOES, DRX e EM, é possível concluir que o agente pigmentante presente no CXR é a hematita, por se tratar do único óxido que apresenta cor em detrimento de todos os óxidos que compõe o minério calcinado.

Diante da possibilidade de extração do cromóforo, foi efetuado um planejamento fatorial completo, que necessitaria um total de 8 análises, no entanto, apenas esse número de ensaios não permitiria cálculos estatísticos do planejamento; diante dessa situação e afim de realizar o planejamento com o menor número de ensaios possíveis foi realizado um planejamento fatorial fracionado 2^{3-1} com ponto central (Tabela 19).

Uma alíquota de 5 g do CXR foi convencionada para todos os ensaios com utilização de ácido sulfúrico (FIUZA, T. E. R., 2016) para solubilização a quente do cromóforo e posterior precipitação do ferro (em solução básica - NH_4OH) na condição de hidróxido de ferro.

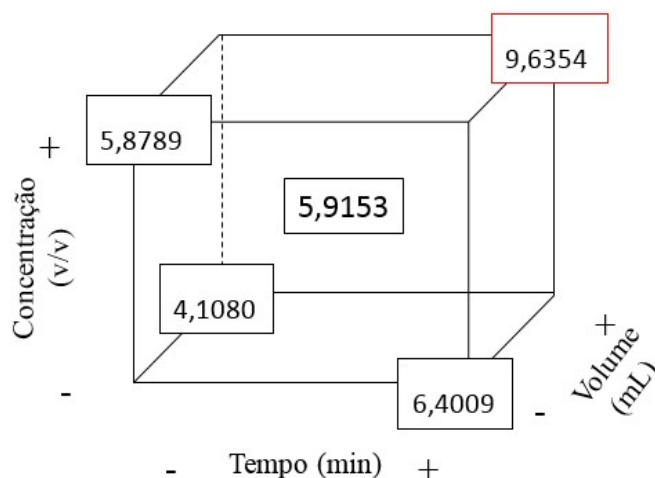
Tabela 19 - Planejamento fatorial fracionado 2^{3-1} com ponto central

Amostra	Tempo (min)	Concentração H_2SO_4 (v:v)	Volume (mL)	Cromóforo Extraído (g)	Cromóforo Extraído (% em massa)
Amostra 5	30	1:3	90	0,2047	4,1080
Amostra 3	30	1:2	60	0,2940	5,8789
Amostra 2	60	1:3	60	0,3206	6,4009
Amostra 8	60	1:2	90	0,4821	9,6354
Amostra 0 ₁	45	1:2,5*	75	0,3233	6,4792
Amostra 0 ₂	45	1:2,5*	75	0,2587	5,1762
Amostra 0 ₃	45	1:2,5*	75	0,3050	6,0906

*1:2,5 - 1 parte de H_2SO_4 para 2,5 partes de água.

Fonte: o autor

A análise de cada condição, em função de seus resultados, pode ser melhor compreendida através da Figura 57, com destaque (em vermelho) para o maior valor de extração.

Figura 57 - Análise do planejamento fatorial fracionado 2^{3-1} 

Fonte: o autor

8.1 ANÁLISE DOS EFEITOS

Este planejamento fatorial fracionário 2^{3-1} , possui resolução III e fração meia ($1/2$), e foi determinado com o objetivo de realizar uma triagem de fatores relevantes para a extração da hematita do CXR. Para tanto, foram realizados ensaios para execução de 4 experimentos, visando otimizar os fatores tempo, concentração e volume. A identidade deste planejamento está representada na 5ª coluna da Tabela 20.

Tabela 20 - Identidade do planejamento

Amostras	Fatores			Identidade (I) abc
	Tempo (min) a	Concentração (v/v) b	Volume (mL) c	
Amostra 5	-	-	+	+
Amostra 2	+	-	-	-
Amostra 3	-	+	-	-
Amostra 8	+	+	+	+

Fonte: o autor

As estimativas dos efeitos dos fatores principais são: $IA = 1/2 (-a - b - c - abc)$
 $IB = 1/2 (+a + b - c - abc)$ $IC = 1/2 (-a + b + c + abc)$

Portanto:

Efeitos Principais (contrastes):

$$\text{Tempo} = \frac{1}{2}(-4,1080+5,8789-6,4009-9,6354) = +2,5027$$

$$\text{Concentração} = \frac{1}{2}(-4,1080-5,8789+6,4009+9,6354) = +3,0247$$

$$\text{Volume} = \frac{1}{2}(+4,1080-5,8789-6,4009+9,6354) = +1,4636$$

Efeitos de Segunda Ordem (contrastes):

$$\text{Tempo X Concentração} = \frac{1}{2}(+4,1080-5,8789-6,4009+9,6354) = +1,4636$$

$$\text{Concentração X Volume} = \frac{1}{2}(-4,1080+5,8789-6,4009+9,6354) = +2,5027$$

$$\text{Tempo X Volume} = \frac{1}{2}(-4,1080-5,8789+6,4009+9,6354) = +3,0247$$

Efeito de Terceira Ordem (contrastes):

$$\text{Tempo X Concentração X Volume} = \frac{1}{2}(+4,1080+5,8789+6,4009+9,6354) = +13,0116$$

O desvio do ponto central, realizado em triplicata a fim de estimar a precisão da análise, pode ser considerado preciso, visto que foi obtido um valor de 0,6689, considerado adequado em função das várias etapas do procedimento analítico.

A estimativa do desvio padrão permite a determinação de quais fatores são considerados mais significativos para essa otimização. Para tanto, é necessário atribuir um grau de confiança, que, neste caso, é obtido através da multiplicação do valor da estimativa do desvio pelo valor da tabela de “t” de *Students* para 2 graus de liberdade (n-1) com 95 % de confiança (0,6689 x 4,3013= 2,8773). Nesse caso, apenas os efeitos acima de 2,8773 são considerados significativos.

Ao analisar os valores dos efeitos, a interação de terceira ordem (Tempo X Concentração X Volume= +13,0116) é o único considerado significativo, dessa maneira, a interação entre os três fatores é o mais relevante.

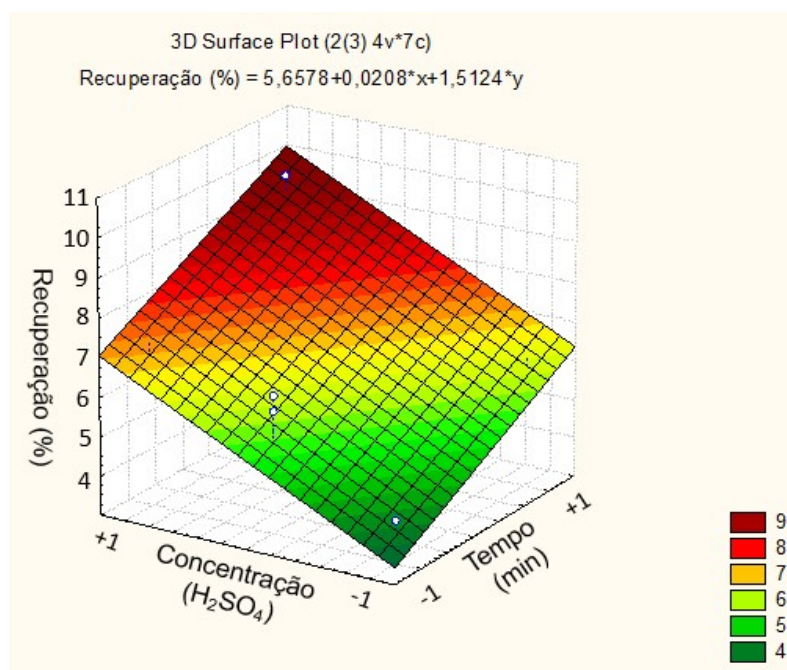
O ensaio que apresenta as maiores respostas é aquele onde todos os efeitos estão no nível +1, ou seja, para obter as maiores porcentagens de material recuperado, é necessário a realização das análises utilizando tempo de 60 minutos, Concentração de H₂SO₄ em 1:2 (v:v) e volume da solução em 90 mL.

Na terminologia estatística, o emprego da fração meia confunde o efeito principal 2 (Concentração) com a interação de segunda ordem “Tempo X Volume”,

portanto o valor desse contraste é na verdade uma estimativa da soma desses dois efeitos. (NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E., 1995)

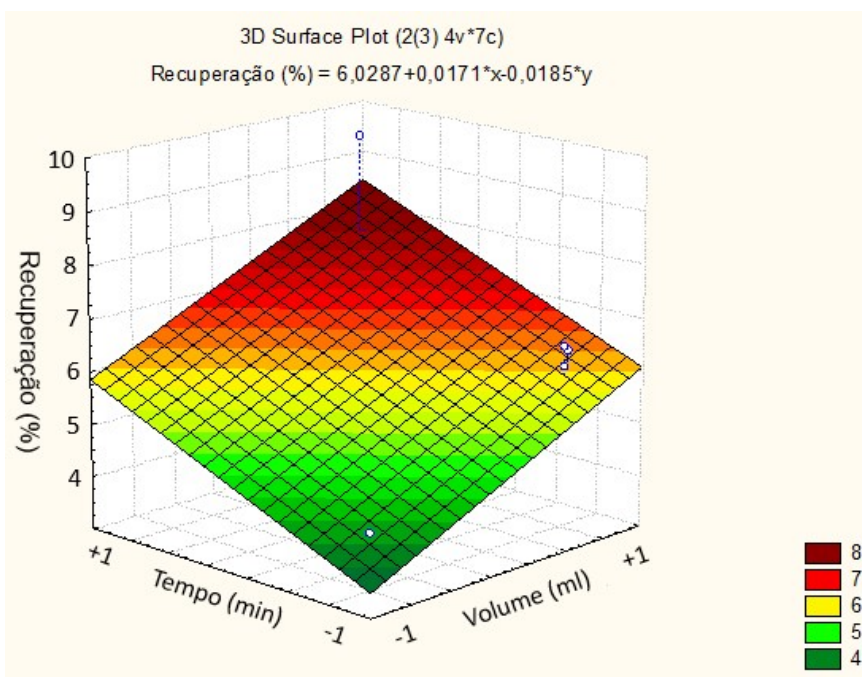
Devido ao fato de possuir efeitos de terceira ordem significativos, é possível construir superfícies de resposta, com o auxílio do software Statistica, que melhor representam a tendência das análises, conforme Figuras 58, 59 e 60.

Figura 58 - Tempo x Concentração de H₂SO₄

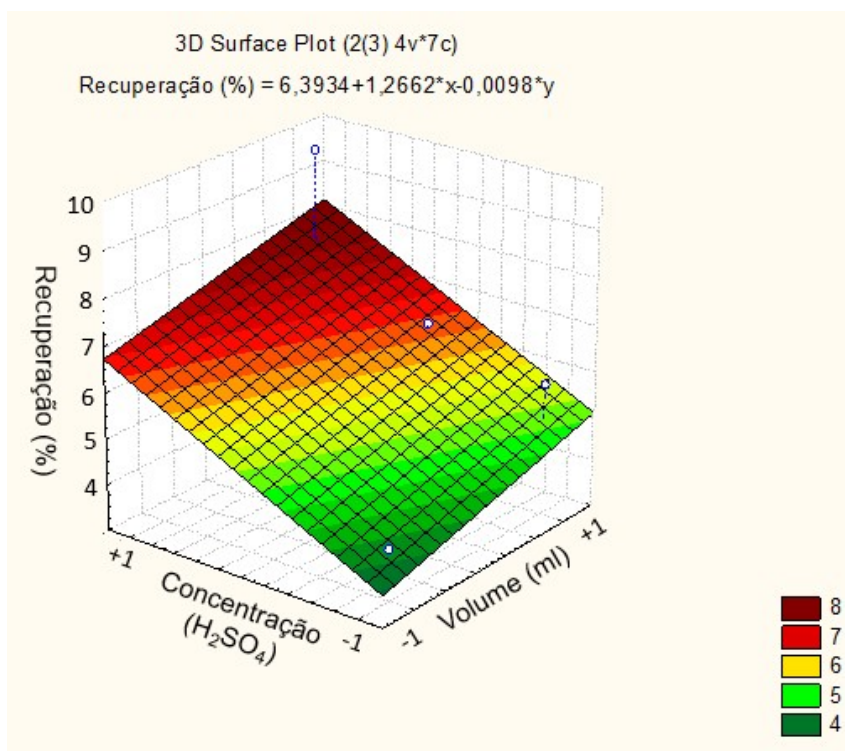


Fonte: o autor

Figura 59 - Tempo X Volume



Fonte: o autor

Figura 60 - Volume X Concentração de H₂SO₄

Fonte: o autor

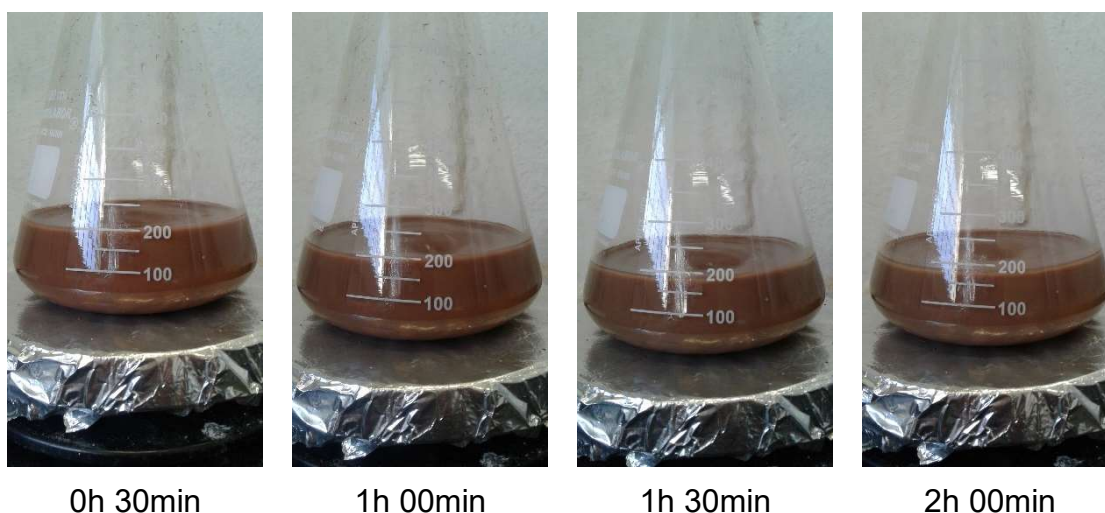
Todas as superfícies de resposta apresentaram como tendência uma possível maior obtenção do cromóforo em níveis superiores ao estabelecido no planejamento, neste caso, um planejamento com concentração do H_2SO_4 superior a 1:2 em volume superior a 90 mL e tempo superior a 60 minutos possibilitem uma maior extração do agente pigmentante.

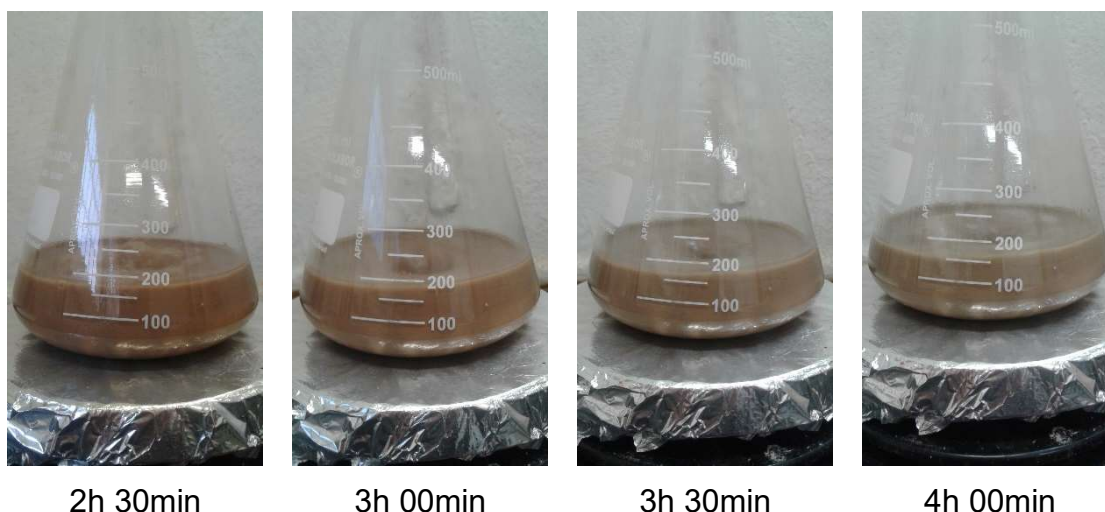
8.2 EXTRAÇÃO QUÍMICA DO CROMÓFORO DO CXR PARA OBTENÇÃO DO PIGMENTO

Conforme planejamento fatorial realizado, a extração química do cromóforo encontrado no CXR foi realizada com uma alíquota de 10,0112 g da amostra de CXR-2 com granulometria de 400# + 180 mL de ácido sulfúrico 1:2 (60 mL de ácido sulfúrico + 120 mL de água deionizada).

No entanto, apesar do planejamento fatorial indicar o tempo de 90 min como o recomendado, foi realizado a extração do cromóforo do CXR com um tempo de 4 horas (para avaliar qualitativamente a lixiviação do cromóforo em função do tempo). Avaliações pontuais a cada 30 minutos podem ser observadas na Figura 61.

Figura 61 - Etapas da extração do cromóforo no CXR





Fonte: o autor

Etapa 1: Após 4 horas para efetiva extração química do cromóforo da amostra, foi realizada filtração (em papel filtro quantitativo - *ashless*) e elevação do pH, para próximo de 8 pela adição de NH_4OH , da Fração Solúvel (FS-1) e repouso da mesma durante um período de 12 horas para aglutinação das partículas suspensas, na condição de hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_2$).

À fração Insolúvel, retida no papel de filtro, denominada PPT-1, foi realizado calcinação ($800^\circ\text{C}/12\text{h}$) para posterior caracterização.

Etapa 2: A FS-1, após as 12 horas, apresentou separação visível de fases, nesse momento uma nova filtração (em papel filtro quantitativo - *ashless*) foi realizada, afim de obter apenas a fração insolúvel da amostra, denominada PPT-2 com consequente calcinação ($800^\circ\text{C}/12\text{h}$) e peneiramento (passante em peneira de 400#). A fração solúvel dessa etapa, denominada FS-2, foi realizado o descarte.

Os resultados da extração química em função do PPT-1 e PPT-2 podem ser observados na Tabela 21.

Tabela 21 - Fator de recuperação

Amostras	Massa Inicial (g)	Massa final (g)	Fator de Recuperação (%)
PPT-1	10,0112	8,5736	85,64
PPT-2		1,0408	10,40

Fonte: o autor

Diante dos resultados obtidos na extração química, é possível observar que apenas uma pequena fração (3,96%) da amostra inicial foi solubilizada nas etapas 1 e 2, ou seja, não permaneceram no PPT-1 nem no PPT-2.

8.3 ANÁLISES DAS FRAÇÕES PRECIPITADA (PPT-1) E EXTRAÍDA (PPT-2) DO CXR

8.3.1 ICPOES do PPT-1 e PPT-2

As análises de ICPOES foram realizadas em simplicata, devido à pouca quantidade de PPT-2 obtida, com leitura de 5 réplicas de cada amostra e as massas, volumes e fatores de diluição de cada amostra podem ser observadas nas Tabelas 22 (PPT-1) e 23 (PPT-2), já as concentrações nas Tabelas 24 (PPT-1) e 25 (PPT-2).

Tabela 22 - Massas, volumes e fatores de diluição - PPT-1

Amostra	Massa (g)	Volume (mL)	Fator de Diluição para: Al, Ca, Fe, K, Mg, Na e Ti	Fator de Diluição para: Si
PPT-1	0,0128	100,0930	1,0	9.76186

Fonte: o autor

Tabela 23 - Massas, volumes e fatores de diluição - PPT-2

Amostra	Massa (g)	Volume (mL)	Fator de Diluição para: Ca, K, Mg, Na, Si e Ti	Fator de Diluição para: Al e Fe
PPT-2	0,0124	100,0460	1,0	10,1496

Fonte: o autor

Tabela 24 - Concentração de elementos (mg/Kg e %) - PPT-1

Elemento - Comprimento de Onda (nm)	PPT-1 (mg/Kg)	% do Elemento
Si - 251,611	224913	22,5
Al - 396,152	50025	5,0
K - 766,491	28030	2,8
Na - 589,592	13840	1,4
Ca - 396,847	10333	1,0
Fe - 259,940	7409	0,7
Mg - 285,213	4459	0,4
Ti - 336,122	2693	0,3

Fonte: o autor

Tabela 25 - Concentração de elementos (mg/Kg e %) - PPT-2

Elemento - Comprimento de Onda (nm)	PPT-2 (mg/Kg)	% do Elemento
Fe - 259,940	445647	44,6
Al - 396,152	107174	10,7
Mg - 285,213	11834	1,2
Ca - 396,847	11371	1,1
Si - 251,611	6790	0,7
Ti - 336,122	6854	0,7
K - 766,491	3546	0,4
Na - 589,592	4323	0,4

Fonte: o autor

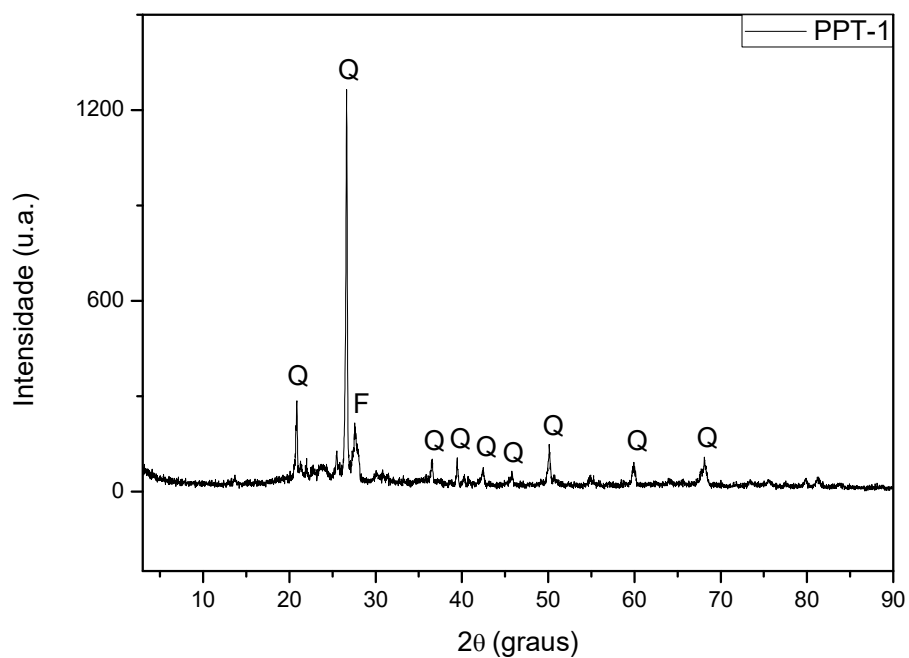
Diante da alta concentração de silício e ferro nas amostras de PPT-1 e PPT-2, respectivamente, uma nova curva analítica com padrões diluídos nas concentrações de 15 mg/Kg, 30 mg/Kg e 60 mg/Kg foi realizado, nas mesmas condições dos parâmetros definidos no Quadro 14.

Devido ao ferro (hematita como cromóforo) ser o analito de interesse da presente dissertação, os resultados obtidos para o elemento no CXR-2 (7,13%) e PPT-2 (44,6%), em relação aos dados da Tabela 21, puderam ser correlacionados e determinado que o rendimento da extração foi de 65,0%, com 9,31% de ferro remanescente no PPT-1 e 25,7% infere-se que não foi convertido em hidróxido de ferro e conseqüentemente permaneceu solúvel na FS-2.

8.3.2 Difractometria de Raios X do PPT-1 e PPT-2

Após análise dos elementos via ICPOES, há necessidade em identificar a condição na qual estão associados à estruturas cristalinas, conforme Difratomogramas das Figuras 62 e 63, PPT-1 e PPT-2, respectivamente.

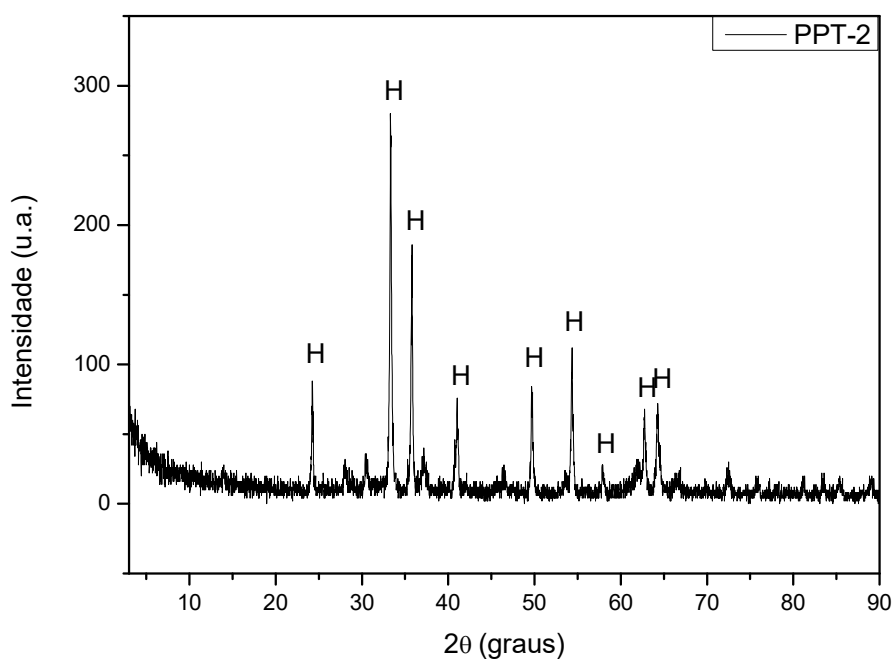
Figura 62 - Difratograma do PPT-1



Legenda: Q: Quartzo; F: Feldspato Plagioclásio

Fonte: o autor

Figura 63 - Difratoograma do PPT-2



Legenda: H: Hematita

Fonte: o autor

As estruturas cristalinas do PPT-1 e PPT-2 apresentaram majoritariamente quartzo e hematita, respectivamente, como compostos. O sulfato de cálcio (identificado no CXR) não foi evidenciado, tanto no difratograma do PPT-1 como no PPT-2 devido, possivelmente, ao fato de manter-se solúvel na FS-2.

O fato da hematita ter sido a única estrutura cristalina identificada na amostra de PPT-2, reforça a conclusão discriminada no início do item 8.

Ao verificar os valores obtidos pela técnica de EM onde 79,3% do ferro na amostra de CXR-2 está na condição de hematita e que as substituições isométricas de ferro nos argilominerais permaneceu no PPT-1, o rendimento da extração do referido óxido de ferro foi de 82,0%.

8.3.3 Espectrometria de Reflectância Difusa (ERD) do Cromóforo Extraído (PPT-2)

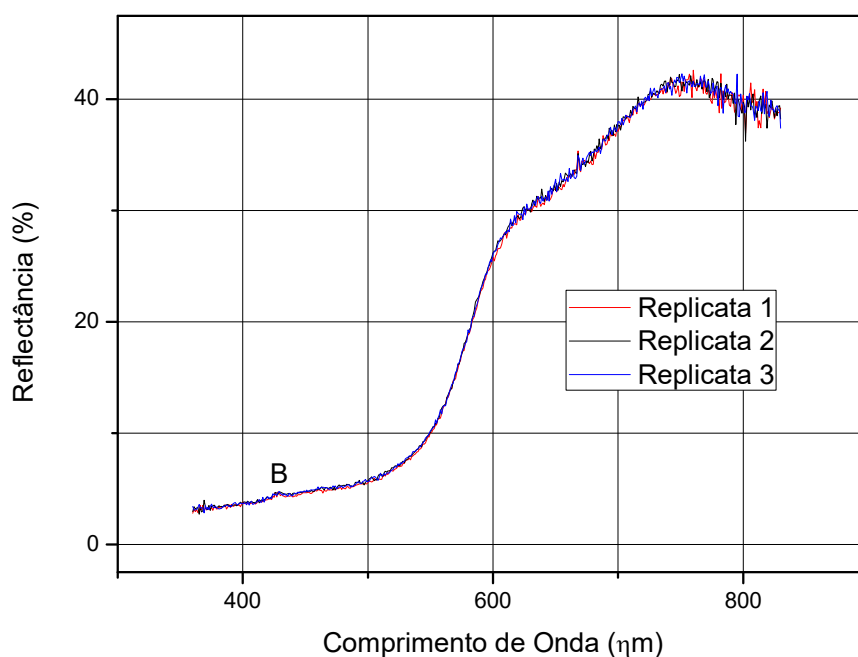
A interação da radiação eletromagnética com a amostra de PPT-2 (Figura 64) pode ser avaliada através da análise de ERD (Figura 65) e coordenadas CIELab descritas na Tabela 26.

Figura 64 - PPT-2 calcinado - 400#



Fonte: o autor

Figura 65 - ERD - Amostra de PPT-2



Legenda

B: SPECTRALON

Fonte: o autor

Tabela 26 - Coordenadas CIELab - Amostra de PPT-2

Replicata 1	CIELab	L = 43,5555	a = 25,9712	b = 30,7667
Replicata 2	CIELab	L = 43,8859	a = 25,9123	b = 30,5314
Replicata 3	CIELab	L = 43,8543	a = 25,8526	b = 30,4920
Média Aritmética	CIELab	L = 43,7652	a = 25,9120	b = 30,5967
Desvio Padrão	CIELab	L = 0,1823	a = 0,0593	b = 0,1485
Coefficiente de Variação (%)	CIELab	< 0,01	< 0,01	< 0,01

Fonte: o autor

A amostra de PPT-2 apresenta uma reflectância máxima na região de 750 nm, no final da faixa do visível. É possível avaliar, também, uma deflação, após a reflectância máxima, relacionada aos comprimentos de onda na faixa do infravermelho.

A amostra apresenta, média aritmética, valores de a e b positivos (vermelho e amarelo, respectivamente) assim como um valor médio de L igual a 43,7652

(tendendo ao negro), ou seja, apresenta cor laranja escuro conforme representação do sistema CIELab.

Para avaliar a dispersão do PPT-2 na esmaltação cerâmica e pigmentação de polímeros, convencionou-se a Figura 65 como aplicação padrão, ou seja, referência para uma análise qualitativa das oscilações nas curvas de reflectância.

8.3.4 FE-MEV/EDS da Amostra de PPT-2

Todas as análises relativas à microscopia eletrônica de varredura foram realizadas da amostra PPT-2 com granulometrias de 400#.

8.3.4.1 Elétrons Secundários (ES)

Com a técnica de ES é possível avaliar detalhes do PPT-2 ao considerar os tons mais claros como a face de minerais orientadas para o detector, defeitos da metalização e bordas da amostra conforme Figuras 66, 67, 68 e 69.

Figura 66 - ES de PPT-2 - 5 kX

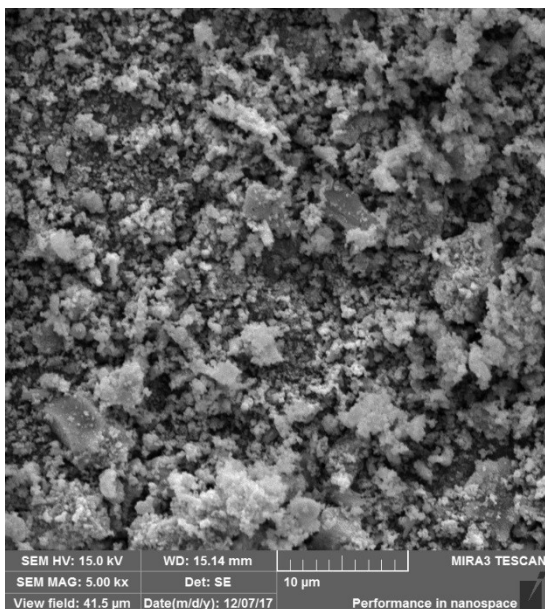


Figura 67 - ES de PPT-2 - 10 kX



Fonte: o autor

Figura 68 - ES de PPT-2 - 20 kX

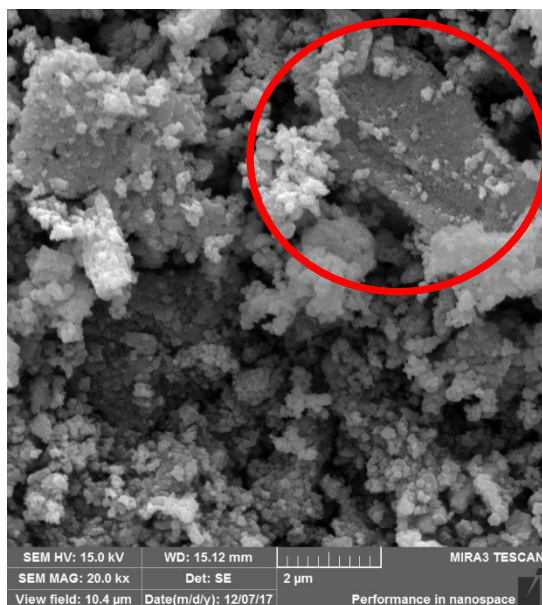
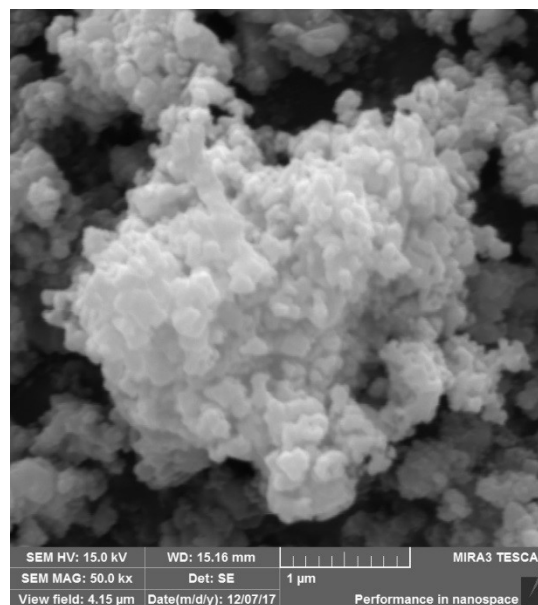


Figura 69 - ES de PPT-2 - 50 kX



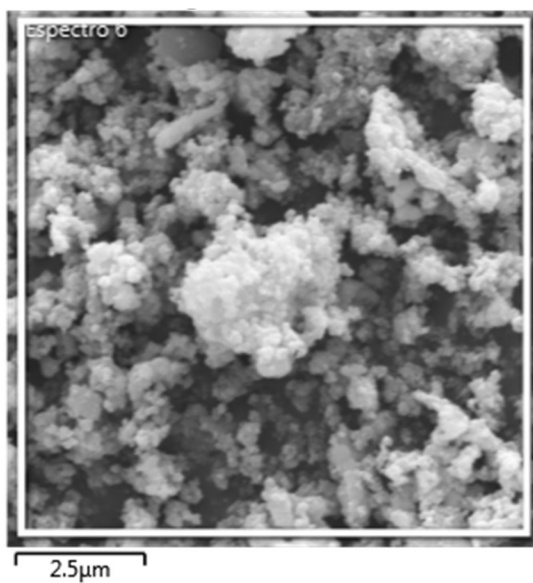
Fonte: o autor

As micrografias obtidas através da técnica de ES permitem identificar nitidamente aglomerados na amostra de PPT-2 com tamanhos inferiores a 5 μm . Na Figura 67 e 68 há partículas que se assemelham a cristais, ou seja, não se assemelham aos aglomerados (destacados no interior de um círculo vermelho) principalmente pelo tamanho e superfície sem irregularidades, situação esta, avaliada por EDS no item 8.3.4.2.

8.3.4.2 Espectrometria de Raios X por Dispersão de Energia (EDS)

Os resultados dessa técnica permitiram identificar a composição semi-quantitativa das amostras através da realização de perfis químicos (Figura 70 e 71 e Tabelas 27 e 28, respectivamente), determinados através da detecção da energia dos raios X característicos de cada elemento.

Figura 70 - EDS - PPT-2 - Região com ampliação de 20 kX - 1



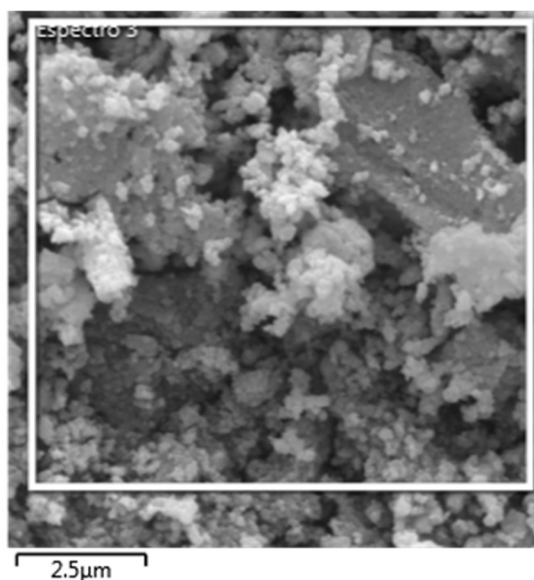
Fonte: o autor

Tabela 27 - EDS - PPT-2 - Composição semi-quantitativa da Figura 70

Elemento	Massa (%)
Oxigênio (O)	37,34
Alumínio (Al)	14,25
Ferro (Fe)	48,41
Total:	100

Fonte: o autor

Figura 71 - EDS - PPT-2 - Região com ampliação de 20000 X - 2



Fonte: o autor

Tabela 28 - EDS - PPT-2 - Composição semi-quantitativa da Figura 71

Elemento	Massa (%)
Oxigênio (O)	38,45
Alumínio (Al)	14,77
Ferro (Fe)	46,78
Total:	100

Fonte: o autor

Através da técnica de EDS fica evidente que a composição das regiões selecionadas, para PPT-2, apresentaram valores de concentrações semelhantes, conforme pode ser observado na Tabela 29 com diferença, entre mesmos elementos, inferiores a 2 pontos percentuais.

Tabela 29 - Composição EDS das regiões destacadas nas Figuras 70 e 71

Elemento	Figura 31 (% massa)	Figura 32 (% massa)	Diferença (P.P.)
Oxigênio (O)	37,34	38,45	1,11
Alumínio (Al)	14,25	14,77	0,52
Ferro (Fe)	48,41	46,78	1,63
Total:	100	100	-

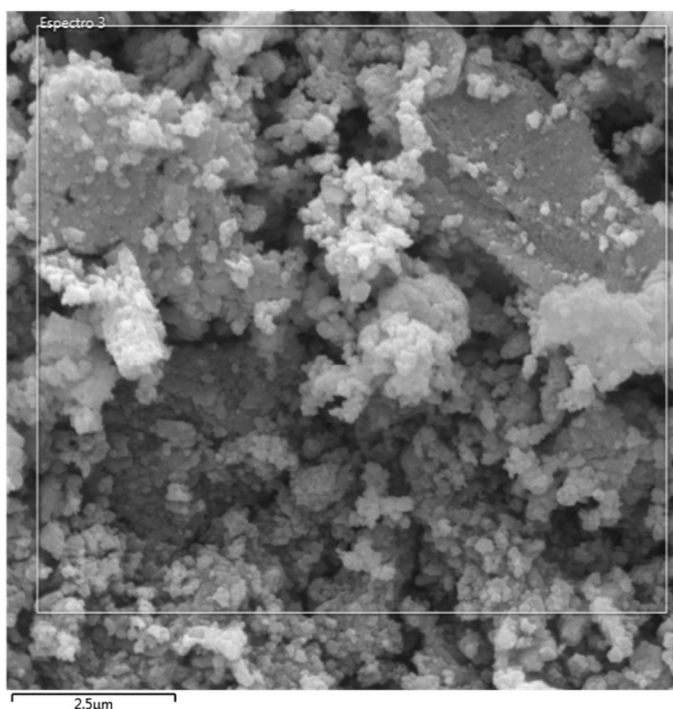
Legenda:

P.P. - Pontos Percentuais

Fonte: o autor

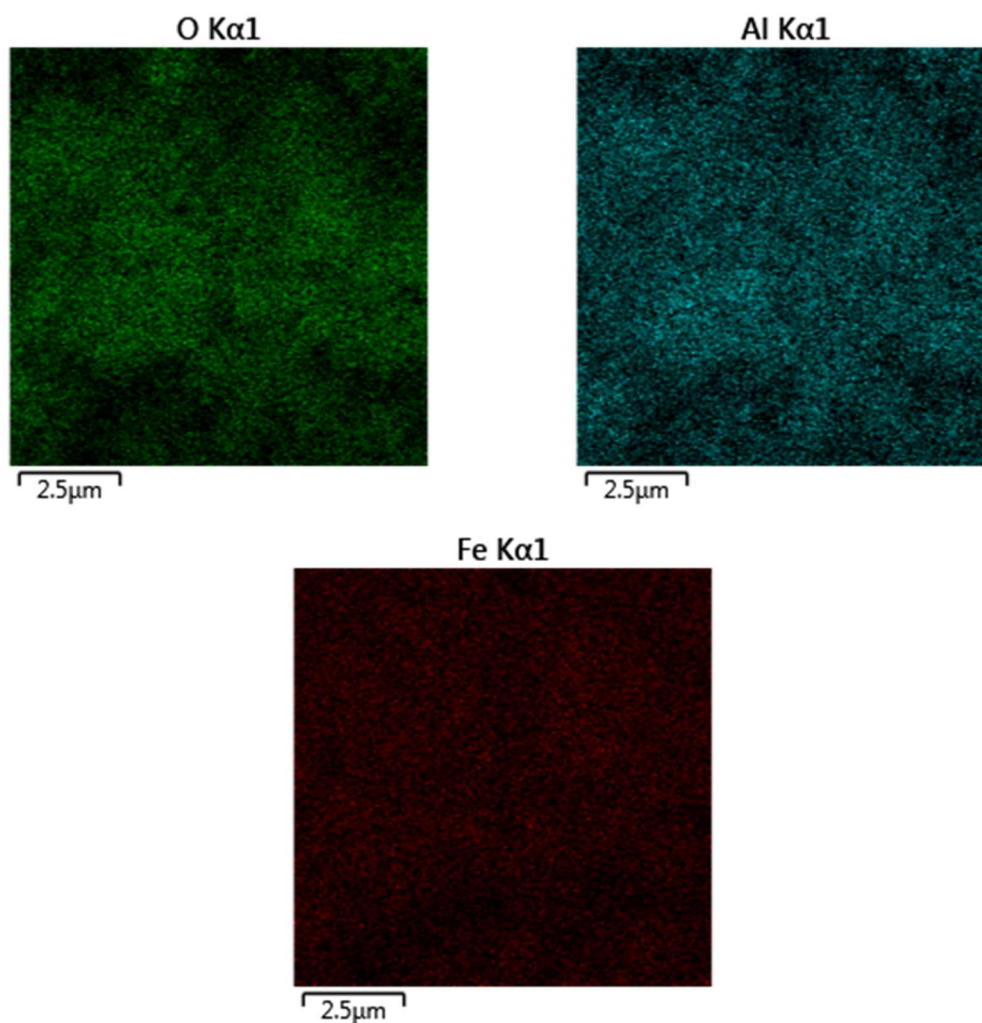
A dispersão dos elementos na amostra foi obtida pela elaboração de um mapa químico, conforme Figura 73 em função da região selecionada na Figura 72, determinados através da detecção da energia dos raios X característicos de cada elemento.

Figura 72 - EDS - Região com ampliação de 20 kX - PPT-2



Fonte: o autor

Figura 73 - Mapa elemental químico - Distribuição de elementos da Figura 72



Fonte: o autor

A distribuição dos elementos alumínio, ferro e oxigênio na amostra PPT-2, através da elaboração de um mapa químico, permitiu identificar uma dispersão homogênea, ou seja, não há regiões com maior densidade de um elemento em detrimento de outros, no caso, a suposição de presença de cristais isolados, discriminada no item 8.3.4.1, não se sustenta.

Conforme resultados de ICPOES e EDS, a presença de alumínio torna-se dispersa em igual proporção ao ferro devido ao fato das estruturas cristalinas do Fe_2O_3 e do Al_2O_3 serem iguais, o que permite uma igual dispersão, sem formação de fase secundária, motivo pelo qual o Al_2O_3 não foi evidenciado nas difrações de raios X.

9 APLICAÇÃO DO CALCINADO DE XISTO RETORTADO (CXR) E DO CROMÓFORO EXTRAÍDO (PPT-2)

Dentre as diversas características que um pigmento deve apresentar, nesta dissertação foram avaliadas características relacionadas a estabilidade térmica da cor, dispersão do pigmento e repetibilidade das aplicações.

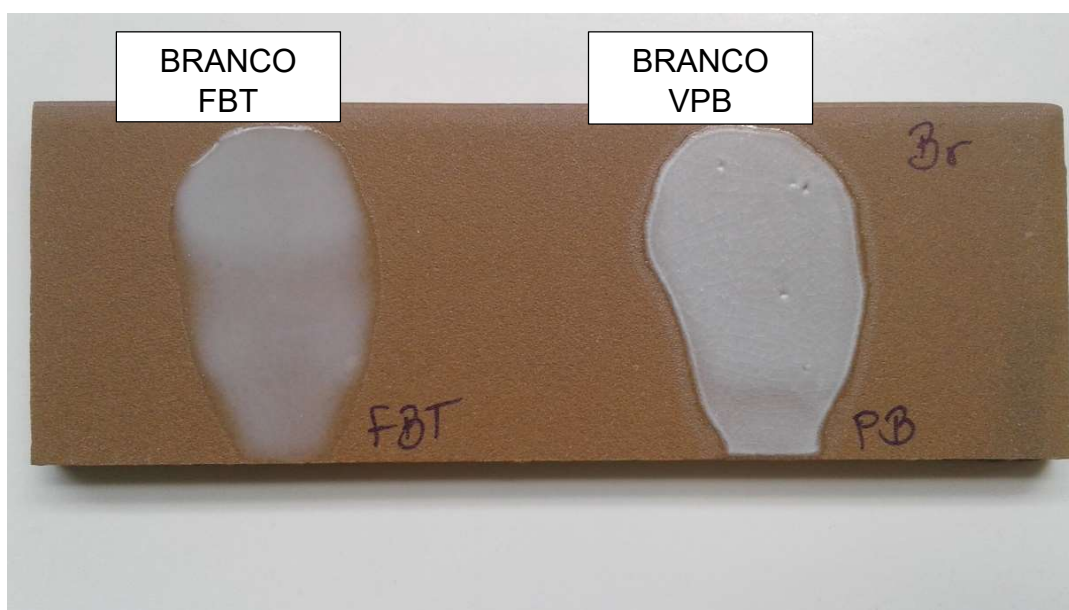
9.1 APLICAÇÕES DE CALCINADO DE XISTO RETORTADO (CXR) E DO CROMÓFORO EXTRAÍDO (PPT-2) SOBRE PEÇAS CERÂMICAS (ESMALTAÇÃO)

As aplicações do CXR e PPT-2 sobre peças cerâmicas, processo de esmaltação cerâmica, foram realizadas com a mistura do CXR-1 e PPT-2 (concentração de 3% e 5%) em fritas de baixa temperatura (FBT), fritas de alta temperatura (FAT) e vidro de para-brisa automotivo (VPB).

9.1.1 Aplicações em Frita de Baixa Temperatura (FBT) e Vidro de Para-brisa (VPB)

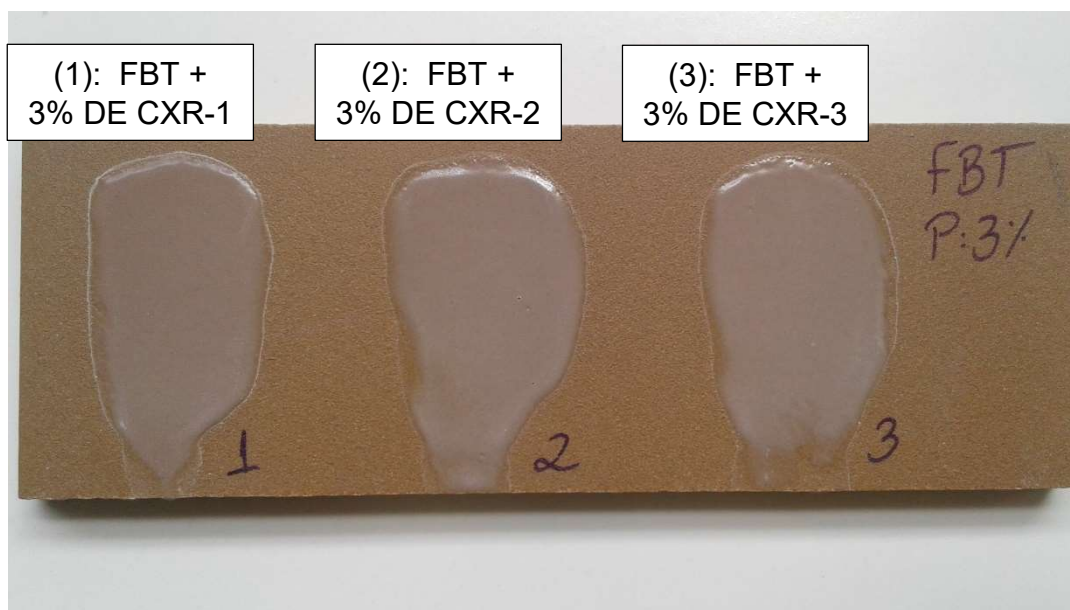
Como referência visual das aplicações, as FBT e VPB in natura foram aplicados em uma peça cerâmica, conforme Figura 74. O vidrado obtido com a aplicação de CXR-1 e PPT-2 em FBT podem ser observados nas Figuras 75 a 77.

Figura 74 - Brancos FBT e VPB



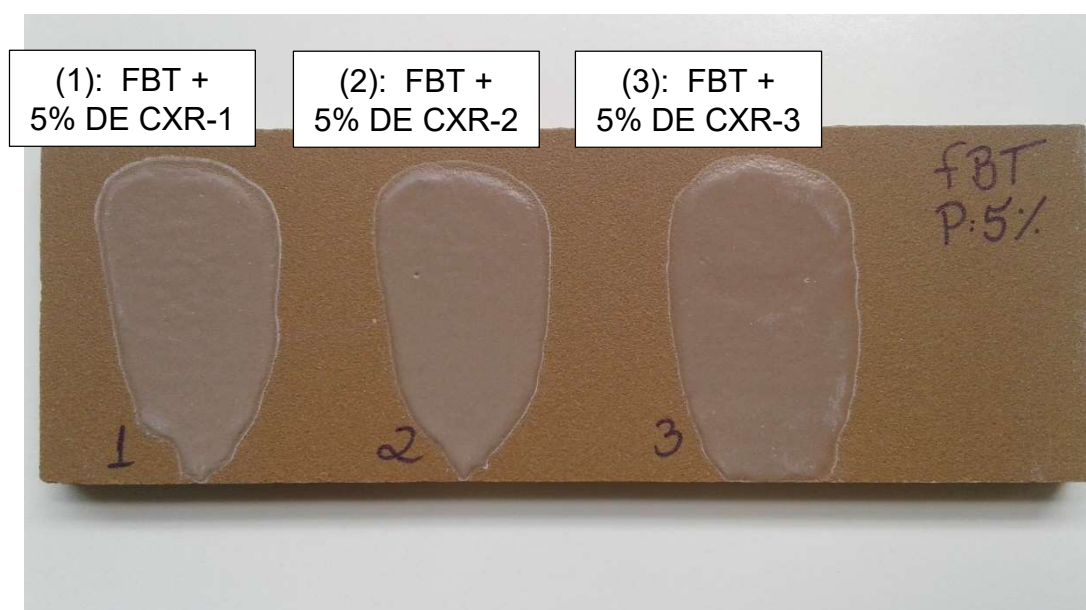
Fonte: o autor

Figura 75 - FBT + 3% de CXR-1 (1), CXR-2 (2) e CXR-3 (3)



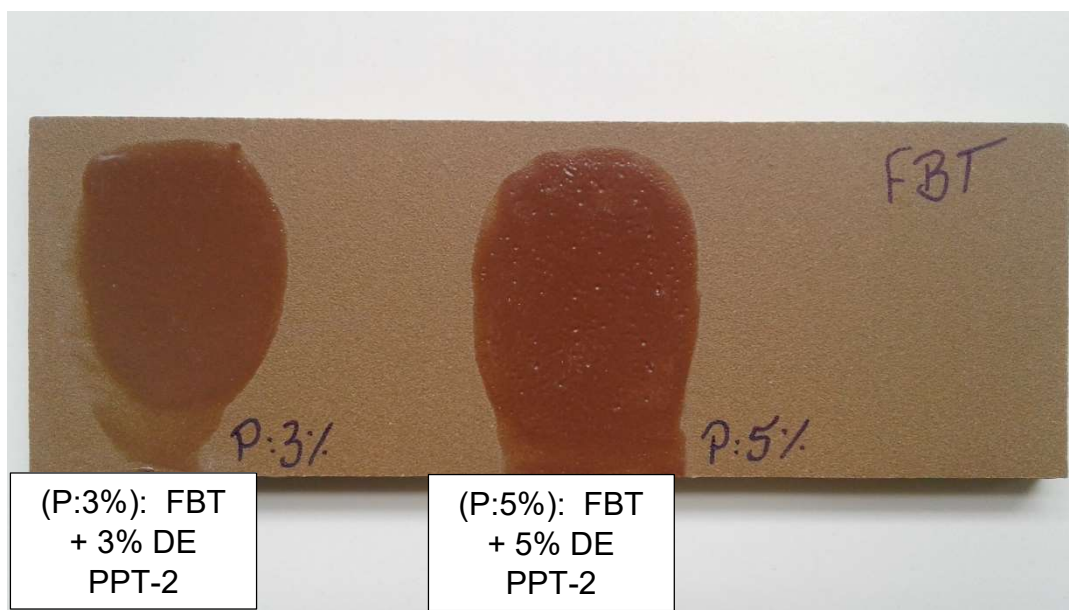
Fonte: o autor

Figura 76 - FBT + 5% de CXR-1 (1), CXR-2 (2) e CXR-3 (3)



Fonte: o autor

Figura 77 - FBT + 3% de PPT-2 (P:3%) e 5% de PPT-2 (P:5%) - 1ª Aplicação



Fonte: o autor

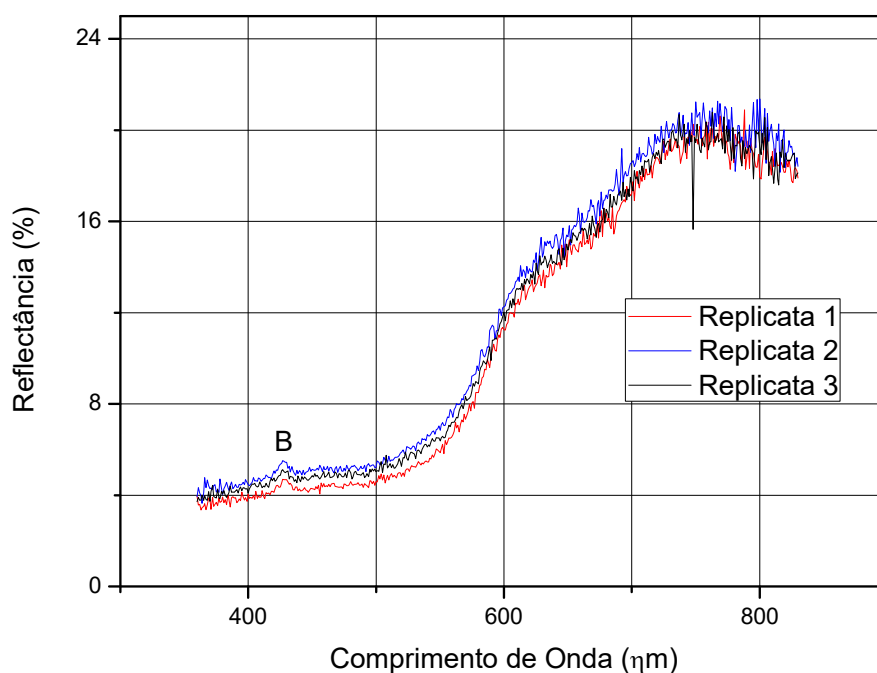
É nítida a instabilidade térmica relacionada a cor das amostras de CXR, com 3% e 5%, associados a FBT (Figuras 75 e 76). A perda de cor pode ser inferida por possíveis reações entre a frita e os constituintes do agente pigmentante em estudo. No entanto, nas aplicações realizadas com 3% e 5% do PPT-2 (Figura 77) é possível visualizar estabilidade térmica da cor.

A aplicação do PPT-2 com concentração de 5% (Figura 77 - P:5%) apresenta-se com irregularidades na superfície, semelhantes a eclosões de gases na superfície do vidro. A estas eclosões, pode-se inferir a decomposição/reação de compostos presentes no pigmento associados a FBT e consequente formação de gases.

No entanto, a amostra de 3% de PPT-2 + FBT (Figura 77 - P:3%) apresentou a melhor condição relacionada a estabilidade da cor e rugosidade, visual, da superfície; dessa maneira, foi realizado análise de ERD (Figura 78) para determinação de suas coordenadas CIELab (Tabela 30).

A utilização do polímero SPECTRALON como referência para a linha de base remete a picos discretos com máximo em 427 nm, conforme discriminado no item 8.3.3.

Figura 78 - ERD de FBT + 3% de PPT-2 - 1ª Aplicação



Legenda:
B: SPECTRALON

Fonte: o autor

Tabela 30 - Coordenadas CIELab da amostra de FBT + 3% de PPT-2 - 1ª Aplicação

Replicata 1	CIELab	L = 34,4026	a = 13,6724	b = 12,5918
Replicata 2	CIELab	L = 34,4026	a = 13,6724	b = 12,5918
Replicata 3	CIELab	L = 33,5506	a = 13,7009	b = 12,6212
Média Aritmética	CIELab	L = 34,1186	a = 13,6819	b = 12,6016
Desvio Padrão	CIELab	L = 0,4919	a = 0,0165	b = 0,0170
Coefficiente de Variação	CIELab	0,01%	< 0,01%	< 0,01%

Replicatas 1, 2 e 3 referem-se a diferentes pontos sobre a amostra

Fonte: o autor

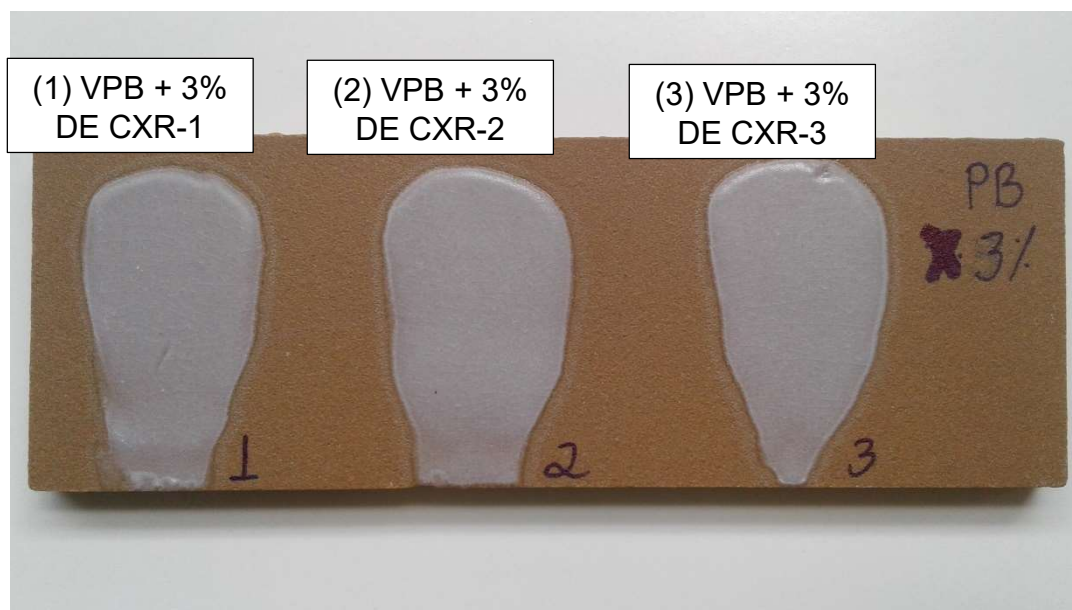
Através da média aritmética dos valores de a e b positivos (vermelho e amarelo, respectivamente) a aplicação do pigmento em questão assumiria cor laranja. No entanto, a contribuição do valor de L abaixo de 50 (tendendo ao negro) proporciona cor laranja escuro conforme representação do sistema CIELab.

Com relação a dispersão do PPT-2, significativas oscilações nas curvas de reflectância acima de 600 nm (em relação a aplicação padrão - Figura 65) foram

observadas, resultados plausíveis em função da mistura FBT + 3% de CXR-2, ou seja, há de se considerar reflectância de comprimentos de onda, também, da frita utilizada.

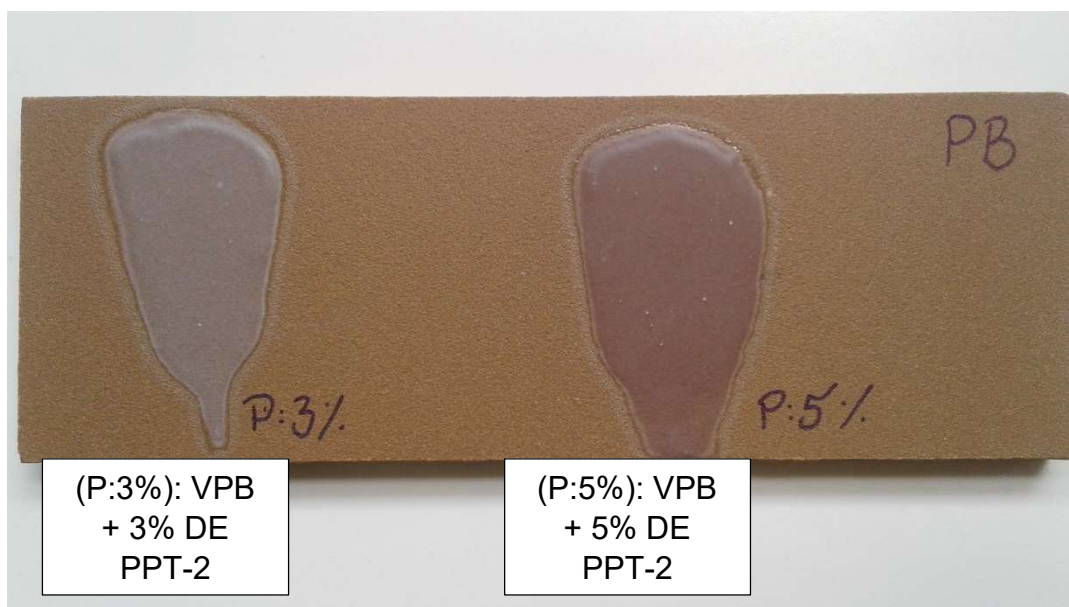
Já os vidrados obtidos com a aplicação de CXR e PPT-2 em VPB podem ser observados nas Figuras de números 79 e 80.

Figura 79 - VPB + 3% de CXR-1 (1), CXR-2 (2) e CXR-3 (3)



Fonte: o autor

Figura 80 - VPB + 3% de PPT-2 (P:3%) e 5% de PPT-2 (P:5%)



Fonte: o autor

As amostras de CXR-1 e PPT-2 quando associados ao VPB mostraram-se insatisfatórios devido à instabilidade térmica observada através da perda de cor (quando comparada aos pigmentos pré-aplicação), possivelmente devido a reações com a matriz vítrea.

9.1.2 Aplicações em Frita de Alta Temperatura (FAT)

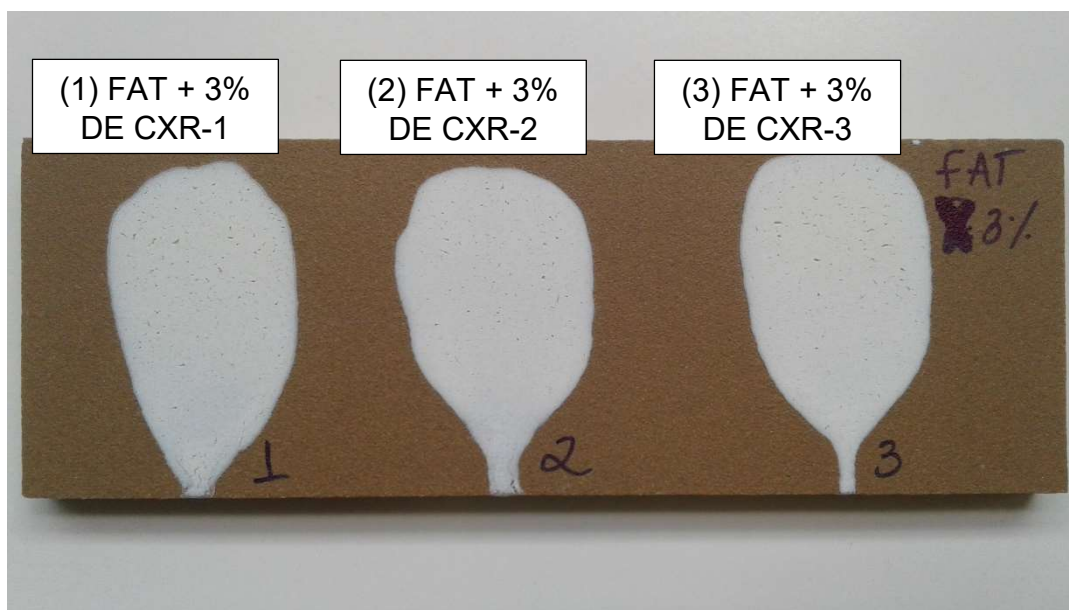
Como referência visual das aplicações, a FAT in natura foi aplicada em uma peça cerâmica, conforme Figura 81. Os vidrados obtidos com a aplicação de CXR-1 e PPT-2 em FAT podem ser observados nas Figuras de números 82 e 83.

Figura 81 - Branco de FAT



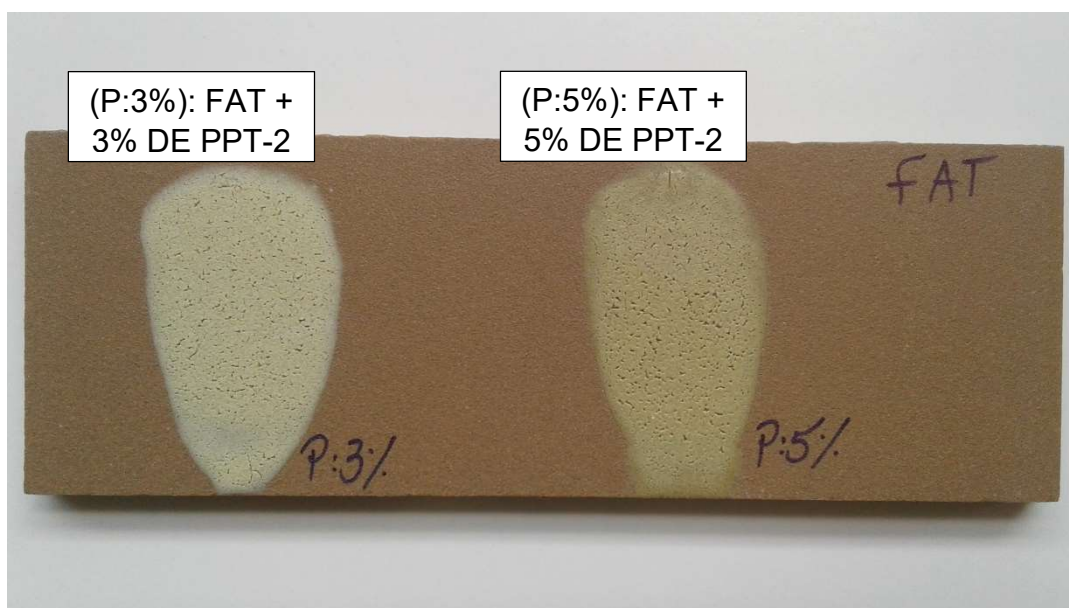
Fonte: o autor

Figura 82 - FAT + 3% de CXR-1 (1), CXR-2 (2) e CXR 3 (3)



Fonte: o autor

Figura 83 - FAT + 3% de PPT-2 (P:3%) e 5% de PPT-2 (P:5%)



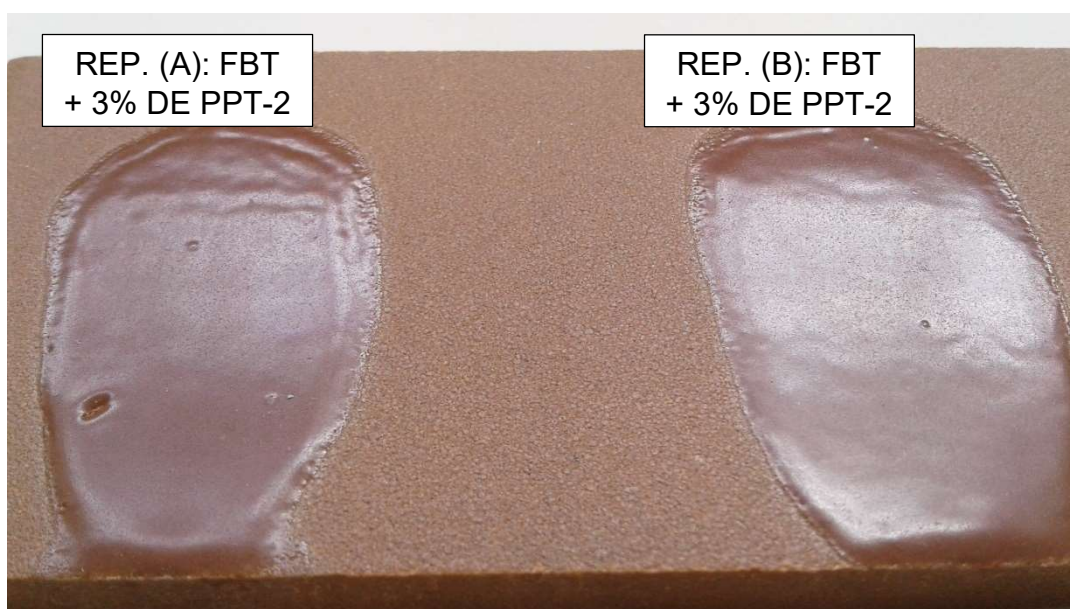
Fonte: o autor

Semelhante as aplicações realizadas com VPB, as amostras de CXR-2 e PPT-2 quando aplicadas em associação à FAT não apresentaram estabilidade térmica (quando comparada aos pigmentos pré-aplicação), possivelmente, devido a reações com a matriz vítrea.

9.1.3 Repetibilidade e Defeitos Superficiais das Aplicações do Cromóforo Extraído (PPT-2) + Frita de Baixa Temperatura (FBT)

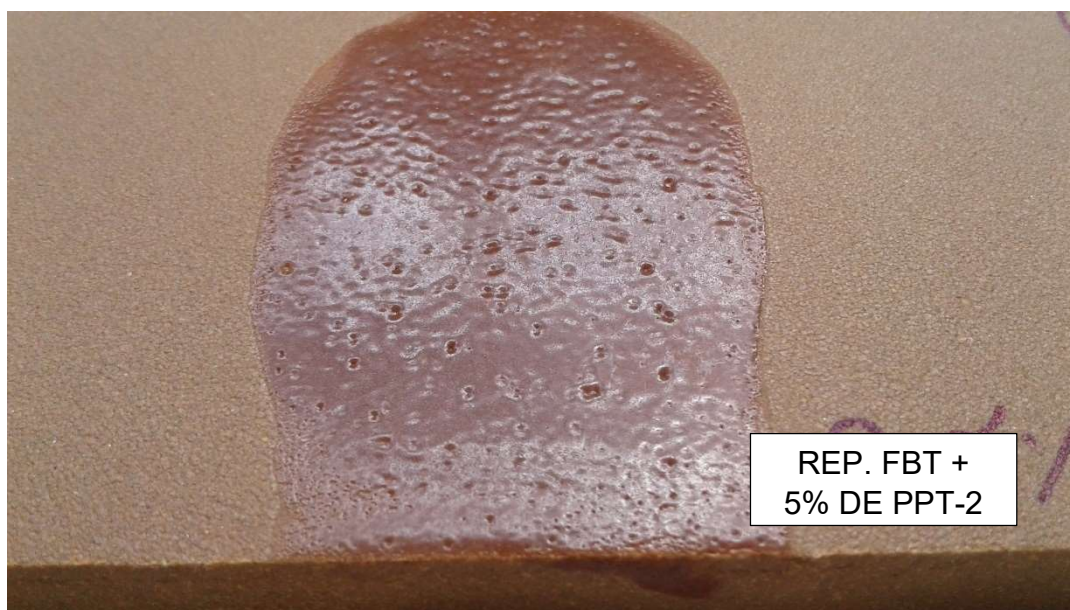
Diante dos resultados obtidos através da aplicação de PPT-2 + 3% FBT, é pertinente a realização de novas aplicações (Figura 84), com o objetivo de avaliar a condição de repetibilidade através de análises de ERD, assim como confirmar, os defeitos de superfície relacionados a utilizado da mistura FBT + 5% de PPT-2 (Figura 85).

Figura 84 - Repetição da aplicação de FBT + 3% de PPT-2 - 2ª Aplicação



Fonte: o autor

Figura 85 - Repetição da aplicação de FBT + 5% de PPT-2



Fonte: o autor

A repetição da aplicação realizada com FBT + 5% de PPT-2 (Figura 85), confirma o resultado obtido anteriormente (Figura 77 - P: 5%), no caso, é possível observar, novamente, as eclosões na superfície. Desta maneira, a utilização de 5% da PPT-2 associada a FBT torna-se inviável para esmaltação cerâmica devido a problemas relacionados a rugosidade da superfície esmaltada.

Entretanto, a repetição dos ensaios com FBT + 3% de PPT-2, conforme aplicações (A) e (B) da Figura 84, apresentaram efetiva pigmentação do vidrado, sem problemas de rugosidade na superfície, com análises de ERD observadas nas Figuras 86 e 87 e coordenadas CIELab discriminadas nas Tabelas 31 e 32.

Figura 86 - ERD - Aplicação (A) - FBT + 3% de PPT-2 - 2ª Aplicação

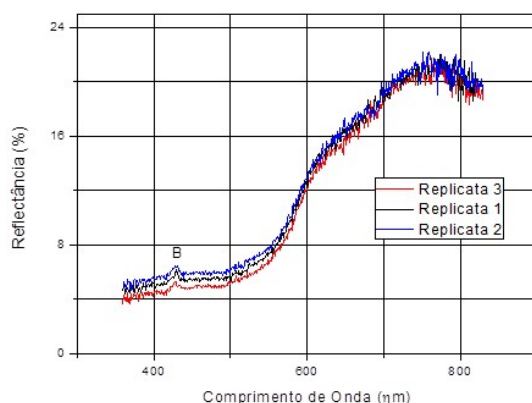
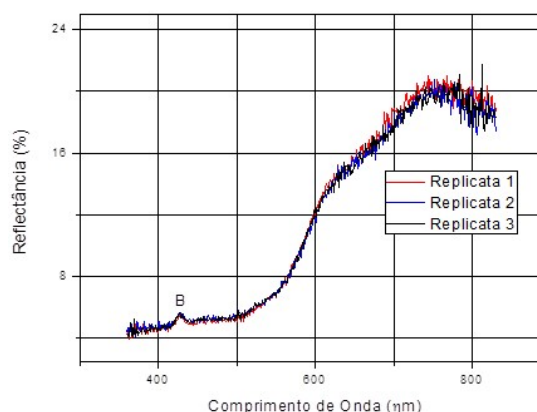


Figura 87 - ERD - Aplicação (B) - FBT + 3% de PPT-2 - 2ª Aplicação



Legenda:

B: SPECTRALON

Fonte: o autor

Tabela 31 - Coordenadas CIELab da Aplicação (A) - FBT + 3% de PPT-2 - 2ª

Aplicação

Replicata 1	CIELab	L = 34,0877	a = 14,2457	b = 13,1029
Replicata 2	CIELab	L = 35,1983	a = 13,7571	b = 12,2546
Replicata 3	CIELab	L = 35,9797	a = 12,9548	b = 11,4694
Média Aritmética	CIELab	L = 35,0886	a = 13,6525	b = 12,2756
Desvio Padrão	CIELab	L = 0,9508	a = 0,6518	b = 0,8170
Coefficiente de Variação	CIELab	0,03%	0,05%	0,07%

Replicatas 1, 2 e 3 referem-se a diferentes pontos sobre a amostra

Fonte: o autor

Tabela 32 - Coordenadas CIELab da Aplicação (B) - FBT + 3% de PPT-2 - 2ª

Aplicação

Replicata 1	CIELab	L = 34,2816	a = 13,9391	b = 12,6040
Replicata 2	CIELab	L = 34,2716	a = 13,1680	b = 11,7920
Replicata 3	CIELab	L = 34,2950	a = 13,2994	b = 12,0322
Média Aritmética	CIELab	L = 34,2827	a = 13,4688	b = 12,1427
Desvio Padrão	CIELab	L = 0,0117	a = 0,4125	b = 0,4171
Coefficiente de Variação	CIELab	<0,01%	0,03%	0,03%

Replicatas 1, 2 e 3 referem-se a diferentes pontos sobre a amostra

Fonte: o autor

Através da média aritmética dos valores de a e b positivos (vermelho e amarelo, respectivamente) a aplicação dos pigmentos em questão assumiria cor laranja. No entanto, a contribuição do valor de L abaixo de 50 (tendendo ao negro) proporciona cor laranja escuro conforme representação do sistema CIELab.

Significativas oscilações nas curvas de reflectância acima de 600 nm (em relação a aplicação padrão - Figura 65), novamente foram observadas, no entanto os resultados, conforme discriminado no item 9.1.1, são plausíveis em função da mistura FBT + 3% de PPT-2.

Através do cálculo de Delta E 2000, é possível determinar a diferença quanto as coordenadas CIELab entre as amostras e determinar dessa maneira uma condição de repetibilidade, conforme tabela de Classificação DIN 6174 (Tabela 33).

Tabela 33 - Classificação DIN 6174 para as amostras de FBT + 3% de PPT-2

Amostras Comparadas	ΔE_{00}	Classificação (DIN 6174)
1ª Aplicação X 2ª Aplicação-A	0,83	Pequena
1ª Aplicação X 2ª Aplicação-B	0,20	Imperceptível
2ª Aplicação-A X 2ª Aplicação-B	0,67	Pequena

Fonte: o autor

Os valores de ΔE_{00} ficaram inferiores a 1,0; dessa maneira, conforme critério convencionado ($\Delta E_{00} < 1,5$), as amostras apresentaram condições de repetibilidade.

9.2 APLICAÇÃO DE CALCINADO DE XISTO RETORTADO (CXR) E DO CROMÓFORO EXTRAÍDO, FRAÇÃO INSOLÚVEL 2 (PTT-2), EM POLÍMEROS

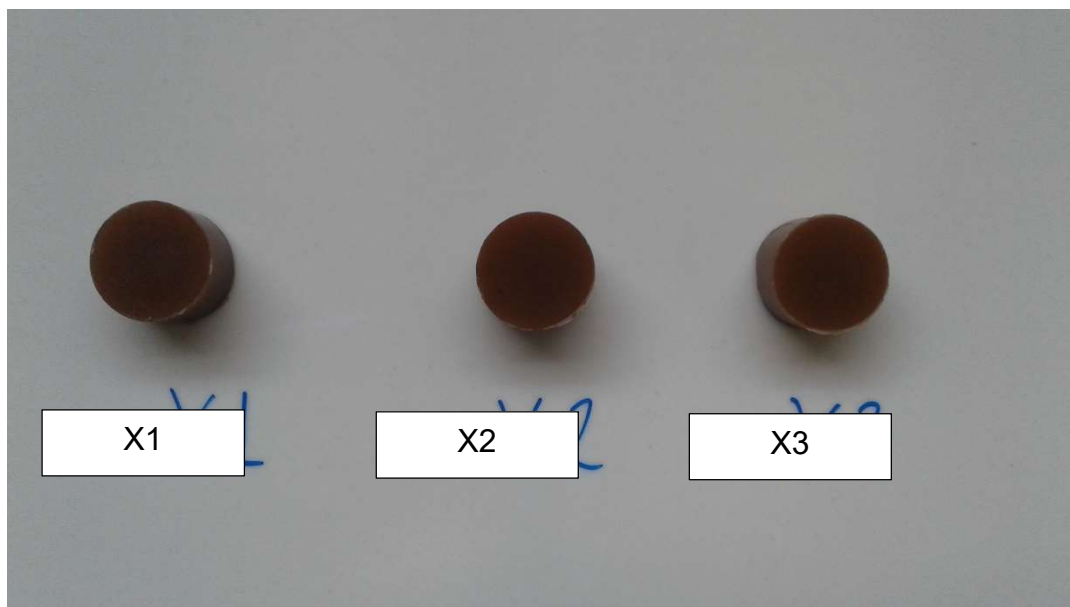
As aplicações do CXR e PPT-2 em matriz polimérica foram realizadas através da simples mistura, em concentrações de 3% e 5%, em Metil-Etil-Metacrilato (MEM) e catalisador.

9.2.1 Aplicação dos Calcinados de Xisto Retortado (CXR) + Metiletil Metacrilato (MEM)

A princípio, foram realizadas as aplicações de CXR-1, CXR-2 e CXR-3 em MEM (Figura 88), um total de 3 aplicações referentes a cada amostra de CXR, com

consequente análises de ERD (Figuras 89, 90 e 91 e coordenadas CIELab discriminadas nas Tabelas 34, 35 e 36, respectivamente).

Figura 88 - Aplicação de MEM + 3% de CXR-1 (X1), CXR-2 (X2) e CXR-3 (X3) - 1ª Aplicação



Fonte: o autor

Figura 89 - ERD de MEM + 3% de CXR-1

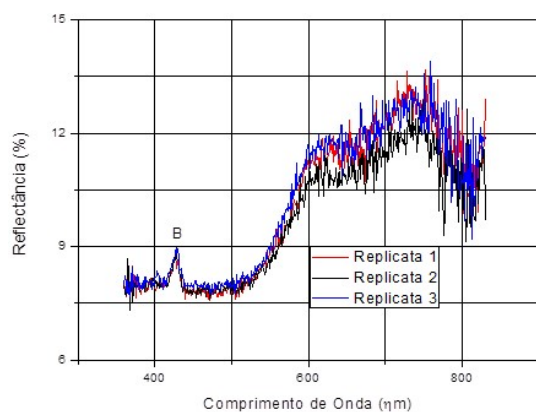


Figura 90 - ERD de MEM + 3% de CXR-2 - 1ª Aplicação

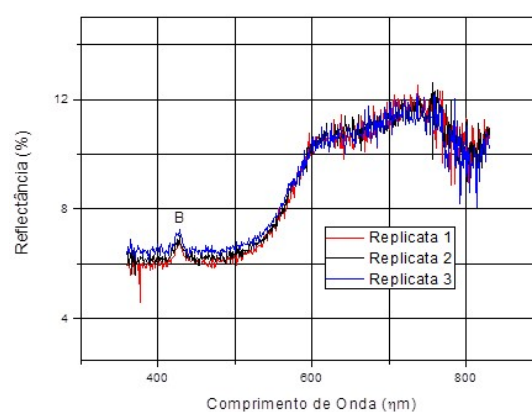
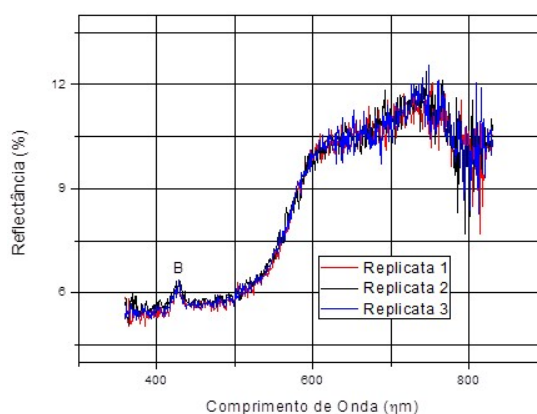


Figura 91 - ERD de MEM + 3% de CXR-3



Legenda:
B: SPECTRALON

Fonte: o autor

Tabela 34 - Coordenadas CIELab de MEM + 3% de CXR-1

Replicata 1	CIELab	L = 36,3567	a = 5,5626	b = 4,3572
Replicata 2	CIELab	L = 36,0038	a = 4,8910	b = 3,6704
Replicata 3	CIELab	L = 36,7497	a = 5,7207	b = 4,4445
Média Aritmética	CIELab	L = 36,3701	a = 5,3914	b = 4,1574
Desvio Padrão	CIELab	L = 0,3731	a = 0,4405	b = 0,424
Coeficiente de Variação (%)	CIELab	0,01	0,08	0,10

Replicatas 1, 2 e 3 referem-se a diferentes pontos sobre a amostra

Fonte: o autor

Tabela 35 - Coordenadas CIELab de MEM + 3% de CXR-2

Replicata 1	CIELab	L = 33,6946	a = 7,4653	b = 6,6901
Replicata 2	CIELab	L = 33,8990	a = 7,2739	b = 6,3928
Replicata 3	CIELab	L = 34,1791	a = 6,6191	b = 5,8271
Média Aritmética	CIELab	L = 33,9242	a = 7,1194	b = 6,3033
Desvio Padrão	CIELab	L = 0,2432	a = 0,4437	b = 0,4384
Coeficiente de Variação (%)	CIELab	0,01	0,06	0,07

Replicatas 1, 2 e 3 referem-se a diferentes pontos sobre a amostra

Fonte: o autor

Tabela 36 - Coordenadas CIELab de MEM + 3% de CXR-3

Replicata 1	CIELab	L = 32,9766	a = 7,6816	b = 7,4474
Replicata 2	CIELab	L = 33,1749	a = 7,2842	b = 7,2688
Replicata 3	CIELab	L = 33,1127	a = 7,3973	b = 7,6145
Média Aritmética	CIELab	L = 33,0881	a = 7,4544	b = 7,4436
Desvio Padrão	CIELab	L = 0,1014	a = 0,2048	b = 0,1729
Coeficiente de Variação (%)	CIELab	< 0,01	0,03	0,02

Replicatas 1, 2 e 3 referem-se a diferentes pontos sobre a amostra

Fonte: o autor

As aplicações das amostras de CXR em MEM apresentam oscilação nas curvas de reflectância acima de 600 nm (em relação à aplicação padrão - Figura 38), no entanto, os resultados são plausíveis em função da mistura MEM + 3% de CXR-2. Uma possibilidade de otimizar a dispersão do pigmento no polímero (diminuir a amplitude das oscilações nas curvas de reflectância) é aplicar o CXR-2 em maiores concentrações (conforme discriminado no item 9.2.2, aplicação de MEM + 5% de CXR-2).

Através da média aritmética dos valores de a e b positivos (vermelho e amarelo, respectivamente) a aplicação dos pigmentos em questão assumiria cor laranja. No entanto, a contribuição do valor de L abaixo de 50 (tendendo ao negro) proporciona cor laranja escuro conforme representação do sistema CIELab.

Com o cálculo Delta DE2000, é possível avaliar a diferença quanto às coordenadas CIELab entre as amostras de CXR + MEM (Tabela 37) e determinar dessa maneira a condição de repetibilidade (valores de $\Delta E_{00} < 1,5$).

Tabela 37 - Classificação DIN 6174 para as amostras de MEM + 3% de CXR-1, CXR-2 e CXR-3

Amostras Comparadas	ΔE_{00}	Classificação (DIN 6174)
MEM + 3% de CXR-1 X MEM + 3% de CXR-2 - 1ª Aplicação	3,03	Facilmente distinguível
MEM + 3% de CXR-1 X MEM + 3% de CXR-3	4,12	Facilmente distinguível
MEM + 3% de CXR-2 - 1ª Aplicação X MEM + 3% de CXR-3	1,11	Pequena

Fonte: o autor

A comparação entre as amostras de “MEM + 3% de CXR-1 X MEM + 3% de CXR-2 - 1ª Aplicação” e “MEM + 3% de CXR-1 X MEM + 3% de CXR-3” não apresentaram condição de repetibilidade, pois são facilmente distinguíveis.

Já os resultados de ΔE_{00} entre as amostras de “MEM + 3% de CXR-2 - 1ª Aplicação X MEM + 3% de CXR-3” apresentou valor inferior a 1,5, ou seja, em condições de repetibilidade.

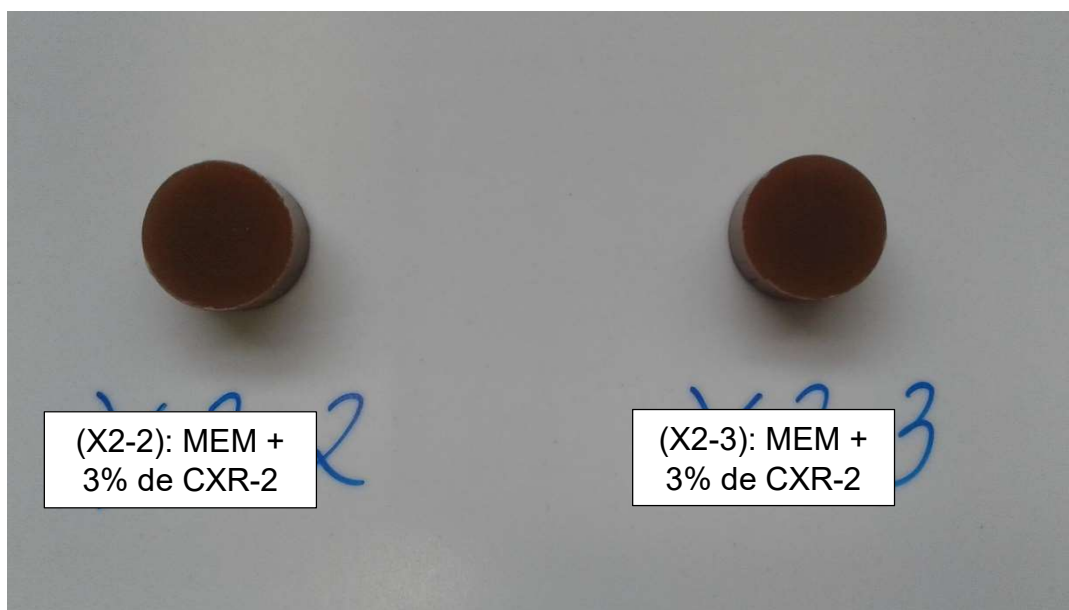
Ao correlacionar a concentração de ferro (via ICPOES) às comparações da Tabela 37 é possível concluir que não há uma relação direta e a justificativa para a única comparação que apresentou condição de repetibilidade deve-se, possivelmente, ao fato das amostras “MEM + 3% de CXR-2 - 1ª Aplicação” e “MEM + 3% de CXR-3” apresentarem uma condição de dispersão semelhante, o que leva a inferir que uma maior concentração de CXR na matriz polimérica pode proporcionar condições de dispersão semelhantes à todas as aplicações, com diferentes amostras de CXR, em condições de repetibilidade.

9.2.2 Repetibilidade das Aplicações (Mesma Amostra) do Calcinado de Xisto Retornado – Amostra 2 (CXR-2) + MetiletilMetacrilato (MEM)

As aplicações de CXR-2 + MEM foram repetidas (Figura 92) para avaliar a condição de repetibilidade entre ensaios de mesma amostra (ERD - Figuras 94 e 95 e suas respectivas coordenadas CIELab apresentadas nas Tabelas 38 e 39).

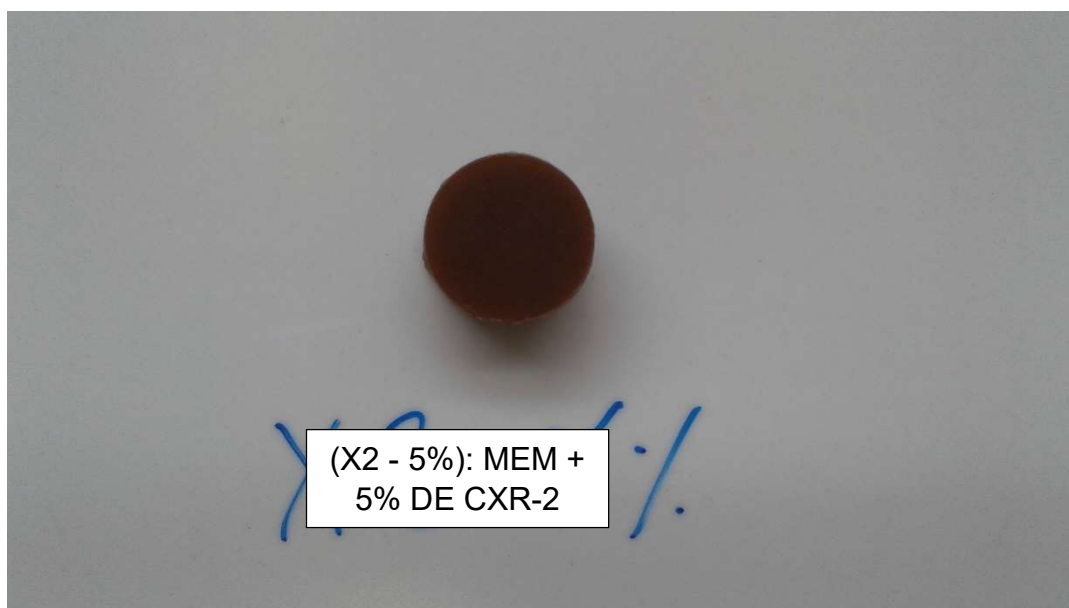
Foi realizado, também, a aplicação de CXR-2 com 5% em MEM (Figura 93) em simplicata, para avaliar a influência da concentração e melhorias quanto a dispersão de CXR nas pigmentações de polímeros, conforme análise de ERD da Figura 96 e coordenadas CIELab descritas na Tabela 40.

Figura 92 - Aplicação de MEM + 3% de CXR-2 - 2ª Aplicação (X2-2 e X2-3)



Fonte: o autor

Figura 93 - Aplicação de MEM + 5% de CXR-2 (X2 - 5%)



Fonte: o autor

Figura 94 - EDR - Aplicação de MEM + 3% de CXR-2 (X2-2) - 2ª Aplicação

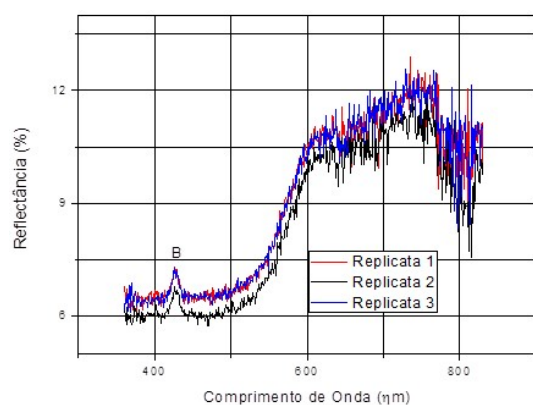


Figura 95 - EDR - Aplicação de MEM + 3% de CXR-2 (X2-3) - 2ª Aplicação

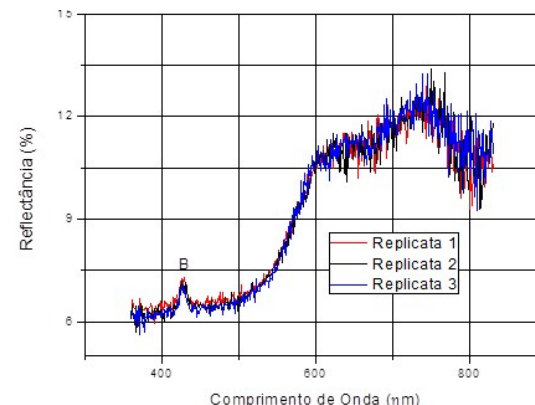
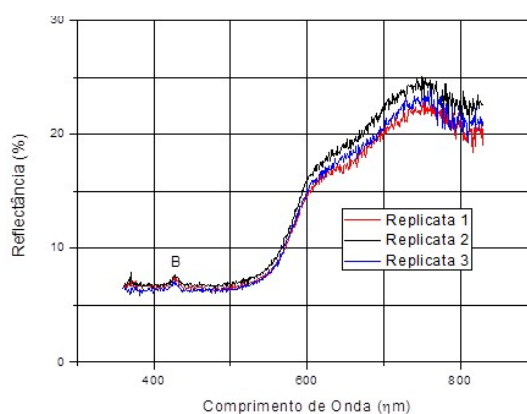


Figura 96 - ERD de MEM + 5% de CXR-2



Legenda:
B: SPECTRALON

Fonte: o autor

Tabela 38 - Coordenadas CIELab da aplicação MEM + 3% de CXR-2 (X2-2) - 2ª Aplicação

Replicata 1	CIELab	L = 34,4580	a = 6,9039	b = 6,1663
Replicata 2	CIELab	L = 33,2819	a = 7,0565	b = 6,1970
Replicata 3	CIELab	L = 34,4299	a = 6,7066	b = 6,1381
Média Aritmética	CIELab	L = 34,0566	a = 6,8890	b = 6,1671
Desvio Padrão	CIELab	L = 0,6711	a = 0,1754	b = 0,0295
Coeficiente de Variação (%)	CIELab	0,02	0,03	< 0,01

Replicatas 1, 2 e 3 referem-se a diferentes pontos sobre a amostra

Fonte: o autor

Tabela 39 - Coordenadas CIELab da aplicação MEM + 3% de CXR-2 (X2-3) - 2ª

Aplicação

Replicata 1	CIELab	L = 34,6936	a = 6,7078	b = 6,3885
Replicata 2	CIELab	L = 34,5657	a = 6,9161	b = 6,6639
Replicata 3	CIELab	L = 34,5458	a = 7,0300	b = 6,9016
Média Aritmética	CIELab	L = 34,6017	a = 6,8846	b = 6,6513
Desvio Padrão	CIELab	L = 0,0802	a = 0,1634	b = 0,2568
Coefficiente de Variação (%)	CIELab	< 0,01	0,02	0,04

Replicatas 1, 2 e 3 referem-se a diferentes pontos sobre a amostra

Fonte: o autor

Tabela 40 - Coordenadas CIELab de MEM + 5% de CXR-2

Replicata 1	CIELab	L = 37,0484	a = 14,8485	b = 10,5742
Replicata 2	CIELab	L = 38,2645	a = 15,6737	b = 11,5788
Replicata 3	CIELab	L = 37,1317	a = 15,5896	b = 11,6167
Média Aritmética	CIELab	L = 37,4815	a = 15,3706	b = 11,2566
Desvio Padrão	CIELab	L = 0,6793	a = 0,4541	b = 0,5913
Coefficiente de Variação (%)	CIELab	0,02	0,03	0,05

Replicatas 1, 2 e 3 referem-se a diferentes pontos sobre a amostra

Fonte: o autor

Através da média aritmética dos valores de a e b positivos (vermelho e amarelo, respectivamente) a aplicação dos pigmentos em questão assumiria cor laranja. No entanto, a contribuição do valor de L abaixo de 50 (tendendo ao negro) proporciona cor laranja escuro conforme representação do sistema CIELab.

As repetições da aplicação MEM + 3% de CXR-2 apresentaram, novamente, oscilação na curva de reflectância acima de 600 nm (em relação à aplicação padrão - Figura 38); no entanto, essas oscilações não são observadas com tanta intensidade na aplicação de MEM + 5% de CXR-2, ou seja, a concentração do CXR é um significativo parâmetro a ser considerado na pigmentação de polímeros, fato evidenciado pelo aumento nos valores de L, a e b.

A comparação de cor, via CIE DELTA E 2000, entre as repetições da amostra de MEM + 3% de CXR-2 junto à amostra de MEM + 5% de CXR-2 podem ser avaliadas na Tabela 41.

Tabela 41 - Classificação DIN 6174 para as amostras de MEM + 3% de CXR-2 e MEM + 5% de CXR-2

Amostras Comparadas	ΔE_{00}	Classificação (DIN 6174)
MEM + 3% de CXR-2 - 1ª Aplicação X	0,27	Muito Pequena
MEM + 3% de CXR-2 (X2-2) - 2ª Aplicação		
MEM + 3% de CXR-2 - 1ª Aplicação X	0,67	Pequena
MEM + 3% de CXR-2 (X2-3) - 2ª Aplicação		
MEM + 3% de CXR-2 - 1ª Aplicação X	7,60	Muito Grande
MEM + 5% de CXR-2		
MEM + 3% de CXR-2 (X2-2) - 2ª Aplicação X	0,59	Pequena
MEM + 3% de CXR-2 (X2-3) - 2ª Aplicação		
MEM + 3% de CXR-2 (X2-2) - 2ª Aplicação X	7,86	Muito Grande
MEM + 5% de CXR-2		
MEM + 3% de CXR-2 (X2-3) - 2ª Aplicação X	6,75	Muito Grande
MEM + 5% de CXR-2		

Fonte: o autor

A diferenciação de cor da amostra de MEM + 5% de CXR-2 quando comparada às repetições das amostras de MEM + 3% CXR-2, apresentaram ΔE_{00} superiores a 6,0 (diferença muito grande - conforme classificação DIN 6174), o que reitera a significativa influência da concentração de CXR em pigmentações poliméricas.

Convenciona-se, nesta dissertação, que valores de ΔE_{00} superiores a 6,0 são considerados referência para definir uma significativa influência da concentração nas aplicações dos pigmentos em polímeros.

Os resultados apresentados na aplicação de MEM + 3% de CXR-2 mostram-se em condições de repetibilidade, ou seja, com valores de ΔE_{00} inferiores a 1,5.

Diante dos resultados das aplicações de MEM + 3% de CXR, é possível concluir que para mesmas amostragens do minério calcinado, a aplicação se mostra em condição de repetibilidade.

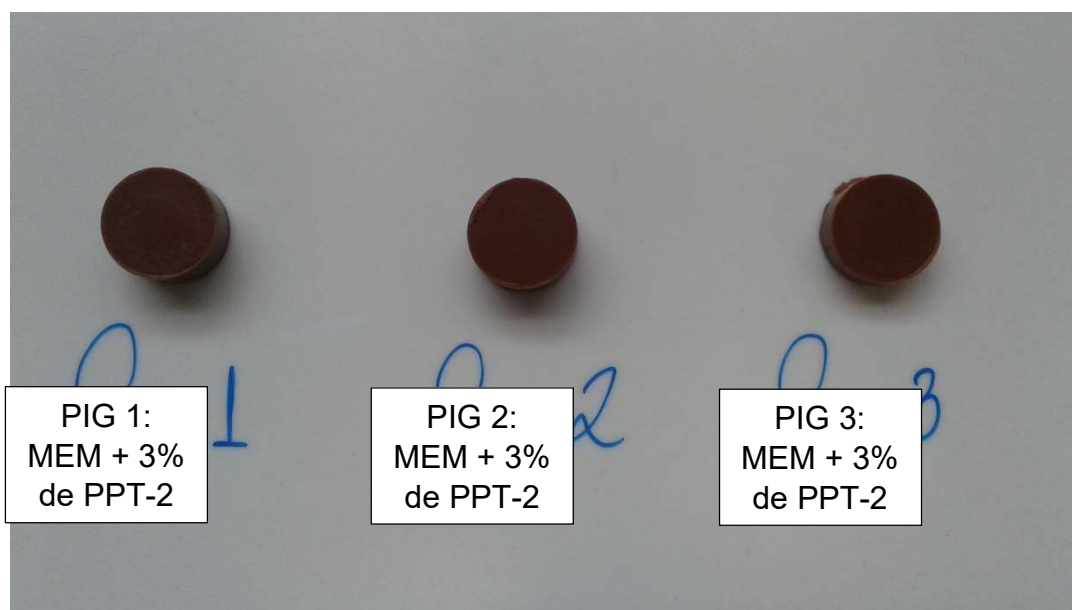
9.2.3 Aplicação de PPT-2 + MEM

Semelhante ao processo de pigmentação de polímeros com as amostras de CXR, as aplicações com o PPT-2 se fazem conforme a simples mistura do pigmento em matriz polimérica de Metil-Etil-Metacrilato (MEM).

A aplicação foi realizada em triplicata, com 3% de PPT-2 em MEM (Figura 97) e dados referentes às análises de ERD expressos nas Figuras 99, 100 e 101 e Tabelas 42, 43 e 44.

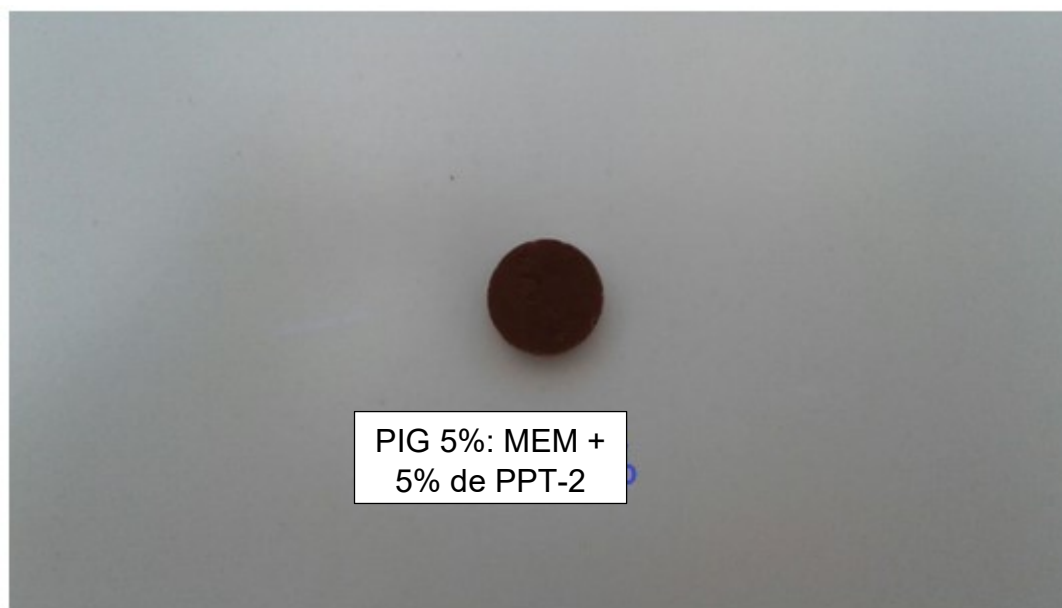
Já a aplicação com 5% de PPT-2 em MEM (Figura 98), foi realizada em simplicata. Esta, para avaliar a influência da concentração do pigmento na cor dos polímeros (ERD - Figura 102 e coordenadas CIELab discriminadas na Tabela 45). Dados referente a diferenciação de cores, entre todas as aplicações de MEM + PPT-2, podem ser visualizadas na Tabela 46.

Figura 97 - Aplicação de MEM + 3% de PPT-2 - Replicatas: FIG 1, FIG 2 e FIG 3



Fonte: o autor

Figura 98 - Aplicação de MEM + 5% de PPT-2 (PIG 5%)



Fonte: o autor

Figura 99 - ERD de MEM + 3% de PPT-2 - FIG 1

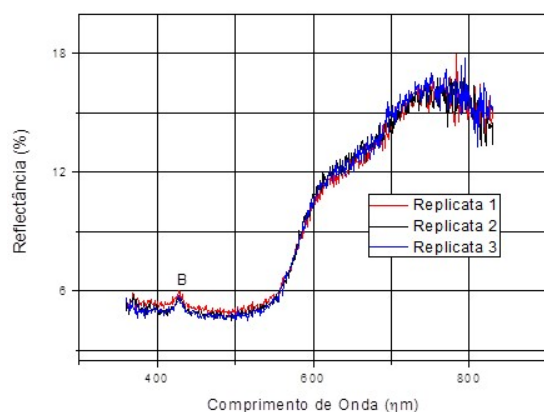


Figura 100 - ERD de MEM + 3% de PPT-2 - FIG 2

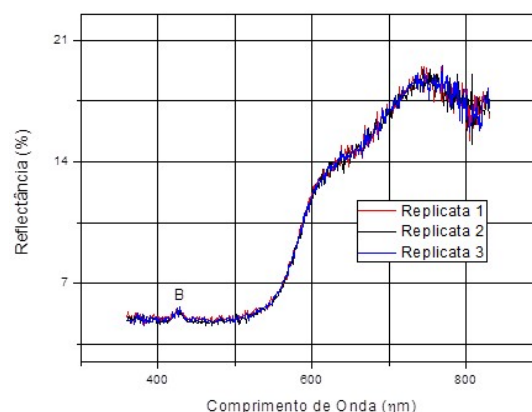


Figura 101 - ERD de MEM + 3% de PPT-2 - FIG 3

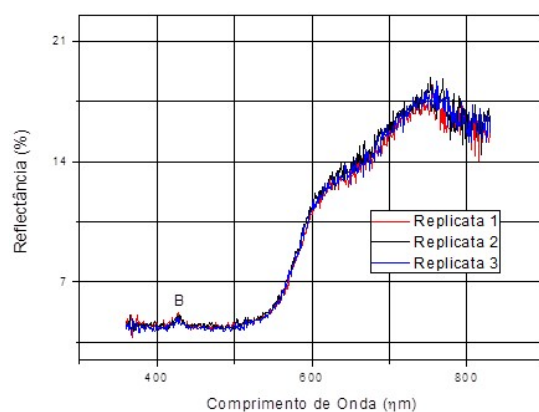
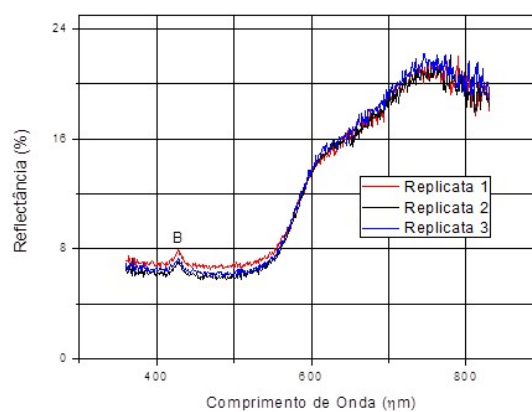


Figura 102 - ERD de MEM + 5% de PPT-2 - FIG 5%



Observação: o pico "B" é atribuído ao padrão de cor Spectralon

Fonte: o autor

Tabela 42 - Coordenadas CIELab de MEM + 3% de PPT-2 - FIG 1

Replicata 1	CIELab	L = 31,7667	a = 12,7843	b = 7,6576
Replicata 2	CIELab	L = 31,6924	a = 13,8260	b = 8,6808
Replicata 3	CIELab	L = 31,5272	a = 13,7993	b = 8,7495
Média Aritmética	CIELab	L = 31,6621	a = 13,4699	b = 8,3626
Desvio Padrão	CIELab	L = 0,1226	a = 0,5939	b = 0,6115
Coeficiente de Variação (%)	CIELab	< 0,01	0,04	0,07

Replicatas 1, 2 e 3 referem-se a diferentes pontos sobre a amostra

Fonte: o autor

Tabela 43 - Coordenadas CIELab de MEM + 3% de PPT-2 - FIG 2

Replicata 1	CIELab	L = 33,1919	a = 15,0416	b = 11,0264
Replicata 2	CIELab	L = 32,9238	a = 15,1445	b = 11,3143
Replicata 3	CIELab	L = 33,0759	a = 15,1003	b = 11,1173
Média Aritmética	CIELab	L = 33,0639	a = 15,0955	b = 11,1527
Desvio Padrão	CIELab	L = 0,13445	a = 0,05162	b = 0,14717
Coeficiente de Variação (%)	CIELab	< 0,01	< 0,01	0,01

Replicatas 1, 2 e 3 referem-se a diferentes pontos sobre a amostra

Fonte: o autor

Tabela 44 - Coordenadas CIELab de MEM + 3% de PPT-2 - FIG 3

Replicata 1	CIELab	L = 31,5729	a = 14,8571	b = 10,7491
Replicata 2	CIELab	L = 31,9631	a = 15,3964	b = 11,3121
Replicata 3	CIELab	L = 31,5943	a = 15,3353	b = 11,4238
Média Aritmética	CIELab	L = 31,7101	a = 15,1963	b = 11,1617
Desvio Padrão	CIELab	L = 0,2194	a = 0,2953	b = 0,3616
Coeficiente de Variação (%)	CIELab	0,01	0,02	0,03

Replicatas 1, 2 e 3 referem-se a diferentes pontos sobre a amostra

Fonte: o autor

Tabela 45 - Coordenadas CIELab de MEM + 5% de PPT-2 - FIG 5%

Replicata 1	CIELab	L = 36,5021	a = 13,2705	b = 8,5153
Replicata 2	CIELab	L = 35,6339	a = 14,8321	b = 10,0605
Replicata 3	CIELab	L = 36,0609	a = 14,8804	b = 9,7166
Média Aritmética	CIELab	L = 36,0656	a = 14,3277	b = 9,4308
Desvio Padrão	CIELab	L = 0,4341	a = 0,9159	b = 0,8113
Coeficiente de Variação (%)	CIELab	0,01	0,06	0,09

Replicatas 1, 2 e 3 referem-se a diferentes pontos sobre a amostra

Fonte: o autor

Tabela 46 - Classificação DIN 6174 para as amostras de MEM + 3% de PPT-2 e MEM + 5% de PPT-2

Amostras Comparadas	ΔE_{00}	Classificação (DIN 6174)
PIG 1 X PIG 2	2,59	Distinguível
PIG 1 X PIG 3	2,32	Distinguível
PIG 1 X PIG 5%	3,62	Facilmente Distinguível
PIG 2 X PIG 3	1,08	Pequena
PIG 2 X PIG 5%	2,47	Distinguível
PIG 3 X PIG 5%	3,57	Facilmente Distinguível

Fonte: o autor

Através da média aritmética dos valores de a e b positivos (vermelho e amarelo, respectivamente) a aplicação dos pigmentos em questão assumiria cor laranja. No entanto, a contribuição do valor de L abaixo de 50 (tendendo ao negro) proporciona cor laranja escuro conforme representação do sistema CIELab.

Nas aplicações de MEM + 3% de PPT-2 e MEM + 5% de PPT-2 são observadas consideráveis oscilações nas curvas de reflectâncias acima de 600 nm (em relação à aplicação padrão - Figura 65), situação plausível ao considerar, também, reflectância de comprimentos de onda da frita utilizada.

O aumento em 2 pontos percentuais da concentração do PPT-2 não influenciou significativamente na diminuição das amplitudes das oscilações da curva de reflectância, tão pouco foi significativa na diferenciação de cor ($\Delta E_{00} > 6,0$), diferente do observado na mesma condição de pigmentação com o CXR-2 (item 9.2.2).

Nesse caso, a concentração não foi uma variável significativa quanto a melhorias de dispersão (oscilações na curva de reflectância), assim como não proporcionou um aumento nos valores referentes às coordenadas CIELab.

A maioria dos resultados apresentaram ΔE_{00} superiores ao convencional, quanto à condição de repetibilidade, exceto para PIG 2 X PIG 3 (ΔE_{00} em 1,08). Por se tratar da mesma amostra, a única justificativa para não atender a condição de repetibilidade pode ser atribuída a dispersão do PPT-2 na matriz polimérica, ou seja, possivelmente um aumento da concentração superior a 5% de PPT-2 proporcione melhorias quanto a dispersão e repetibilidade.

10 CONCLUSÃO

Através das análises realizadas foi possível concluir que o agente pigmentante do CXR é a hematita. Esta, com uma recuperação de 82,0% pôde ser extraída do referido minério calcinado, e passou a ser denominado PPT-2.

As análises realizadas no PPT-2 confirmaram o cromóforo identificado no CXR com excelente dispersão elementar de seus componentes majoritários.

Aplicações do cromóforo extraído (PPT-2) em esmaltes cerâmicos apresentaram condições ótimas, quanto a estabilidade da cor, condições de repetibilidade e dispersão, em concentrações de 3% junto a uma fritas de baixa temperatura; situação não observada com a aplicação em concentrações de 5%, em fritas de alta temperatura, vidro de para-brisa e com o calcinado de xisto retornado.

No caso da aplicação em polímeros, pode-se concluir a significativa influência da concentração do CXR nos corpos de prova pigmentados; estes apresentaram condições ótimas de repetibilidade e dispersão em concentrações de 3% com calcinados de mesma amostragem. No caso da aplicação de CXR com 5%, houve uma otimização da dispersão e uma diferença significativa de cor ($\Delta E_{00} > 6,0$), em relação as aplicações com 3%.

Em relação às aplicações com o cromóforo extraído (PPT-2), não apresentaram condições de repetibilidade tão pouco uma melhora da dispersão quando aplicados em maiores concentrações (no caso com 5%), tão pouco foi a influência da concentração (entre as aplicações com 3% e 5%) na diferenciação de cor ($\Delta E_{00} > 6,0$). Possivelmente um aumento da concentração superior a 5% de PPT-2 possa proporcionar uma otimização em relação a dispersão e repetibilidade.

11 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Calcinar o PPT-2 em temperaturas superiores a 860°C, para eliminação de carbono e enxofre fixos, e aplicar em esmaltação cerâmica na condição FBT + 5% de PPT-2 para avaliação de uma possível melhora quanto a rugosidade da superfície vítrea.
- Realizar aplicações de MEM + CXR em concentrações superiores a 5% para otimizar a dispersão e repetibilidade.
- Aplicar o PPT-2 em concentrações superiores a 5% em MEM para avaliar uma possível otimização da dispersão e repetibilidade.
- Realizar ensaios do encapsulamento da hematita no CXR-2 com tetraetilortosilicato e consequente aplicações associadas a fritas de Baixa e alta temperaturas e vidro de para-brisa.
- Separar a fração argila através de sua dispersão em meio aquoso e aplicar a fração precipitada, associada às diferentes fritas ou diretamente em polímeros, como pigmento inorgânico.

REFERÊNCIAS

- ABCERAM - **Informações Técnicas - Processos de Fabricação**. Disponível em: <<http://abceram.org.br/processo-de-fabricacao/>>. Acesso em: 10 de jan. de 2018.
- ANDRADE, R. P. **Determinação da Composição de Micronutrientes no Xisto Retornado, por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado, em Função do Fluido de Refrigeração**. Trabalho de Conclusão de Curso - Colegiado de Química. Universidade Estadual do Paraná - UNESPAR. União da Vitória, PR: 2014.
- ASTM D6349 - **Standard Test Method for Determination of Major and Minor Elements in Coal, Coke, and Solid Residues from Combustion of Coal and Coke by Inductively Coupled Plasma—Atomic Emission Spectrometry**. 2009.
- ATKINS, P. W., SHRIVER, D. F. **Química Inorgânica**. 3ª Edição. Tradução: Maria Aparecida B. Gomes Editora Bookman, 2003.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. Tradução Ricardo Bicca de Alencastro. 3ª Edição. Editora Bookman: Porto Alegre, RS: 2006.
- BECKHOFF, B. et al. **Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis**. Editora: Springer, 2005.
- BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; NOVAES DE OLIVEIRA, A. P. **Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial**. ABCERAM - Associação Brasileira de Cerâmica. Revista Cerâmica Industrial. Volume 3 - Número 4-6 - Julho/Dezembro: 1998.
- BUXBAUM, G.; PFAFF, G. **Industrial Inorganic Pigments**. Third, Completely Revised and Extended Edition. Wiley-VCH: 2005.
- CASQUEIRA, R. G., SANTOS, S. F. **Série Rochas e Minerais Industriais - Pigmentos Inorgânicos: Propriedades, Métodos de Síntese e Aplicações**. CETEM/MCT. Rio de Janeiro, RJ: 2008.
- CORNELL, R. M. E SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides - Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. Segunda edição completamente revisada e estendida. Editora: VILEY-VCH GmbH & Co. KGaA. 2003.

COSTA, G. et al. **Pigmentos Cerâmicos Formulados com Resíduos Industriais**. ABCERAM - Associação Brasileira de Cerâmica. Revista Cerâmica Industrial. Volume 20 - Número 2 - Março/Abril: 2015

CULLITY, B. D. **Elements of X-RAY DIFFRACTION**. Department of Metallurgical Engineering and Materials Science. University of Nôtre Dame. ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY INC: 1978.

DEDAVID, B. A. et al. **Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e Preparação de Amostras**. Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise (CEMM) do IDEA - PUCRS. EDIPUCRS. Porto Alegre, 2007.

DIN 6174 - **COLORIMETRIC EVALUATION OF COLOUR COORDINATES AND COLOUR DIFFERENCES ACCORDING TO THE APPROXIMATELY UNIFORM CIELab COLOUR SPACE**, 2007.

DUARTE, L. C. et al. **Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: Exemplos Brasileiros**. Instituto de Geociências, UFRGS. Porto Alegre, RS: 2003

DUTRA, R. D., BRETAS, R. E. S. **Efeito do Tipo e da Concentração de Pigmento nas Propriedades Reológicas do Polipropileno na Presença de Diferentes Dispersantes**. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros - Foz do Iguaçu, PR - Outubro/2009

DYNI, J. R. **Geology and Resources of Some World Oil-Shale Deposits**. USGS - Science for a Changing World. U.S. Department of the Interior e U.S. Geological Survey. Reston, Virginia: 2006

EPPLER, D. R., EPPLER R. A. **Calculando a Cor do Esmalte a Partir de Padrões de Pigmentos e Opacificantes**. ABCERAM - Associação Brasileira de Cerâmica. Revista Cerâmica Industrial. Volume 9 - Número 4 - Julho/Agosto: 2004

FERREIRA, F. G. C. et al. **Análise de Balanços - 2014**. Associação Brasileira da Indústria Química - ABIQUIM. São Paulo, SP: 2014

FIUZA, T. E. R. **Obtenção de Pigmentos Inorgânicos a Partir da Escuma Gerada em um Reator de Tratamento de Efluentes Domésticos**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Química Aplicada. Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG, 2016.

HUC, A. **Geochemistry of Fossil Fuels: From Conventional to Unconventional Hydrocarbon Systems**. IFP - Energies Nouvelles. Paris, França. Editora Technip: 2013

Imagem de Satélite; Mina Dois Irmãos, extração de “xisto” a céu aberto. Disponível em: <https://www.google.com.br/maps/@-25.799415,-50.4317003,7296a,20y,90h/data=!3m1!1e3>. Acesso em: 29 de julho de 2016

IONASHIRO, M. **Giolito - Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial**. Gix Editorial: 2004

JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M.; MADEIRA, V. S. **Processo de Obtenção de Pigmentos Inorgânicos de Óxido de Ferro, Pigmento Amarelo e Vermelho, à Partir da Drenagem Ácida de Mina de Carvão, e Pigmentos Obtidos do Mesmo**. Brasil, Depósito de Patente: PI 1000902-7 A2: 2010

LIMA, R. C. **Pigmentos Nanométricos de Alumina Dopada com Ferro, Níquel e Manganês**. Tese de Doutorado em Ciências, área de concentração: Química Inorgânica. Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, 2006.

MALINOSKI, F. **Caracterização do rejeito finos de xisto e do subproduto calcário de xisto do processo PETROSIX**. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) - Programa de pós Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG - 2012

MARANHA, F. G. **Estudo do Sistema $\text{LaAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ para Aplicação Como Pigmento Cerâmico**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Química Aplicada. Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG, 2014.

MELCHIADES, F. G. et al. **Formulação de Fritas Cerâmicas com Auxílio da Técnica de Planejamento Estatístico de Experimentos**. Cerâmica Industrial, maio/junho de 2009.

MENDHAM, J. et al. **Vogel - Análise Química Quantitativa**. 6ª edição. Editora: LTC. Rio de Janeiro, 2002.

MONRÓS, G. et al. **El Color de la Cerámica: Nuevos Mecanismos en Pigmentos para los nuevos Procesados de la Industria Cerámica**. Edição III. Universitat Jaume I. Castellón, Espanha: 2003.

NASSAU, K. **The Physics and Chemistry of Color - The Fifteen Causes of Color**. A Wiley-Interscience Publication, Jhon Wiley & Sons. 1983.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. Editora: UNICAMP, 1995.

NEVES, A. A. **Quantificação de Óxidos de Ferro por Espectrometria de Reflectância Difusa**. Tese para obtenção do título de *Doctor Scientiae*, 2001.

JORNADA, J. A. H., et al. **VOCABULÁRIO INTERNACIONAL DE METROLOGIA, Conceitos Fundamentais e Gerais e Termos Associados (VIM 2012) - Primeira Edição Luso-Brasileira 2012**. Rio de Janeiro, 2012.

PARTITI, C. S, M. **Espectrometria Mössbauer na Análise de Óxidos e hidróxidos de Ferro**. Congresso Brasileiro de Ciência do Solo - Simpósio: Avanços Metodológicos e Tecnológicos no Estudo da Química e Mineralogia do Solo, Recife, 2005.

POTSCH, C. **Mineralogia e Geologia**. 5ª Edição. Editora Didática Científica: 1974.

PUC-RIO. **ARGILOMINERAIS PROPRIEDADES E APLICAÇÕES – CLASSIFICAÇÃO ESTRUTURAL DOS ARGILOMINERAIS**. Departamento de Engenharia Civil. PUC-RIO, Pós-Graduação: 2011.

Representação do Sistema CIELab. Disponível em: <http://reproducaodacor.blogspot.com.br/2012/09/modelo-cie-lab.html> Acesso em: 30 de julho de 2016

RIBEIRO, C. A. S. et al. **Xisto: Energia em Potencial**. Assessoria Geral de Relações Públicas PETROBRAS: 1964

SANTOS A. H. et al. **Caracterização Tecnológica de Rejeitos Industriais de Xisto para Fabricação de Grês Vermelho**. ABCERAM - Associação Brasileira de Cerâmica. Revista Cerâmica Industrial. Volume 10 - Número 1 - Janeiro/Fevereiro - 2005

SANTOS, P. S., **Ciência e Tecnologia das Argilas**. 2ª Edição revisada e ampliada. Editora Edgard Blücher LTDA. Volume 1. São Paulo, SP: 1989.

SANTOS, P. S., **Ciência e Tecnologia das Argilas**. 2ª Edição revisada e ampliada. Editora Edgard Blücher LTDA. Volume 3. São Paulo, SP: 1992.

SERPA, E. C. S. N. **Obtenção de Fritas Cerâmicas a Partir de Resíduo Refratário Proveniente do Setor Metalúrgico**. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, UFSC. 2007.

SHARMA, G.; WU, W. E DALAL, E. N. **The CIEDE2000 Color-Difference Formula: Implementation Notes, Supplementary Test Data, and Mathematical Observations**. COLOR Research and Application. Volume 30, número 1, 2005.

Sistema de Cores. Disponível em: <<https://webserver2.tecgraf.puc-rio.br/~mgattass/fcg/trb13/Suellen/cores/downloads/LRidolfiTeseCap2.pdf>> acesso em: 17 de dezembro de 2017.

Site da PETROBRAS. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/refinarias/unidade-de-industrializacao-do-xisto-six.htm>> acesso em: 10 de dezembro de 2017.

SKOOG, D. A.; HOLLER F.J., NIEMAN T.A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª edição. Porto alegre, RS: Bookman: 2002

STACHIW, R. **Xisto: Pesquisas, Revisões e Ensaio Realizados no Brasil**. 1ª Edição. Editora CRV. Curitiba, PR: 2014

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2ª Edição. Editora: Interciência, Rio de Janeiro, RJ: 2004

TONEL, G.; TAFFAREL, S. R. **Processamento do Xisto**. Disponível em: <http://www.geocities.ws/giovanitonel/chemical_eng_files/process_xisto.html>. Acesso em: 20 de Out. de 2017

VANDENBROUCKE, M. e LARGEAU, C. **Kerogen Origin, Evolution and Structure**. Science Direct, Organic Geochemistry 38: 2007.

VIEIRA, G. M. **Determinação da Concentração de Dióxido de Titânio Utilizado Como Pigmento Branco em Masterbatches e Análise Colorimétrica**. Trabalho de Conclusão de Curso, Colegiado de Engenharia de Materiais. UFSC, 2005.