

Pigmentos Cerâmicos Formulados com Resíduos Industriais

G. Costa^a, W. Hajjaji^b, M. J. Ribeiro^a, M. P. Seabra^b, J. A. Labrincha^{b*}

^a *Escola Superior de Tecnologia e Gestão – ESTG, Instituto Politécnico de Viana do Castelo, Viana do Castelo, Portugal*

^b *Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos – CICECO, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal*

*e-mail: jal@ua.pt

Resumo

A valorização de diferentes resíduos industriais provenientes do setor de tratamento e revestimento de superfícies metálicas pode ser obtida quando se utilizam como matérias-primas na formulação de pigmentos cerâmicos. Lamas ricas em espécies metálicas, geradas pelos processos de (i) anodização (ii) de niquelagem e cromagem de torneiras e (iii) da decapagem química de aços de uma trefilaria, foram caracterizadas e usadas por si só, ou em conjunto com matérias-primas comerciais, para formular diversos tipos de pigmentos cerâmicos, sintetizados pelo método cerâmico convencional, que foram devidamente caracterizados e testados em várias matrizes vítreas, a fim de avaliar o desempenho cromático e a estabilidade térmica. Desenvolveram-se e caracterizaram-se distintos tipos de pigmentos, que envolveram a incorporação de diferentes combinações dos resíduos: (i) com base na estrutura do corindon (ii) verde Victória de uvarovite (iii) violeta de cassiterita com cromo (iv) pigmento carmim de malaiaíte; (v) pretos e marrons com base na estrutura do espinélio.

Palavras-chave: resíduos industriais, valorização, pigmentos cerâmicos.

1. Introdução

O subsetor dos tratamentos de superfície tem sido identificado como um dos que gera maior impacto em termos de poluição, não só pela quantidade produzida mas, sobretudo, pela complexidade e pela periculosidade de alguns dos resíduos gerados. O tratamento dos efluentes envolve essencialmente processos de precipitação dos metais, que originam lamas cuja constituição é essencialmente formada por géis de hidróxidos metálicos. A sua periculosidade advém do potencial toxicológico, resultante do elevado teor relativo em metais pesados de fácil lixiviação, bem como da presença de sais solúveis (cloretos e sulfatos)^{1,2}.

A deposição deste tipo de resíduo representa, mas que a ocupação dos aterros, a perda de espécies metálicas potencialmente reutilizáveis e valiosas como níquel, cromo, alumínio, zinco, cobre, etc.^{2,3}.

Estas lamas não apresentam, neste momento, qualquer validade para as empresas geradoras, nem são conhecidas formas eficazes de as valorizar, pois as pesquisas orientadas para recuperar estes elementos aplicam técnicas hidrometalúrgicas, mas estes processos são complexos e caros, ainda pouco atrativos do ponto de vista económico^{2,4}. A incorporação de resíduos em produtos que são processados em altas temperaturas, como acontece com os produtos cerâmicos, tem revelado ser uma solução interessante, uma vez que as transformações de fases que ocorrem durante o tratamento térmico permitem a neutralização dos elementos potencialmente perigosos³. No entanto frequentemente a reutilização dos resíduos tem-se limitado à sua simples incorporação em produtos de menor valor agregado, com o único objectivo de os inertizar, sem prejudicar as características do produto final, mas sem realmente aproveitar as suas potencialidades⁵.

Dentro do setor cerâmico, considerou-se a indústria dos coloríficos como sendo um setor com potencial para absorver resíduos ricos em elementos metálicos, caracterizados por apresentarem elementos de transição e, por isso, com potencialidades para a sua valorização. A necessidade de aumentar a competitividade dentro do setor e as restrições legislativas fazem com que a presente pesquisa tenha assumido como estratégica a procura de matérias-primas alternativas e de menor custo^{6,7}.

Os pigmentos cerâmicos são substâncias inorgânicas usadas para dar cor a outros materiais processados a altas temperaturas, como vidrados ou pastas cerâmicas. Devem ser termoestáveis e insolúveis na matriz, sem alterarem as suas propriedades quando introduzidos em percentagens inferiores a 8% em peso⁷⁻¹¹.

Na maioria dos casos, os pigmentos cerâmicos são compostos de coordenação ou complexos que apresentam na sua formação cátions de metais de transição, que podem atuar como elementos cromóforos, ligados a ânions de oxigénio. Para a formulação dos pigmentos são usados, essencialmente, sais (cloretos, sulfatos, carbonatos e nitratos) e óxidos de elevado grau de pureza química^{7,9-11}. Embora a seleção das matérias-primas seja um passo essencial para se obter um pigmento com um bom desempenho, tem-se verificado que fontes desses elementos com menor grau de pureza podem ter um excelente desempenho na produção de determinadas estruturas¹².

2. Procedimento Experimental

Para a realização experimental foram recolhidos e caracterizados três resíduos industriais: (i) lama gerada pelo processo de anodização (lama A), rica em alumínio;

lama resultante do processo de revestimento de objectos metálicos com cromo e níquel (lama C), rica em níquel e cromo e lama originada pelo processo de decapagem química da trefilagem de aço (lama F), como fonte de ferro.

A caracterização dos resíduos incluiu a identificação das fases cristalinas por difração de raios X (DRX, difractômetro Rigaku Geigerflex D/Max, C series), a determinação da composição química, por fluorescência de raios X (FRX, espectrômetro X³UNIQUE II, Philips), a distribuição granulométrica (granulômetro SediGraph 5100 V3.2, Micromeritics), análises térmicas, diferencial e gravimétrica (ATD e TG, 409EP, Netzsch), a determinação da percentagem de umidade, da perda ao fogo, da densidade e da toxicidade (ensaio de lixiviação segundo a norma DIN 38414 S4)¹³.

Os resíduos foram usados após secagem ($\pm 110^{\circ}\text{C}$) e desagregados em moinho de martelos. A lama A foi submetida a uma calcinação de 1400°C , moída e passada pela peneira de 63 μm .

As matérias-primas comerciais usadas para completar as formulações, sempre que necessário, foram: calcita, CaCO_3 (Calcitec M1); sílica, SiO_2 (Sibelco P500); óxido de estanho, SnO_2 (CCT, MP 989).

A síntese dos pigmentos foi efectuada pelo método cerâmico tradicional, que envolve reação no estado sólido. As fases do processo englobam a dosagem das matérias-primas segundo as formulações descritas na Tabela 1, a homogeneização em moinho planetário por via úmida (1 hora), seguida da secagem da mistura (110°C) e desagregação em moinho de ágata (5 min). As misturas foram calcinadas com temperaturas máximas ajustadas a cada formulação, que se situou entre 800°C e 1550°C , com velocidade de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e patamar de 3 horas, num forno elétrico em atmosfera oxidante.

Tabela 1. Composição química (FRX) dos resíduos calcinados, em percentagem ponderada.

Componentes (% ponderal)	Lama A (1400°C)	Lama C ⁽²⁾	Lama F ⁽²⁾
Al_2O_3	93,50	0,23	0,13
Fe_2O_3	0,40	0,53	64,91
NiO	0,00	33,17	0,01
Cr_2O_3	0,29	14,49	0,07
CuO	0,00	3,11	0,01
Na_2O	1,30	1,41	2,61
ZnO	0,02	2,13	2,76
SiO_2	0,90	3,15	0,57
CaO	1,47	0,60	5,09
PbO	0,00	1,01	0,00
P_2O_5	0,29	1,95	2,65
Cl	0,00	0,00	1,18
Outros ⁽¹⁾	1,83	1,12	0,44
Perda ao fogo	-	37,10	19,57

⁽¹⁾Componentes com teor inferior a 1% em todas as lamas. ⁽²⁾ Embora a lama tenha sido analisada por FRX após calcinação a 1000°C , uma vez que é utilizada em cru nas formulações, é indicada a perda ao fogo.

Seguiu-se a desagregação manual, com passagem em peneira de 63 μm .

Nesta parte do trabalho fez-se uma caracterização primária, essencialmente baseada nas características mineralógicas e nas propriedades cromáticas dos pigmentos e nos testes de aplicação. Consistiu na identificação das fases cristalinas formadas (por DRX), análises colorimétricas segundo a escala do sistema CIELAB, no qual o parâmetro L^* corresponde à luminosidade (numa escala de 0 a 100, que representam o branco e preto, respectivamente), o parâmetro a^* traduz a componente verde ($a^* < 0$) ou vermelha ($a^* > 0$) e o parâmetro b^* corresponde à componente azul ($b^* < 0$) ou amarela ($b^* > 0$), num colorímetro Color Reader CR 10 da Minolta. As condições de medida foram de 10° para o observador e o iluminante D_{65} (segundo as normas da *Commission Internationale de l'Éclairage*, CIE)⁹. Os espectros de reflectância difusa foram medidos num espectrômetro Jasco V-560 UV-Vis spectrophotometer, usando MgO como referência.

Adicionou-se (5% em peso) de cada pigmento a dois vidrados cerâmicos comerciais, de modo a avaliar o potencial corante e a estabilidade química e térmica. Usou-se um vidro transparente brilhante, VTB (teores de SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 e $\text{CaO} > 8\%$ em peso, Na_2O entre 2 a 8% e $\text{K}_2\text{O} < 2\%$) e um vidro opaco brilhante, VOB (teores de SiO_2 , Al_2O_3 e $\text{ZrO}_2 > 8\%$ em peso, Na_2O , B_2O_3 e CaO entre 2 a 8% e K_2O , ZnO , MgO e $\text{CoO} < 2\%$), comumente utilizado na indústria. As misturas foram homogeneizadas por via úmida em moinho planetário durante 20 minutos. As suspensões foram aplicadas na forma de camada com auxílio de um binil ou prensados na forma de pastilhas sobre um revestimento cerâmico chacotado e calcinado a 1050°C , com aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e patamar de 30 minutos, em forno elétrico. Em alguns casos foram ensaiados em condições industriais.

3. Apresentação e Discussão de Resultados

3.1. Caracterização dos resíduos

As lamas estudadas são constituídas por géis de partículas coloidais, essencialmente hidróxidos de metais e alguns sais de sulfato, fosfatos e/ou, eventualmente, cloretos^{1,3,14-16}, o que é confirmado pelo comportamento térmico. Em todos eles verifica-se uma forte perda de massa na fase inicial do gráfico (ATG), acompanhada de um acentuado efeito endotérmico (ATD), que corresponde à eliminação da água higroscópica, seguida da desidroxilação das lamas, como se pode ver nas Figuras 1, 2 e 3. Durante a calcinação, os hidróxidos e os sais convertem-se em compostos constituídos por óxidos desses metais, comprovando as potencialidades destes materiais como matérias-primas cerâmicas (Figura 4). A lama A, calcinada a 1400°C , é constituída majoritariamente por alumina, nas formas α e β . Já a lama C, quando calcinada a 1000°C , apresenta maior complexidade de fases: (i) nicromite, um espinélio de níquel e cromo (NiCr_2O_4), que consome todo o cromo existente; olivina de níquel ($\text{Ni}_2(\text{SiO}_4)$), embora o níquel e o silício não se combinem na totalidade sobrando (iii) óxido de

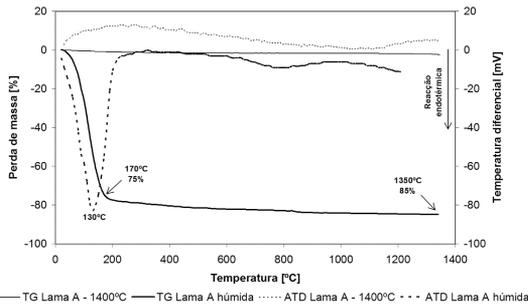


Figura 1. Análises térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) da lama A úmida (recolhida no filtro prensa) e nas condições de utilização (calcina a 1400°C).

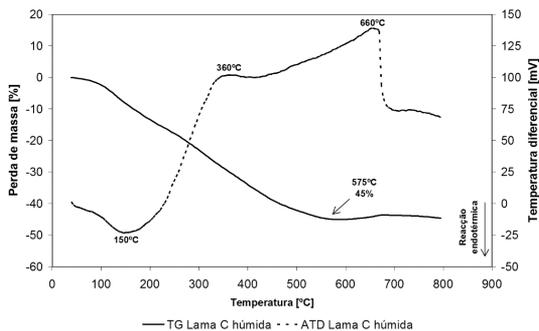


Figura 2. Análises térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) da lama C, nas condições de recepção (úmida).

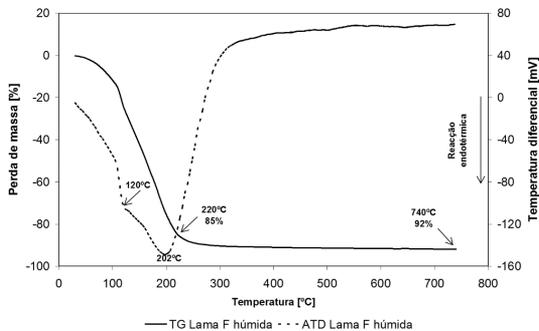


Figura 3. Análises térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) da lama de F nas condições de recepção (úmida).

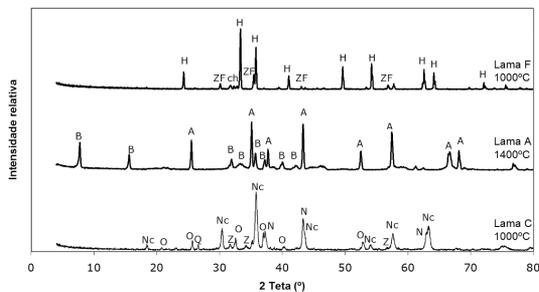


Figura 4. Difractograma das lamas calcinadas com identificação das principais fases cristalinas, que são as seguintes: H = Hematita, Fe_2O_3 ; ZF = Espinélio de zinco e ferro, ZnFe_2O_4 ; c = Clorapatita; h = Halita; A = α -alumina; B = β -alumina; Nc = Espinélio de níquel e cromo, NiCr_2O_4 ; O = Olivina, $\text{Ni}_2(\text{SiO}_4)$; N = Óxido de níquel, NiO ; Z = Óxido de zinco, ZnO ; Q = Quartz, SiO_2 .

níquel (NiO) e (iv) quartzo (SiO_2). Identifica-se ainda algum óxido de zinco, ZnO . A lama F, após calcinação a 1000°C, é essencialmente constituída por hematita, Fe_2O_3 , embora exista franklinita como fase secundária, que é uma espinélio de zinco e ferro (ZnFe_2O_4) e ainda vestígios de clorapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$) e halita (NaCl).

A composição química das lamas usadas nas formulações dos pigmentos encontra-se na Tabela 1. A lama A, após calcinação, apresenta um elevado teor em alumina (> 93,5%). A lama C revelou ser majoritariamente composta por níquel e cromo, enquanto a lama F contém essencialmente ferro.

Dos três resíduos, apenas a lama C é considerada perigosa devido à elevada mobilidade do níquel e, por isso, é depositada em aterro controlado para RIP¹⁷. As lamas A e F são consideradas não perigosas. Neste momento, a lama A é valorizada numa cimenteira para produzir cimento branco, enquanto a lama F é depositada num aterro sanitário para resíduos industriais banais⁵.

3.2. Caracterização dos pigmentos

As formulações desenvolvidas pertencem a diferentes famílias de pigmentos cerâmicos classificados pela DCMA^{11,18} e tiveram em consideração a composição química dos resíduos industriais seleccionados. Estão indicadas na Tabela 2. Este trabalho teve como objectivo explorar os diferentes efeitos cromáticos que os elementos de transição presentes nas lamas C e F podem oferecer, de modo a verificar quais as suas potencialidades e determinar os pigmentos que possibilitam uma superior valorização dos resíduos. As estruturas pigmentadas seleccionadas foram as seguintes:

- corundo: (i) verde/rosa de cromo, com classificação DCMA 3-03-5, a partir das lamas A e C, referenciadas como Cv-AC/1 e Cv-AC/2); (ii) castanho de ferro (Cc-AF), que utiliza as lamas A e F, em exclusivo;
- granada verde Vitória, $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$, DCMA 4-07-3, que usa a lama C, com referência Gv-C;
- cassiterite violeta de cromo-estanho, $(\text{Sn,Cr})\text{O}_2$, DCMA 11-23-4, com lama C, amostra Ca-C;
- malaiáite carmim de estanho-cromo, $\text{CaSnSiO}_5 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, DCMA 12-25-5, que usa lama C e designada por Ma-C;
- espinélio castanha de cromite de zinco-ferro, $(\text{Zn,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$, DCMA 13-37-7, que incorpora as três lamas, com as referências Ec-ACF/1 e Ec-ACF/2;
- espinélio preta de níquel, ferro e cromo, $(\text{Ni,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$, DCMA 13-50-9, com lamas C e F, em exclusivo, que originou a amostra Ep-CF.

Na Tabela 3 apresentam-se as fases cristalinas identificadas em cada um dos pigmentos, assim como a temperatura de calcinação utilizada. A temperatura de síntese foi escolhida em função das propriedades cromáticas desejadas para o pigmento e de modo a permitir a sua fácil desagregação. As coordenadas colorimétricas

dos pigmentos e dos respectivos testes de aplicação são apresentadas na Tabela 4.

3.2.1. Pigmentos de corundo

A formulação Cv-AC/1 deveria originar a solução sólida de corundo e óxido de cromo, do tipo $(Al_{2-x}Cr_x)O_3$, tal que $x = 0,7$. No entanto, para uma temperatura de síntese de 1100°C, as fases detectadas são uma espinélio de níquel e alumínio, como fase maioritária, e algum óxido de níquel (Tabela 3). Este facto deve-se provavelmente ao elevado teor de níquel presente na lama C, que ao combinar-se com

a alumina forma uma espinélio e não a fase de corundo desejada. Embora o cromo não tenha sido detectado, é provável que este se encontre incorporado na espinélio na forma trivalente, em conjunto com a alumina. Como se pode observar na Tabela 4 e na Figura 5, a cor deste pigmento é verde-escura e as características cromáticas mantêm-se no vidro transparente e são interessantes no vidro opaco. A combinação da lama C com alguma lama A, em proporções adequadas, pode formar exclusivamente uma fase espinélica, com boas características cromáticas. Além disso, pode imobilizar os elementos perigosos

Tabela 2. Formulação dos pigmentos (percentagem ponderada), nas quais foram incorporadas as lamas A, C e F.

Referência	Formulação (percentagem ponderada)						
	A	C	F	ZnO	CaCO ₃	SiO ₂	SnO ₂
Cv-AC/1	15,7	84,3	-	-	-	-	-
Cv-AC/2	67,6	32,4	-	-	-	-	-
Cc-AF	84,2	-	15,8	-	-	-	-
Gv-C	-	57,0	-	-	28,2	14,8	-
Ca-C	-	14,9	-	-	-	-	85,1
Ma-C	-	6,2	-	-	30,2	18,1	45,5
Ec-ACF/1	11,8	45,6	18,8	23,8	-	-	-
Ec-ACF/2	39,0	19,5	8,0	33,5	-	-	-
Ep-CF	-	50,0	50,0	-	-	-	-

Tabela 3. Fases cristalinas identificadas nos pigmentos e respectiva temperatura de síntese.

Referência	Temperatura (°C)	Fases identificadas por DRX	
		Fases principais	Fases secundárias
Cv-AC/1	1100	NiAl ₂ O ₄	NiO
Cv-AC/2	1250	Al _{1,98} Cr _{0,02} O ₃	Ni ₂ SiO ₄
Cc-AF	1300	Al ₂ O ₃	CaAl ₆ Fe ₆ O ₁₉ , FeAl ₂ O ₄
Gv-C	1000	NiO, NiCr ₂ O ₄ , CaSiO ₃	SiO ₂ , Ni ₂ SiO ₄
Ca-C	1450	SnO ₂	NiCr ₂ O ₄
Ma-C	1450	CaSnSiO ₅	SnO ₂
Ec-ACF/1	1100	Zn(AlFe)O ₄	Ni _{0,8} Zn _{0,2} O, NiO
Ec-ACF/2	1250	Zn(Al _{1,8} Fe _{0,2})O ₄	ZnO
Ep-CF	950	NiFe ₂ O ₄	Fe ₂ O ₃

Tabela 4. Valores dos parâmetros L*a*b* dos pigmentos e das matrizes onde foram aplicados (5% de pigmento, em peso): vidro transparente brilhante (VTB) e vidro opaco brilhante (VOB), calcinados a 1050°C.

Referência	Parâmetros do pigmento			Parâmetros VTB			Parâmetros VOB		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
Cv-AC/1	27,2	-1,8	5,0	29,1	-1,5	4,7	56,0	-0,8	7,4
Cv-AC/2	40,6	2,3	9,0	32,3	-0,8	6,8	63,8	0,6	11,8
Cc-AF ⁽¹⁾	57,8	14,0	26,2	78,8	5,6	30,0	-	-	-
Gv-C	36,4	-2,6	8,3	32,5	-3,2	6,1	62,5	-0,9	11,1
Gv-Pd	47,4	-11,5	21,2	40,5	-11,1	14,4	61,9	-9,2	10,4
Ca-C 1450°C	34,5	7,5	-6,0	44,5	4,1	5,0	72,6	2,8	-1,1
Ma-C 1450°C	31,3	19,2	2,4	38,5	14,9	4,4	71,3	9,0	0,5
Ec-ACF/1 ⁽¹⁾	25,0	8,0	8,9	30,5	5,0	7,9	-	-	-
Ec-ACF/2 ⁽¹⁾	42,2	9,1	24,2	57,8	10,6	27,8	-	-	-
Ep-CF ⁽¹⁾	28,0	1,6	1,3	30,0	0,5	4,2	-	-	-

⁽¹⁾Composição testada em vidro transparente brilhante isento de chumbo em condições industriais, calcinado a 1080°C, com um ciclo de 60 minutos. Os parâmetros colorimétricos do suporte cerâmico são: L* = 84,1; a* = 5,0; b* = 16,7.

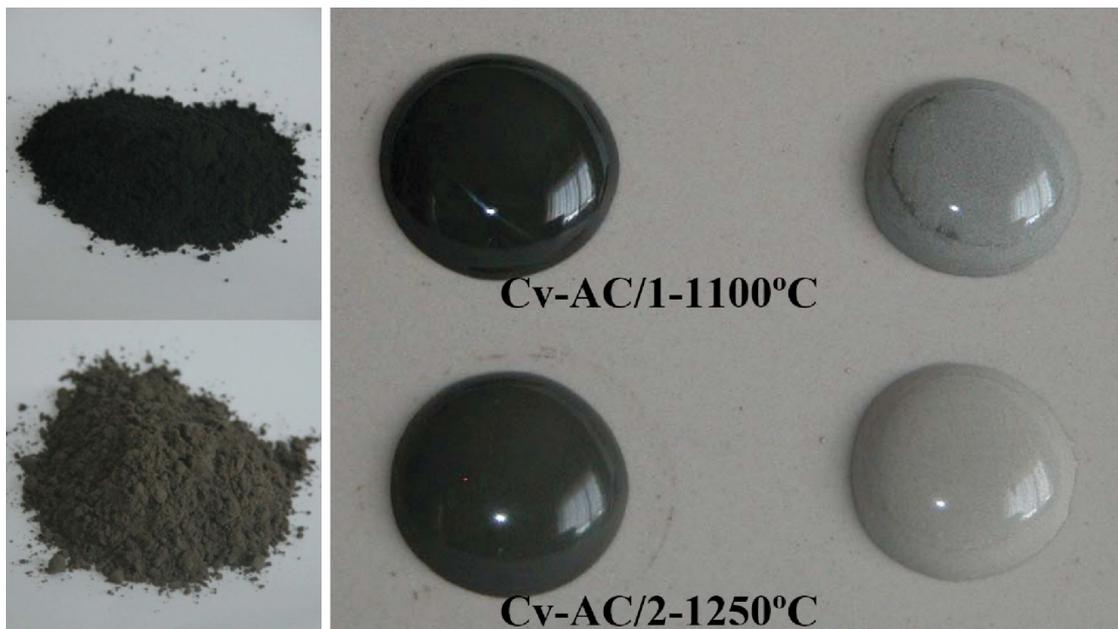


Figura 5. Cores desenvolvidas pelo pigmento (esquerda), e nos vidrados contendo 5% (em peso) de pigmento: VTB (centro) e VOB (direita), calcinados a 1050°C.

presentes na lama C, dada a reconhecida estabilidade térmica e química desta estrutura³.

A referência Cv-AC/2 necessitou de uma temperatura de calcinação superior (1250°C) para desenvolver a cor, o que se deve provavelmente ao elevado teor em alumina, proveniente da lama A. Neste caso consegue-se a formação de corundo dopado com cromo e uma olivina de níquel, ambas muito bem cristalizadas. Obtém-se um tom cinza, com uma tonalidade semelhante à da formulação anterior, mas mais luminosa como seria expectável tendo em conta que a quantidade de espécies cromóforas é inferior (Tabela 4). A cor nos vidrados desenvolve-se bem (Figura 5).

A formulação Cc-AF sintetizada a 1300°C é formada por corundo e vestígios de hercinite (espinélio de ferro e alumínio) e um aluminato de ferro e cálcio. Os picos da fase de corundo não apresentam qualquer desvio relativamente à fase padrão, mas são relativamente largos, o que pode indicar a presença de ferro incorporado na estrutura. Em termos colorimétricos, o pigmento de cor ocre perde grande parte da sua cor quando inserido no vidrado, como se pode visualizar na Figura 6.

3.2.2. Granada verde Vitória

A composição Gv-C em nenhuma das temperaturas de calcinação apresentou a fase pretendida uvarovite, $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, mas antes óxido de níquel, nicromite, quartzo e volastonite (CaSiO_3) (ver Tabela 3). É conhecido que o sistema $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ permite uma multiplicidade de fases que, aparentemente, dependem muito das condições de processamento¹⁹, sendo difícil a síntese da uvarovite mesmo com uma correcta dosagem dos precursores. A constituição da lama de cromagem parece impossibilitar a



Figura 6. Cores desenvolvidas pelo pigmento Cc-AF calcinado a 1300°C (esquerda) e por um vidrado transparente brilhante, isento de chumbo, aplicado em condições industriais (calcinado a 1080°C, com ciclo de 60 min), ao qual se adicionou 5% de pigmento.

formação desta fase¹⁰. É provável que a presença de níquel favoreça a cristalização do cromo na forma de nicromite.

A lama C é determinante nas características colorimétricas do pigmento Gv-C, assim como, nos respectivos testes de aplicação, ao formar a nicromite, assemelhando-se muito aos resultados obtidos com o pigmento Cv-AC/1 (Figura 7).

3.2.3. Cassiterite violeta

Na síntese do pigmento Ca-C utilizou-se uma formulação em que a relação molar de $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ era igual a 0,025. O pigmento Ca-C calcinado a 1450°C possui cassiterite distorcida como fase predominante e nicromite como fase secundária, resultante do teor de níquel presente no resíduo. Os valores $L^*a^*b^*$ apresentados na Tabela 4 mostram que prevalecem as componentes vermelha e azul, o que corresponde à tonalidade violeta observada

na Figura 8, atestando que o cromo está presente na estrutura da cassiterite. Quando o pigmento é adicionado ao vidro transparente, ocorre uma alteração de tonalidade para uma cor pardacenta. Essa alteração pode dever-se: (i) à existência da nicromite que interfere na coloração da cassiterite ou (ii) à interacção dos componentes do vidro que reagem com o cromo e alteram o seu arranjo estrutural ou (iii) simplesmente à dissolução parcial do pigmento na matriz.

3.2.4. Malaiaíte carmim (esfena carmim)

A formulação Ma-C foi elaborada de modo a obter uma relação molar $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ de 0,20. A identificação de fases por DRX (Tabela 3) mostra que a fase maioritária é a desejada malaiaíte, embora coexista cassiterite. A

existência de cassiterite pode indiciar excesso de estanho, em resultado da substituição por cromo na malaiaíte. Não foi detectada qualquer fase rica em cromo ou níquel, o que permite deduzir que estas espécies se combinam totalmente nas fases presentes.

O pigmento sinterizado apresenta uma cor vermelha vinho, semelhante à apresentada pelos pigmentos comerciais e originada pela presença do ião cromo em solução sólida na estrutura da malaiaíte. A introdução do pigmento no vidro transparente resulta num bom desenvolvimento da cor, sendo de destacar que o níquel presente, assim como as restantes impurezas incorporadas pela lama C, não parecem prejudicar o desempenho do pigmento, como se pode observar na Figura 9.



Figura 7. Cores desenvolvidas pelos pigmentos calcinados a 1000°C (esquerda) e por vidrados contendo 5% (em peso) de pigmento: VTB (centro) e no VOB (direita), calcinados a 1050°C.



Figura 8. Cor desenvolvida pelo pigmento Ca-C calcinado a 1450°C (esquerda) e por vidrados contendo 5% (em peso) de pigmento: VTB (centro) e no VOB (direita), calcinados a 1050°C.



Figura 9. Cor desenvolvida pelo pigmento Ma-C calcinado a 1450°C (esquerda) e por vidrados contendo 5% (em peso) de pigmento: VTB (centro) e no VOB (direita), calcinados a 1050°C.

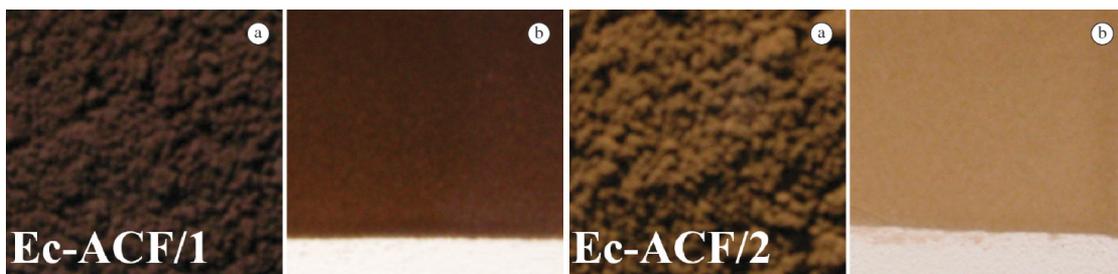


Figura 10. Cores (a) desenvolvidas pelos pigmentos Ec-ACF/1 e Ec-ACF/2, calcinados a 1100 e 1250°C, respectivamente, e (b) por um vidro transparente contendo 5% em peso de pigmento, aplicado e cozido em condições industriais (calcinação a 1080°C, com ciclo de 60 min).

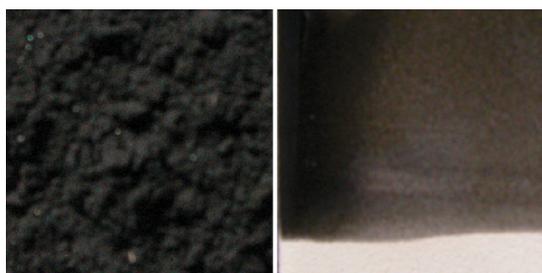


Figura 11. Cores desenvolvidas pelo pigmento Ep-CF calcinado a 950°C (esquerda) e por um vidro transparente (direita) aplicado e cozido em condições industriais (calcinação a 1080°C, com ciclo de 60 min) ao qual se adicionou 5% de pigmento.

3.2.5. Espinélios

Relativamente à série de pigmentos com base na estrutura da espinélio, verifica-se que as reacções do estado sólido que ocorrem durante a calcinação conduzem majoritariamente à formação das fases desejadas, embora coexistam outros compostos secundários ricos em óxido de zinco e/ou óxido de níquel. Embora a lama C tenha um teor considerável de cromo, compostos deste elemento não são detectados em nenhum caso, provavelmente porque se combina na fase espinélica. As propriedades colorimétricas (ver Tabela 4 e Figura 10) desta série de pigmentos revelam-se muito interessantes, mostrando como se pode manipular as possíveis variações de cor em função dos elementos que integram a formulação. O pigmento Ec-ACF/1, mais rico em lama C e, por conseguinte, em níquel, mostra uma cor marrom-chocolate, tal como é descrito na literatura¹⁰. A composição Ec-ACF/2, com menor quantidade de elementos cromóforos e mais rica em alumínio e zinco, apresenta-se mais luminosa ($> L^*$) e possui componente amarela mais acentuada ($> b^*$) (ver Tabela 4). A componente vermelha ($a^* > 0$) é considerável, e pode ser atribuída à presença de cromo em solução sólida. Este tipo de pigmentos pode ser muito interessante para valorizar resíduos ricos em zinco como, por exemplo, os gerados por operações que integram o processo de zincagem.

A formulação Ep-CF, calcinada a 950°C, é principalmente formada por trevorita, um espinélio de níquel e ferro, mas notam-se ainda vestígios de hematita. Não é visível qualquer fase rica em cromo, sendo plausível assumir

que este elemento se incorpore totalmente na rede do espinélio (Tabela 3).

Quanto às propriedades cromáticas os resultados são promissores, uma vez que se consegue um pigmento praticamente acromático, de baixa luminosidade, a uma temperatura relativamente baixa (950°C), exclusivamente obtido a partir de resíduos. O teste de aplicação que incorporou 5% de pigmento no vidro transparente revelou um bom desempenho, como pode ser observado na Figura 11.

4. Conclusão

Estes ensaios preliminares revelaram possibilidades variadas e interessantes na formulação de pigmentos com diferentes estruturas a partir dos resíduos industriais selecionados, tendo naturalmente por base o conhecimento das suas características fundamentais (ex. composição química).

As formulações com base na estrutura do espinélio apresentam bom desempenho cromático nos vidrados, atendendo à elevada estabilidade térmica e química desta estrutura. Permitem ainda o desenvolvimento de várias cores de elevado interesse comercial (ex. preto). Quando devidamente formulados e processados, os resíduos usados integram facilmente esta estrutura.

O cromo presente na lama C é o elemento cromóforo mais versátil, permitindo obter uma gama de tonalidades que varia em função do seu estado de oxidação e arranjo na estrutura. No entanto, o níquel é o elemento mais abundante na lama e condiciona, em muitos sistemas abordados, as reacções do estado sólido. É o que parece acontecer, por exemplo, com o pigmento de uvarovita, que não se desenvolve correctamente. As fases secundárias formadas podem também comprometer o adequado desenvolvimento da cor nos vidrados. Por exemplo, o surgimento de nicromita no pigmento violeta de cassiterita mascara a cor típica desta estrutura. No entanto, uma vez que o níquel é o elemento de maior valor comercial, faz sentido escolher um pigmento que potencialize a sua valorização, tendo-se optado por aprofundar o estudo do espinélio negro de níquel, ferro e cromo.

Embora o espinélio marrom apresente um bom desempenho, o fato dos resíduos atualmente usados serem pobres em zinco possibilita a produção de pigmento

preto, que tem um valor comercial superior, o que justificou a aposta neste último. É importante salientar que nos pigmentos pretos a presença de zinco acima de uma determinada concentração (>3%) impede o correto desenvolvimento cromático¹², pelo que lotes de lamelas contendo teores de zinco consideráveis devem antes ser utilizados na obtenção do espinélio marrom.

Outra formulação que mostrou um bom desempenho foi o pigmento carmim de malaiaíta, que utiliza cromo da lama C como agente cromóforo, e no qual a presença de níquel não parece ser prejudicial. Embora, se possa pensar que a produção deste pigmento de solução sólida apenas permita escoar quantidades reduzidas de lama de cromagem, por usar baixos teores de elementos cromóforos, é de salientar que esta é uma das formulações mais utilizadas industrialmente.

Agradecimentos

Este trabalho teve o apoio financeiro da FCT (tese de doutoramento de G. Costa) e projecto PTDC/CTM/72318/2006.

Referências

1. COUTO, D. M. S. et al. Inertization of metallurgical sludges in clay-based ceramics. In: MEDITERRANEAN CLAY MEETING, 2., 1998, Aveiro. **Proceedings...** Aveiro: Universidade de Aveiro, 1998, p. 214-219.
2. SILVA, J. E. **Valorização de lamelas galvânicas por via hidrometalúrgica.** 2006. 234 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica/Metalurgia)-Universidade do Minho, Guimarães, 2006.
3. MAGALHÃES, J. M. A. **Inertização de lamelas galvânicas por incorporação em materiais cerâmicos. Estudo dos mecanismos reaccionais.** 2002. 316 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica)-Universidade do Minho, Guimarães, 2002.
4. MILANEZ, K. W. **Incorporação de resíduo galvanoplastia na produção de pigmentos inorgânicos.** 2003. 75 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
5. COSTA, M. G. C. **Valorização de resíduos industriais na formulação de produtos e pigmentos cerâmicos: processamento e desenvolvimento de cor.** 2009. 193 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais)-Universidade de Aveiro, Aveiro, 2009.
6. RINCÓN, M. J., CARDA, J., ALRARCÓN, J. **Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerâmicos.** Castellón: Faenza Editrice Ibérica y Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 1992.
7. MONRÓS, G. et al. **El color de la cerámica: nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica.** Castellón de la Plana: Publicacions de la Universitat Jaume I, 2003.
8. EPPLER, R., EPPLER, D. **Glazes and glass coating.** Ohio: The American Ceramic Society, 2000.
9. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION – ISO. **ISO 11664-1:2007: Colorimetry-- Part 1: CIE standard colorimetric observers.** Geneva, 2007. 29 p.
10. REGNIER, R. La coloration e les colorants céramiques. *L'Industrie Céramique*, v. 636, p. 21-32, 1971.
11. BURGYAN, A., EPPLER, R. A. Classification of mixed-metal-oxide inorganic pigments. *Ceramic Bulletin*, v. 62, n. 9, p. 1001-1003, 1983.
12. EPPLER, R. A. Cobalt-free black pigment. *Ceramic Bulletin*, v. 60, p. 562-565, 1981.
13. DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. – DIN. **DIN 38414-S4:** German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; sludge and sediments (group S); determination of leachability by water (S 4). Berlin: Beuth Verlag, 1984. p. 464-475.
14. RIBEIRO, M. J. P. M. **Valorização de resíduos industriais e formulação de novas composições cerâmicas: reactividade e comportamento térmico e eléctrico.** 2004. 221 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais)-Universidade de Aveiro, Aveiro, 2004.
15. COSTA, G., RIBEIRO, M. J., LABRINCHA, J. A. Waste-based new ceramic pigments. In: INTERNATIONAL CONGRESS VALORISATION AND RECYCLING OF INDUSTRIAL WASTE, 5., 2005, Italy. **Proceedings...** Italy: L'Aquila, 2005. (CD edition).
16. COSTA, G. et al. Development of waste-based ceramic pigments. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v. 46, n. 1, p. 7-13, 2007. <http://dx.doi.org/10.3989/cyv.2007.v46.i1.258>.
17. COSTA, G. et al. Synthesis of black ceramic pigments from secondary raw materials. *Dyes and Pigments*, v. 77, n. 1, p. 137-144, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.04.006>.
18. METALOXIDES AND CERAMICS COLORS SUBCOMMITTEE. **DCMA, classification and chemical description of the mixed metal oxide inorganic coloured pigments.** 2. ed. Washington: Dry Color Manufacturer's Ass, 1982.
19. ROTH, R. S., DENNIS, J. R., MCMURDLE, H. F. **Phase diagrams for ceramist.** Westerville: National Bureau of Standard, The American Ceramist Society, Inc., 1987. v. 6.