

Estudo da viabilidade de síntese de pigmentos cerâmicos negros, estrutura espinélio, com incorporação de um resíduo industrial, proveniente de um processo de galvanoplastia.

S. R. Prim¹, M. V. Folgueiras¹, E. Hilgert¹, J. B. S. Maccarini¹.

**¹Universidade Estadual de Santa Catarina – UDESC Centro de Ciências Tecnológicas – CCT Departamento de Engenharia Mecânica – DEM
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PGCEM
Campus universitário Avelino Marcante s/n Bairro Bom Retiro – Joinville – SC
sorprim@gmail.com**

Resumo

A busca por pigmentos cerâmicos com excelentes propriedades químicas e óticas são a base das pesquisas realizadas neste setor, tendo em vista, a importância da cor para o produto final acabado. Neste estudo, investigou-se a adição de proporções equivalentes dos elementos cromóforos níquel, ferro e cromo na síntese de pigmentos negros, com estrutura espinélio. Um resíduo industrial, rico em cromo e níquel, foi utilizado como base no processo de formulação. Após tratamento térmico em temperaturas que variaram entre 1000 e 1200 °C os pigmentos obtidos foram caracterizados por DRX, MEV e análise de tamanho de partícula. Os resultados evidenciaram que a completa formação das fases, bem como, o controle das variáveis temperatura e tempo de retenção influencia diretamente no desempenho dos pigmentos obtidos.

Palavras-chave: Pigmentos Cerâmicos. Estrutura Espinélio. Resíduos Industriais. Galvanoplastia.

INTRODUÇÃO

O cromo é um dos metais mais utilizados em pigmentos de cor verde e negra. A adição de outros metais à estrutura de seu óxido pode levar a formação de um óxido binário com estrutura espinélio ⁽¹⁾.

Os espinélios são uma das mais importantes classes de pigmentos, devido à sua capacidade de acomodar uma grande quantidade de cátions, conferindo a cada uma das fases resultantes propriedades físicas e químicas diferentes da fase original ⁽²⁾. Além disso, não apenas pós cerâmicos podem ser sintetizados, mas também filmes finos, ampliando o campo de aplicações tecnológicas ⁽³⁾.

A obtenção de pigmentos com propriedades adequadas não depende apenas da natureza da estrutura cristalina ou da metodologia adotada. Fatores como possíveis reações e/ou interações com os revestimentos cerâmicos apresentam grande influência no desempenho da coloração final ^(4,5).

As razões desta reações, muitas vezes inevitáveis, são provavelmente devido à dissolução do pigmento através de ataques químicos durante o processo de queima ^(6,7). Desta forma, o principal desafio na síntese de pigmentos esta na busca por explicações as possíveis interações que ocorrem entre o pigmentos e a matriz cerâmica, resultando em uma mudança na coloração após a queima.

Nos últimos anos, materiais dopados com óxidos de cromo e Níquel foram investigado como pigmentos cerâmicos^(8,9,10) na busca por matérias-primas que apresentem propriedades superiores. Esta tendência é explicada principalmente pela resistência a altas temperaturas, estabilidade química (baixa corrosão pela fase líquida que se forma durante a queima dos esmaltes) em conjunto com propriedades óticas adequadas ⁽¹¹⁾.

Uma alternativa, que atenda a requisitos ambientais e econômicos no processo de síntese de pigmentos passa a ser a análise das potencialidades de incorporação de resíduos industriais. Muitos destes estudos reportados por diversos autores incluem a reutilização de resíduos de processos de galvanoplastia ^(12,13,14,15,16).

Dentro do setor cerâmico, considera-se a indústria dos coloríficos como sendo um dos setores com maior potencial para absorver resíduos ricos em elementos metálicos, principalmente aqueles que apresentam elementos de transição, potencializando e valorizando sua aplicação ⁽⁸⁾.

A incorporação destes resíduos industriais como pigmentos para a Indústria de Revestimentos Cerâmicos (pisos, azulejos, etc.) pode produzir materiais com propriedades atraentes e de baixo custo para a produção de artefatos cerâmicos esmaltados.

Com base no exposto, este trabalho visa o estudo da viabilidade de síntese de pigmentos cerâmicos negros, estrutura espinélio. Como fonte cromófora será utilizado um

resíduo industrial, rico em cromo e níquel, proveniente de um processo de tratamento de galvanoplastia.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento do trabalho foi utilizado um resíduo industrial, denominado lodo galvânico, proveniente de um processo de tratamento de efluentes de galvanoplastia, cedido pela empresa DOCOL Metais Sanitários. Este foi selecionado para atuar como fonte cromófora por apresentar quantidades significativas dos metais de transição: níquel e cromo. Foram realizadas duas coletas, denominadas de resíduo 1 (R1) e resíduo 2 (R2), em períodos distintos para melhor avaliar o grau de homogeneidade química. Óxidos de cromo, níquel e ferro comerciais foram utilizados para ajustes na composição dos pigmentos e para a síntese do pigmento utilizado como padrão, denominado (Pp).

Inicialmente, os resíduos foram acondicionados em estufa por 24 horas a 110 °C para eliminação da H₂O e posteriormente parte destes foram calcinados a 1000 °C/1h. O objetivo foi avaliar o desempenho dos resíduos quanto à utilização direta e após calcinação prévia. Para isto foram adicionadas novas siglas as nomenclaturas anteriores: S (resíduo seco) e C (resíduo calcinado).

Os pigmentos foram formulados com base no processo cerâmico, envolvendo reação no estado sólido. Os cálculos estequiométricos foram realizados de forma a garantir a obtenção de pigmentos, estrutura espinélio, a partir do resíduo em questão.

As amostras foram homogeneizadas em moinho de bolas, durante 20 min. O processo foi realizado a úmido, utilizando acetona como meio dispersor.

A secagem foi realizada em estufa, empregando temperatura de 70 °C para eliminação da acetona. Posteriormente, as amostras foram desaglomeradas em almofariz de ágata.

Para a calcinação a temperatura de queima utilizada foi de 1000 e 1200 °C, com gradiente 5 °C/min, em atmosfera oxidante e patamar de queima de 3 h.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para avaliar a influência da temperatura no processo de síntese dos pigmentos obtidos com e sem adição do lodo galvânico, foram analisadas as fases formadas, após

moagem e sinterização. As temperaturas de calcinação utilizadas foram de 1000 e 1200°C/3h. Os principais resultados estão apresentados nas Figuras 1 e 2.

A Figura 1 apresenta o efeito da temperatura para o pigmento utilizado como padrão, obtido a partir de reagentes comerciais.

A análise confirma a formação do espinélio sob a forma de trevorite, NiFe_2O_4 com incorporação parcial dos elementos cromóforos para o pigmento calcinado a 1000 °C, apresentando como fases secundárias, óxido de cromo e níquel.

Com o aumento da temperatura pode-se observar a completa dissolução dos elementos cromóforos na estrutura com a formação do espinélio esperado, NiFeCrO_4 . A referida dissolução é evidenciada pelo deslocamento acentuado dos picos em maiores ângulos, o que caracteriza a incorporação total dos elementos na estrutura do espinélio (Figura 1).

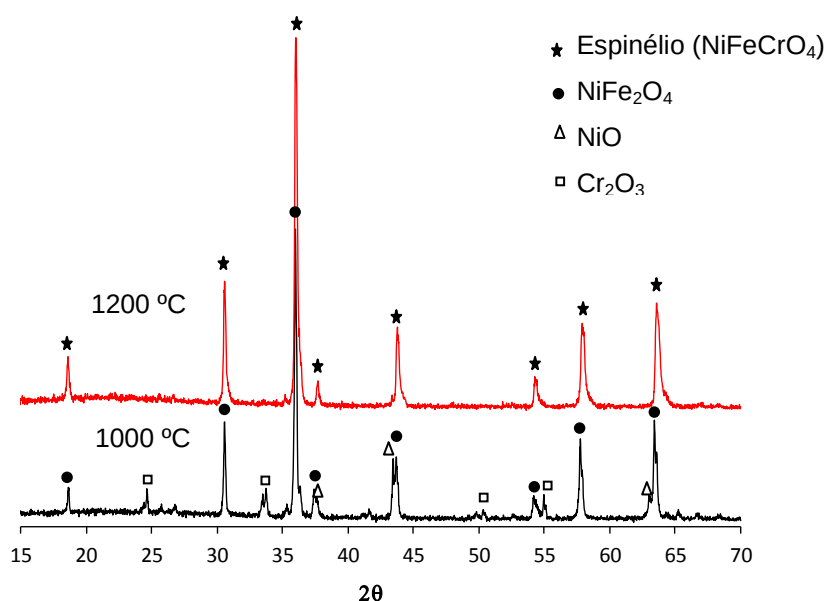


Figura 1 – Difrátograma evidenciando o efeito da temperatura sobre as fases presentes no pigmento padrão (Pp), obtido a partir de reagentes comerciais, calcinados a 1000 e 1200 °C por 3h.

Para investigar o desempenho da síntese dos pigmentos a partir da incorporação do lodo galvânico, foram avaliados inicialmente os pigmentos obtidos a partir da adição do lodo previamente seco e desaglomerado. A Figura 2(a-b) apresentam os

difratogramas destes pigmentos tratados termicamente para as temperaturas de 1000 e 1200 °C/3h, respectivamente. Para comparação mostra-se também o espectro de difração do pigmento padrão, calcinado a 1200 °C.

Pode-se observar que os pigmentos sintetizados com adição do lodo seco, apresentaram a mesma fase do espinélio, NiFeCrO_4 formado com a adição de reagentes comerciais. Entretanto, a presença de fases secundárias como piroxênio $[\text{CaNi}(\text{Si}_2\text{O}_6)]$ e sulfato de cálcio (CaSO_4) também foram observadas. Isto se deve a presença de CaO , SiO_2 e SO_3 na composição química do lodo galvânico, resultante do processo de tratamento do resíduo. Uma redução na intensidade dos picos característicos do espinélio, bem como das fases secundárias formadas pode-se observada para os pigmentos sintetizados com adição de resíduo, quando submetidos a tratamento térmico a temperatura de 1200 °C/3h, como pode ser observado na figura 2-b.

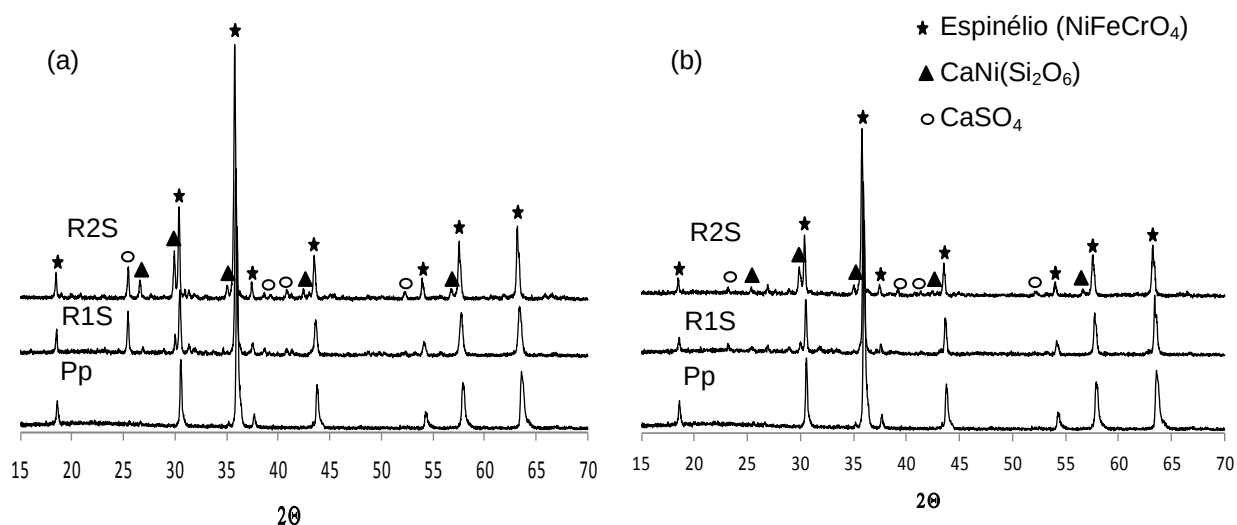


Figura 2 – Difratoograma representando o efeito da temperatura sobre as fases presentes para pigmentos com adição de resíduo previamente seco a 100 °C/24h. (a) pigmentos calcinados a 1000 °C/3h; (b) pigmentos calcinados a 1200 °C/3h. Para efeito de comparação o pigmento padrão (Pp) calcinado a 1200 °C/3h foi adicionado aos difratogramas.

Um aumento significativo na intensidade da coloração pode-se observado para pigmentos sintetizados à base de resíduo. Este aumento na intensidade pode estar associada à presença da fase secundária $[\text{CaNi}(\text{Si}_2\text{O}_6)]$, entretanto esta afirmação deve

ser melhor investigada. A presença de sais, como o sulfato de cálcio podem provocar defeitos durante o processo de aplicação dos pigmentos, para tanto, faz-se necessária a lavagem dos pigmentos com H_2O . Etapa aplicada à muitos processos de síntese de pigmentos que são sintetizados a partir de sais como nitratos e sulfatos.

Os difratogramas apresentados na Figura 3(a-b) exemplificam o comportamento para pigmentos calcinados a 1000 e 1200 °C/3h, obtidos a partir da incorporação de resíduo tratado termicamente a temperatura de sinterização de 1000°C/1h, juntamente com o pigmento padrão calcinado a 1200 °C/3h. Pode-se observar um comportamento semelhante ao apresentado pelos pigmentos sintetizados com adição de resíduo seco, apresentando como principais fases o espinélio $NiFeCrO_4$, bem como as mesmas fases secundárias apresentadas pelos pigmentos obtidos pela adição do resíduo seco, piroxênio $[CaNi(Si_2O_6)]$ e sulfato de cálcio ($CaSO_4$). Fica novamente evidenciada uma diminuição na intensidade dos picos das fases formadas para os pigmentos sintetizados a partir do lodo galvânico, como pode ser observado na Figura 3-b.

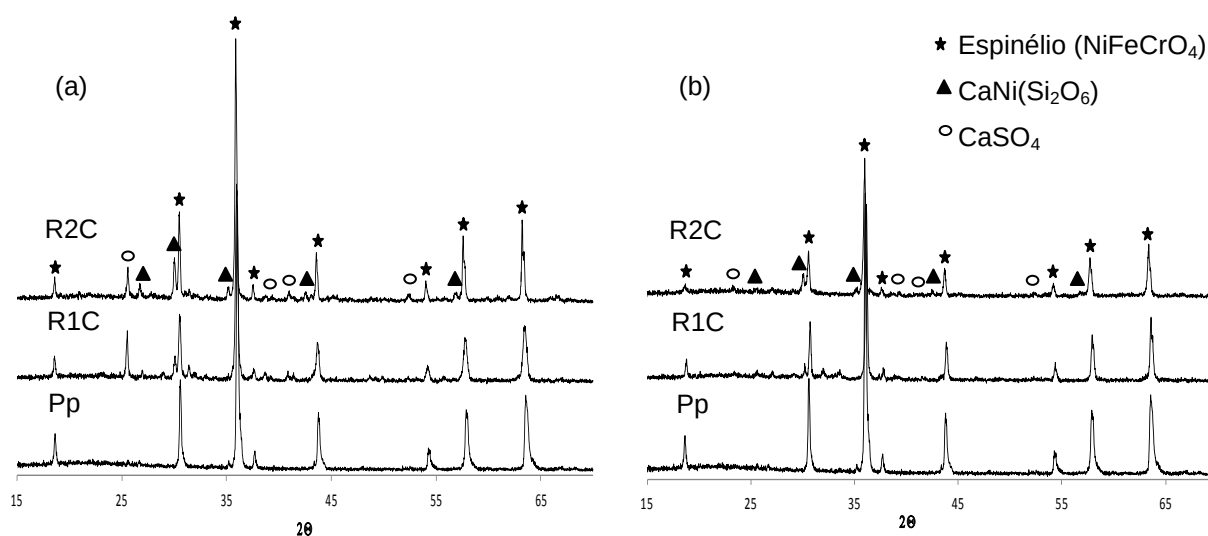


Figura 3 – Difrátogramas representando o efeito da temperatura sobre as fases presentes para pigmentos com adição de resíduo calcinado previamente a 1000 °C/1h. (a) pigmentos calcinados a 1000 °C/3h; (b) pigmentos calcinados a 1200 °C/3h. Para efeito de comparação o pigmento padrão (Pp) calcinado a 1200 °C/3h foi adicionado aos difratogramas.

Testes de aplicação serão necessários para uma melhor comprovação, entretanto percebe-se que o resíduo pode vir a ser incorporado de forma direta no processo de

síntese dos pigmentos, reduzindo custos e eliminando etapas durante o processo de calcinação.

A morfologia do pigmento padrão tratado termicamente a temperatura de 1200°C por 3 horas é evidenciada na Figura 4 (a-b) e revela caráter monofásico. Observam-se a presença de cristais octaédricos com dimensão entre 1 a 5 µm (Figura 4b). Esta geometria é característica de espinélios. Resultados semelhantes também foram observados para os pigmentos sintetizados a temperatura de 1000 °C.

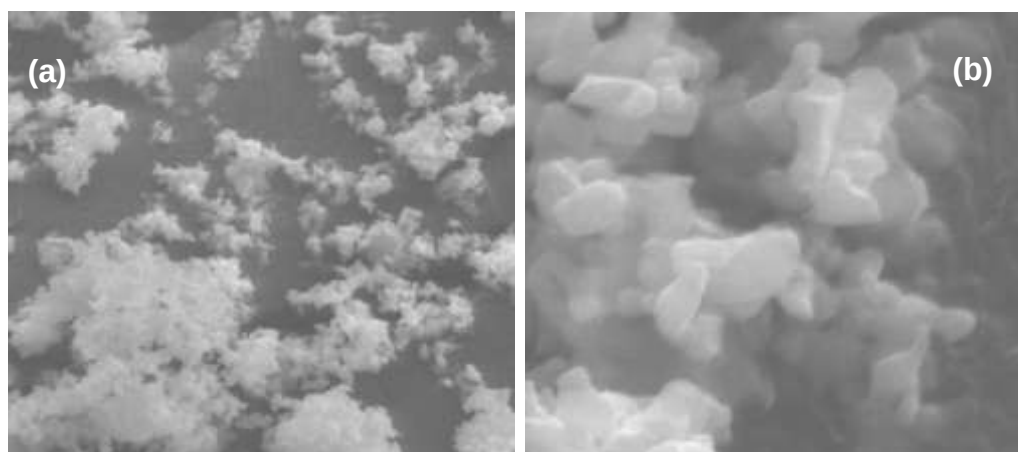


Figura 4 – Micrografia representativa do efeito da temperatura na sinterização do pigmento padrão (Pp), calcinado a 1200 °C/3h. (a) com aumento de 3000x. (b) com aumento de 20000x.

Os pigmentos sintetizados a partir da incorporação do lodo galvânico e tratados termicamente a temperatura de 1000 °C, por 3 horas apresentaram comportamento semelhante ao pigmento padrão, com cristais octaédricos bem definidos, como pode ser observado na Figura 5.

Com o aumento da temperatura pode-se observar que para os pigmentos ocorreu um aumento significativo no tamanho de partículas para os pigmentos tratados termicamente a 1200 °C por 3 horas como pode ser observado na Figura 6. Este comportamento pode ser associado a maior formação de fase líquida proveniente da decomposição do sal, CaSO_4 .

De acordo com Bondioli *et al*, (1998), para a maior parte das aplicações industriais, as partículas dos pigmentos devem apresentar diâmetro médio de partículas entre 0,1 a 10µm.

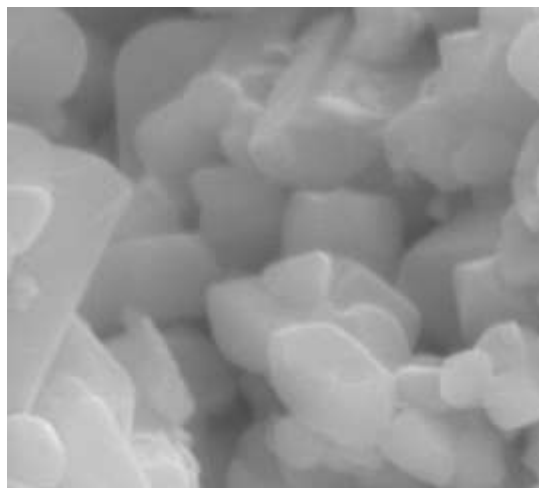


Figure 5 – Micrografia representativa do efeito da temperatura na sinterização do pigmento obtido a partir da incorporação de resíduo seco, calcinado a 1000 °C/3h, com aumento de 20000x.

Desta forma, o controle granulométrico das matérias-primas bem com o dos pigmentos formulados, passa ser um critério relevante, tendo em vista que apresentam grande influência no desempenho cromático dos mesmos.

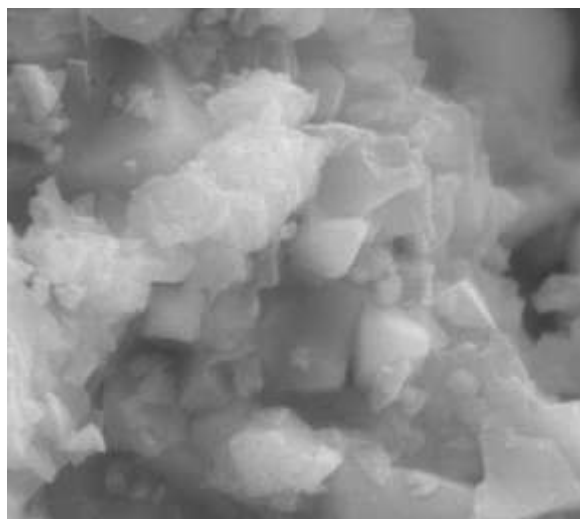


Figura 6 – Micrografia representativa do efeito da temperatura na sinterização do pigmento obtido a partir da incorporação de resíduo seco, calcinado a 1200 °C/3h, com aumento de 10000x.

A Tabela 1 apresenta os valores de distribuição de tamanho de partículas para os pigmentos: padrão e com adição de resíduo seco, calcinados nas temperaturas de 1000 e

1200 °C. Cabe salientar, que os pigmentos sintetizados a partir da incorporação do lodo galvânico tratado termicamente a 1200 °C apresentaram inicialmente tamanho de partículas máximos entre 12 a 14 µm. Desta forma, estes pigmentos em específicos foram novamente analisados, após moagem em almofariz e pistilo. Comportamento semelhante também foi observado para os pigmentos obtidos com adição de resíduo previamente calcinado a 1000 °C/1h.

Tabela 1- Distribuição do diâmetro de partículas dos pigmentos sintetizados.

Amostra	Faixas Granulométricas			
	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D _{médio}
Pp 1000 °C	0,915 µm	2,030 µm	4,365 µm	2,191 µm
Pp 1200 °C	0,917 µm	2,375 µm	5,323 µm	3,254 µm
R1S 1000 °C	1,222 µm	3,140 µm	6,163 µm	4,008 µm
R2S 1000 °C	1,230 µm	3,546 µm	7,598 µm	4,936 µm
R1S 1200 °C	1,473 µm	3,787 µm	9,482 µm	4,936 µm
R2S 1200 °C	0,977 µm	3,787 µm	9,482 µm	4,936µm

(D₁₀) diâmetro a 10%; (D₅₀) diâmetro a 50%; (D₉₀) diâmetro a 90%; amostras referentes aos pigmentos sintetizados com e sem adição de lodo galvânico submetido a tratamento térmico nas temperaturas de 1000 e 1200°C/3h. Estes resultados são referentes à média da análise realizada em duplicata.

Ao avaliar o aspecto visual dos pigmentos obtidos pode-se observar que os pigmentos sintetizados a partir do resíduo apresentaram coloração negra mais intensa, quando comparados ao pigmento utilizado como padrão que exibe tonalidades tendendo ao marrom. Este efeito pode ser associado à presença da fase secundária, com elementos cromóforos que podem auxiliar no melhor desempenho da cor, bem como da tonalidade obtida. A Figura 7 apresenta o aspecto visual para o pigmento padrão bem como para pigmentos sintetizados a partir da incorporação do resíduo seco, tratados termicamente a 1000 e 1200 °C/3h. Resultados semelhantes foram encontrados para os pigmentos obtidos com adição do resíduo previamente calcinado a 100 °C/1h.



Figura 7 – Fotografias evidenciando o aspecto visual dos pigmentos: padrão e com adição do resíduo seco, calcinados a 1000 e 1200 °C/3h.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos evidenciam ser possível a reutilização do resíduo em questão, como pigmentos na aplicação de revestimentos cerâmicos. O resíduo apresenta relativa homogeneidade química, possibilitando a formação da fase do espinélio desejado em ambas as temperaturas.

Pode-se observar um aspecto positivo com a utilização do resíduo no processo de síntese. Ocorreu um aumento gradativo na intensidade da cor para os pigmentos obtidos a partir da incorporação do lodo galvânico, quando comparado ao pigmento padrão. Este comportamento foi observado em ambas as temperaturas de tratamento utilizadas e pode ser associado a formação da fase secundário do Piroxênio.

Entretanto, faz-se necessária a introdução de uma etapa de lavagem para remoção do sal, CaSO_4 presente nos pigmentos sintetizados a base de resíduos. Tendo em vista que a presença de sais durante o processo de aplicação dos pigmentos podem provocar defeitos pela liberação de gases.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da Capes e a empresa DOCOL Metais Sanitários pelo fornecimento das amostras utilizadas como fonte cromófora.

REFERÊNCIAS

- (1) ELIZIÁRIO, S. A. **Pigmentos de estrutura espinélio à base de cromo trivalente**. 2007. 107p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, Paraíba.
- (2) GAMA, L. V.; CAMPANERI, R. L.; PAIVA, C. O. P.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Correlation between structural data and infrared vibrational bands of the $\text{Zn}_{7-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ spinel phase. **Cerâmica**, v. 46, n. 220, 2000.
- (3) SANTOS, C. L. C. **Efeito do teor de cobalto na cor de espinélios $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{TiO}_4$** . 2008, 86 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.
- (4) OZEL, E. YURDAKUL, H. TURAN, S. ARDIT, M. CRUCIANI, G. DONDI, M. Co-doped willemite ceramic pigments: technological behaviour, crystal structure and optical properties. **Journal of the European Ceramic Society**. v.30, p. 3319-3329, 2010.
- (5) LAVAT, A. E. WAGNER, C. C. TASCA, J. E. Interaction of Co-ZnO pigments with ceramic frits: a combined study by XRD, FTIR and UV-visible. **Ceramics International**, v. 34, p. 2147-2153, 2008.
- (6) EPPLER, R. A. EPPLER, D. R. Glazes and glass coatings. Westerville: **American Ceramic Society**, 2000.
- (7) EPPLER, D. R. EPPLER, R. A. On the relative stability of ceramic pigments. **Ceramic Engineering and Science Proceedings**, v. 18, p. 139-149, 1997.
- (8) MARINOVA, Y., HOHEMBERGER, J. M.; CORDONCILLO, E.; ESCRIBANO, P.; CARDA, J. B. Study of solid solutions, with perovskite structure, for application in the field of the ceramic pigments. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 213-220, 2003.
- (9) LYUBENOVA, T. S. OCAÑA, M. CARDA, J. Brown ceramic pigments based on chromium(III)-doped titanite obtained by spray pyrolysis. **Dyes and Pigments**, v. 79 p. 265-269, 2008.
- (10) ELIZIÁRIO, S. A. ANDRADE, J. M. LIMA, S. J. G. ASKOCIMAS, C. A. Black and green pigments based on chromium-cobalt spinels. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, p. 619-624, 2011.
- (11) HAJJAJI, W. ZANELLI, C. SEABRA, M. P. DONDI, M. LABRINCHA, J. A. Cr-doped perovskite and rutile pigments derived from industrial by-products. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 1178-1184, 2011.
- (12) LAZAU, R. I. PACURARIU, C. BECHERESCU, D. IANOS, R. Ceramic pigments with chromium content from leather wastes. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 1899-1903, 2007.

- (13) HAJJAJI, W. ZANELLI, C. SEABRA, M. P. DONDI, M. LABRINCHA, J. A. Cr-doped titanite pigment based on industrial rejects. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, p. 167-172, 2010.
- (14) COSTA, G. DELA, V. P. RIBEIRO, M. J. OLIVEIRA, A. P. N. MONRÓS, G. LABRINCHA, J. A. Syntesis of black ceramic pigments from secondary raw materials. **Dyes and Pigments**, p. 1-8, 2008.
- (15) CASAGRANDE, M. C. SARTORA, M. N. GOMES, V. DELLA, V. P. HOTZA, D. OLIVEIRA, A. P. N. Reaproveitamento de resíduos sólidos industriais: processamento e aplicações no setor cerâmico. **Cerâmica Industrial**, v. 13, p. 34-42, 2008.
- (16) COSTA, G. RIBEIRO, M. J. LABRINCHA, J. A. DONDI, M. MATTEUCCI, F. CRUCIANI, G. Malayaite ceramic pigments prepared with galvanic sludge. **Dyes and Pigments**, v. 78, p. 157-164, 2008.
- (17) BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A. P. N. Pigmentos inorgânicos: projeto, produção e aplicação industrial. **Cerâmica Industrial**, v. 3, p. 4-6, jul/dez, 1998.

Feasibility study of synthesis of black ceramic pigments, spinel structure, incorporating industrial waste, from an galvanoplasty process.

Abstract

The search for ceramic pigments with excellent chemical and optical properties are the basis of research conducted in this sector, in view, the importance of color to the final finished product. In this study, the addition of proportions equivalent of the chromophores for the elements: nickel, iron and chromium in the synthesis of black pigments with spinel structure was investigated. An industrial waste rich in chromium and nickel was used as base in the formulation process. After heat treatment with temperatures ranging from 1000 to 1200 °C the pigments obtained were characterized by XRD, SEM and particle size analysis. The results have shown that the complete formation of the phases as well as the control variables of temperature and retention time directly influences in the performance the pigments obtained.

Keywords: Ceramic Pigments. Spinel structure. Industrial waste. Galvanoplasty.