

UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC

CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

REGINALDO ROSSO MARCELLO

**INCORPORAÇÃO DO LODO OBTIDO NO TRATAMENTO DE
DRENAGEM ÁCIDA DE MINA DE CARVÃO NA COMPOSIÇÃO DE
PIGMENTOS INORGÂNICOS**

Criciúma (SC), Junho 2005

REGINALDO ROSSO MARCELLO

**INCORPORAÇÃO DO LODO OBTIDO NO TRATAMENTO DE
DRENAGEM ÁCIDA DE MINA DE CARVÃO NA COMPOSIÇÃO DE
PIGMENTOS INORGÂNICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense aprovado em banca como requisito necessário à para obtenção do título de Engenheiro de Materiais.

Professor Orientador: Msc Michael Peterson

Criciúma (SC), junho 2005.

UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC

REGINALDO ROSSO MARCELLO

INCORPORAÇÃO DO LODO OBTIDO NO TRATAMENTO DE DRENAGEM ÁCIDA
DE MINA DE CARVÃO NA COMPOSIÇÃO DE PIGMENTOS INORGÂNICOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense aprovado em banca como requisito necessário à obtenção do título de Engenheiro de Materiais.

Professor Orientador: Msc Michael Peterson
Departamento de Engenharia de Materiais

Membro da Banca: Msc Adriano Michael Bernardin
Departamento de Engenharia de Materiais

Membro da Banca: Msc Agenor Denoni
Colégio Maximiliano Gaidzinski

Criciúma (SC), junho 2005

AGRADECIMENTOS

Às Carboníferas Metropolitana e Rio Deserto pelo apoio financeiro na realização deste trabalho.

À Vidres do Brasil por colocar a disposição seu laboratório e sua equipe técnica.

À Colorminas pelo fornecimento das matérias-primas e de informações importantes, atendendo-nos prontamente sempre que fora solicitada.

À Cerâmica Portinari pelo apoio técnico nos permitindo a realização de testes industriais.

Aos professores da Engenharia de Materiais que contribuíram na minha formação acadêmica, em especial aos professores Michael Peterson, Adriano Bernardin, Elídio Angioleto.

A toda equipe técnica do setor Projetos especiais do IPAT / UNESC que sempre estiveram dispostos a ajudar e contribuir para a realização deste trabalho.

Aos colegas de trabalho do Centro de Serviços Empresariais – SATC por estarem sempre presentes em todos os momentos, demonstrando uma grande amizade.

A Deus por mais esta conquista.

A meus familiares que sempre me apoiaram, principalmente quando mais precisei.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	7
ÍNDICE DE TABELAS	9
RESUMO.....	10
1 INTRODUÇÃO	11
2 JUSTIFICATIVA	14
3 OBJETIVOS	15
3.1 Objetivo Geral	15
3.2 Objetivos Específicos.....	15
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
4.1 Resíduos Sólidos	16
4.1.1 Classificação de Resíduos Sólidos.....	18
4.1.2 Processo de geração da drenagem ácida de mina (DAM)	19
4.1.3 Processo de obtenção do lodo de DAM.....	22
4.2 Pigmentos Inorgânicos	26
4.2.1 Classificação dos pigmentos inorgânicos	27
4.2.2 Estruturas dos Pigmentos.....	29
4.2.3 Propriedades dos pigmentos	31
4.2.4 Descrição das etapas necessárias à obtenção do pigmento	32
4.3.1 Atributos da cor	36
4.3.2 Origem da cor nos sólidos inorgânicos.....	36
4.3.3 Medida da cor	37
5 MATERIAIS E MÉTODOS	42
5.1 Fluxograma do Processo	42
5.2 Coleta da amostra de lodo de DAM.....	43
5.3 Secagem e preparação de amostra de lodo de DAM.....	44
5.4 Caracterização do lodo in natura.....	44
5.4.1 Determinação da umidade total	44

5.4.2 Análise Química Quantitativa do lodo.....	45
5.4.3 Distribuição dos tamanhos de partículas por Difração de Raios Laser.	46
5.4.4 Análise térmica diferencial/termogravimetria (ATD/TG).....	47
5.4.5 Difração de raios-X.....	47
5.5 Calcinação a 740° C	48
6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	49
6.1 Caracterização do lodo in natura.....	49
6.1.1 Determinação da Umidade total.....	50
6.1.2 Análise Química Quantitativa do lodo.....	50
6.1.3 Distribuição dos tamanhos de partículas por Difração de Raios Laser	52
6.1.4 Análise térmica diferencial/termogravimétrica (ATD/TG)	56
6.1.5 Difração de Raio-X.....	61
6.2 Definição das formulações.....	67
6.2.1 Óxidos metálicos comerciais + Lodo de DAM	67
6.2.2 Óxidos do lodo de DAM.....	70
6.3 Aplicação tecnológica dos pigmentos calcinados nas temperaturas de 1200 °C a 1250 °C em esmaltes cerâmicos.....	73
6.4 Avaliação colorimétrica da formulação F1A.	83
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	86
8 REFERÊNCIAS	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estação de tratamento de efluentes na Caixa de Embarque (MENEZES, 2002 p 17)...	22
Figura 2. Tanque de captação e tratamento físico (MENEZES, 2002 p.12).	23
Figura 3. Tanque de equalização para neutralização do efluente (MENEZES, 2002 p. 14).	23
Figura 4. Célula de flotação em escala piloto (MENEZES, 2002 p. 15).	24
Figura 5. Efluente tratado com sistema FAD, com separação sólido-líquido (MENEZES, 2002 p16).	25
Figura 6. Fluxograma do processo de tratamento de drenagem ácida-DAM, da Carbonífera Metropolitana (MENEZES, 2004 p.5).	25
Figura 7. Classificação dos pigmentos cerâmicos segundo Evans (ALARCÓN, 1992 p. 169)....	28
Figura 8. Principais grupos da classificação da Associação de Fabricantes de Cores Secas dos Estados Unidos (ESTEFANI, 1998 apud MILANEZ, 2003, P. 19).....	29
Figura 9. Representação do modelo de uma célula unitária – estrutura espinélio (MASLENNIKOVA, 2001, apud MILANEZ, 2003, p. 20)	31
Figura 10. Valores espectrais padrões em função de comprimento de onda (LIEC, 2005 p.2).	38
Figura 11. Princípio de um espectrofotômetro (LIEC, 2005 p.2).	39
Figura 12. Diagrama cromático Yxy (MELCHYADES,1999 apud MILANEZ,2003, p.37)	40
Figura 13. Cores no sistema L, a, b Hunter Associates Laboratory Inc, Faifers, Virginia, USA. (LIEC, 2005 p.2).	40
Figura 14. Fluxograma do processo de formação de pigmentos inorgânicos.	43
Figura 15. Histograma resultante da distribuição dos tamanhos de partícula referente ao lodo de DAM <i>in natura</i>	52
Figura 16. Histograma resultante da Distribuição dos tamanhos de partícula referente a formulação F6 1250° C.....	54
Figura 17. Histograma resultante da Distribuição dos tamanhos de partícula referente a formulação F10 1200° C.....	55
Figura 18. Análise Térmica Diferencial/Termogravimetria (ATD/TG) até a temperatura de 1200°C.....	57
Figura 19. Análise Térmica Diferencial/Termogravimetria (ATD/TG) do lodo até a temperatura de 1400°C.....	58
Figura 20. Análise Térmica Diferencial/Termogravimetria (ATD/TG) do lodo + óxidos comerciais até a temperatura de 1400°C.	59

Figura 21. Difratoograma referente a amostra de lodo <i>in natura</i>	61
Figura 22. Difratoograma referente a formulação F4 calcinada a 1100° C.....	62
Figura 23. Difratoograma referente à formulação F7 calcinada a 1000° C.....	64
Figura 24. Difratoograma referente à formulação F9 calcinado a 1100° C.....	65
Figura 25. Difratoograma referente à formulação F10 calcinada a 1200° C.....	66
Figura 26. Resultados do lodo de DAM <i>in natura</i> calcinado em diferentes temperaturas.	71
Figura 27. Forno a rolos pertencente ao laboratório da Vidres do Brasil.....	75
Figura 28. Aplicações 1,2 e 3 referentes às formulações F6 e F10 em fluxo transparente.	76
Figura 29. Aplicações 4,5 e 6 referentes às formulações F6 e F10 em fluxo branco.....	77
Figura 30. Aplicações 7 e 8 referente a formulação F6 em fluxo transparente.....	78
Figura 31. Aplicações 10 e 11 referentes à formulação F6 em fluxo transparente.	79
Figura 32. Aplicações 12, 13 e 14 referente a formulação F1A e F5 em fluxo transparente.	81
Figura 33. Aplicação 17 referente à formulação F5 em fluxo transparente.	82
Figura 34. Aplicação 18 referente à formulação F1A em fluxo transparente.	82
Figura 35. Gráfico resultante do espaço colorimétrico CIE L*a*b* referente à formulação F1A.....	83
Figura 36. Gráfico indicativo dos diferentes percentuais de refletância obtidos nos diferentes comprimentos de onda.....	85

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos pigmentos inorgânicos baseada na cor e propriedades químicas.....	28
Tabela 2: Relação entre a cor absorvida e a cor visível	35
Tabela 3: Ensaios das diferentes formas de enxofre contidas no lodo.	50
Tabela 4: Resumo informativo da análise química por fluorescência de Raios X.	51
Tabela 5: Resultado dos tamanhos de partículas obtidos através de difração a laser referente ao lodo <i>in natura</i>	52
Tabela 6: Resultado dos tamanhos de partículas obtidos através de difração a laser referente a formulação F6 1250° C.....	55
Tabela 7: Resultado dos tamanhos de partículas obtidos através de difração a laser referente a formulação F10 1200° C.....	56
Tabela 8: Fases cristalinas presentes na formulação F4 calcinada a 1100° C.	63
Tabela 9: Fases cristalinas presentes na formulação F7 calcinada a 1000° C.	64
Tabela 10: Fases cristalinas presentes na formulação F9 calcinado a 1100° C.....	65
Tabela 11: Fases cristalinas presentes na formulação F10 calcinado a 1200° C.....	66
Tabela 12: Formulações (lodo de DAM + óxidos comerciais) definidas para o estudo.	68
Tabela 13. Temperaturas de queima para o lodo <i>in natura</i>	70
Tabela 14: Aplicações 1, 2 e 3 em esmalte contendo fluxo transparente.....	74
Tabela 15: Aplicações 4,5 e 6 em esmalte contendo fluxo branco.....	75
Tabela 16: Aplicações 7 e 8 em esmalte contendo fluxo transparente.....	78
Tabela 17: Aplicações 10 e 11 em esmalte contendo fluxo transparente.....	79
Tabela 18: Aplicações 12, 13 e 14 em esmalte contendo fluxo transparente.....	80
Tabela 19: Aplicações 17, 18 em esmalte contendo fluxo transparente.....	81
Tabela 20: Valores das coordenadas L*,a*,b*, do sistema CIE L*a*b*.....	83

RESUMO

O lodo gerado a partir do tratamento de drenagem ácida de mina (DAM) é constituído basicamente por óxidos, hidróxidos e sulfatos, de metais alcalinos terrosos e de transição. Este resíduo é classificado segundo NBR 10004/1987 como sendo classe II – não - inerte, onde a disposição inadequada do lodo certamente contribuirá no aumento do passivo ambiental da região carbonífera de Criciúma, causado principalmente pelas atividades da mineração de carvão. Este trabalho propõe uma alternativa para a inertização do lodo de DAM incorporando-o na formulação de pigmentos inorgânicos. Os pigmentos inorgânicos são obtidos após serem tratados termicamente onde formam fases cristalinas estáveis. A incorporação do lodo de DAM constituído por óxido de Ferro (Fe) em maior percentual ao ser adicionado aos óxidos de Cromo (Cr) e Zinco (Zn) quando submetidos a uma sequência de tratamentos térmicos formam um pigmento marrom. Foram então utilizadas diversas técnicas de caracterização, tais como: Fluorescência de raios-X, análise de enxofre, análise térmica diferencial/termogravimetria (ATD/TG), difração de raios-X, Distribuição dos tamanhos de partículas por Difração de Raios Laser, afim de caracterizar o lodo quimicamente, e acompanhar a formação de fases cristalinas que se formaram nas diferentes temperaturas as quais o lodo foi submetido. Após obtido o pigmento marrom foram adicionados em algumas formulações de esmaltes cerâmicos e posteriormente aplicados em substratos cerâmicos que após queimado foram obtidos vidrados de coloração marrom, comprovado através de teste colorimétrico. Nestas aplicações foram utilizados padrões marrons normalmente utilizados pelas indústrias de revestimentos cerâmicos apenas para se ter um comparativo de cor, não sendo alterado nenhuma característica do padrão. Através desse estudo foi possível realizar a inertização do lodo de DAM, em uma matriz vítrea ao ser incorporado na formulação de pigmento marrom estável termicamente. A quantidade maior de lodo na composição do pigmento foi de 33,33% sem que a qualidade do produto final tivesse sido alterada.

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da demanda energética ligada ao aumento constante das atividades industriais em todo mundo faz com que maiores quantidades de combustíveis fósseis sejam exploradas e consumidas. O carvão mineral é considerado um importante combustível fóssil, sendo esta uma substância sólida, formada pela decomposição de restos de vegetais ao longo de milhares de anos. Tem sido utilizado no suprimento da carência energética atual, sendo usado como combustível no aquecimento das caldeiras nas usinas termelétricas.

O complexo termelétrico Jorge Lacerda, controlado pela Tractebel Energia desde 1998 está localizado no município de Capivari de Baixo/SC é o principal consumidor de carvão da região de Criciúma, consumindo em torno de 200.000 ton/mês. Outras indústrias da região utilizam o carvão mineral como fonte de energia sendo as indústrias cerâmicas, de cimento e coque as que mais se destacam.

A região de Criciúma possui destaque no cenário nacional, como grande produtora de carvão mineral, possuindo a segunda maior reserva deste mineral do país, certamente contribuindo para o processo econômico; por outro lado tem contribuído severamente para o impacto ambiental e social da região.

De acordo com dados do Sindicato da Indústria da Extração do Carvão do Estado de Santa Catarina (Siecesc, 2005, p.05) atualmente estão em atividade dez carboníferas sendo que juntas extraíram nos últimos cinco anos uma produção média de 6 milhões de ton/ano de carvão bruto extraído da mina, ROM (*Run of Mine*), deste total 2,5 milhões de toneladas são de produto vendável e o restante, 3,5 milhões de toneladas, são de rejeitos que são dispostos em aterros permanecendo em grande parte sob a ação de intempéries.

O aumento do consumo do carvão traz, contudo, problemas de ordem ambientais decorrentes da grande quantidade de cinzas geradas e principalmente da presença de pirita (FeS_2) nele contido (ZANCAN FILHO et al, 2000, p.641).

Juntamente ao carvão e seus rejeitos há a ocorrência em grandes quantidades do composto dissulfeto de ferro (FeS_2), também chamado de pirita; também estão presentes os elementos, tais como: Manganês, Ferro, Cobre, Chumbo, Zinco, Germânio, Selênio, Cobalto, (MENEZES, 2000, p.52).

Toda a água utilizada durante o beneficiamento, também chamado lavagem do carvão, ou até mesmo água proveniente das chuvas, que juntamente com o oxigênio ao entrarem em contato com estes rejeitos piritosos causam a oxidação destes, formam a drenagem ácida de mina. A drenagem ácida de mina faz com que os metais presentes nestes rejeitos sejam solubilizados e transportados até os leitos dos rios, lagos e bacias hidrográficas comprometendo a sobrevivência das diversas formas de vida aos seus arredores.

As Carboníferas Metropolitana e Rio Deserto possuem um projeto de tratamento de drenagem ácida de mina (DAM) gerada em suas atividades de mineração em convênio com o IPAT/UNESC (Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas), que atualmente se encontra em fase de licitação. Através deste projeto estima-se tratar $500 \text{ m}^3/\text{h}$ de efluente ácido gerando aproximadamente 100 toneladas de lodo de DAM diariamente, estes dados são referentes as duas minerações operando juntas.

No presente trabalho será estudada a possibilidade de se incorporar o lodo gerado no tratamento da drenagem ácida de mina (DAM) que é constituído basicamente por óxido de Alumínio, Silício, Ferro, Cálcio e Magnésio, na composição de pigmentos inorgânicos, baseando-se na sua caracterização física e química e no estudo do seu comportamento térmico fazendo-se um paralelo a outros pigmentos de mesma natureza.

Se os resultados deste estudo forem satisfatórios, certamente este trabalho contribuirá na redução do passivo ambiental causado pela geração deste resíduo, diminuindo custos com a disposição deste em aterros, permitindo assim a ampliação das estações de tratamento de DAM e possibilitando que o resíduo obtido tenha uma nova alternativa de uso específico, reduzindo assim a extração de matéria-prima precursora do pigmento.

2 JUSTIFICATIVA

A produção de revestimentos cerâmicos na região sul de Santa Catarina movimentava grande parte da economia da região, onde a demanda de matéria-prima é muito grande, principalmente a de colorificios que fornecem os pigmentos inorgânicos, sendo estes responsáveis pelo acabamento superficial e as diferentes tonalidades de cores de revestimentos disponíveis no mercado. Partindo desta premissa, pensou-se em realizar estudos verificando assim a possibilidade de se desenvolver métodos de incorporar a esses pigmentos o lodo obtido no processo de tratamento de drenagem ácida de minas, através da caracterização química elementar como fluorescência de raios-X, análise térmica diferencial/termogravimetria e difração de raios-X, constatando assim a constituição dos óxidos e fases presentes, bem como análise de seu comportamento térmico. Com isso foram feitas formulações misturando o lodo a outros óxidos metálicos objetivando a obtenção de fases cristalinas estáveis após serem processados termicamente obtendo-se pigmentos inorgânicos que são largamente produzidos pelas indústrias de corantes e fornecidos às indústrias de revestimento cerâmicos presentes na região. Vê-se aí uma excelente alternativa de uso do lodo com uma destinação que visa diminuir os impactos ambientais causados por este resíduo na sua forma *in-natura* através da inertização do lodo quando utilizado como pigmento em vidro cerâmico. Outro fator importante a ser considerado é o que se refere à redução de custos decorrentes da disposição deste lodo em aterros e, além disso, a incorporação deste no processo de fabricação de pigmentos diminuirá custos decorrentes da extração de novas matérias-primas, preservando a jazida por mais tempo.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo incorporar o lodo obtido no tratamento de drenagem ácida de mina (DAM) na composição de pigmentos inorgânicos. Desta forma será possível realizar a inertização deste resíduo, reduzindo o impacto ambiental no que se refere à disposição do mesmo.

3.2 Objetivos Específicos

- Fazer a caracterização química e mineralógica do lodo (DAM) utilizando-se de técnicas como: fluorescência de raios-X, análise térmica diferencial / termogravimetria, distribuição do tamanho de partículas a laser e difração de raios-X;
- Verificar as características do resíduo, comparando-as com as necessárias à obtenção do pigmento, bem como parâmetros relacionados ao processo produtivo;
- Estudar a influência do resíduo na formulação de pigmentos a base de cromo, zinco e cobre, no que se refere principalmente à formação de fases cristalinas espinélicas;
- Verificar se o pigmento obtido pode ser utilizado como pigmento cerâmico, através da sua aplicação em esmaltes cerâmicos.
- Realizar colorimetria da peça cerâmica após a aplicação do pigmento e queima do vidrado, verificando as propriedades finais do produto obtido.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será abordado de maneira geral a geração de resíduos pela extração de carvão, enfatizando fatores ambientais relacionados com este resíduo. Também serão descritos alguns conceitos relacionados às propriedades e processamento dos pigmentos inorgânicos.

4.1 Resíduos Sólidos

Um dos maiores problemas enfrentados pelas indústrias atualmente é garantir um destino correto dos seus resíduos gerados nos diversos segmentos de suas atividades. Têm-se buscado maneiras de se conscientizar e exigir dos empresários de um modo geral a importância de se desenvolver processos produtivos eficientes no sentido de minimizar a geração de resíduos e destiná-los de forma ecologicamente correta.

Segundo a resolução Nº 001/86 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), define-se impacto ambiental como sendo:

“Qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente:

- Prejudiquem a saúde, a segurança e o bem estar da população;
- Criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- Afetem desfavoravelmente a biota;
- Afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;

- Lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos”.

A degradação do meio ambiente é causada principalmente como consequência de atividades industriais através da geração de subprodutos sem valor comercial, resulta na maioria das vezes em poluição.

Os resíduos são substâncias de origem orgânica ou inorgânica, que se constituem em um subproduto indesejável resultante de processos de diversas atividades de origem: industrial, doméstica, hospitalar, comercial e agrícola. Os resíduos apresentam-se nos estados sólidos, gasoso e líquido. Ficam incluídos nesta definição todos os materiais resultantes dos sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d’água, ou aqueles líquidos que exijam para isto soluções técnicas e economicamente viáveis de acordo com a melhor tecnologia disponível (AMBIENTE BRASIL, 2005, p.1).

Quanto à disposição de resíduos sólidos no meio ambiente, deve-se sempre analisar suas potencialidades como matéria-prima na utilização em outros processos industriais. Os resíduos têm um valor essencial em termos econômicos e ambientais (MILANEZ, 2003, p. 5).

No que se refere ao lodo obtido no tratamento de drenagem ácida de mina (DAM) já foram estudados com base em suas características apresentadas no seu estado *in natura* possuindo 80% de água e 20% de sólidos, métodos de incorporá-lo à matéria-prima para produção de cerâmica vermelha, sendo que os resultados obtidos em escala laboratorial foram satisfatórios, obtendo-se em alguns casos aumento na resistência mecânica do tijolo.

4.1.1 Classificação de Resíduos Sólidos

A Associação Brasileira de Normas técnicas (ABNT), através da NBR 10004/87, adota as seguintes definições:

Resíduos sólidos: Define-se como resíduos sólidos quaisquer resíduos nos estados sólidos e semi-sólido, resultantes de atividades de origem: industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Nesta definição, para fins de gerenciamento de resíduos sólidos, estão incluídos os lodos provenientes de sistemas de tratamento de efluentes líquidos, de fossas assépticas, de estação de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição.

A Norma Brasileira NBR 10004/87, classifica os resíduos em:

- resíduos de classe I - perigosos;
- resíduos de classe II - não-inertes;
- resíduos de classe III - inertes.

Consideram-se como resíduos sólidos perigosos os resíduos sólidos ou mistura de resíduos sólidos que, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar risco à saúde pública, provocando ou acentuando, de forma significativa, um aumento de mortalidade ou incidência de doenças, e/ou apresentarem efeitos adversos ao meio ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada.

São considerados como resíduos sólidos tóxicos determinados resíduos do processamento industrial que apresentam, em teste de lixiviação, determinados elementos ou compostos acima de níveis fixados em normas ou regulamentos. Esses elementos ou compostos tóxicos, que conferem periculosidade ao resíduo são: cromo total, cádmio, mercúrio, chumbo, arsênio, bário, selênio, cianeto, prata, compostos organo-clorados,

compostos organo-fosforados e produtos contendo bifenil-policlorado. A presença de alguns desses elementos ou compostos acima de certa concentração, no resíduo sólido, leva a considerá-lo como perigoso, ou seja, resíduo de classe I.

Os resíduos de classe II – não-inertes são aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos de classe I - perigosos ou de resíduos classe III – inertes e apresentam no teste de solubilidade, segundo NBR 10005, algum constituinte acima do recomendado. Os resíduos não inertes podem ainda apresentar propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

Resíduos inertes são quaisquer resíduos que, quando amostrados de forma representativa e submetidos a um contato estático ou dinâmico com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões da potabilidade de água, excetuando-se os padrões de espectro, cor, turbidez e sabor.

4.1.2 Processo de geração da drenagem ácida de mina (DAM)

A drenagem ácida de mina é formada através de mecanismos de oxidação do composto dissulfeto de ferro (FeS_2) que ocorre em grande quantidade associado ao carvão, e ao entrar em contato com o oxigênio e água presentes desde as minas subterrâneas, nos efluentes provenientes do processo de beneficiamento do carvão, na infiltração de bacias de decantação de finos de carvão e depósitos de rejeitos das unidades de beneficiamento, sendo que nestes depósitos permanecem constantemente em contato com intempéries e gerando assim a drenagem ácida de mina.

Geralmente ocorrem associados ao carvão quantidades relevantes de metais pesados tais como ferro, manganês, chumbo, zinco, entre outros, nocivos às diversas formas de vida, onde através da ação das intempéries há a lixiviação e solubilização desses metais, sendo transportados até os leitos dos rios, lagos e bacias hidrográficas comprometendo a sobrevivência das espécies a sua volta. A solubilização desses metais traz como consequência o abaixamento do pH na faixa de 2,5 – 4,0 (MENEZES, 2000 p. 27).

O processo de beneficiamento inicia-se com a extração do carvão bruto (ROM) das minas de subsolo ou a céu aberto, sendo em seguida transportado até as unidades de beneficiamento onde inicialmente sofre redução granulométrica, e posteriormente através de separação densimétrica, o carvão é separado do rejeito. A água é utilizada em grande quantidade nesta etapa de separação.

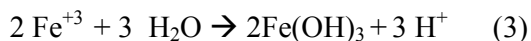
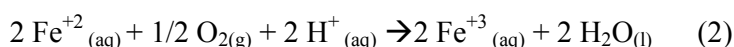
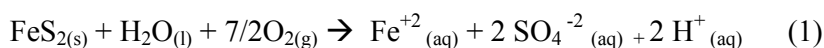
Esta etapa também é conhecida como lavagem do carvão. Para fazer este beneficiamento são necessários por tonelada de carvão bruto 2 m³ de água, sendo que 80% dessa água sai do processo como efluente que gera a drenagem ácida de mina. Durante esta etapa os finos de carvão, ou a parte do carvão situada geralmente com tamanhos de partículas inferiores a 0,60mm é direcionado juntamente com este efluente gerado na lavagem do carvão, sendo destinado até as instalações de beneficiamento de finos de carvão.

As instalações de beneficiamento de finos de carvão consistem basicamente em concentrar o carvão em diversos equipamentos como hidrociclones, espirais, mesas concentradoras e células de flotação; logo após os efluentes gerados no beneficiamento são direcionados para as bacias de decantação.

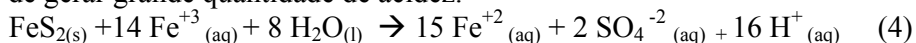
A Carbonífera Metropolitana S/A, responsável pelo projeto de desenvolvimento e aplicação de novas tecnologias para o tratamento da drenagem ácida de mina em atividade no município de Treviso/SC, produziu somente no ano de 2003 segundo o Siecesc (2005, p.3), cerca de 1,3 milhões de toneladas de ROM (Run of mine) obtendo-se 500 mil toneladas de

carvão mineral vendável, gerando assim 800 mil toneladas de rejeito de carvão. Estes rejeitos são depositados em aterros situados nas proximidades das unidades de beneficiamento do carvão ficando expostos à ação natural do intemperismo; em consequência disso há a geração da drenagem ácida de mina.

As reações que formam a drenagem ácida de mina podem ser descritas nas reações (1),(2) e (3). A reação inicial é a oxidação do sulfeto de ferro pelo O₂ atmosférico, liberando sulfato, Fe⁺² e íons de H⁺ em solução (MENEZEZ, 2000, p. 28).



No entanto, quando o pH do meio fica abaixo de 3,5, o íon férrico (Fe⁺³) passa a ser o principal componente responsável pela oxidação da pirita, sendo reduzido novamente a íon ferroso (Fe⁺²), como descrito na reação (4). A partir daí o oxigênio passa a ter um papel indireto na oxidação descrita na reação 1, tornando o processo um ciclo contínuo com capacidade de gerar grande quantidade de acidez.



Este ciclo é mantido constante até que a pirita disponível aos agentes da reação seja toda consumida no processo. A oxidação do ferro ferroso a férrico controla a produção de acidez na drenagem ácida de mina.

Com águas de pH menor que 4,5 a oxidação química do ferro é extremamente lenta prevalecendo a oxidação bacteriana que vive autotroficamente a partir da energia retirada da oxidação do ferro inorgânico e de alguns compostos de enxofre. Quando a água está a pH maior de 4,5 a oxidação ocorre sem a mediação bacteriana, que contribui significativamente para o desenvolvimento de condições ácidas em minas (MENEZEZ, 2000,

p. 29).

4.1.3 Processo de obtenção do lodo de DAM

A Carbonífera Metropolitana, em convênio com o Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas (IPAT/UNESC), preocupou-se em ter um maior controle de seus impactos ambientais decorrentes da contaminação dos recursos hídricos provenientes das atividades de lavra e beneficiamento de carvão mineral, descritas no item anterior. Inicialmente, foi desenvolvido em escala piloto um projeto de tratamento de drenagem ácida de mina na Caixa de Embarque da Vila Fiorita, utilizando-se de um processo de flotação ar dissolvido, já com resultados concretos em escala de laboratório e piloto. Esta unidade está projetada para tratar $5\text{m}^3/\text{h}$ de efluente ácido, a estação a que se refere pode ser visualizada na figura 01. Através desta estação foi projetada uma outra em escala industrial já em fase de licitação, com sua capacidade de $280\text{m}^3/\text{h}$, sendo estes provenientes de todas as atividades da mineração, desde extração até o estoque de rejeitos e carvão beneficiado.



Figura 1. Estação de tratamento de efluentes na Caixa de Embarque (MENEZES, 2002 p 17).

A estação em escala piloto consiste em captar toda água precipitada no pátio da estação de embarque e direcioná-la em canaletas para um tanque de tratamento físico-químico

e de captação (figura 2). Neste tanque o efluente já começa a ser tratado; inicialmente é neutralizado com cal (hidróxido de cálcio) onde o pH começa a ser aumentado. Logo o efluente é bombeado para os tanques de equalização da ETE, onde o pH do efluente é elevado a 8,5 pela adição novamente de cal (hidróxido de cálcio) de modo que haja a formação de precipitados sob a forma de hidróxidos e óxidos, dos diferentes metais tendo-se o ferro em maiores quantidades dissolvido no efluente devido à oxidação da pirita (figura 3).



Figura 2. Tanque de captação e tratamento físico (MENEZES, 2002 p.12).



Figura 3. Tanque de equalização para neutralização do efluente (MENEZES, 2002 p. 14).

O pH do efluente é monitorado por meio de pHmetro (sistema de controle automático em linha) na saída dos tanques de equalização. A quantidade de cal é controlada por meio de bomba dosadora.

Na etapa seguinte o efluente é conduzido por gravidade à célula de flotação composta por câmara de flotação interligada (mistura rápida e lenta). No primeiro tanque ocorre a mistura rápida através da adição de oleato de sódio ao efluente já neutralizado, iniciando a formação de agregados de precipitados metálicos. Na sequência, o efluente segue para o tanque de mistura lenta, onde interligado ao primeiro ocorre a formação e crescimento dos agregados.

O efluente segue por gravidade para a câmara de flotação, onde a água saturada com ar dissolvido é despressurizada e injetada pela parte inferior da câmara, formando microbolhas. Estas microbolhas aderem-se às partículas e os agregados formados ascendem ao topo da célula de flotação, onde são removidos por um sistema de raspagem mecanizado. O concentrado flotado segue por gravidade ao sistema de secagem do lodo (MENEZES, 2002 p. 15).

Na figura 4 pode-se visualizar a célula de flotação empregada no tratamento de efluente.



Figura 4. Célula de flotação em escala piloto (MENEZES, 2002 p. 15).

O efluente tratado é removido pela parte inferior da câmara, por meio de um sistema de controle de nível por vasos comunicantes, seguindo então para os leitos de filtragem compostos por uma camada superficial de brita, uma camada de pedrisco e uma base de areia grossa (figura 5).



Figura 5. Efluente tratado com sistema FAD, com separação sólido-líquido (MENEZES, 2002 p16).

Um resumo destas etapas necessárias ao tratamento de efluente e consequentemente obtenção do lodo de DAM, são visualizadas na figura 6.

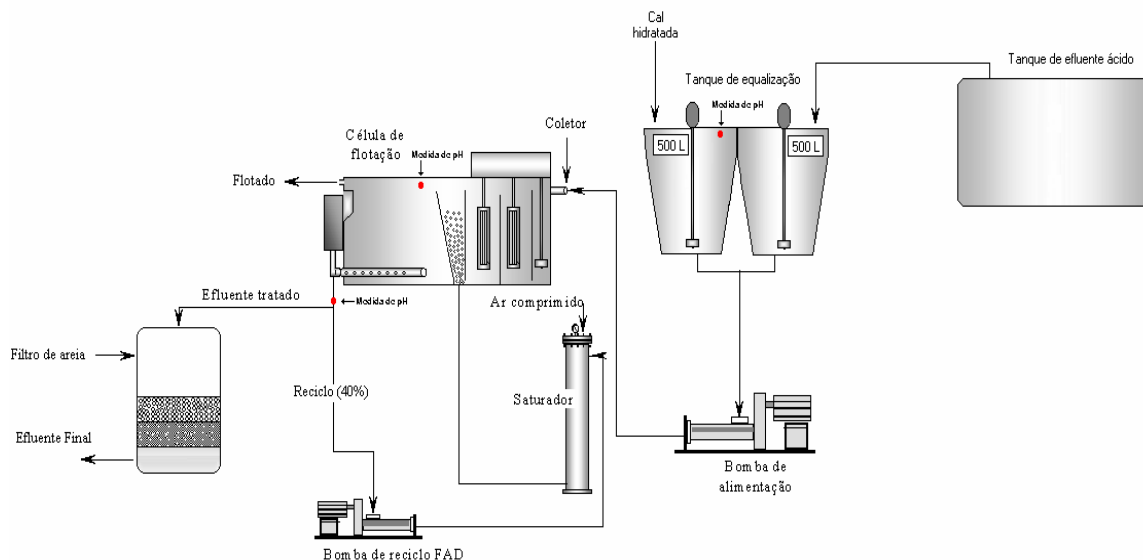


Figura 6. Fluxograma do processo de tratamento de drenagem ácida-DAM, da Carbonífera Metropolitana (MENEZES, 2004 p.5).

A partir deste tratamento há separação sólido-líquido destas águas ácidas sendo gerado um resíduo sólido denominado “lodo de DAM”. Este resíduo foi caracterizado química e físico-quimicamente, segundo as determinações da NBR-10004/1987, e seus resultados classificam-no como resíduo não perigoso, sendo incluído na classe II, conforme apresenta o Anexo (I), necessitando assim de uma destinação final adequada. Vale ressaltar que esta norma referida acima está em desuso, tendo sido revisada e atualizada, a partir de novembro de 2004 a nova versão, NBR-10004/2004 passou a valer. A principal modificação ocorrida foi que deixou de existir a classe III - resíduos inertes, passando a existir somente duas classes:

Classe I – resíduos perigosos

Classe II – resíduos não-perigosos

Classe II A - Inerte

Classe II B – Não Inerte

4.2 Pigmentos Inorgânicos

Pigmentos inorgânicos são utilizados em diversos ramos da indústria tanto na formulação de tintas, indústria de resinas, polímeros e principalmente na cerâmica de revestimentos, onde geralmente são empregados na coloração de esmaltes, e também na coloração da massa, obtendo-se produtos da classe grês porcelanato.

De acordo com Alarcón (1992 p. 167) os pigmentos empregados em cerâmica devem tratar-se de estruturas cristalinas estáveis a altas temperaturas, ser materiais insolúveis no vidrado matriz ao qual são inseridos e ser materiais com boas propriedades físicas que não modifiquem as características de resistência mecânica à abrasão e os agentes atmosféricos.

Segundo Heine (1998 apud MILANÊZ, 2003 p.16), o significado da palavra pigmento originou-se no século passado. De acordo com os padrões aceitos, a palavra pigmento significa uma substância constituída de pequenas partículas que são praticamente insolúveis no meio aplicado.

A principal diferença entre pigmentos orgânicos e os inorgânicos é a solubilidade no meio ao qual os mesmos são inseridos, sendo que os pigmentos orgânicos, também chamados de corantes, são solúveis e os pigmentos inorgânicos são insolúveis.

4.2.1 Classificação dos pigmentos inorgânicos

Existem diferentes classificações atribuídas aos pigmentos de modo geral, à medida que os processos industriais evoluem, no sentido de desenvolvimento de aplicações de novos pigmentos, surgindo assim novas classificações. As classificações comumente encontradas na literatura são referentes à cor, estrutura e natureza química, conforme a classificação apresentada na tabela 1.

Tabela 1: Classificação dos pigmentos inorgânicos baseada na cor e propriedades químicas

Termos	Definição
Pigmentos brancos	O efeito óptico é causado pela não seletividade da dispersão da luz (exemplos: dióxido de titânio e sulfeto de zinco)
Pigmentos coloridos	O efeito óptico é causado pela absorção seletiva da luz e também pela grande seletividade de dispersão da luz (exemplos: óxido de ferro vermelho e amarelo, cromo amarelo, cobalto azul).
Pigmentos pretos	O efeito óptico é causado pela não seletividade de absorção da luz (exemplos: pigmentos de carbono, óxido de ferro).
Pigmentos de brilho: metalizados, nacarados e de interferência.	O efeito óptico é causado pela reflexão regular e interferência.

Fonte: MILANÊZ, 2003 p.18.

Classificação de acordo com Evans (1968 apud Alarcón, 1992,p.169) onde fez uma classificação sistemática de pigmentos cerâmicos baseada na estrutura cristalina, conforme apresentada na figura 7:

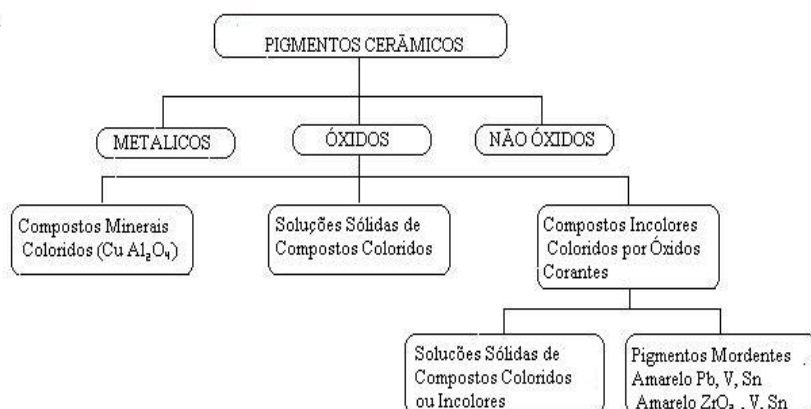


Figura 7. Classificação dos pigmentos cerâmicos segundo Evans (ALARCÓN, 1992 p. 169).

Segundo Milanez (2003, p.18) diz que a Associação de Fabricantes de Cores Secas dos Estados Unidos estabelece uma classificação geral de todos os pigmentos inorgânicos, denominados de “Óxidos Metálicos Mistos” que compreende quase toda as cores de uso em cerâmica, vidros e esmaltaria. A figura 8 mostra esta classificação.

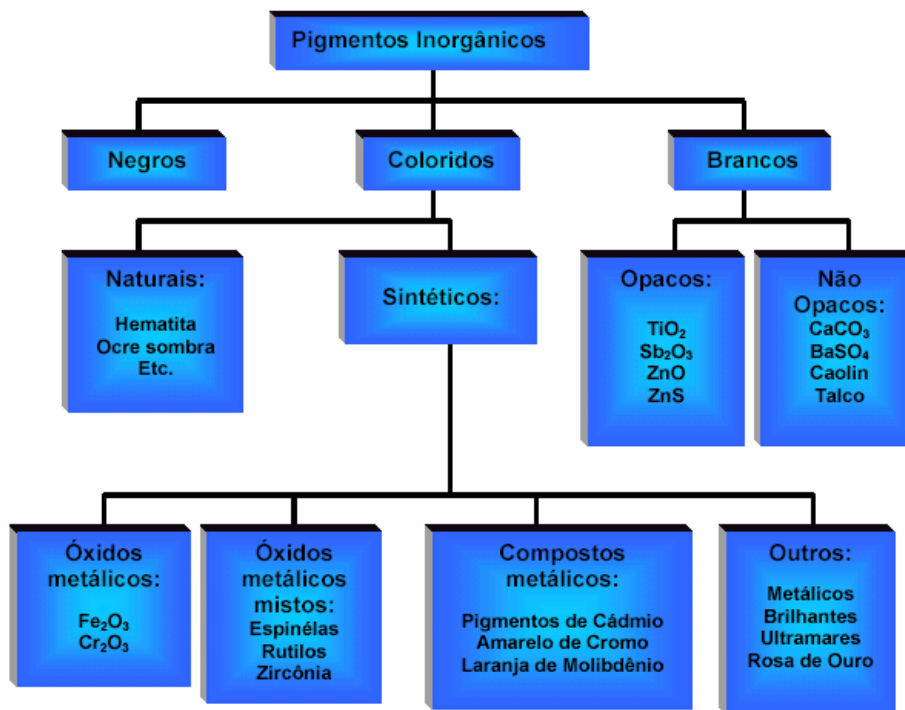


Figura 8. Principais grupos da classificação da Associação de Fabricantes de Cores Secas dos Estados Unidos (ESTEFANI, 1998 apud MILANEZ, 2003, P. 19).

4.2.2 Estruturas dos Pigmentos

Os pigmentos inorgânicos, de maneira geral, são formados por uma fase hópede onde está contido o componente responsável pela pigmentação, sendo este chamado de cromóforo (cátion de transição), podendo existir também componentes modificadores que estabilizam propriedades de pigmentação bem como a sua tonalidade.

Com poucas exceções os pigmentos inorgânicos são óxidos, sulfetos, hidróxidos, silicatos, sulfatos ou carbonatos, e normalmente consistem de partículas de um simples componente, por exemplo, óxido de ferro vermelho, α - Fe_2O_3 , com estruturas cristalinas bem definidas (BONDIOLI, 1998 apud MILANEZ, 2003, P. 19).

Para Alarcón (1992, p.167), a estrutura cristalina onde se vai alojar o elemento cromóforo pode ser simples, como por exemplo óxidos constituídos por metais de transição e terras raras: Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , CoO , ou também podem ser estruturas complicadas, com ampla variedade cristaloquímica.

Dentre os principais óxidos constituídos por metais de transição, tem-se: o ferro, o cromo e cobre, que formam cristais coloridos, obtendo-se pigmentos com solubilidade limitada quando inseridos na formulação de um vidro cerâmico. Estes cristais são estáveis termicamente após etapa de calcinação, nas quais transformam-se em espinélios coloridos.

Os espinélios são estruturas representadas por $\text{B}^{2+} \text{A}_2^{3+} \text{O}_4$ possuindo cela unitária de 32 átomos de oxigênio, 8 átomos de B^{2+} em posições tetraédricas e 16 átomos A_2^{3+} em posições octaédricas (NORTON, 1973, p.264).

Mais adiante, na parte experimental, será estudada a influência dos íons metálicos constituídos por cátions B^{2+} responsáveis pela formação da estrutura dos espinélios coloridos, os quais são caracterizados pelos cátions Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} e Ca^{2+} e utilizados na formulação, sendo destes provenientes do lodo Fe^{2+} e Ca^{2+} e os cátions Cu^{2+} e Zn^{2+} são provenientes dos pigmentos comerciais.

Para os cátions (Al^{3+} , Fe^{3+} e Cr^{3+}) que representam o A_2^{3+} , os dois primeiros elementos (Al^{3+} , Fe^{3+}) são provenientes do lodo de DAM, e o Cr^{3+} do pigmento comercial.

Os pigmentos do grupo dos espinélios são formados pela associação de um óxido trivalente com um óxido bivalente, podendo, portanto, ser representados como ROR_2O_3 . A estrutura cristalina é bastante complexa. Os íons de oxigênio encontram-se densamente

empacotados em planos paralelos às faces dos octaedros. Os cátions bivalentes (Co^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , etc.) estão rodeados por quatro íons de oxigênio em disposição tetraédrica e octetraédrica, enquanto os cátions trivalentes (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , etc.) estão cercados por seis íons de oxigênio nos vértices do octaedro. Cada íon de oxigênio está ligado a um cátion bivalente e a três cátions trivalentes (KLEIN,1999, apud MILANEZ, p.20).

A Figura 9 apresenta o modelo estrutural de uma célula unitária espinélica.

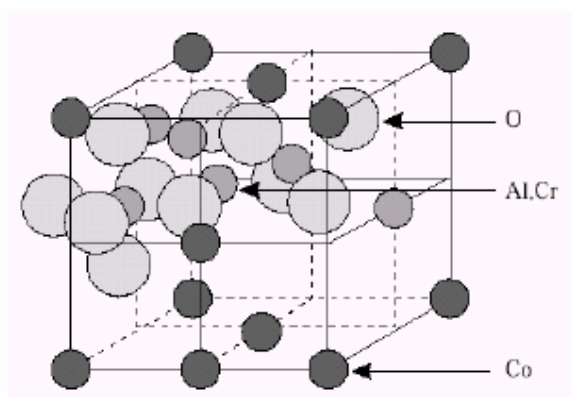


Figura 9. Representação do modelo de uma célula unitária – estrutura espinélio (MASLENNIKOVA, 2001, apud MILANEZ, 2003, p. 20)

Para Castelló (2001, p.207) “óxidos com estruturas espinélicas estão sendo estudadas novas possibilidades de uso, principalmente quanto a estabilidade dos íons em coordenações octaédricas e tetraédricas, podendo ser divididos em compostos minerais coloridos e os que servem como rede hospede através da inclusão de outro cátion [...]”.

4.2.3 Propriedades dos pigmentos

As propriedades dos pigmentos estão diretamente ligadas com as características da sua estrutura cristalina, composição química bem como a morfologia das partículas que a

constituem, levando-se em conta a forma, tamanho, e tratamento recebido durante a fabricação para obtenção da cor ao pigmento. As formas são agregados, aglomerados ou floculados. Estas são formas prováveis em que o material em estudo (lodo de DAM) deve apresentar-se devido ao processo ao qual o mesmo foi gerado.

Quando se tratar de pigmentos com aplicação em vidrados os mesmos devem:

- Possuir solubilidade relativamente baixa;
- Ter estabilidade térmica, principalmente no sentido de não reagir liberando gases, o que poderia ocasionar defeitos de ordem técnica à superfície do vidrado;
- Ter tamanho de partícula adequado, geralmente compreendido entre 0,1 e 20 μm tornando-o mais reativo.

Além destas também devem apresentar, as descrito abaixo:

- Propriedades químicas e físicas: composição química, conteúdo de sais e umidade, conteúdo de matéria solúvel em água e ácidos, tamanho de partícula, densidade e dureza;
- Propriedades de estabilidade: retenção de brilho, resistência em relação à luz, tempo, calor e propriedades anticorrosivas ;
- Comportamento em aglutinantes: interação com as propriedades dos mesmos, dispersibilidade, propriedades especiais em certos aglutinantes, compatibilidade e efeito de solidificação (MILANEZ, 2003, p.21).

4.2.4 Descrição das etapas necessárias à obtenção do pigmento

4.2.4.1 Mistura dos óxidos metálicos

A mistura destes pode ser feita a seco ou a úmido até que se chegue a uma

homogeneidade ou mistura ideal. A mistura a seco é mais utilizada quando se têm sais solúveis, pois o líquido pode evaporar carregando-os à superfície e destruindo a mistura.

O tamanho de partícula extremamente pequeno produz a melhor mistura, entretanto, quando mais fino for, tem-se o inconveniente de criar problemas de agregação provocada por forças adesivas (forças de Van der Waals) (ZASSO,1997 apud MILANEZ, 2003 p. 26).

Na mistura pode ocorrer segregação das partículas quando submetido a movimentos de translados durante a mistura, causada principalmente pela diferença do tamanho e/ou de densidade de partícula.

A mistura pode ser efetuada em um moinho de bolas, movimentando-se no interior juntas à parede do moinho, durante o giro, até caírem por gravidade ao atingir um ângulo de 90° com a horizontal, no caso de moinhos horizontais, promovendo melhor eficiência (RIBEIRO et al, 2001 apud MILANEZ, 2003, p.27).

4.2.4.2 Processo de Calcinação

A calcinação se faz necessária a fim de proporcionar ao pigmento a obtenção de fases cristalinas estáveis. Consiste em um processo no qual se eleva a temperatura ideal onde ocorrem as reações no estado sólido, sendo de desidroxilação, decomposição de carbonatos e eliminação de voláteis decorrentes de eliminação de matéria orgânica, sendo estas as que ocorrem com maior frequência. A temperatura e a atmosfera empregadas no processo de calcinação variam para cada pigmento, sendo estas variáveis de fundamental importância na produção da cor que se deseja.

Os fornos empregados são intermitentes ou contínuos com temperaturas máximas compreendidas entre 700°C e 1400°C, na maioria dos casos. Para que se tenha um produto

homogêneo é necessário que os desvios de temperatura sejam minimizados (MILANEZ, 2003, p. 27).

4.2.4.3 Moagem dos pigmentos

Os pigmentos obtidos através de calcinação dos óxidos constituintes, conforme item anterior, podem apresentar-se pulverulentos, sinterizados ou aglomerados.

Para sua aplicação é imprescindível reduzir o tamanho de seus agregados e aglomerados a partículas com tamanho médio de 1 a 12 μm (ZASSO 1997, apud MILANEZ, 2003, p. 28).

Só é possível obter os tamanhos de partículas, nas condições citadas acima, através de moinhos de microesferas ou comumente chamados de micronizadores.

4.3 Descrição da Cor

Quando se falar de cor deve-se referir a uma percepção humana, não estando ligada diretamente com uma propriedade de um objeto, ou seja, é a impressão que a luz refletida pelos corpos produz no olho humano.

Segundo Castelló (2001, p.189) a luz visível é uma pequena parte do espectro da radiação eletromagnética compreendida entre 400 à 700 nm. A cor é definida como a sensação causada por uma luz visível recebida ou percebida pelo olho humano.

“O vermelho parece vermelho porque o objeto absorve todos os comprimentos de onda da radiação incidente menos a correspondente à cor vermelha, que é o que vemos; um objeto branco reflete os comprimentos do espectro visível” (PERÉZ, 1996, p.79).

“As cores do espectro para cada um dos comprimentos de onda são: de 400 a 430 nm, violetas; de 430 a 485 nm, azuis; de 485 a 570 nm, verdes; de 570 a 585 nm, amarelos; de 585 a 610 nm, alaranjados e por volta de 610 nm, vermelhos” (BILLMEYER, 1981 apud MILANEZ, 2003, p. 33).

Já para Castelló (2001, p.189) as cores do espectro são o resultado de cada um dos comprimentos de onda conforme tabela 2:

Tabela 2: Relação entre a cor absorvida e a cor visível .

λ (nm)	Cor absorvida	Cor visível
400 – 435	Violeta-vermelho	Verde-amarelo
435 – 480	Azul	Amarelo
480 – 490	Azul-verde	Alaranjado
490 – 500	Verde-azul	Vermelho
500 – 560	Verde	Púrpura
560 – 580	Verde-amarelo	Violeta-vermelho
580 – 595	Amarelo	Azul
595 – 605	Alaranjado	Azul-verde
605 – 750	Vermelho	Verde-azul

Fonte: Castelló, 2001, p.189.

Em resumo, as cores nos sólidos aparecem porque são sensíveis à luz visível. Se um sólido colorido é irradiado com luz branca, parte da radiação do espectro visível é absorvida. A cor que se vê é a correspondente à radiação não absorvida em seu intervalo de comprimento de onda associado.

4.3.1 Atributos da cor

As cores do ponto de vista sensorial, podem ser definidas por três características:

→ Luminosidade: Sensação visual que se percebe de uma superfície ao emitir a esta mais ou menos luz. É o que corresponde com a variável fotométrica, sensação de luminosidade causada por um corpo que parece refletir ou transmitir uma fração da luz incidente.

→ Tom: é a sensação visual que se nomeia como azul, verde, amarelo, entre outros. Apresenta um comprimento de onda característico correspondente a cada cor em seu espectro.

→ Saturação: é um atributo da sensação visual onde se estima a proporção de pureza total. “A pureza de uma luz colorida é a proporção entre a luz pura da cor dominante e a luz branca necessária para produzir a sensação. É através da saturação que o rosa é discriminado do vermelho, e o azul celeste do azul royal” (MILANEZ, 2003, p.35).

4.3.2 Origem da cor nos sólidos inorgânicos.

O mecanismo que origina a cor, tanto no caso da absorção como no caso da reflexão seletiva, baseia-se na oscilação harmônica dos átomos de uma substância corante.

Segundo Castelló (2001, p.190) “os pigmentos mais usados na indústria cerâmica são aqueles compostos por elementos de transição, os quais se caracterizam por apresentar os orbitais d (metais de transição) ou f (terras raras) incompletos e que possibilitam os fenômenos responsáveis pela cor”.

De acordo com Norton (1973, p. 259) “nem todos os íons têm a configuração eletrônica que permite absorção na faixa visível, somente os elementos que têm uma camada incompleta de elétrons, tais como os elementos de transição e os elementos de terras raras.”

Outro fator que deve ser levado em consideração quanto à origem da cor nos sólidos inorgânicos são as transições de elétrons entre bandas de energia, ou também em função do número de coordenação do metal e da natureza de sua formação, influenciando no estado de oxidação do metal.

4.3.3 Medida da cor

Para que um objeto apresente cor é necessário que o mesmo seja submetido a uma fonte luminosa correspondente à fração de energia do espectro S , o qual exerce uma influência considerável no desenvolvimento da cor no objeto. Quando um objeto colorido é iluminado parte desta luz incidente é absorvida e outra refletida.

A proporção de luz refletida R é definida como fator de remissão, o qual é a razão da luz refletida por um objeto iluminado a um certo comprimento de onda e a luz refletida por uma superfície idealmente branca. A curva de remissão $R = f(\lambda)$ constitui a magnitude física de toda cor, sendo a energia luminosa que penetra no olho igual ao produto $R \times S$ (MILANEZ, 2003, p.34).

A cor é percebida após o processamento do estímulo recebido pelo cérebro humano possuindo então estímulos diferentes para cada cor devido a seus espectros característicos, sendo assim possível diferenciá-las. Os espectros referentes às cores (vermelho, verde e azul) podem ser visualizados na figura 10.

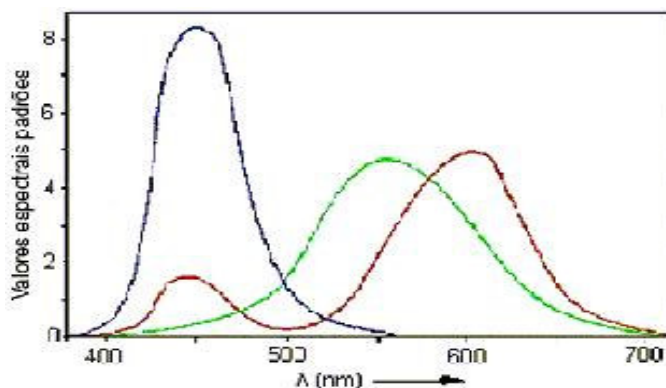


Figura 10. Valores espectrais padrões em função de comprimento de onda (LIEC, 2005 p.2).

O olho humano é capaz de identificar pequenas diferenças de cor devido à sensibilidade da retina. Pode-se comparar opticamente sob luz padronizada a cor de um objeto particular, com uma série de cores padrões, medindo-se tons e intensidades. Mas este método apresenta algumas desvantagens, como por exemplo um objeto com uma cor indefinida pode levar a diferentes interpretações pois o olho humano tem uma memória para a cor.

Existem métodos mais precisos para se medir cor, tais como a espectroscopia na região do UV-visível e por meio de coordenadas colorimétricas CIELab.

A utilização de espectrofotômetros baseia-se na medida da reflexão de luz, por parte de um objeto, a diferentes comprimentos de onda, resultando em uma curva que pode ser comparada com a obtida através de um padrão. Este é um método bastante preciso (PÉREZ, 1996, p.80).

A figura 11 ilustra o princípio de um espectrofotômetro, que é constituído de um monocromador onde uma luz branca é usada para irradiar o corpo de prova. Por meio de uma célula fotoelétrica, a luz refletida é medida pelo galvanômetro (LIEC, 2005, p.2).

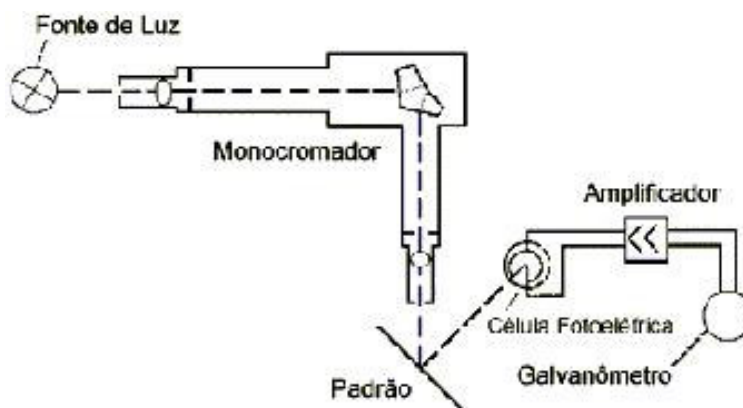


Figura 11. Princípio de um espectrofotômetro (LIEC, 2005 p.2).

Já através do método de medição desenvolvido pela "Comission Internationale de L'Éclairage - C.I.E." ou seja (Comissão Internacional de Iluminação) estabelece um espaço colorimétrico xyZ , conforme figura 12, o qual baseia-se no sistema de percepção das cores pelo olho humano (triestímulos). A localização dos pontos correspondentes a cada cor é calculadas matematicamente a partir da intensidade relativa dos comprimentos de onda correspondentes às cores vermelho (x), verde (y) e azul (z), no espectro da cor que se quer caracterizar. Todas as tonalidades estão dispostas ao longo da linha mais externa do diagrama cromático e o grau de saturação aumenta do centro para as bordas da figura (MILANEZ,2003 p.37).

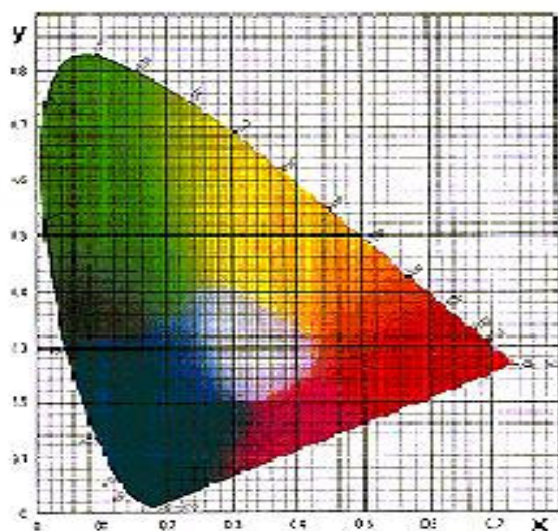


Figura 12. Diagrama cromático Yxy (MELCHYADES, 1999 apud MILANEZ, 2003, p.37)

Este método não apresenta uma diferenciação nítida das cores. Então é necessário se fazer a conversão dos valores para as coordenadas L^* , a^* , b^* , do sistema CIELAB. Na figura 13 pode-se visualizar este sistema de medição. Desta forma, pode-se utilizar padrões numéricos de cor, definindo tolerâncias nestes padrões.

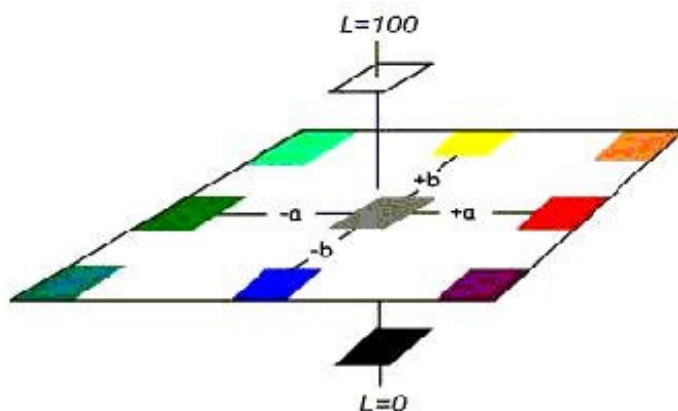


Figura 13. Cores no sistema L, a, b Hunter Associates Laboratory Inc, Faifers, Virginia, USA. (LIEC, 2005 p.2).

Os valores dos estímulos segundo X, Y, e Z são transformados em valores que são agora representados nos eixos igualmente ortogonais; L^* , eixo central da luminosidade, que numa escala de 0 a 100 representa o percurso do espaço cor, desde o preto ao branco; a^* o eixo que representa a variação entre o verde, valores negativos, ao vermelho, valores positivos; e por fim o eixo b^* , que representa a variação de azul, valores negativos ao amarelo, valores positivos. Os eixos a^* e b^* interceptam por ângulos retos a origem (0,0), correspondente ao ponto acromático. A direção perpendicular ao eixo negro-branco é uma indicação da tonalidade, e a distância para este eixo é indicação da intensidade da cor ou saturação (MILANEZ, 2003 p.38).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas as etapas necessárias para o desenvolvimento de pigmentos inorgânicos bem como as metodologias realizadas para a caracterização do resíduo utilizado, as formulações desenvolvidas incorporando o resíduo a outros óxidos metálicos e aplicação tecnológica realizada em esmaltes para revestimentos cerâmicos.

Os ensaios necessários para formulação dos pigmentos inorgânicos foram realizados nas dependências do Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas (IPAT), pertencente à Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), no Laboratório de Águas, Efluentes e Carvão pertencente à Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC), no Centro de Tecnologia de Materiais (CTCmat), e no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) pertencente ao Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná. Estes ensaios foram realizados com intuito de caracterizar quimicamente o resíduo, obter classificação do resíduo e identificar as fases mineralógicas a fim de se estabelecer uma metodologia ideal na incorporação do lodo na composição de pigmentos inorgânicos.

Os óxidos metálicos utilizados nas formulações as quais o lodo foi incorporado e algumas calcinações foram realizados pela Unidade de Corantes da empresa Colorminas Colorificio e Mineração. Já as aplicações e testes com os pigmentos na coloração de vidrados cerâmicos foram feitas na indústria de fritas cerâmicas Vidres do Brasil, e os testes colorimétricos foram realizados na indústria de revestimentos cerâmicos Portinari.

5.1 Fluxograma do Processo

A figura 14 apresenta um fluxograma básico do processo adotado para a

formulação de pigmentos inorgânicos a partir do lodo de DAM.

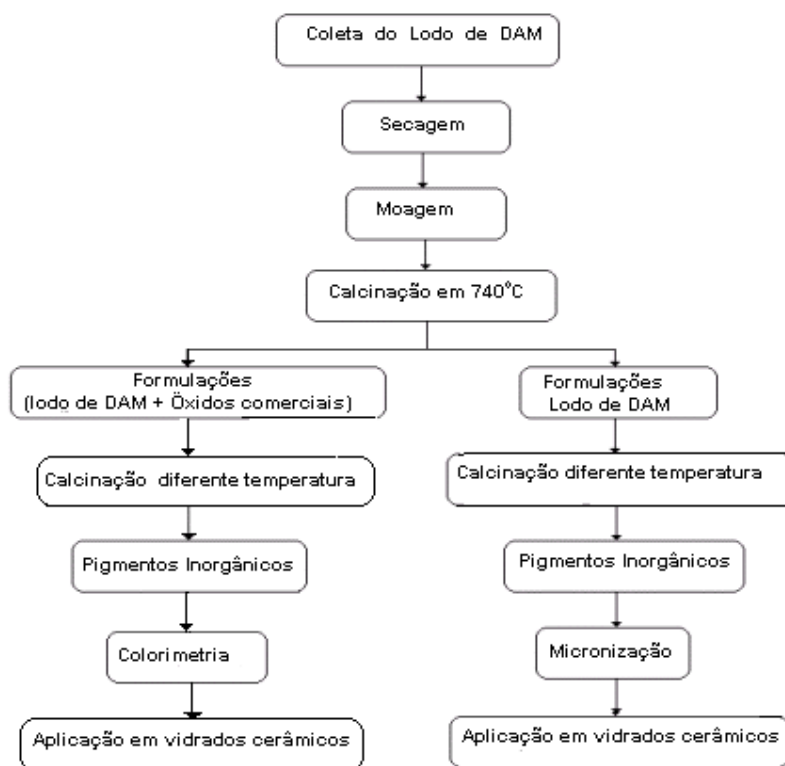


Figura 14. Fluxograma do processo de formação de pigmentos inorgânicos.

5.2 Coleta da amostra de lodo de DAM

A coleta do lodo foi realizada nos tanques de armazenamento na unidade piloto da estação de tratamento de drenagem ácida de mina DAM na Caixa de Embarque da Vila Fiorita pertencente a Carbonífera Metropolitana S/A, localizada no município de Siderópolis/SC, descrito no item 4.1.2. A amostragem procedeu de acordo com NBR 10007 – Amostragem de resíduos, sendo supervisionada por técnicos da empresa.

5.3 Secagem e preparação de amostra de lodo de DAM

A etapa de secagem do lodo foi feita em uma estufa de secagem e esterilização da marca FAN EM a temperatura de 105 °C por um período de aproximadamente 8 horas. Após a secagem do lodo foi realizada a etapa de moagem objetivando uma melhor homogeneização e dispersão das partículas, pois as mesmas apresentaram a formação de grumos ou aglomerados de partículas depois da secagem. Esta operação foi realizada em um gira moinho excêntrico da marca SERVITECH, onde os grumos foram reduzidos a um tamanho de partícula inferior a 0,25 mm, conforme Norma Técnica NBR-8292.

Concluída esta etapa, foram pesadas duas amostras, sendo que a primeira contendo 150 gramas e a segunda com 300 gramas, ambas pesadas em balança analítica da marca MARTE com resolução de 4 (quatro) casas decimais.

5.4 Caracterização do lodo in natura

Em seguida serão descritas as técnicas de caracterização física, química e mineralógica utilizadas para melhor estudar o comportamento do lodo de (DAM) na sua incorporação a outros óxidos, bem como avaliar o seu comportamento térmico.

5.4.1 Determinação da umidade total

A determinação da umidade total foi realizada conforme NBR-8293, utilizando os mesmos equipamentos e as mesmas condições empregadas para a secagem do lodo, descritos

no item 5.3. O lodo de DAM utilizado neste ensaio foi amostrado nos leitos de secagem situados na estação de tratamento de efluente conforme item 5.2.

5.4.2 Análise Química Quantitativa do lodo

5.4.2.1 Análise das diferentes formas de enxofre

A amostra contendo 150 gramas foi destinada à análise de enxofre (total, sulfático, pirítico e orgânico), realizada no Laboratório de Águas, Efluentes e Carvão (LAEC). Esta análise se faz necessária a fim de determinar as diferentes formas possíveis de enxofre que poderão estar contidas no lodo.

A análise de enxofre total é a somatória dos enxofres pirítico, sulfático e orgânico, sendo este calcinado a uma temperatura de 1350 °C, e necessitando de 0,20 gramas de amostra para execução do ensaio, conforme determina a Norma Interna PSO-020-LC. O equipamento utilizado para confecção desta análise foi o LECO-SC-432.

A análise de enxofre orgânico é obtida através da equação 5, conforme determina a Norma Interna PSO-023-LC:

$$SO = ST - (SS + SP) \quad (5)$$

Sendo,

SO = Enxofre orgânico;

ST = Enxofre total;

SS = Enxofre sulfático;

SP = Enxofre pirítico.

O enxofre sulfático é determinado segundo determina a Norma Interna PSO-022-LC. Já a análise de enxofre pirítico é segundo a Norma Interna PSO-021-LC. As análises de enxofre sulfático, pirítico e orgânico são obtidas por métodos analíticos.

5.4.2.2 Análise química por fluorescência de raios-X

A segunda amostra com 300 gramas foi encaminhada ao CTCmat para a realização de análise química por fluorescência de raios-X segundo a Norma Interna PT-CC-051, 054, 149, 151, objetivando determinar os óxidos presentes na massa do lodo.

5.4.3 Distribuição dos tamanhos de partículas por Difração de Raios Laser.

Também foi necessário ao desenvolvimento da pesquisa a realização da determinação da distribuição de tamanhos de partículas segundo a Norma Interna pelo método adaptado do PR-CC-062 (procedimento interno – CTCMAT) de Difração a Laser, utilizando o equipamento CILAS 1064 Líquido na faixa entre 0,04 μm – 500.00 μm /100 classes. O ensaio foi realizado na temperatura de $22,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$, utilizando-se como meio suspensor água deionizada, analisador de tamanhos de partículas – via laser, agitador magnético e balança eletrônica. Procedendo com a análise, inicialmente deve-se pesar 10 g de amostra e adicionar 100 ml de água, onde após a amostra é submetida a uma agitação por 15 minutos. Cumprida esta etapa deve-se retirar uma alíquota de suspensão e adicioná-la ao equipamento e iniciar a leitura. A mesma se faz através de um sistema de circulação interno onde a amostra passa por uma lente de cristal de quartzo (célula de leitura) onde entra em contato com o laser que incide na lente e é desviado pelas partículas, o ângulo formado pelo desvio é captado por

detetores, localizados num anteparo atrás da lente, determinando assim os tamanhos de partícula.

Os resultados são expressos sob a forma de histograma (figura 15), representando a distribuição dos referidos tamanhos de partículas, enquanto que a curva ascendente é cumulativa.

5.4.4 Análise térmica diferencial/termogravimetria (ATD/TG)

Em etapa posterior foi realizada a análise térmica diferencial/termogravimetria (ATD/TG) segundo a Norma Interna pelo método PR-CC-128, através do equipamento STA 409 EP. Para execução desta análise foram necessárias 60,30 mg de amostra, utilizando-se como referência o cadinho de alumina. O parâmetro de referência utilizado foi o ensaio em atmosfera de ar sintético com fluxo de 70 cm³/min e taxa de aquecimento de 20°C/min até 1200°C.

Esta análise é necessária para conhecer a faixa de temperatura em que o lodo se estabiliza termicamente acompanhando a sua perda de massa relativa a reações de decomposição de carbonatos e sulfatos presentes no lodo, desidroxilação. É possível também estabelecer a temperatura em que o lodo será calcinado para posterior formulação do pigmento. A análise gera um gráfico indicando as temperaturas e as reações que ocorrem simultaneamente através de picos exotérmicos e endotérmicos.

5.4.5 Difração de raios-X

Ainda com a amostra de lodo in natura foi realizada a análise mineralógica através de difratometria de raios-X. Este método consiste inicialmente em desagregar e pulverizar as

partículas tornando-as homogêneas para então ser quarteada e reduzir a quantidade até se obter a quantidade desejada. Em seguida a amostra foi posta a secar em estufa a uma temperatura de 100° C por duas horas. Para poder se fazer a leitura a amostra em pó foi compactada em um porta amostra para a leitura da superfície inversa à de compactação, de modo a minimizar efeitos de orientação preferencial. As condições de análise foram: passo de 0,02°, tempo de passo de 0,5 segundo e intervalo de medida, em 2 θ de 3 a 70°. O equipamento utilizado neste método, foi o difratômetro PHILIPS modelo PW 1830 com radiação cobre K α (λ = 1,5418 Å), potência de 40 kV e 30 mA. Na interpretação dos resultados aplica-se o “software” X Pert HighScore, da marca PHILIPS.

5.5 Calcinação a 740° C

Inicialmente partindo-se do lodo já seco e moído conforme item 5.3 foi realizada a etapa de calcinação do mesmo. A calcinação foi realizada a temperatura de 740 °C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min permanecendo por 1 hora nesta temperatura, utilizando-se cadinhos de alumina e um forno mufla Jung com temperatura regulável até 1300°C, sendo que a definição da temperatura para calcinação foi baseada na análise termogravimétrica descrita no item 6.1.4.

A calcinação do lodo se fez necessário a fim de eliminar possíveis elementos voláteis indesejáveis tais como CO₂, SO₂, decorrentes da decomposição de carbonatos, eliminação de matéria orgânica e umidade residual. Em decorrência disso há assim significativa redução de massa, em torno de 30%. Ao final desta etapa foram obtidos 350g de lodo calcinado.

6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Em seguida serão descritos os resultados obtidos com a caracterização do lodo in natura onde posteriormente serão feitas formulações seguidas de calcinações em diferentes temperaturas. Isso se faz necessário afim de se obter os pigmentos inorgânicos e avaliando assim seu comportamento térmico no que se diz respeito a formação de fases cristalinas sendo estas necessárias a obtenção da estabilidade térmica associando-se a cor obtida em cada calcinação .

6.1 Caracterização do lodo in natura

Através dos resultados obtidos com a fluorescência de raios-x, descrita no item 5.4.2.2 foi possível identificar os óxidos que constituem o lodo, como através desta técnica não é possível identificar e quantificar a quantidade de enxofre presente no lodo, onde possivelmente estão presentes em grandes quantidades de sulfatos de Ferro e Cálcio principalmente. Foi então realizado paralelamente a fluorescência de raios-X uma análise onde foi possível identificar as diferentes formas de enxofre presentes em consequência ao processo do qual o mesmo foi gerado, conforme descritos no item 5.4.2.1. Foi feito uma distribuição dos tamanhos de partícula por difração de raios laser com o objetivo de saber se os tamanhos das partículas do lodo estão próximos aos dos pigmentos inorgânicos, seguindo o procedimento descrito no item 5.4.3. Na sequência foi determinado a umidade total do lodo prevendo assim a quantidade de água associada aos sólidos na saída da estação de tratamento. Já para se obter os pigmentos são necessárias calcinações procedidas conforme item 5.5 sendo que a definição das diferentes temperaturas as quais as formulações contendo lodo e lodo incorporado a outros óxidos comerciais foram calcinadas baseando-se nas análise térmica diferencial/termogravimetria, e por fim a verificação das fases cristalinas obtidas com estas calcinações através da difração de raio-x. Estas considerações são de fundamental importância

na avaliação das características associando-as com as necessárias a obtenção dos pigmentos inorgânicos.

6.1.1 Determinação da Umidade total

Através do método descrito no item 5.4.1 foi obtida uma umidade total de 93,04 %. Cabe ressaltar que no projeto industrial a umidade total prevista do lodo será de 80 % no máximo, isso é devido ao adensamento do lodo por filtros prensa.

6.1.2 Análise Química Quantitativa do lodo

6.1.2.1 Análise das diferentes formas de enxofre

Na tabela 3 está representada as diferentes formas de enxofre.

Ensaio	Resultados
Enxofre sulfático	2,00
Enxofre pirítico	0,47
Enxofre orgânico	0,01
Enxofre total	2,48

Tabela 3: Ensaio das diferentes formas de enxofre contidas no lodo.

A análise das diferentes formas de enxofre obtida através do item 5.4.2.1 refere-se a amostra de lodo in natura estão descritas na tabela 3 e constam no anexo (II).

A quantidade de enxofre sulfático presente em 2% é proveniente da decomposição do dissulfeto de ferro conforme vista na equação (1) isso mostra que quase a maior parte do enxofre presente no lodo está sob forma oxidada que ao ser submetido a

temperatura acima de 1000° C se reduz a óxido de ferro sendo discutido mais adiante. Já a análise de enxofre pirítico refere-se aquele que fica retido na amostra de forma reduzida de dissulfeto de ferro que é apenas 0,47%. Nem todo enxofre está associado ao ferro pois através da análise de difração de raio-x vista na sequência será possível verificar que uma parte do enxofre está sob a forma de sulfato de cálcio, o que provavelmente não foi identificado na análise de enxofre pois a quantidade total foi de apenas 2,48 %, haja visto que a decomposição do enxofre na forma de sulfato de cálcio acontece a temperaturas próximas de 1400° C.

6.1.2.2 Análise química por fluorescência de raios-X

Os resultados desta análise são obtidos conforme item 5.4.2.2, e estão contidos na tabela 4 e conforme constam no anexo (III).

Tabela 4: Resumo informativo da análise química por fluorescência de Raios X.

Identificação	SiO ₂ %	MgO %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO%	Na ₂ O%	P ₂ O ₅ %	K ₂ O %	MnO %	TiO ₂ %	Pfogo%
Lodo de DAM	9,43	9,28	21,10	21,88	17,67	0,37	0,17	N.D	2,57	0,03	30,97
Base Calcinada	11,43	11,24	25,58	26,52	21,42	0,45	0,21	N.D	3,11	0,04	—

Nesta análise foi possível determinar que o óxido de ferro está presente em maior quantidade, sendo importante na obtenção do pigmento marron a base de Fe-Cr-Zn, que é um dos objetivos desta pesquisa, serão definidas mais adiante algumas formulações variando-se a composição química e também a temperatura de calcinação afim de se acompanhar as variações de cor. Também é possível perceber nesta análise que a perda ao fogo é muito

elevada, isso deve-se a enormes quantidades de sulfato de cálcio e ferro decompostas, também umidade residual e decomposição de matéria orgânica.

6.1.3 Distribuição dos tamanhos de partículas por Difração de Raios Laser

Esta distribuição dos tamanhos de partículas são determinados conforme item 5.4.3. Através da figura 15 tem-se o histograma referente à distribuição de partículas do lodo *in natura*.

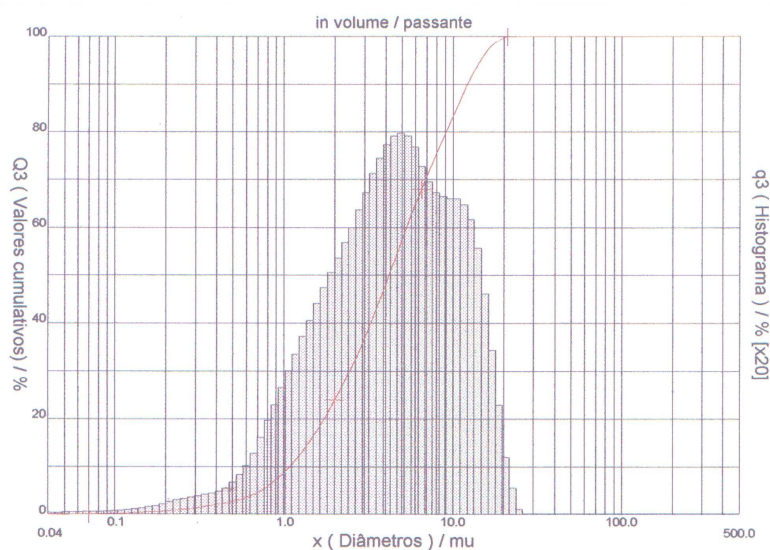


Figura 15. Histograma resultante da distribuição dos tamanhos de partícula referente ao lodo de DAM *in natura*.

Baseando-se no gráfico é possível dizer que a distribuição de tamanhos de partículas comportam-se da maneira apresentada na tabela 5 e também no anexo (IV).

Tabela 5: Resultado dos tamanhos de partículas obtidos através de difração a laser referente ao lodo *in natura*.

Tamanhos de partículas (μm)	Percentuais em peso (%)
1,08	10%
4,19	50%
12,18	90%
23,00	100%

Para aplicação como pigmentos em vidrados cerâmicos é imprescindível reduzir o tamanho de seus agregados e aglomerados a partículas com tamanho médio de 1 a 12 μm (ZASSO 1997, apud MILANEZ, 2003, p. 28).

E como 90% das partículas estão abaixo de 12,18 μm , serão feitas aplicações afim de avaliar a dispersão destas obtendo homogeneidade de cor no vidrado cerâmico.

6.1.3.1 Moagem e micronização das formulações calcinadas

Após realização das calcinações das formulações descritas nas tabelas 12 e 13, foi realizada uma nova moagem a fim de desagregar as partículas, que formaram grumos ou se aglomeraram em decorrência de uma pré-sinterização; isso deve-se à permanência a altas temperaturas. Isto foi mais evidente nas temperaturas de 1200 e 1250° C, e principalmente com as amostras F6 e F10 que por se tratarem de formulações constituídas de 100% de lodo, seu o grau de aglomeração foi maior, já para as formulações que continham outros óxidos tais como F1A e F5 e que foram submetidas as mesmas temperaturas citadas anteriormente, não houve praticamente formação de grumos, isso provavelmente por estar contidos nestas formulações óxidos comerciais já micronizados e com elevado grau de pureza.

Com as amostras F6 e F10 foram realizadas, além de moagem em moinhos convencionais uma etapa de micronização, a fim de desagregar melhor as partículas e também promover uma redução das partículas abaixo de 10 μm , proporcionando ao pigmento

maior reatividade e dispersão das partículas quando aplicado a um vidro. Segundo cita a bibliografia isso é de fundamental importância.

Nas figuras 16 e 17 tem-se os gráficos que trazem as distribuições de tamanhos de partículas referentes às micronizações das formulações F6 e F10. A realização destas foram procedidas nas mesmas condições que estão descritas no item 5.4.3 através do método de difração a laser.

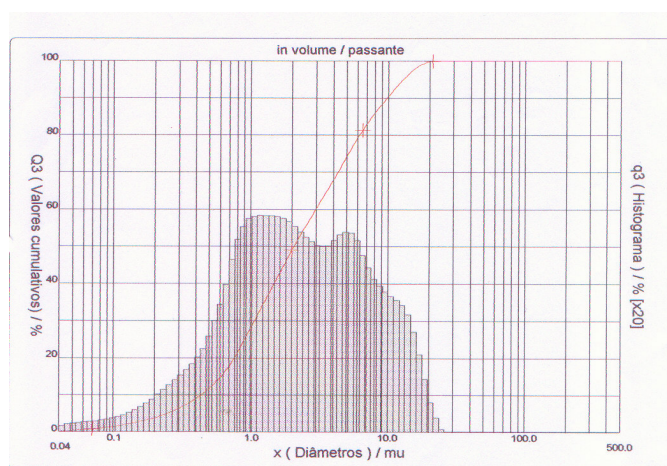


Figura 16. Histograma resultante da Distribuição dos tamanhos de partícula referente a formulação F6 1250° C.

Através do histograma acima podemos verificar que praticamente 90% das partículas se encontram abaixo de 10 μm , conforme visto na tabela 6 e no anexo (V).

Tabela 6: Resultado dos tamanhos de partículas obtidos através de difração a laser referente a formulação F6 1250° C.

Tamanhos de partículas (μm)	Percentuais em peso (%)
0,44	10%
2,07	50%
9,79	90%

Já na figura 17 refere-se a formulação F10 1200° C como resultado de micronização.

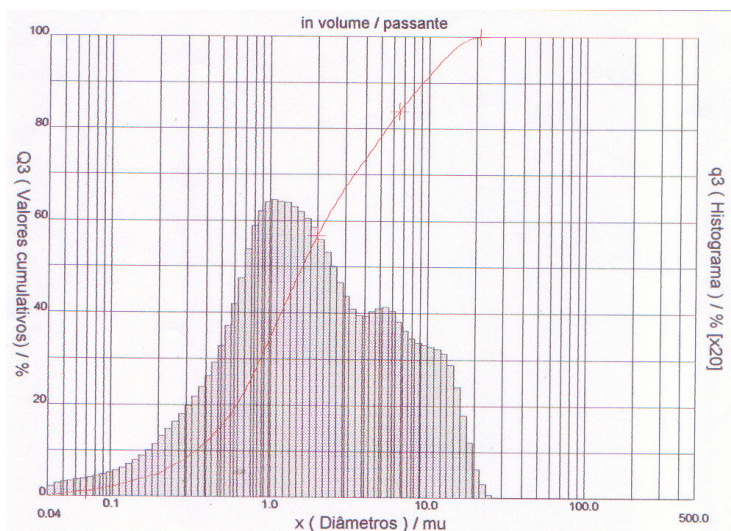


Figura 17. Histograma resultante da Distribuição dos tamanhos de partícula referente a formulação F10 1200° C.

Através do histograma acima podemos verificar que praticamente 90% das partículas se encontram abaixo de 10 μm , conforme visto na tabela 7 e no anexo (VI).

Tabela 7: Resultado dos tamanhos de partículas obtidos através de difração a laser referente a formulação F10 1200° C.

Tamanhos de partículas (µm)	Percentuais em peso (%)
0,34	10%
1,61	50%
9,16	90%

6.1.4 Análise térmica diferencial/termogravimétrica (ATD/TG)

Esta análise foi procedida conforme item 5.4.4, sendo que os resultados desta análise estão descritos na figura 18 e disponível no anexo (VII) contendo os resultados da análise térmica diferencial/termogravimetria.

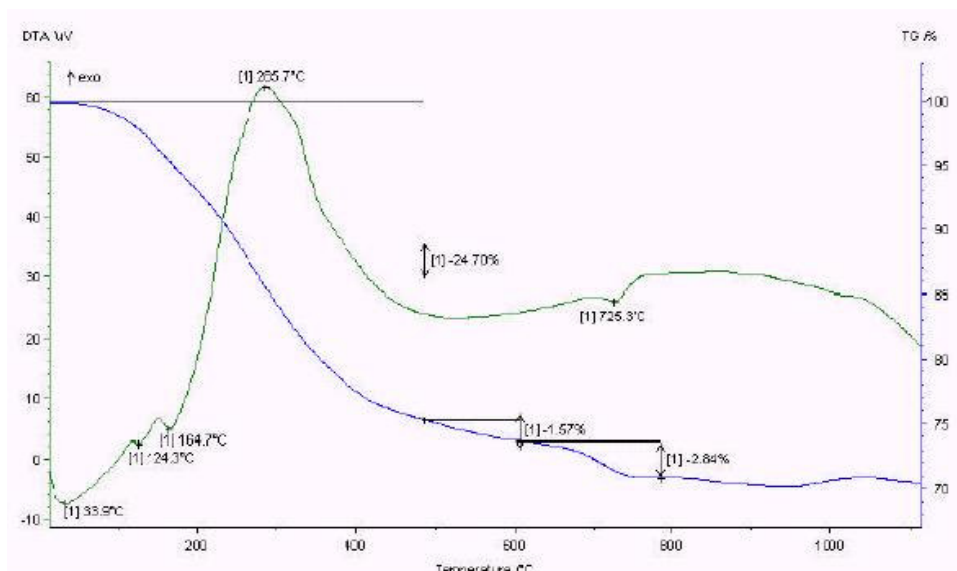


Figura 18. Análise Térmica Diferencial/Termogravimetria (ATD/TG) até a temperatura de 1200°C.

Analisando a figura 18, verifica-se que na temperatura de 285,7 °C ocorreu um pico indicando uma reação fortemente exotérmica, presumindo-se que seja devido à combustão da pirita (FeS_2), carvão, matéria orgânica e possivelmente do óleo coletor utilizado na remoção de íons metálicos estando este impregnado ao lodo. Entre 490 °C e 610 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 1,57 % não sendo registrado nenhum pico característico. A temperatura de 725,3 °C ocorreu um pico endotérmico com uma perda de massa de 2,84 %. A análise de Difração de Raios-X, não indicou a presença de sulfato de cálcio e sulfato de ferro, minerais que têm sua decomposição nesta faixa de temperatura.

6.1.4.1 Verificação da estabilidade térmica do lodo

Esta verificação se faz necessária para definir as temperaturas e a taxa de aquecimento em que as formulações definidas no item 6.2 deverão ser calcinadas para então se obter os pigmentos. Também verificar a estabilidade térmica do lodo até a temperatura de 1400° C. Através da figura 19 é representada a análise térmica referente ao lodo puro obtido através de calcinação conforme (item 5.5).

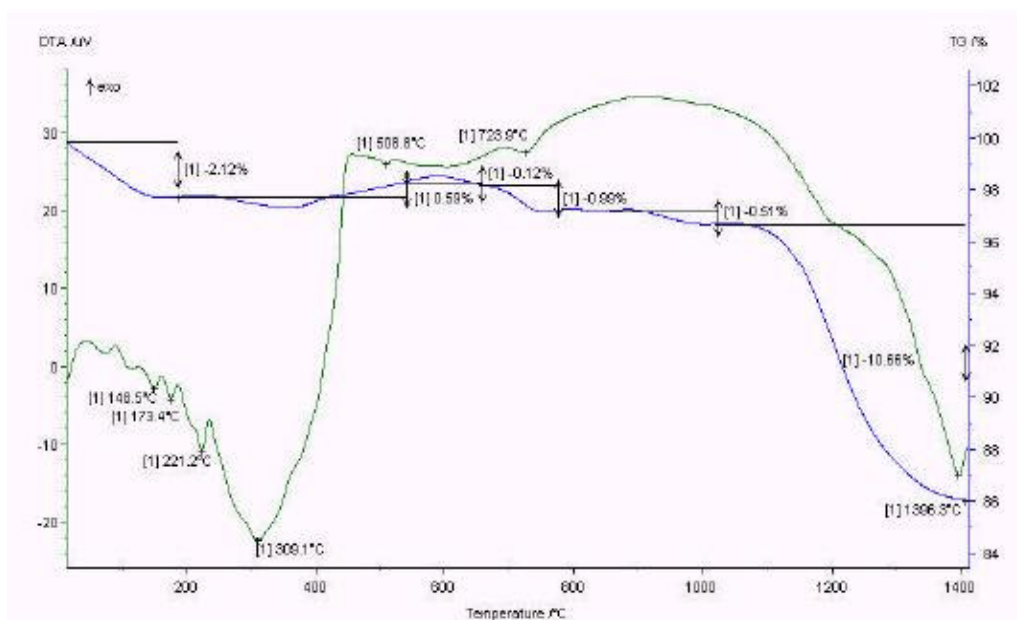


Figura 19. Análise Térmica Diferencial/Termogravimetria (ATD/TG) do lodo até a temperatura de 1400°C.

Analisando-se o gráfico da figura 19 verifica-se que até a temperatura de 190 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 2,12 %, relativa à saída de água adsorvida. Entre 190 °C e 540 °C, aproximadamente, houve um ganho de massa de 0,59 %, isso é devido à oxidação de compostos presentes na amostra. Entre 1030 °C e 1410 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 10,66 %. Isso se deve provavelmente a decomposição do sulfato de Cálcio, e conseqüentemente liberação do SO₂. Esta análise foi procedida nas mesmas condições da análise do lodo in natura presente no item 5.4.4 e consta no anexo (VIII).

Já na figura 20 tem-se o gráfico que se refere a uma formulação contendo 33,34% de lodo; 33,33% de Cr₂O₃ e 33,33% ZnO.

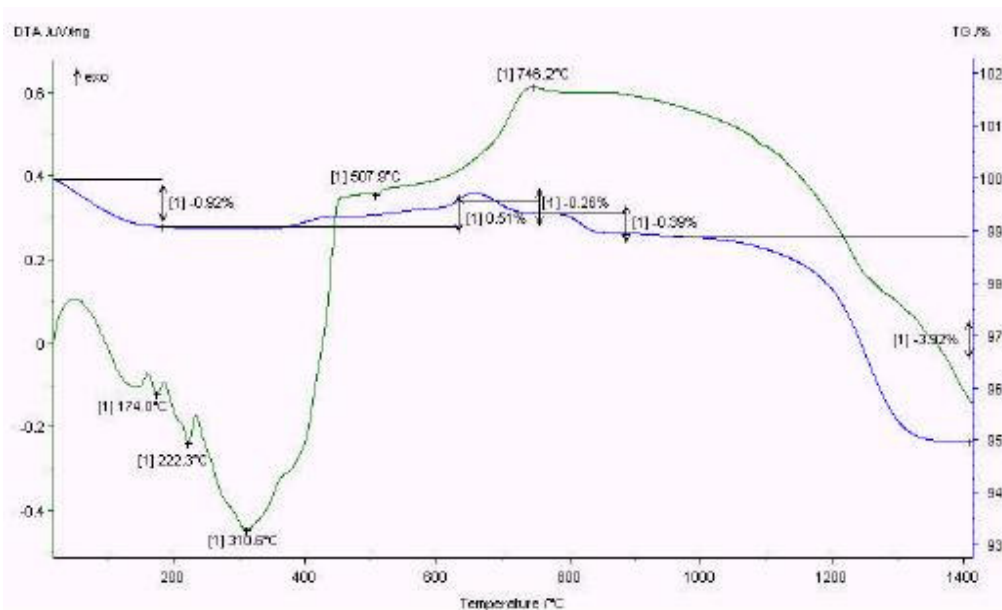


Figura 20. Análise Térmica Diferencial/Termogravimetria (ATD/TG) do lodo + óxidos comerciais até a temperatura de 1400°C.

Analisando-se a figura 20 tem-se que até a temperatura de 190 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 0,92 %, relativa à saída de água adsorvida.

Entre 190 °C e 630 °C, aproximadamente, houve um ganho de massa de 0,51 %. Isso é em decorrência da oxidação de compostos presentes na amostra.

Entre 960 °C e 1410 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 3,92 %. Isso deve-se a decomposição do sulfato de Cálcio, e conseqüentemente liberação do SO₂. As perdas de massa ocorridas neste caso foram em função das transformações ocorridas com o lodo calcinado, pois os demais óxidos já foram processados industrialmente permanecendo assim estáveis nestas condições. Esta análise foi procedida nas mesmas condições da análise do lodo in natura presentes no item 5.4.4 e consta no anexo (IX).

6.1.5 Difração de Raio-X

Esta difração foi realizada com o lodo *in natura*, conforme item 5.4.5 e está descrito na figura 21.

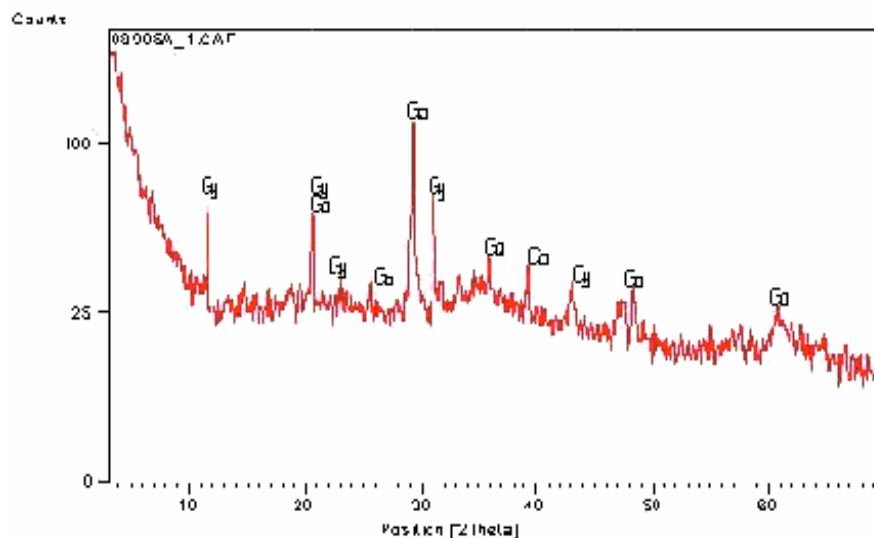


Figura 21. Difratograma referente a amostra de lodo *in natura*.

Através da identificação mineralógica foi possível identificar as seguintes fases cristalinas: Gipsita [Gy] ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) cuja composição química é Sulfato de cálcio hidratado. 46,6% SO_3 , 32,5% CaO , 20,9% H_2O , Cristalografia Monoclínico e Classe Prismática. Já a Goethita [Go] ($\text{FeO} \cdot (\text{OH})$), óxido de ferro hidratado, 90,0% de Fe_2O_3 , 10,0% de H_2O possuindo cristalografia ortorrômbica classe bipiramidal rômica (ELBERT, 2005).

Apesar de conter no lodo elevado teor de Al_2O_3 (25,58%), seguido do SiO_2 (11,43%) e MgO com 11,24% não foi possível identificar as fases cristalinas em que estão contidos. Isso significa dizer que o lodo *in natura* é constituído na sua maioria por fases amorfas, ou ainda que a contagem dos picos está muito baixa indicando baixa cristalinidade.

Mais adiante serão feitas calcinações em diferentes temperaturas com o lodo onde serão feitas novas difrações de raios-x, verificando as possíveis novas fases que poderão estar presentes após calcinados. Vale lembrar que estas fases cristalinas são indispensáveis na estrutura de pigmentos inorgânicos, na sua obtenção de cor a altas temperaturas. O anexo (X) A descreve o resultado referente a esta análise.

6.1.5.1 Identificação de fases mineralógicas das formulações calcinadas

A identificação de fases mineralógicas que poderão estar presentes nas formulações é necessária a fim de acompanhar o comportamento das mesmas, bem como as alterações ocorridas em diferentes temperaturas. Foram inicialmente selecionadas algumas formulações obtidas no item 6.2. Tais como: F4, F7, F9 e F10.

O difratograma referente à formulação F4, a qual foi calcinada a 1100° C, está descrito na figura 22.

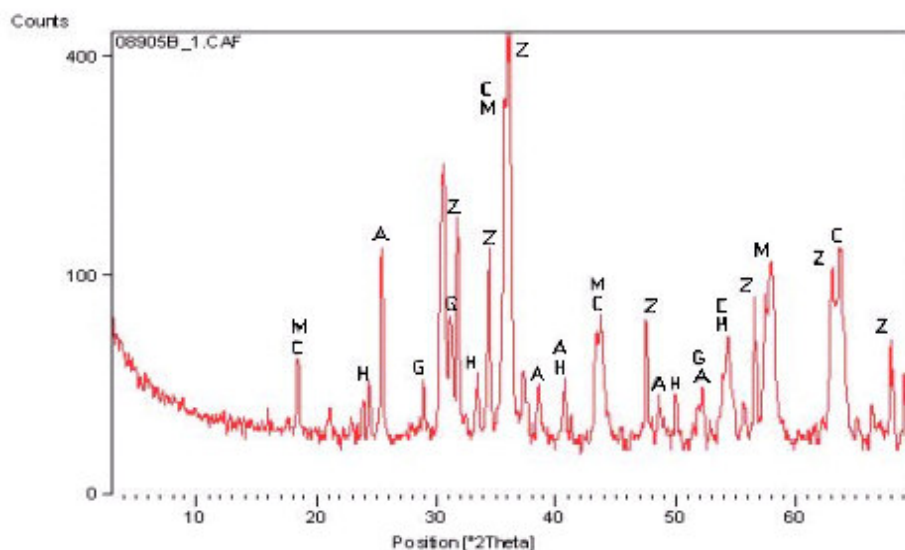


Figura 22. Difratograma referente a formulação F4 calcinada a 1100° C.

Na tabela 8 e no anexo (XI) estão descritas as fases mineralógicas identificadas nesta difratometria.

Tabela 8: Fases cristalinas presentes na formulação F4 calcinada a 1100° C.

Mineral	Fórmula
Anidrita (A)	Ca (S O ₄)
Magnetita (M)	(Fe, Mg) (Al,Cr, Fe,Ti) ₂ O ₄
Cromita (C)	Fe (Cr,Al) ₂ O ₄
Zincita (Z)	ZnO
Hematita (H)	Fe ₂ O ₃
Gehlenita (G)	Ca ₂ (Mg _{0,25} Al _{0,75}) (Si _{1,25} Al _{0,75}) O ₇

Analisando-se as fases presentes nesta formulação tem-se a anidrita como sendo composta por sulfato de cálcio, (58,8%) SO₃, (41,2%)CaO. Cristalografia ortorrômbica classe bipiramidal rômica. A magnetita é composta por (31,0%) de FeO, (69,0%) de Fe₂O possui cristalografia isométrica e classe hexaoctaédrica. A fase cristalina que contém cromo que junto ao ferro e zinco formam espinélio colorido, correspondem à mais muito importante na estrutura do pigmento marrom. Porém o zinco não entrou nesta estrutura, e preferencialmente entrou o Alumínio, formando a fase cromita composta por óxido de cromo e ferro (67,9%) de Cr₂O₃ e (32,1%) de FeO, cuja cristalografia é isométrica classe hexaoctaédrica (ELBERT, 2005).

Já o zinco permaneceu na forma de óxido de zinco puro ZnO, fase zincita, não se associando a outros elementos. Foi possível identificar nesta formulação a fase cristalina do óxido de ferro hematita, sendo composta por (70,0%) de Ferro e 30,0% de Oxigênio, apresentando cristalografia trigonal classe trigonal romboédrica. A gehlenita está incluída nos óxidos duplos, isométricos, normalmente sem clivagem, mas freqüentemente com partição octaédrica, com os íons trivalentes Al, Fe e Cr, que pertencem às séries do: espinélio (espinélio, hercinita, gahnita e galaxita); magnetita (magnetita, magnesioferrita, franklinita, jacobsita trevorita) e; cromita magnesiocromita. (ELBERT, 2005).

Para a formulação F7, a qual foi calcinada a 1000° C a difração de raios-X correspondente a mesma está descrita na figura 23.

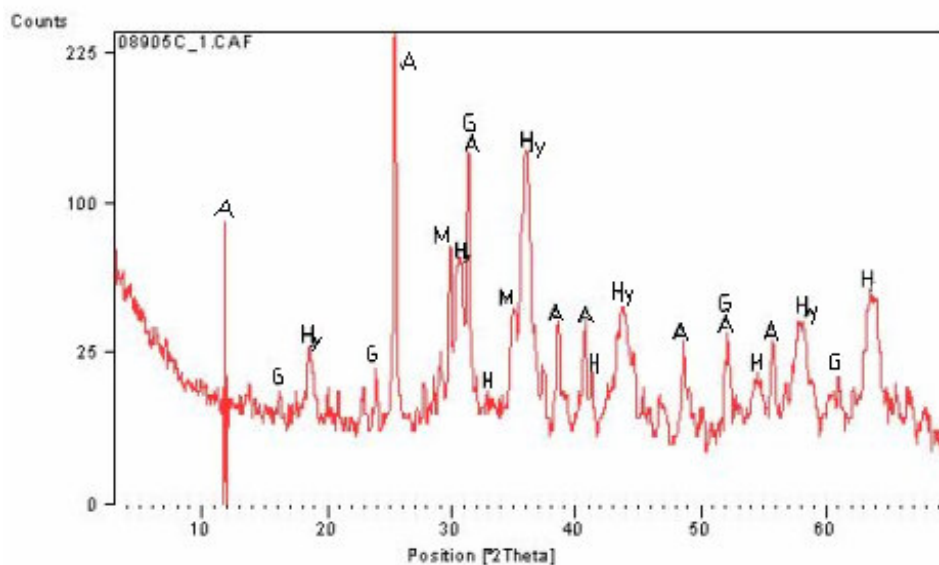


Figura 23. Difratoograma referente à formulação F7 calcinada a 1000° C.

Na tabela 9 e no anexo (XII) estão descritas as fases mineralógicas identificadas nesta difratometria.

Tabela 9: Fases cristalinas presentes na formulação F7 calcinada a 1000° C.

Mineral	Fórmula
Anidrita (A)	$\text{Ca (S O}_4\text{)}$
Magnetita (M)	$\text{Fe}_3 \text{O}_4$
Gehlenita (G)	$\text{Ca}_2 (\text{Mg}_{0.25} \text{Al}_{0.75}) (\text{Si}_{1.25} \text{Al}_{0.75} \text{O}_7)$
Hercynita (Hy)	$(\text{Fe}_{0.793} \text{Al}_{0.207}) (\text{Al}_{1.793} \text{Fe}_{0.207}) \text{O}_4$
Hematita (H)	$\text{Fe}_2 \text{O}_3$

As informações referente as fases cristalinas da formulação F4 como a anidrita, magnetita, hematita e gehlenita descritas na tabela 8 servem para as mesmas fases apresentadas na tabela 9 a qual descreve as fases referentes a formulação F7.

Já o difratograma referente à formulação F9, a qual foi calcinada a 1100° C está descrito na figura 24.

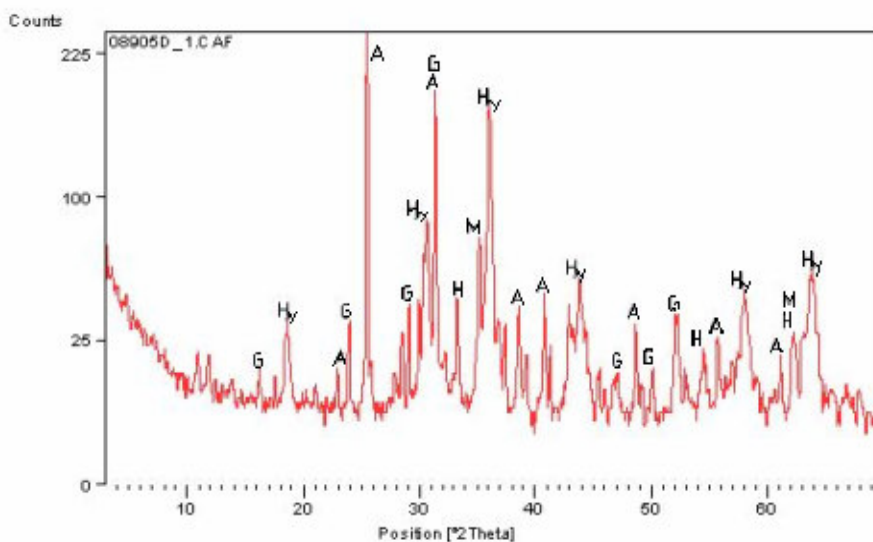


Figura 24. Difratoograma referente à formulação F9 calcinado a 1100° C.

Na tabela 10 estão descritas as fases mineralógicas identificadas por esta difratometria .

Tabela 10: Fases cristalinas presentes na formulação F9 calcinado a 1100° C.

Mineral	Fórmula
Anidrita (A)	$\text{Ca (S O}_4\text{)}$
Hematita (H)	$\text{Fe}_2 \text{O}_3$
Magnetita (M)	$\text{Fe}_{2.932} \text{O}_4$
Gehlenite (G)	$\text{Ca}_2 (\text{Mg}_{0.25} \text{Al}_{0.75}) (\text{Si}_{1.25} \text{Al}_{0.75} \text{O}_7)$
Hercynite (Hy)	$(\text{Fe}_{0.793} \text{Al}_{0.207}) (\text{Al}_{1.793} \text{Fe}_{0.207}) \text{O}_4$

O fato interessante observado nesta difração de raios-X foi a magnetita, que estequiometricamente não foi totalmente completa. Já as demais fases cristalinas já foram identificadas anteriormente, e se comportaram da mesma forma. Conforme anexo (XIII).

O difratograma referente à formulação F10, a qual foi calcinada a 1200° C, está descrito na figura 25.

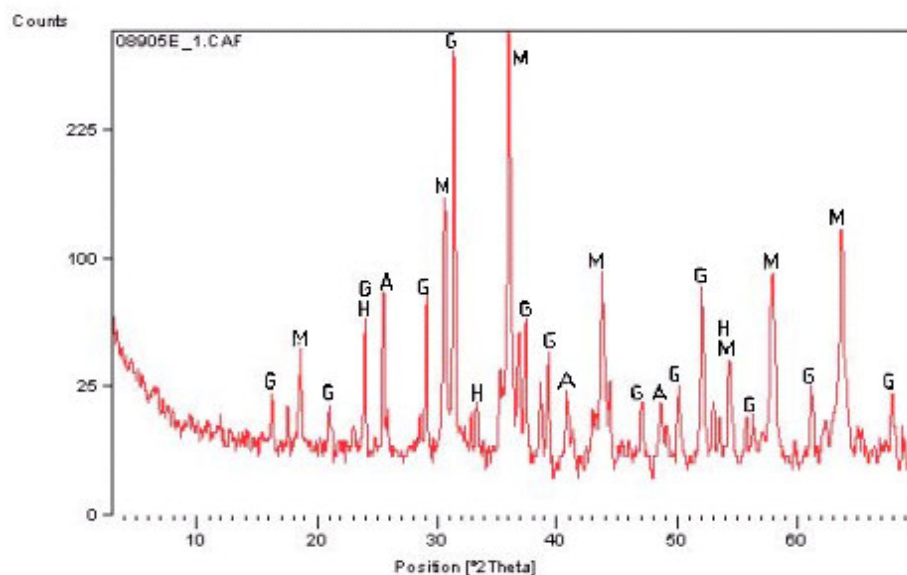


Figura 25. Difratoograma referente à formulação F10 calcinada a 1200° C.

Na tabela 11 estão descritas as fases mineralógicas identificadas nesta difratometria.

Tabela 11: Fases cristalinas presentes na formulação F10 calcinado a 1200° C.

Mineral	Fórmula
Anidrita (A)	Ca S O_4
Magnetita (M)	$\text{Fe}_3 \text{ O}_4$
Hematita (H)	$\text{Fe}_2 \text{ O}_3$
Gehlenita (G)	$\text{Ca}_2 (\text{Mg}_{0.25} \text{ Al}_{0.75}) (\text{Si}_{1.25} \text{ Al}_{0.75} \text{ O}_7)$

Já neste caso pelo fato da calcinação ter sido feita a uma temperatura mais elevada, a magnetita teve sua estequiometria completada. Conforme a temperatura de calcinação foi sendo aumentada novas fases foram sendo formadas. Outro fator a ser levado em consideração é que o sulfato de cálcio (Ca SO_4) mante-se estável com o aumento da temperatura; apenas passou de sulfato de cálcio hidratado (gipsita) presente no lodo in natura

para sulfato de cálcio (anidrita), sendo este último identificado em todos os difratogramas das formulações calcinadas até a temperatura de 1200° C. Estes resultados estão descritos em anexo (XIV).

6.2 Definição das formulações

A definição das formulações dos pigmentos inorgânicos foi baseada nos resultados das análises químicas e térmicas do lodo, e a partir do material já calcinado (item 5.5), no qual foi possível identificar a presença de óxidos, tais como, ferro, alumínio, cálcio, em maiores quantidades e outros em menores proporções.

Foram selecionados os óxidos metálicos comerciais que apresentam mesmos estados de oxidação e de coordenação, e com maior afinidade química no sentido de se formar fases cristalinas estáveis termicamente. Foram realizadas a princípio algumas formulações com óxidos de Cromo (Cr), Zinco (Zn), e Cobre (Cu), os quais provavelmente pudessem formar fases cristalinas após serem misturados e calcinados juntamente com o lodo de DAM a uma faixa de temperatura ideal, obtendo-se assim um pigmento capaz de ser aplicado a um vidro cerâmico. Foi procedido desta forma pois de acordo com a caracterização química do lodo observou-se que o mesmo apresentava em maior quantidade de óxido de ferro Fe_2O_3 com 26,52 %.

De acordo com Pérez (1996, p.101) o pigmento constituído pelo sistema Cr-Fe-Zn forma a base de um grupo de marrons de partículas uniformes e de grande estabilidade térmica, sendo que as variações de tons devem-se às variações a composição química destes elementos.

6.2.1 Óxidos metálicos comerciais + Lodo de DAM

Dentre os principais óxidos constituídos por metais de transição, tem-se: o Ferro, o Cromo e Cobre, que são capazes de formar fases cristalinas necessárias na obtenção de pigmentos com solubilidade limitada quando inseridos na formulação de vidro cerâmico. Estes cristais são estáveis termicamente após etapa de calcinação, nas quais transforma-se em espinélios coloridos.

Os espinélios são estruturas representadas por $B^{2+} A_2^{3+} O_4$ possuindo cela unitária de 32 átomos de oxigênio, 8 átomos de B^{2+} em posições tetraédricas e 16 átomos A_2^{3+} em posições octaédricas (NORTON, 1973).

Os óxidos metálicos constituídos por cátions B^{2+} , responsáveis pela formação da estrutura dos espinélios coloridos, são caracterizados pelos cátions Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} e Ca^{2+} e utilizados na formulação. São provenientes do lodo que apresentam os cátions Fe^{2+} e Ca^{2+} . Porém, os cátions Cu^{2+} e Zn^{2+} são provenientes dos pigmentos comerciais.

Para os cátions (Al^{3+} , Fe^{3+} e Cr^{3+}) que representam o A^{3+} , os dois primeiros elementos (Al^{3+} , Fe^{3+}) são provenientes do lodo de DAM, e o Cr^{3+} provém do óxido comercial.

Partindo deste estudo foi possível determinar as formulações dos pigmentos inorgânicos. A tabela 6 apresenta as formulações realizadas com a mistura dos óxidos comerciais e os que compõem o lodo.

Tabela 12: Formulações (lodo de DAM + óxidos comerciais) definidas para o estudo.

Amostras	ZnO %	Cr ₂ O ₃ %	CuO %	Lodo %	T °C
F1A	33,33	33,33	-	33,33	1250
F1B	-	33,33	33,33	33,33	1250
F2	30,00	15,00	-	55,00	1000
F3	30,00	15,00	-	55,00	1050
F4	30,00	15,00	-	55,00	1100
F5	30,00	15,00	-	55,00	1200

Os resultados dos experimentos utilizando as formulações (óxidos comerciais + óxidos lodo de DAM), identificadas como F2, F3, F4 e F5, sendo que F2 e F3 não apresentaram alterações de cor quando comparadas com o lodo in natura, mantendo-se as mesmas formulações nos quatro casos e as mesmas condições de calcinação (3 °C por minuto mantendo-se por duas horas na temperatura máxima desejada), variando-se apenas a temperatura máxima. As formulações F4 e F5 apresentaram cor marrom, cuja obtenção é de maior interesse.

As formulações descritas anteriormente são diferenciadas das amostras F1A e F1B, que também são constituídas por óxidos comerciais + óxidos lodo de DAM, principalmente no que se refere à redução de 3,33 % do percentual de óxidos de zinco e 18,33% em cromo. Isto se deve ao fato de se estudar a obtenção da cor marrom com um maior percentual de lodo, e diminuindo-se a quantidade dos óxidos comerciais, sendo estes de alto valor agregado e contendo as propriedades necessárias à obtenção de pigmentos inorgânicos.

As amostras F1A e F1B quando comparadas apresentaram grande diferença de cor, sendo F1B apresentando cor preta, este fato é devido à amostra F1B conter 33,33% de óxido de cobre na sua formulação, o que resulta esta cor ser mais intensa, sendo assim desconsiderada pois a cor marrom é de maior interesse em ser obtida. Cabe salientar que com as formulações F1A e F6 foi realizada análise térmica diferencial / termogravimetria até

temperatura de 1400°C (Anexos VIII e IX), comprovando assim que há perda de massa devido à decomposição do sulfato de cálcio proveniente do lodo até próximo a esta temperatura, sendo assim detectada sua presença através dos picos característicos em todas as difrações de raio-X realizadas. Esta ultima formulação apresentou a cor marrom de interesse neste estudo.

6.2.2 Óxidos do lodo de DAM

Tendo em vista que o lodo de DAM apresenta uma grande variedade de óxidos metálicos em sua composição química, foram definidas algumas temperaturas de queima objetivando identificar qual o comportamento do mesmo quando submetido a diferentes temperaturas. A tabela 13 apresenta as temperaturas de queima que foram utilizadas nos experimentos com o lodo *in natura*.

Tabela 13. Temperaturas de queima para o lodo *in natura*.

Amostras	Lodo %	Temperaturas
F6	100,00	1250
F7	100,00	1000
F8	100,00	1050
F9	100,00	1100
F10	100,00	1200

Todas as formulações apresentadas nas tabelas 12 e 13 foram calcinadas a uma taxa de aquecimento de 3° C/minuto e mantidas a um patamar de 2 horas nas temperaturas indicadas em cada formulação, sendo posteriormente resfriadas no forno. Estas temperaturas

foram definidas após a realização da análise térmica diferencial/termogravimetria indicada no item 5.4.4.

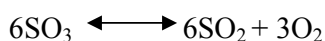
Com base nos resultados obtidos através dos experimentos utilizando as formulações (óxidos comerciais + óxidos do lodo de DAM) correspondentes às formulações citadas no item 6.2.1 quando comparadas com as formulações em que são constituídas somente de lodo de DAM, as quais compreendem as formulações F6, F7, F8, F9 e F10, foi possível concluir que as variações de cor dos pigmentos são mínimas quando comparadas nas mesmas condições de calcinação.

As variações ocorridas com a cor do lodo de DAM quando submetido a diferentes temperaturas de calcinação pode ser visualizado através da figura 26.



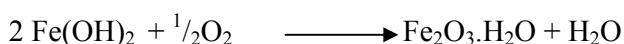
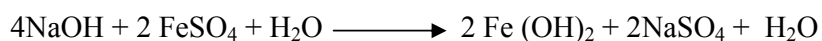
Figura 26. Resultados do lodo de DAM in natura calcinado em diferentes temperaturas.

As maiores variações ocorridas foram nos intervalos entre as temperaturas de 1200 °C a 1250 °C. Sendo que à temperatura de 1100 °C ocorreu uma pequena alteração na sua coloração, passando de uma classe de amarelo para um marrom acentuado. As variações na tonalidade são resultantes da decomposição de sulfato de ferro presente em grandes quantidades no resíduo, que pode ser mais bem entendida nas reações abaixo.



As reações acima servem para explicar como o pigmento óxido de ferro vermelho sintético pode ser obtido através de decomposição do sulfato de ferro. (FAZENDA, et al, 1995, p.511).

Existe também o óxido de ferro amarelo sintético, cujas reações abaixo demonstram as etapas de obtenção deste (FAZENDA, et al, 1995, p.513).



Através da reação acima pode-se confirmar a coloração amarelada do lodo de DAM no seu estado in-natura, através da presença do composto $\text{Fe}(\text{OH})_2$ que seria o principal responsável pela obtenção das características de cor. Isso também pode ser comprovado através da difração de raio-x onde foi identificado no lodo in natura a fase Goetita formada pelo hidróxido de ferro $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Onde conforme foi se elevando a temperatura pôde-se verificar que o mesmo foi transformado em hematita (Fe_2O_3) e

magnetita (Fe_3O_4). Estas reações limitam-se em apenas demonstrar a transformação ocorrida para o óxido de ferro puro amarelo e vermelho, cabe ressaltar que no lodo existem outras reações ocorrendo durante a calcinação, porém não foram avaliadas nestes termos.

Como as colorações dos pigmentos calcinados nas temperaturas entre 1200 °C a 1250 °C, não tiveram grande variação de cor, foram escolhidas como temperaturas ideais de calcinação do resíduo.

A partir desta etapa, e com base no tamanho de partícula do lodo de DAM, buscou-se refinar o produto realizando uma etapa de micronização descrita no item 5.7.3 nas amostras correspondentes às formulações F6 e F10 calcinadas nas temperaturas entre 1200 °C a 1250 °C. A micronização é necessária a fim de tornar o pigmento mais reativo, homogêneo e com maior poder de cobertura no que se refere aplicação em vidrados cerâmicos. No próximo item irá se observar o comportamento das formulações do lodo que foram calcinadas nas temperaturas de 1200 °C a 1250 °C.

6.3 Aplicação tecnológica dos pigmentos calcinados nas temperaturas de 1200 °C a 1250 °C em esmaltes cerâmicos

Ressalta-se que para a produção de pigmentos deve haver uma grande constância das propriedades físico-químicas. Como o lodo é caracterizado como resíduo, deve-se tomar o cuidado de avaliar se as propriedades deste estão variando de uma forma significativa. Caso isto esteja acontecendo deve-se preparar lotes caracterizados, que seriam liberados de acordo com as qualidades do produto final.

Todas as aplicações apresentadas a seguir foram realizadas em escala laboratorial, na Empresa Vidres do Brasil, sendo que as mesmas foram testadas com a finalidade de se estudar seu comportamento quando aplicadas em um vidrado cerâmico.

Estas aplicações foram feitas em fritas cerâmicas, denominadas de fluxo, produzidas e comercializadas pela empresa, utilizando-se padrões e métodos aplicáveis para este fim. Cabe ressaltar que a quantidade de pigmento normalmente adicionadas para colorir esmaltes é de no máximo 3%. Este dado importante foi fornecido por técnicos diretamente ligados à produção de revestimentos cerâmicos.

Após a discussão dos resultados foram selecionadas e testadas as que apresentaram as melhores condições e características que um pigmento para esta aplicação deve possuir. As formulações de pigmentos que foram testadas são F1A, F5, F6 e F10, as quais correspondem às calcinações nas temperaturas de 1200 °C a 1250 °C.

Inicialmente foram feitas aplicações dos pigmentos correspondentes as formulações F6 e F10 em dois fluxos diferentes, um transparente identificado como (SVT-1220) e outro branco (SVO-405). Em paralelo foram comparados a um padrão marrom (K-8043) fornecido pela empresa.

A tabelas 14 e 15 indicam as aplicações com estes dois fluxos, utilizando-se os pigmentos F6 e F10.

Tabela 14: Aplicações 1, 2 e 3 em esmalte contendo fluxo transparente.

Aplicação	(SVT-1220) (g)	(K-8043) (g)	F6 (g)	F10 (g)	Veículo (g)
1	50	1,5	---	---	45
2	50	---	1,5	---	45
3	50	---	---	1,5	45

Tabela 15: Aplicações 4,5 e 6 em esmalte contendo fluxo branco.

Aplicação	(SVO-405) (g)	(K-8043) (g)	F6 (g)	F10 (g)	Veículo (g)
4	50	1,5	---	---	45
5	50	---	1,5	---	45
6	50	---	---	1,5	45

Cada um das seis aplicações foi agitado em um agitador de bancada durante 3 minutos e em seguida foram aplicadas com auxílio de um trinil sob um substrato cerâmico já pronto para ser esmaltado. Feito isso as peças foram introduzidas imediatamente em um forno contínuo a rolos conforme visto na figura 27, as quais foram submetidas a uma etapa de aquecimento até atingir a temperatura do patamar de queima de 1130° C. O ciclo total de queima é de 22 minutos.



Figura 27. Forno a rolos pertencente ao laboratório da Vidres do Brasil.

As peças obtidas com as aplicações descritas nas tabelas 14 e 15 não apresentaram coloração com os pigmentos correspondentes às formulações F6 e F10, ao serem comparados com o padrão; além disso, os pigmentos não apresentaram boa dispersão no esmalte. Também foi possível perceber que o fato de se utilizar um fluxo transparente ou branco não teve influência na obtenção de cor nos experimentos realizados com estas formulações. Conforme visto nas figuras 28 e 29.

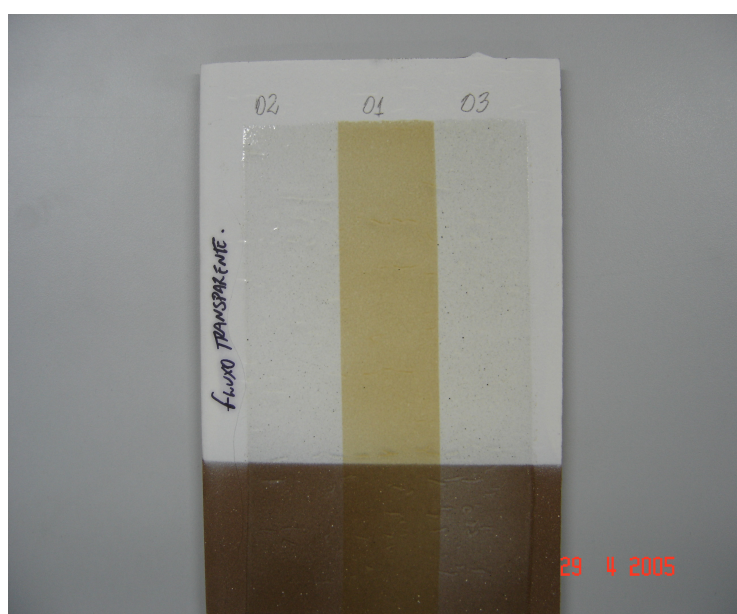


Figura 28. Aplicações 1,2 e 3 referentes às formulações F6 e F10 em fluxo transparente.

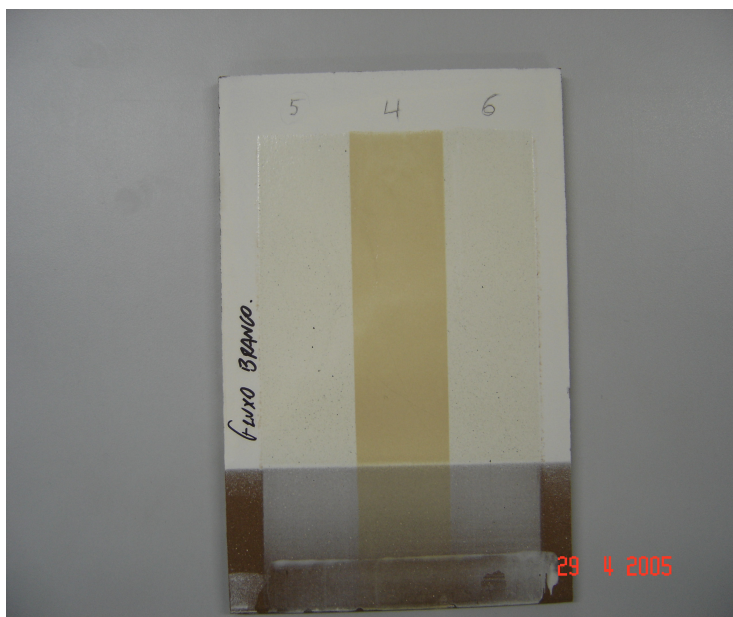


Figura 29. Aplicações 4,5 e 6 referentes às formulações F6 e F10 em fluxo branco.

Optou-se dar continuidade aos testes utilizando-se somente o fluxo transparente. Numa outra seqüência de testes decidiu-se aumentar a quantidade de pigmento correspondente a formulação F6 de 3% para 5% no fluxo transparente comparando-o ao mesmo padrão dos experimentos anteriores. Em vez de agitar com um agitador de bancada as aplicações foram agitadas em um moinho de bolas com eixo excêntrico durante 5 minutos. Também foi substituído o veículo pela água, a qual promove com este método de agitação maior dispersão do pigmento no fluxo, isso se deve principalmente ao abaixamento da viscosidade do meio dispersor. Esta aplicação foi feita com auxílio de um binil em um substrato cerâmico procedendo-se da mesma maneira das aplicações anteriores. A tabela 16 mostra as aplicações 7 e 8 .

Tabela 16: Aplicações 7 e 8 em esmalte contendo fluxo transparente

Aplicação	(SVT-1220) (g)	(K-8043) (g)	F6 (g)	Água (ml)
7	100	5	---	50
8	100	----	5	50

O resultado obtido com esta aplicação foi mais satisfatório, pois o pigmento F6 foi totalmente dispersado no esmalte colorindo-o de forma mais homogênea, apesar de não se obter a cor marron a qual era esperada. O padrão também apresentou problemas na coloração marron, isso deve-se a quantidade excessiva de água. Isso pode ser observado na figura 30.



Figura 30. Aplicações 7 e 8 referente a formulação F6 em fluxo transparente.

Como a cor marron esperada ainda não tinha sido obtida decidiu-se aumentar ainda mais a quantidade de pigmento F6 de 5% para 7%, no mesmo fluxo e nas mesmas condições de dispersão, apenas diminuindo-se a quantidade de dispersante de 50 para 40 % na composição do esmalte. A tabela 17 refere-se a este através das aplicações 10 e 11.

Tabela 17: Aplicações 10 e 11 em esmalte contendo fluxo transparente

Aplicação	(SVT-1220) (g)	(K-8043) (g)	F6 (g)	Água (ml)
10	100	---	7	40
11	100	7	---	40

Através deste teste foi possível perceber que a quantidade em excesso do pigmento referente à formulação F6 não influencia significativamente na obtenção de cor marron no esmalte após a sua queima; isso pode ser visualizado na figura 31. As mesmas considerações são válidas para a formulação F10, pois ambas são constituídas somente de lodo de DAM, o que as difere somente é a temperatura de calcinação as quais foram submetidas.

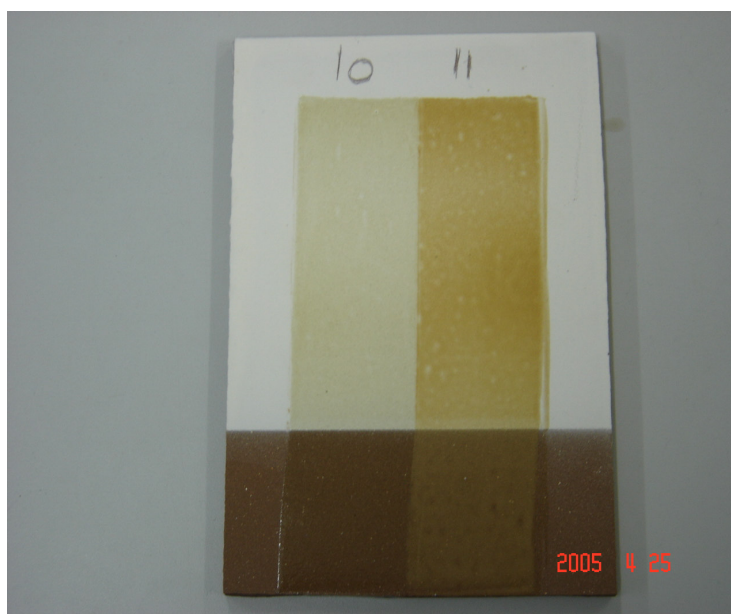


Figura 31. Aplicações 10 e 11 referentes à formulação F6 em fluxo transparente.

As aplicações seguintes são referentes às formulações F1A e F5, sendo que estas possuem óxidos de Cromo e Zinco em suas formulações. Para estes casos foi substituído o padrão marrom utilizado K - 8043 por K-2334 sendo este um marrom mais escuro.

Tabela 18: Aplicações 12, 13 e 14 em esmalte contendo fluxo transparente

Aplicação	(SVT-1220) (g)	(K-2334) (g)	F1A (g)	F5 (g)	Veículo (g)
12	50	---	1,5	---	45
13	50	---	---	1,5	45
14	50	1,5	---	---	45

As aplicações 12, 13, 14 conforme descritas na tabela acima foram testadas nas mesmas condições das aplicações 1, 2, 3. Como resultado destas aplicações constatou-se que foi possível se desenvolver cor marron escura com o pigmento F1A e uma cor marrom mais clara com a formulação F5 no vidrado cerâmico, conforme mostrado na figura 32. Vale ressaltar que estas quantidades de pigmentos empregadas nestas aplicações são as mesmas empregadas pelos fabricantes de revestimentos cerâmicos (3%). É importante salientar também que o lodo de DAM utilizado na obtenção destes pigmentos (F1A e F5) não foram micronizados, abaixo de 10 μm como procedido com as formulações F6 e F10, utilizando-se o mesmo com tamanhos de partículas no estado in natura. Um inconveniente que persistiu nestas aplicações foi a formação de grumos decorrentes da má dispersão do esmalte na superfície do revestimento cerâmico.

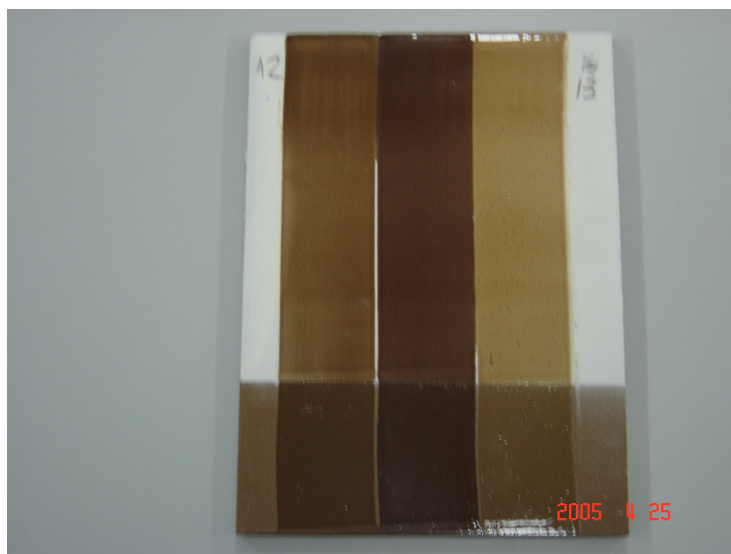


Figura 32. Aplicações 12, 13 e 14 referente a formulação F1A e F5 em fluxo transparente.

Então com intuito de resolver este defeito, foram feitas mais duas aplicações sendo que agora, o meio dispersante do esmalte foi água, sendo dispersado em moinho de bolas procedendo-se da mesma maneira das aplicações 7 e 8. Foi adicionada um floculante identificado como MM3. Estas aplicações estão descritas na tabela 19.

Tabela 19: Aplicações 17, 18 em esmalte contendo fluxo transparente

Aplicação	(SVT-1220) (g)	F1A (g)	F5 (g)	Água (ml)	MM3 (g)
17	100	---	3	40	0,2
18	100	3	---	40	0,2

As figuras 33 e 34, mostram estas aplicações, onde foi possível perceber que com o pigmento F1A obteve-se uma cor marrom mais escura e com o F5 uma cor marrom mais clara. Porém ocorreram algumas imperfeições no vidrado em decorrência de irregularidades na superfície do substrato cerâmico, onde ao se aplicar o esmalte foram

obtidas diferentes espessuras na camada do mesmo. Também se verifica que estes pigmentos foram bem dispersos no vidrado.



Figura 33. Aplicação 17 referente à formulação F5 em fluxo transparente.

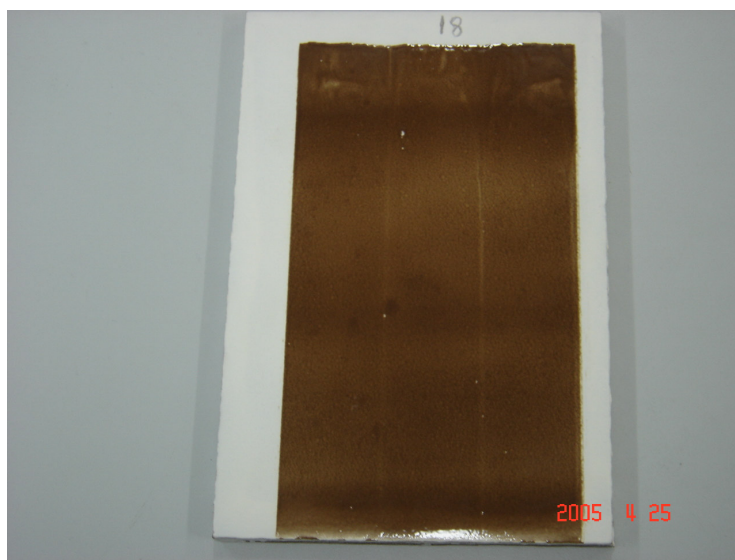


Figura 34. Aplicação 18 referente à formulação F1A em fluxo transparente.

6.4 Avaliação colorimétrica da formulação F1A.

Considerando que a cor marrom de maior interesse foi a obtida com as aplicações realizadas em esmaltes cerâmicos descritas no item 6.3, isto foi conseguido com a formulação F1A que se caracteriza por ter sido calcinada a temperatura mais elevada de 1250° C e contendo maiores percentuais de óxidos de cromo e zinco, contendo 33,33% de cada óxido. Através destes resultados pode-se dizer que a quantidade destes óxidos tem grande influência na obtenção da cor marrom. A fim de se confirmar esta obtenção foi realizado um teste colorimétrico através do sistema CIE $L^*a^*b^*$. A tabela 20 expressa os valores das coordenadas $L^*a^*b^*$.

Tabela 20: Valores das coordenadas L^*, a^*, b^* , do sistema CIE $L^*a^*b^*$.

Coordenadas	Amostra F1A
L^*	39,32
a^*	10,55
b^*	12,15
C^*	16,09
h	49,04

Na figura 35 tem-se o gráfico resultante do espaço colorimétrico CIE $L^*a^*b^*$.

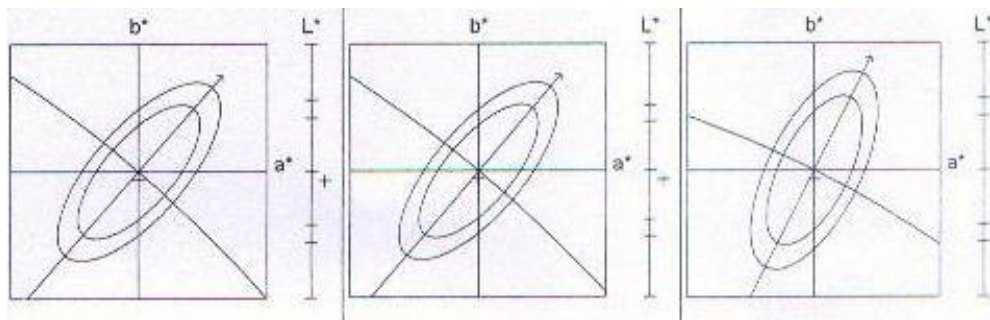


Figura 35. Gráfico resultante do espaço colorimétrico CIE $L^*a^*b^*$ referente à formulação F1A.

Conforme citado na referência tem-se que a coordenada L^* , eixo central da luminosidade, que numa escala de 0 a 100 representa o percurso do espaço cor, desde o preto ao branco, a coordenada a^* refere-se ao eixo que representa a variação entre o verde, valores negativos, ao vermelho, valores positivos, e por fim o eixo b^* , que representa a variação de azul, valores negativos e amarelo, valores positivos. Os eixos a^* e b^* interceptam-se por ângulos retos na origem (0,0), correspondente ao ponto acromático. A letra h é referente ao ângulo formado entre a direção indicada pela seta e o eixo correspondente à coordenada a^* , e a letra C^* refere-se à medida do raio da circunferência indicada no gráfico.

A direção perpendicular ao eixo negro-branco é uma indicação da tonalidade, e a distância a este eixo é indicação da intensidade da cor ou saturação, que quando comparado com o espaço colorimétrico CIE $L^*a^*b^*$ tem-se a indicação da intensidade da cor marrom. Através deste método foi possível confirmar a obtenção da cor marrom no vidrado cerâmico.

Temo-se também com resultado nesta análise o percentual de refletância indicado no gráfico da figura 36.

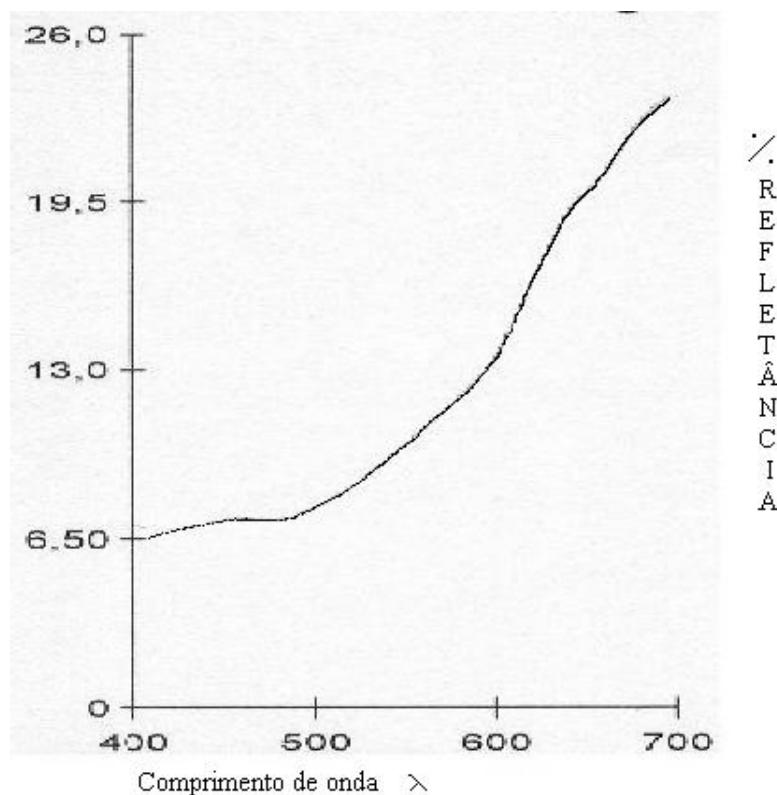


Figura 36. Gráfico indicativo dos diferentes percentuais de refletância obtidos nos diferentes comprimentos de onda.

Através da figura 36 é possível perceber a quantidade de luz refletida ou transmitida pela superfície da peça cerâmica colorida com o pigmento F1A.

Esta curva obtida através do colorímetro é resultante da medida de energia espectral, sendo muito útil para estudar uma variedade de problemas industriais, contudo é uma quantificação física da energia que está sendo refletida ou transmitida. Cabe ressaltar que a radiação de fonte luminosa ao atingir um objeto é modificada basicamente devido a dois fatores: atributos geométricos e os atributos cromáticos, sendo que o geométrico depende das características do objeto como rugosidade, transparência, já os atributos cromáticos estão relacionados com os pigmentos e corantes, que seletivamente absorvem alguns comprimentos de onda, enquanto refletem ou transmitem outros (FAZENDA, 1995 p.587).

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através dos estudos realizados com o lodo de drenagem ácida de mina na obtenção de pigmentos inorgânicos foi possível concluir que os melhores resultados foram obtidos com as formulações F1A e F5, sendo que estas ao serem aplicadas em vidrados de revestimentos cerâmicos obtiveram cores marrons com variações de claro a escuro, praticamente isentas de defeitos, podendo ser confirmado através de teste colorimétrico.

Este trabalho foi realizado a nível laboratorial, com a completa caracterização do resíduo, bem como foi estudada a sua aplicação como pigmento inorgânico empregado em vidrados cerâmicos. Ressalta-se que mais estudos devem ser realizados com uma quantidade maior de lodo, realizando-se testes em escala piloto e envolvendo empresas de colorifícios, que possuem estrutura adequada para melhor avaliar o comportamento do lodo nesta finalidade podendo-se assim verificar e comprovar os resultados obtidos em escala laboratorial. Isso se faz necessário para então se ter uma conclusão definitiva a respeito deste assunto.

Deve ser feito o estudo de viabilidade econômica para a produção, das etapas como secagem, micronização se for necessária e também calcinação devem ser previstas. O projeto em escala industrial prevê que o lodo sairá da estação de tratamento, após filtro-prensagem, com uma umidade de 80% deverá ser realizado um estudo sobre a melhor forma de secagem e sua viabilidade, também deve-se avaliar a questão ambiental, por exemplo nas emissões de gases durante a calcinação necessária a obtenção do pigmento. Este relatório limitou-se em apresentar somente indicativos de utilização, sendo necessários estudos mais detalhados, principalmente no que diz respeito à implementação industrial.

REFERÊNCIAS

ALARCÓN, Javier, J. Carda, J.M. Rincón. **Nuevos Productos y Tecnologías de Esmaltes y Pigmentos Cerámicos**. Faenza Editrice Ibérica S.L. Castellón 1992. p.167 – 179.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos sólidos: Classificação**, NBR 10004. Rio de Janeiro, 1987. 63p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Lixiviação de Resíduos: Procedimento**, NBR 10005. Rio de Janeiro, 1987.10p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Solubilização de Resíduos: Procedimento**, NBR 10006. Rio de Janeiro, 1987.2p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Amostragem de Resíduos**. Procedimento, NBR 10007. Rio de Janeiro, 1987.14p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Armazenamento de Resíduos** classe II – não inertes e III – inertes. Procedimento, NBR 11174. Rio de Janeiro, 1990. 7p.

CARVÃO mineral e seu papel na geração de energia para o desenvolvimento do Brasil. Disponível em: <http://www.siecesc.com.br> Acesso em: 20 jan. 2005.

CASTELÓ, Juan B. Carda, E.C. Cordoncillo. Esmaltes Y Pigmentos Cerámicos. **Enciclopédia Cerámica** Tomo 1. Castellón, 2001.300 p.

CONAMA - **Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente. resolução Nº 001/86, 18 de junho de 1986**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama> Acesso em: 15 de mar.2005.

ELBERT, Heinz. **Museu de Minerais e Rochas**.Universidade Estadual Paulista.UNESP. Instituto de Geociência e Ciência Exata. Disponível em: www.ns.rc.unesp.br/museudpm. Acesso em: 17 mai.2005.

FAZENDA, Jorge M. R, et al. **Tintas e Vernizes ciência e tecnologia: 2.ed. vol 1**. São Paulo. ABRAFATI, 1995. p.511 - 587.

MENEZES, C.T.B.; Nosse, E.O.; Nascimento; T.L. do; Santos, M.G. da S.; Ricken, C. **Pesquisa e desenvolvimento de metodologias para o controle de drenagem ácida e tratamento de efluentes da indústria carbonífera**: 2000, 184p + anexos. Universidade do Extremo Sul Catarinense, IPAT/UNESC, Criciúma. (Relatório Técnico).

MENEZES, Carlyle Torres Bezerra et al. **Projeto_Metropolitana_Desenvolvimento de Sistema de Tratamento de Drenagem Ácida de Mina** – Estação de Embarque Vila Fiorita, Siderópolis: 2002, 35p + anexos. Universidade do Extremo Sul Catarinense, IPAT/UNESC, Criciúma. (Relatório Técnico).

MENEZES, C. T. B; L. S. Leal F^o, E. L. Santo ; J. Rubio; J. J. DA Rosa; S. L. Galatto; G. Izidoro: **Tratamento de Drenagem Ácida de Mina, Experiência da Carbonífera Metropolitana**. Artigo técnico. Publicado em 2004. 10 p.

MILANEZ, Kênia Warmling. **Incorporação de resíduo de galvanoplastia na produção de pigmentos inorgânicos**: 2003. 75 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Área de concentração: Gestão de resíduos sólidos – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

PÉREZ, Enrique Algora. **Apuntes de Esmaltes Y Colores Cerámicos. Conselleria de Cultura**, Educação Y Ciencia.Generalita Vallenciana. Espanha. [1996?]. p. 79-105.

RESÍDUOS, Classificação, origem e características. Disponível em: <http://www.ambientebrasil.com.br>. Acesso em: 28 fev.2005.

ZANCAN FILHO, Luiz Carlos, et al: **Carvão e meio ambiente**. Centro de Ecologia da UFRGS. Ed. Da Universidade. Porto Alegre. 2000. p. 641

ANEXOS

ANEXO 1