Síntese e Caracterização de Pigmento de Hematita, obtido através de um Subproduto da Indústria Siderúrgica.

S. R. Prim¹, M. V. Folgueiras¹, M. A. de Lima¹ Universidade Estadual de Santa Catarina – UDESC Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PGCEM Campus universitário Avelino Marcante s/n Bairro Bom Retiro – Joinville – SC dem6srp@joinville.udesc.br

Resumo

Na indústria da cerâmica de revestimento, cuja seleção é fortemente influenciada pelo aspecto visual da superfície decorada, a cor passa a ser uma das mais importantes características para os revestimentos. Com o intuito de buscar novos pigmentos que substituam ou otimizem os já conhecidos, novos métodos de síntese estão sendo pesquisados, bem como novos sistemas pigmentantes e também a incorporação de novas matérias–primas. Desta forma, no presente trabalho procurou-se estudar a possibilidade de utilização de um subproduto proveniente da indústria siderúrgica, que apresenta elevados teores de Fe₂O₃. Para isto diferentes teores de resíduo foram adicionados a uma matriz de sílica na forma de quartzo, e homogeneizados utilizando moagem convencional e moagem de alta energia. O material obtido após tratamento térmico em temperaturas que variaram entre 1050 e 1300 °C foi caracterizado por difratometria de raios-x, análise térmica diferencial e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que a viabilidade do processo depende do controle das variáveis temperatura e condição de moagem na qualidade do material obtido.

Palavras-chave: Óxido de ferro, subprodutos industriais, pigmentos cerâmicos.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos é crescente a preocupação com o meio ambiente, e vários são os fatores que contribuem para este crescimento, sendo destacada a exigência

de certificações ambientais às empresas brasileiras exportadoras e o aumento significativo das organizações civis dedicadas ao tema¹.

Estes fatores, juntamente com o aumento do interesse da população, se expressam diretamente em políticas estatais de preservação ambiental e/ou em textos normativos que gradativamente tornam a marca ambiental um argumento de marketing, passando a ser base de transações comerciais¹⁻².

Existe assim, um crescente avanço em pesquisas que contemplem a utilização de subprodutos como matérias-primas para aplicações em outros processos produtivos, principalmente buscando obter um maior valor agregado, que é sem dúvida, uma iniciativa tão importante, quanto necessária.

A indústria dos pigmentos inorgânicos busca desenvolver processos mais econômicos e eficientes, juntamente com o desenvolvimento de novos pigmentos com possibilidades de cores mais amplas, melhorando as características dos pigmentos utilizados atualmente, e principalmente, buscando desenvolver produtos e processos menos tóxicos³.

Na indústria cerâmica, os pigmentos inorgânicos são os mais utilizados, destacando os óxidos de ferro por sua variedade de cores (marrom, amarelo, vermelho, preto, verde), atoxidade e baixo custo. Vários métodos têm sido desenvolvidos para a obtenção de pigmentos com estas características. Dentre eles o mais simples é o método cerâmico⁴.

Este processo de síntese é um método tradicional de interdifusão de partículas sólidas na forma de pó, sendo conveniente que estes tenham um pequeno tamanho de grão que leva a um significativo aumento da área de contato entre as partículas, o que contribui para acelerar a velocidade de reação do produto que é gerado por um mecanismo de difusão-nucleação nas interfases. A simplicidade e baixo custo são vantagens fundamentais deste processo⁴⁻⁵.

Os pigmentos encapsulados são compostos por um íon cromóforo (comumente metais de transição) ocluído em uma matriz encapsuladora, a qual é estável termicamente. O composto cromóforo e a matriz não são solúveis. Dentre as matrizes encapsuladoras utilizadas para síntese de pigmento encapsulado, destacase a sílica por sua alta estabilidade térmica e química e baixa temperatura de sinterização⁶.

O presente trabalho visa estudar e avaliar a viabilidade de aplicação do subproduto de óxido de ferro proveniente da indústria siderúrgica, juntamente com a

valorização de um subproduto industrial que possui características importantes para sua utilização em materiais cerâmicos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento do trabalho foi utilizado um subproduto industrial como fonte de Ferro, conhecido como Hematita e cedido pela indústria siderúrgica VEGA DO SUL – Arcellor Mittal. Este subproduto, que é proveniente do processo químico de tratamento superficial de chapas metálicas, foi incorporado em uma matriz de sílica, na forma de quartzo, cedido pela ENDEKA CERÂMICA LTDA.

O subproduto foi caracterizado quanto a sua composição mineralógica, por difratometria de raios-X (DRX); comportamento térmico por calorimetria diferencial de varredura (DSC), em atmosfera oxidante; composição química qualitativa por EDS e a morfologia das partículas, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Com relação à matriz de quartzo, foi realizada difratometria de raios-X (DRX) a fim de confirmar a presença do quartzo e microscopia eletrônica de varredura (MEV), para avaliar a morfologia e dimensões das partículas do pó.

As amostras foram formuladas com base no processo cerâmico, variando-se o percentual de hematita nas proporções de 5 a 15% em matriz de sílica. As proporções de sílica e hematita foram definidas com base nos estudos divulgados por Bondioli et al. (1998), Spinelli (2002), Gomes (2005) e Della (2005).

Foi utilizada homogeneização a úmido, utilizando álcool como meio dispersor, em moinho de bolas convencional e em moinho de alta rotação (300 rpm), durante 4 horas para ambos os métodos de moagem.

Após a etapa de homogeneização, as misturas passaram por um processo de secagem para eliminação do álcool em estufa, e posteriormente desaglomeradas em moinho de bolas por 5 minutos, para as misturas realizadas pela moagem convencional, e em almofariz, as realizadas por moagem de alta energia, e por fim, ambas passaram por peneira de malha de 100 mesh.

A calcinação das misturas foi realizada em temperaturas entre 1050 e 1300°C, com gradiente 10°C/min em atmosfera oxidante por 2 h.

Após a calcinação, as misturas foram caracterizadas por difratometria de raios-X (DRX); e microscopia eletrônica de varredura (MEV), para verificar o efeito do aquecimento na morfologia das partículas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A composição química para as materiais primas utilizadas estão apresentadas na tabela 1, indicando claramente que a Hematita apesar de ser um subproduto industrial apresenta composição compatível com o mesmo tipo de matéria prima comercial. O quartzo tem em sua composição apenas impurezas na forma de óxido de ferro, óxido de titânio e óxido de alumínio, em teores inferiores a 0,10 % (dados fornecidos pelas empresas Vega do Sul e Endeka Cerâmica).

	Hematita	Quartzo
Fe ₂ O ₃	\geq 98,5	0,05
SiO ₂	\leq 0,10	99,68
AI_2O_3	\leq 0,10	0,07
CaO	\leq 0,10	-
MgO	\leq 0,05	-
Na ₂ O	$\leq 0,10$	-
Mn	\leq 0,30	-
Cr_2O_3	\leq 0,05	-
ZnO	$\leq 0,10$	
S	$\leq 0,10$	
NiO	\leq 0,05	-
CuO	\leq 0,05	-
Cl	\leq 0,30	-
TiO ₂	-	0,02
Total	99,9	99,82
Valores om % om pass		

Tabela 1: Análise química (hematita e quartzo)

Valores em % em peso

Quanto a morfologia e características das partículas que compõem estes dois materiais, podemos afirmar que a hematita apresenta partículas de reduzido tamanho, sendo que 100% do material possui diâmetro entre 0,60 e 1,1 μ m, apresentando área superficial entre 3,80 e 6,00 m²/g. Esta baixa granulometria é característica de materiais oriundos de processos químicos de precipitação.

Os materiais com pequeno tamanho de grão levam a um significativo aumento da área de contato entre as partículas, o que contribui para acelerar os processos de difusão e reação, principalmente quando o mecanismo empregado envolve difusão-nucleação nas interfaces. O quartzo que apresenta diâmetro médio da partícula na ordem de 38 µm pode dificultar o processo de difusão-nucleação, tanto pelas

dimensões das partículas como pela estabilidade da sílica, na forma cristalina de quartzo.

A micrografia, obtida por microscopia eletrônica de varredura da hematita está apresentada na figura 1 (a e b). A figura 1a permite observar que o material é formado por grandes aglomerados de partículas menores. A formação destes aglomerados é típico de materiais com particulados finos. Na imagem 1b é possível visualizar a morfologia das partículas deste aglomerado em suas dimensões reais, que apresentam dimensões nanométrica.



Figura 1: Micrografias representativas das partículas de hematita. (a) aglomerado de partículas; (b) visão ampliada de um aglomerado.

Os difratogramas de raios-x dos dois materiais sílica e hematita, apresentados na figura 3(a-b), são característicos de materiais cristalinos, com presença predominante de apenas uma fase cristalina, quartzo para sílica e hematita (Fe₂O₃) para o subproduto industrial.

A análise térmica diferencial e gravimétrica da hematita foi realizada em atmosfera oxidante. O intuito da realização da análise foi identificar a possibilidade da presença de outra fase que não fosse a hematita, pois esta seria submetida a processo de oxidação, com conseqüente efeito associado a ganho de massa. Os resultados mostraram que no intervalo entre 200 °C e 1350 °C não foi identificado efeito de ganho de massa associado ao aquecimento do material (Figura 4).



Figura 3: Difratogramas de raios-x das matérias primas utilizadas. (a) difratograma de raios-x do quartzo. (b) difratograma de raios-x da hematita.



Figura 4: Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica da Hematita.

O processamento das misturas, inicialmente realizadas através de moagem convencional, em moinho de bolas, com variação no tempo de moagem, mostrou que o tempo de moagem tem influência na transformação quartzo-cristobalita, onde o aumento do tempo de moagem resultou no aumento do teor de cristobalita presente, após calcinação a 1300 °C (Figura 5). Entretanto, este aumento do tempo de moagem não refletiu em resultados significativos no que diz respeito à redução do tamanho

médio de partículas do quartzo, visto que a diferença dimensional entre o quartzo e a hematita continuou sendo grande.



Figura 5: Difratogramas de mistura contendo 15% de Hematita utilizando moinho de bolas. (a) moagem por 4 horas. (b) moagem por 24 horas.

Os difratogramas de raios-x de amostras contendo diferentes teores de Hematita, submetidas a calcinação a 1200 °C mostrou que as fases cristalinas presentes são mantidas, sendo variada apenas a intensidade relativa dos picos característicos da presença de hematita e cristobalita.(Figura 6). Para a análise da intensidade relativa correspondente à presença de hematita foi considerado o pico posicionado em 33,19°, e para a cristobalita 21,6°. Os valores relativos foram determinados utilizando como referência o pico de maior intensidade característico do espectro de difração do quartzo, posicionado em 26,72°.

As intensidades relativas, que de forma indireta podem ser associadas ao teor de fases presentes, mostram que existe um comportamento linear da intensidade relativa do pico característico da presença de hematita e o teor desta. Já para a intensidade relativa associada à presença de cristobalita podemos afirmar que pequenos teores de Hematita favorecem a formação de cristobalita, mas que esse efeito é estabilizado para teores maiores (figura 7).



FIGURA 6: Difratograma de raios-x das misturas de 5, 10 e 15%, realizadas em moagem convencional, moinho de bolas, calcinados a 1200 °C.



FIGURA 7: Variação da intensidade relativa, para misturas de 5, 10 e 15%, calcinadas a 1200 °C, utilizando moagem convencional em moinho de bolas.

Quando a variação da intensidade relativa é avaliada em relação a temperatura de calcinação para um determinado percentual fixo de adição de hematita, pode-se perceber que o aparecimento da cristobalita só se inicia próximo a temperatura de 1200 °C (figura 8). A temperatura de 1220 °C é tida como temperatura limite da transformação cristobalita de baixa temperatura (>1220 °C) e cristobalita de alta temperatura (< 1220 °C). A calcinação realizada a 1300 °C confirma que a realização de um aumento gradativo na temperatura até 1470 °C, aproximadamente, levaria a formação total do quartzo em cristobalita⁷.





O processamento das misturas por moagem de alta energia não eliminou a diferença entre o tamanho médio de partícula do quartzo e o tamanho médio de partícula da hematita. Entretanto pode-se observar uma maior homogeneidade na dispersão das partículas de hematita na mistura (figura 9).

O efeito da moagem de alta energia também teve reflexo no comportamento de transformação de fase quartzo-cristobalita, sendo que a moagem de alta energia favoreceu a transformação a 1300 °C, como pode ser observado da comparação das figuras 8 e 10.



Figura 9: Micrografia representativa da dispersão das partículas após processo de moagem por alta energia.



Figura 10: Variação da intensidade relativa, para misturas de 15%, calcinadas a 1050, 1100, 1150 e 1200 °C para moagem de alta energia.

CONCLUSÕES

Os processos de misturas utilizados refletiram em resultados menos significativos no que diz respeito à redução do tamanho médio de partículas do

quartzo, que quando comparado com o tamanho médio de partículas da hematita, continuou apresentando diferença significativa.

Entretanto, pode-se observar que o processo de moagem de alta energia favoreceu uma maior homogeneidade na dispersão das partículas de hematita na mistura.

A utilização da matriz de sílica na forma de quartzo não contribui de forma significativa quanto a interação do quartzo com a hematita, devido a baixa reatividade do quartzo que apresenta uma estrutura cristalina estável.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem o apoio financeiro Caps e as empresas VEGA DO SUL – Arcellor Mittal e ENDEKA CERÂMICA LTDA pela fornecimento das amostras.

REFERÊNCIAS

(1) CASAGRANDE, M. C. et al. Reaproveitamento de Resíduos Sólidos Industriais: Processamento e Aplicações no Setor Cerâmico. Cerâmica Industrial. *Int.,V 13, n. 1/2 (Janeiro/Abril), p. 34- 42, 2008.*

(2) PABLOS, J. M. Utilização do resíduo sólido gerado pelo descarte em matriz de cimento. 1996, 125p. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Paulo-USP,SP.

(3) BONDIOLI, F., MANFREDINI, T., OLIVEIRA., A.P. N. Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial. Cerâmica Industrial, *int. V.3 , n.4-6 (Julho/Dezembro), p.13-17, 1998.*

(4) DELLA, V. P. Síntese e caracterização do pigmento cerâmico de hematite, obtida a partir de carepa de aço, encapsulada em sílica amorfa obtida a partir de casca de arroz. 2005. 146p. Tese (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

(5) BONDIOLI, A. M., FERRARI, C., LEONELLI, and MANFREDINI, T. Syntheses of Fe₂O₃/sílica red inorganic inclusion pigmentos for ceramic applications. Materials Research Bulletin Ceram. *Int.,V.33, n.1, p.723-729,1998*.

(6) SPINELLI. A., et al. Síntese de Pigmento Cerâmico de Óxido de Ferro Encapsulado em sílica amorfa para Aplicações Cerâmicas a Altas Temperaturas (1100-1200°C). *Cerâmica Industrial, int. V.8 n.1 (Janeiro/Fevereiro), p. 46-50, 2003.*

(7) VLACK, L. H. V. Principio de Ciência dos Materiais. Ed. Edgard blucher, p 52, 1964.

Synthesis and caracterization of pigments of hematite, obtained through a byproduct of the Siderurgical Industry.

Abstract

In the ceramic industry of tooting, whose selection is strongly ingluenced by the visual aspect of the decorated surface, the color becomes one of the most important characteristic for the tootings. With the purpose of seeking new pigments that peplaces or optimizem the already known, news method to synthesis are being researched, such as new pigments system and also the incorporation of new raw materials. In this form, in the present work search to study the possibility of use of a by-product deriving from of the siderurgical industry, that introduces high grades of the Fe₂O₃. For that differents contests of the residue were added in one matrix of silica in the hape of quartz, and homogenized using conventional milling and high energy milling. The material obtained after heating treatment in temperature that varied between 1050 and 1300 °C was caracterization by x-ray diffractometry, differential thermal analysis and scanning electron microscopy. The results shown the feasility of the process depend of the control of the variables temperature and condition of milling in the quality of material obtained.