

# Caracterização de pigmentos inorgânicos à base de Fe, Zn e Cr utilizando resíduo de galvanoplastia como matéria-prima

## *(Characterization of Fe-, Zn- and Cr-based inorganic pigments using galvanic solid waste)*

K. W. Milanez<sup>1</sup>, C. T. Kniess<sup>1</sup>, A. M. Bernardin<sup>2</sup>, H. G. Riella<sup>1</sup>, N. C. Kuhnen<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC  
Campus Universitário, Florianópolis, SC 88040-900

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC  
Av. Universitária 1105, Criciúma, SC 88806-000  
kenia@eng.usfc.br

### Resumo

O lodo proveniente do tratamento de efluentes do processo de galvanoplastia tem recebido particular atenção devido à natureza de sua constituição baseada em metais alcalinos e de transição. O descarte ou estocagem inadequada deste resíduo poderá causar danos ao meio ambiente e a saúde. Este trabalho propõe uma alternativa para a inertização dos resíduos galvânicos incorporando-os na formulação de pigmentos inorgânicos. Para a incorporação do lodo na formulação dos pigmentos inorgânicos, este foi caracterizado por técnicas de análise química elemental como fluorescência de raios X e espectroscopia de absorção atômica, e por meio de técnicas como termogravimétricas e difração de raios X. Após a caracterização do resíduo, este foi incorporado a uma mistura de óxidos metálicos para obtenção do pigmento inorgânico. A formação do pigmento foi acompanhada através de difração de raios X, onde foi observada a formação de fases espinélias contendo os metais Fe, Cr e Zn. O pigmento foi caracterizado por meio de microscopia eletrônica de varredura, distribuição de tamanho de partículas a laser, análise térmica diferencial e termogravimétrica. Os pigmentos calcinados por um ciclo de 8 h formaram fases espinélias cristalinas, provocando a inertização dos metais. Foi possível incorporar até 20% do resíduo de galvanoplastia na produção de pigmentos inorgânicos a base de Fe, Cr e Zn, sem que as características e qualidades fundamentais dos mesmos fossem alteradas.

**Palavras-chave:** Pigmentos inorgânicos, resíduos industriais, galvanoplastia.

### Abstract

The solid waste in the effluent treatment from the galvanization process, its sludge, has received special attention due to the nature of its constituents. This waste presents in its composition, a high concentration of alkaline and transition metals. Inadequate discharge or storage of this waste could cause damage to the environment and to health. This work purposes an alternative for the inertization of galvanic wastes incorporating them into inorganic pigments formulation. To incorporate the sludge into inorganic pigments formulation, it was characterized by elemental chemical analyses techniques such as X-ray fluorescence and atomic absorption spectroscopy, it was also characterized by thermogravimetry and X-ray diffraction. After waste characterization, metallic oxides were added for correcting the composition and obtaining the inorganic pigment. Pigment formation was followed through X-ray diffraction, where the formation of spinel phases containing the metals Fe, Cr and Zn were observed. The pigment was characterized through scanning electron microscopy, distribution of the particle size using laser, differential thermal analysis and thermogravimetry. The obtained pigments were applied in ceramic substrates for the colorimetric tests and evaluation of the thermal behavior during burn. The 8 h cycle calcined pigments formed crystalline spinel phases, where we can say that the present metals in the sludge became inert. It was possible to incorporate up to 20% of the galvanic waste in the production of Fe, Cr and Zn based inorganic pigments.

**Keywords:** Inorganic pigments, wastes, galvanization.

## INTRODUÇÃO

Todo processo industrial gera resíduos, muitas vezes tóxicos e perigosos, não sendo possível simplesmente descartar esses materiais na natureza sem causar danos à

saúde e ao meio ambiente. A solução dos problemas do acondicionamento, coleta, transporte, tratamento e/ou disposição final dos resíduos perigosos, está intimamente ligada à sua composição. Na busca da minimização dos problemas ambientais a utilização de rejeitos em processos

industriais tem uma grande importância, haja vista que diminui o volume dos depósitos e contribui significativamente para a redução na extração da matéria-prima. Atualmente vem sendo ampliado o aproveitamento de rejeitos industriais, dentro de uma visão que trata estes poluentes como matérias-primas importantes para aplicações nobres e com maior valor agregado.

O resíduo estudado apresenta em sua composição metais pesados, que de acordo com a Norma NBR 10004/87 é classificado como sendo de Classe II, portanto, deve ter um tratamento especial [1]. O presente trabalho tem como objetivo incorporar este resíduo na formulação de pigmentos inorgânicos, os quais são formados por óxidos de metais, tais como ferro, cromo, zinco entre outros, empregando assim o processo de reação no estado sólido em alta temperatura de maneira a torná-los inertes.

#### *resíduo*

O lodo galvânico é o resultado do tratamento de efluentes da indústria de tratamento superficial de peças. Sua periculosidade é amplamente conhecida pela alta concentração de metais pesados em sua composição, sendo o mais perigoso dentre os resíduos produzidos pela indústria metalúrgica [2].

Embora quantitativamente sejam menos significativos, quando comparados aos resíduos urbanos sólidos, o lodo galvânico pode apresentar qualitativamente um forte risco de impacto ambiental [3]. A sua lixiviação, por parte das águas das chuvas, pode promover a contaminação da cadeia alimentar com metais pesados. Devido sua natureza química a biodegradação ou assimilação pelo ambiente não é realizada num espaço temporal compatível com as exigências ambientais de saúde pública.

#### *pigmentos inorgânicos*

Os materiais cerâmicos em geral não apresentam grande número de elétrons livres, que absorvem a luz e que são, em sua estrutura, diretamente responsáveis pelo desenvolvimento da cor. Devido às altas temperaturas envolvidas na produção de fritas, vidros, vidrados e corpos cerâmicos, há apenas uns poucos elementos que são suficientemente estáveis, econômicos e não voláteis, e que permitem seu uso como pigmentos [4]. Estes são descritos como substâncias inorgânicas coloridas que ao serem dispersadas nos esmaltes cerâmicos e calcinadas a altas temperaturas (1200 °C) se mantêm estáveis frente ao ataque do esmalte, colorindo-o.

Com poucas exceções os pigmentos inorgânicos são óxidos, sulfetos, silicatos, sulfatos ou carbonatos, e normalmente consistem de partículas de um simples componente com uma estrutura cristalina bem definida. Entretanto, as misturas de pigmentos e substratos consistem em partículas não uniformes ou multicomponentes [5].

De posse da caracterização química do resíduo industrial, avalia-se sua incorporação a formulação de pigmentos inorgânicos a base de óxidos formando estruturas do tipo

espinélio, estáveis em altas temperaturas. Os pigmentos do tipo espinélio, que são caracterizados pela sua estabilidade de suas propriedades sobre o efeito de vários fatores, são amplamente utilizados na decoração de peças cerâmicas [7].

## MATÉRIAS E MÉTODOS

Foi feita uma análise semi-quantitativa por Fluorescência de raios X, Philips PW-2400. Posteriormente, os elementos majoritários presentes no lodo foram quantificados por Espectroscopia de Absorção Atômica.

O lodo foi caracterizado por meio de Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica, com o objetivo de verificar seu comportamento durante aquecimento. A análise foi realizada no equipamento STA Netzsch, Modelo 409C, sendo o ensaio realizado em atmosfera ao ar com taxa de aquecimento de 20 °C/min.

Juntamente com o resíduo foram utilizados óxidos puros de cromo, ferro e zinco para formulação do pigmento. O resíduo recebeu um tratamento térmico em forno mufla a 500 °C por 2 h, afim de eliminar compostos voláteis presentes e permitir um melhor ajuste na composição. Sendo assim, foram incorporados 5%, 10%, 20% e 30% de resíduo em peso na formulação. O controle granulométrico foi feito em peneira de malha 325 mesh, com objetivo de uniformizar a mistura e proporcionar a reação no estado sólido mais uniforme. As misturas foram calcinadas a 1200 °C, tendo um ciclo total de 4, 6 e 8 h, em forno elétrico tipo *bottom loading* (Shaly).

O pigmentos obtidos foram caracterizados por difração de raios X em difratômetro Philips modelo X'Pert, com radiação de cobre K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), com passo de 0,05°, tempo de passo 1 s e intervalo de medida em  $2\theta$  de 5° a 80°. Para a identificação das fases utilizou-se o banco de dados JCPDS.

Foram obtidas micrografias em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Philips XL 30, para avaliar a morfologia e dispersão, comparando assim o pigmento comercial com as amostras incorporadas com resíduo.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela I são apresentados os resultados da análise por fluorescência de raios X, seguidos pela Tabela II, que mostra os resultados da quantificação dos elementos majoritários presentes no lodo.

O estudo da composição mineralógica do pigmento do

Tabela I - Composição química do lodo galvânico.

[Table I - Chemical composition of the galbanic sludge]

|                                 |                                  |
|---------------------------------|----------------------------------|
| Elementos Majoritários          | Fe, Cr, Ni, Zn                   |
| Elementos em Pequeno Porcentual | Al, Si, S, Cl,<br>Ca, Na         |
| Elementos Traços                | Mg, K, Ti, Mn,<br>Sr, Zr, Sn, Pb |

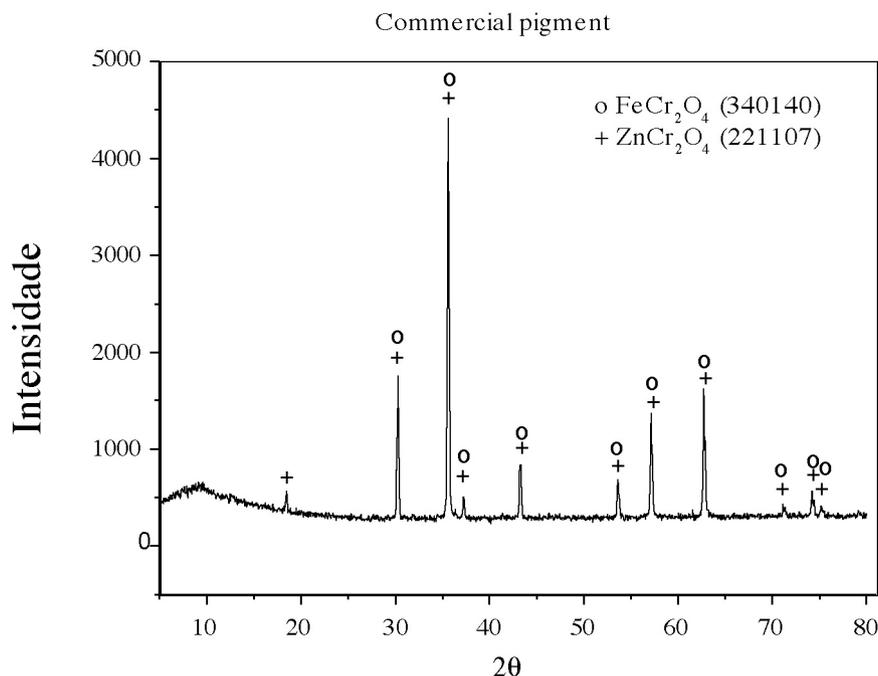


Figura 1: Difratoograma de raios X de pigmento obtido a 1200 °C com 5% de resíduo.  
 [Figure 1: X-ray diffraction pattern of the pigment with 5% waste calcined at 1200 °C.]

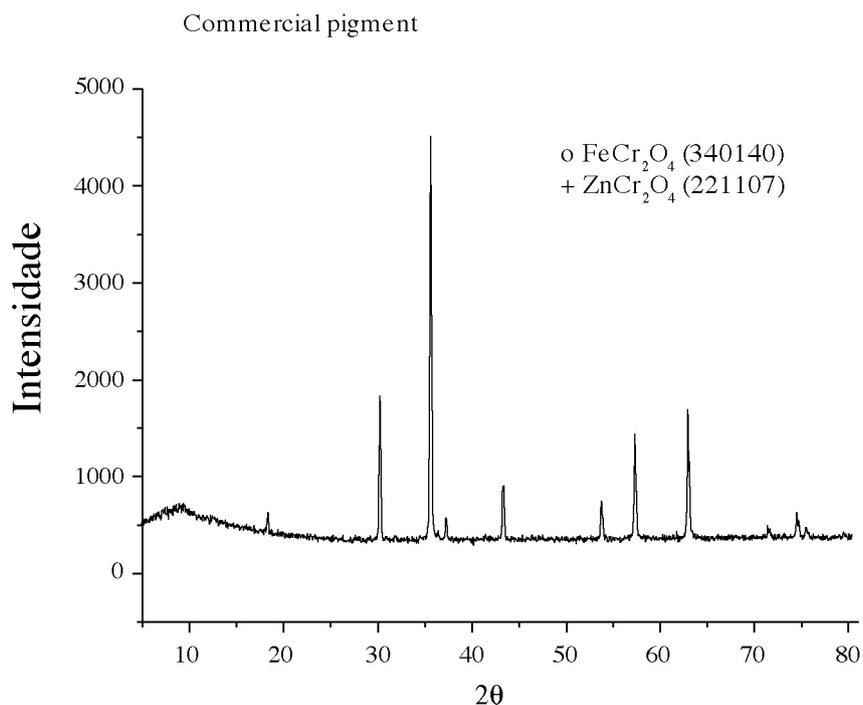


Figura 2: Difratoograma de raios X de pigmento industrial a base de Fe, Zn, Cr.  
 [Figure 2: X-ray diffraction pattern of Fe-, Zn- and Cr-based industrial pigment.]

sistema Fe-Cr-Zn obtido da mistura do resíduo com óxidos puros foi comparado com uma amostra padrão de pigmento cerâmico comercial. A comparação realizada por difração de raios X mostrou a presença majoritária das estruturas

cristalinas do tipo espinélio:  $\text{FeCr}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZnCr}_2\text{O}_3$  nas amostras calcinadas a 1200 °C. A Fig. 1 apresenta uma amostra calcinada a 1200 °C com 5% de resíduo, com um ciclo total de 9 h, picos de cristalização semelhantes ao do pigmento

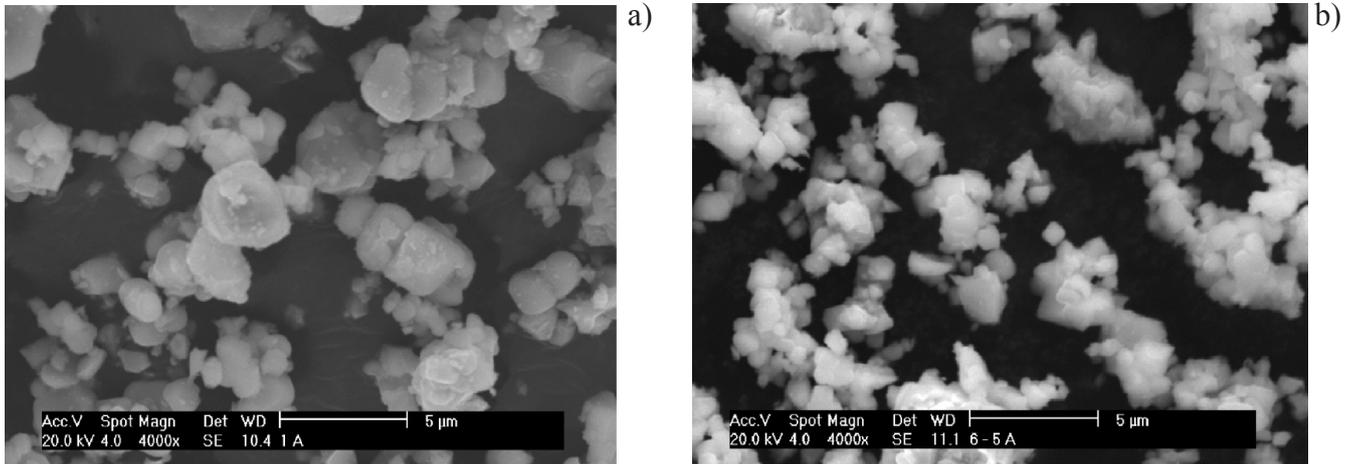


Figura 3: (a) Micrografia do pigmento comercial obtida em microscópio eletrônico de varredura com aumento de 4000X; (b) Micrografia do pigmento obtido com 5% de resíduo.

[Figure 3: (a) SEM micrograph of a commercial pigment; (b) SEM micrograph of the pigment with 5% waste.]

Tabela II – Quantificação dos elementos majoritários  
[Table II - Contents of the major elements.]

| Elemento | Porcentagem |
|----------|-------------|
| Fe       | 20,25       |
| Cr       | 2,93        |
| Ni       | 2,12        |
| Zn       | 9,88        |

comercial, apresentado na Fig. 2.

A Fig. 3 apresenta a micrografia de um pigmento comercial à base de Fe, Cr e Zn e a micrografia do pigmento com 5% de resíduo. Pode-se observar que o pigmento comercial apresenta uma forma mais arredondada, devido ao processo de micronização a que foi submetido, diferenciando-se do pigmento com incorporação de resíduo.

## CONCLUSÕES

A partir dos experimentos realizados é possível concluir a viabilidade de se obter pigmentos cerâmicos pela reciclagem do resíduo produzido no processo de galvanoplastia. Contudo, o resíduo estudado apresentou certa dificuldade em sua caracterização por ser uma mistura resultante de diferentes fases do processo de tratamento superficial de peças metálicas, sendo então de especial importância o conhecimento do processo produtivo e técnicas adequadas para sua caracterização.

Sendo assim, foi possível a incorporação deste na formulação de pigmentos cerâmicos inorgânicos que apresentam estruturas do tipo espinélio. Podemos considerar, levando em consideração as análises de difração de raios X, que houve um processo de inertização dos metais pesados, como cromo, zinco e ferro.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pelo incentivo financeiro.

## REFERÊNCIAS

- [1] NBR 10004 - Classificação de Resíduos Sólidos, (1987) 63p.
- [2] D. C. R. Espinhosa, J. A. S. Tenório, Waste management **21** (2001) 405.
- [3] D. M. S. Couto, Incorporação de Resíduos Metalúrgicos em Pastas de Barro Vermelho, Aveiro, Portugal (2000) 130p.
- [4] G. Buxbaum, Industrial Inorganic Pigments, New York (1998).
- [5] K. B. Cambuim, M. A. Vilar, D. S. Gouveia, J. B. L. Oliveira, A. G. Sousa, Anais 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica, S. Pedro, SP (2000).
- [6] P. V. Kruger, Metalurgia e Materiais **10** (1995) 116.
- [7] G. N. Maslennikova, Glass and Ceramics **58** (2001) 216. (Rec. 01/07/04, Ac. 26/03/05)