

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e
Materiais PPGE3M

***CARACTERIZAÇÃO E BENEFICIAMENTO DAS CINZAS DE
INCINERAÇÃO DE APARAS DE COURO PARA USO COMO
PIGMENTO CERÂMICO A BASE DE ÓXIDO DE CROMO***

REGINALDO ROSSO MARCELLO

**Dissertação para obtenção do título de
Mestre em Engenharia**

Porto Alegre. RS
2013

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e
Materiais PPGE3M

***CARACTERIZAÇÃO E BENEFICIAMENTO DAS CINZAS DE
INCINERAÇÃO DE APARAS DE COURO PARA USO COMO
PIGMENTO CERÂMICO A BASE DE ÓXIDO DE CROMO***

REGINALDO ROSSO MARCELLO

Engenheiro de Materiais

Trabalho realizado nos Laboratórios de Estudos Ambientais para Metalurgia e Laboratórios de Processamento Mineral da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Ivo André Homrich Schneider

Área de concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa.

Porto Alegre. RS

2013

Esta dissertação será julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, na área de concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa para ser aprovado em sua forma final, pelo Orientador, e pela Banca Examinadora do curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Otávio Petter

Banca examinadora:

Dr. Rodrigo de Almeida Silva - Fac. ECOAR - Passo Fundo-RS

Dr. Jean Carlo Salomé dos Santos Menezes - UNOESC – Videira-SC

Dra. Carmen Dias Castro - Bolsista PNPd - CAPES – Coppe-RJ

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecher

Coordenador do PPGE3M

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus presente em todos os momentos, não me deixando sozinho na batalha sendo que até aqui ele tem pelejado em meu favor, motivo pelo qual me instruiu na realização deste trabalho.

A meus pais, Carlos Batista Marcello (*in memoriam*) e Albertina Rosso Marcello pela vida, educação e apoio que sempre tive.

À minha esposa Ana Cláudia Oliveira da Silva Marcello pela especial atenção e compreensão na etapa final deste trabalho.

À minha filha Larissa Formentin Marcello, minha razão de viver.

À Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina – SATC pela oportunidade e por acreditar em meu potencial.

À Gilda, Giovana, Thiago, Morgana e Jaqueline, coordenadores que incentivaram e me liberaram parcialmente das atividades de rotina para me dedicar a este estudo.

Aos diretores da SATC Rui, Fernando, Carlos, Júlio, Novelli e Iraíde que sempre defenderam a capacitação e educação com tecnologia.

Aos nobres amigos, Luiz Gonzaga, Rodrigo, Jean e Edson pelo companheirismo e auxílio na realização deste trabalho.

Agradeço ao Professor Ivo André H. Schneider, pela paciência, dedicação, amizade e durante todo o período de aprendizado cultivando ao longo deste tempo de convivência, uma sólida parceria.

Ao professor Carlos Otávio Petter pelas sugestões e por disponibilizar a sua equipe de trabalho, na realização de testes de colorimetria e contribuindo na orientação deste trabalho.

À empresa Pierini Revestimentos Cerâmicos Ltda, representada por Humberto Pierini amigo desde a faculdade, por colocar-se à disposição na realização dos testes de queima em seus revestimentos cerâmicos.

Enfim, a todos que de alguma maneira colaboraram para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

O resíduo proveniente das cinzas da incineração de aparas de couro (CIAC) é constituído basicamente por óxido de cromo, silício, ferro e alumínio. Este resíduo é classificado segundo NBR 10004/2004 como sendo Classe I – Perigoso. A disposição de forma inadequada deste resíduo contribui no aumento do passivo ambiental nas regiões próximas à indústria calçadista. Assim, o objetivo do presente trabalho consistiu na caracterização física e química e no beneficiamento do material para a recuperação do óxido de cromo como um mineral industrial aplicável na produção de pigmento cerâmico que poderá ser usado na coloração de revestimentos cerâmicos. As técnicas empregadas para caracterização foram: distribuição dos tamanhos de partículas por difração de raios laser, difração de raios-X (DRX), análise elementar por espectrometria de absorção atômica (EAA), análise termogravimétrica (TGA) e avaliação colorimétrica de refletância, usando o sistema colorimétrico CIE L*a*b. O beneficiamento foi conduzido por cominuição em moinho de bolas e separação granulométrica pelos processos de peneiramento e ciclonagem, combinados. Posteriormente foi realizado o tratamento térmico do material na temperatura de 1000°C para conferir estabilidade térmica e melhorar a cristalinidade do material, sendo esta etapa uma das principais na obtenção do pigmento. Amostras constituídas por resíduo (CIAC) bruto e beneficiado e um padrão comercial à base de óxido de cromo foram aplicadas na coloração de esmaltes cerâmicos com posterior aplicação em revestimentos cerâmicos. Os resultados demonstram que a metodologia aplicada no tratamento do resíduo permitiu a concentração do óxido de cromo com melhorias nas propriedades colorimétricas. O tratamento térmico do resíduo CIAC mostrou-se adequado, obtendo-se pigmentos com variações de cor do verde ao marrom em esmaltes cerâmicos. O estudo demonstrou a possibilidade de imobilização do íon cromo contido no resíduo em uma matriz vítrea de peças cerâmicas.

PALAVRAS-CHAVES: aparas de couro, óxido de cromo, pigmento cerâmico, revestimentos cerâmicos.

ABSTRACT

The ashes of leather shaving incineration (ALSI) are constituted basically by chromium oxide, silica, iron and aluminum. This residue is classified accordingly to NBR 10004/2004 as class I–dangerous. The huge volumes produced by this residue contribute for environmental problems nearby the footwear industry. The aim of this work was to proceed the physical and chemical characterization of the ALSI and to process the material to develop a pigment to be applied in ceramic tiles. The techniques applied for material characterization were: particle size distribution, X - ray diffraction (DRX), elemental analysis by atomic absorption spectrometry (AA), thermogravimetric analysis (TGA), and colorimetric analyses by the color system CIE L*a*b. The ALSI processing was carried out by comminution in a ball mill and particle size separation in cyclones. The thermal treatment of the material was carried out at 1000°C. The samples formed by the raw ALSI, processed ALSI, and a commercial chromium oxide were used to color the vitreous enamel and applied to ceramics tiles. The results demonstrate that the method applied in the treatment of residue allowed the concentration of chromium oxide, improving the colorimetric properties. The thermal treatment of the ALSI provided good results, allowing obtaining pigments with the color green to brown that can be used in ceramics glazes. Through this study it was demonstrated that it is possible do proceed the immobilization of ion chromium contained in the waste into a glass matrix in ceramic tiles.

KEY-WORDS: leather shaves, chromium oxide, pigment, and ceramic tiles.

Lista de Figuras

Figura 1: Produção brasileira de revestimentos cerâmicos (ANFACER, 2012).	16
Figura 2: Classificação dos pigmentos cerâmicos segundo Evans (1968 apud ALARCÓN, 1992).	25
Figura 3: Principais grupos da classificação da Associação de Fabricantes de Cores Secas dos Estados Unidos (STEFANI, 1998).	26
Figura 4: Representação do modelo de uma célula unitária – estrutura espinélio (MASLENNIKOVA, 2001).	27
Figura 5: Valores espectrais padrões em função de comprimento de onda (PETTER, 2008).	33
Figura 6: Espectro da distribuição do iluminante padrão A.	35
Figura 7: Espectro da distribuição do iluminante padrão D ₆₅	35
Figura 8: Princípio de um espectrofotômetro (LIEC, 2005).	36
Figura 9: Diagrama cromático CIE Yxy (TÜCKS & BECK, 2005).	37
Figura 10: Representação do sólido colorido para o espaço colorimétrico L*a*b* (MINOLTA 1994).	38
Figura 11: Fluxograma do processo utilizando o resíduo CIAC como pigmento verde a base de óxido de cromo e aplicação em revestimentos cerâmicos.	39
Figura 12: Granulômetro da marca CILAS 1064 Líquido na faixa entre 0,04 µm – 500.00 µm /100 classes. (MARCELLO, 2008).	42
Figura 13: Difrátômetro PHILIPS modelo PW 1830 (MARCELLO, 2008).	43
Figura 14: Prensa mecânica utilizada para a obtenção das pastilhas empregadas para medir cor nas amostras de resíduo (CIAC) e de pigmentos padrões a base de Cr ₂ O ₃ (MARCELLO, 2008).	45
Figura 15: Colorímetro empregado para medir cor nas amostras de resíduo (CIAC) e de pigmentos padrões a base de Cr ₂ O ₃ através das coord. L* a* b* (MARCELLO, 2008).	46
Figura 16: Moinho de bolas excêntrico usado para a moagem das amostras CIAC (MARCELLO, 2008).	48
Figura 17: Equipamento cicloclassificador da marca CIMAQ utilizado na separação granulométrica do resíduo (MANUAL DO EQUIPAMENTO, 1976).	50
Figura 18 : Distribuição do tamanho de partículas: (a) resíduo CIAC abaixo de 0,44 mm e (b) do padrão (Cr ₂ O ₃) comercial.	53
Figura 19: Distribuição dos tamanhos de partículas por difração de raios laser referente ao resíduo bruto (CIAC) e padrão (Cr ₂ O ₃) comercial.	53

Figura 20: Difratoograma do resíduo (CIAC).....	54
Figura 21: Difratoograma do óxido de cromo comercial.....	55
Figura 22: Análise termogravimétrica do resíduo comparado com o padrão de óxido de cromo comercial.....	58
Figura 23: Gráfico indicativo dos diferentes percentuais de refletância obtidos nos diferentes comprimentos de onda (nm) para óxido de cromo comercial e para o resíduo bruto.....	59
Figura 24: Histograma resultante da distribuição dos tamanhos de partícula referente ao (a) resíduo (CIAC) moído por 40 minutos comparado com o padrão (Cr_2O_3) comercial.	60
Figura 25: Distribuição dos tamanhos de partículas por difração de raios laser referente ao resíduo (CIAC) moído por 40 minutos comparado com o padrão (Cr_2O_3) comercial.....	61
Figura 26: Imagens das amostras de óxido de cromo comercial, resíduo CIAC bruto e beneficiado através do cicloclassificador (fração passante ao 5º ciclo).....	62
Figura 27: Histogramas resultantes da distribuição dos tamanhos de partículas referentes ao resíduo (CIAC) obtido no cicloclassificador nas frações 1º ciclo, 2º ciclo, 3º ciclo, 4º ciclo, 5º ciclo e passante no 5º ciclo.....	63
Figura 28: Distribuição dos tamanhos de partícula por difração de raios laser do resíduo CIAC beneficiado através do cicloclassificador.....	64
Figura 29: Avaliação da quantidade (percentual em peso %) de cromo contido nas diferentes frações obtidas no cicloclassificador.....	64
Figura 30: Gráfico indicativo dos diferentes percentuais de refletância obtidos nos diferentes comprimentos de onda (nm) para óxido de cromo comercial e para o resíduo beneficiado.	66
Figura 31: Gráfico indicativo dos diferentes percentuais de refletância obtidos nos diferentes comprimentos de onda (nm) dos pigmentos aplicados em revestimentos cerâmicos.....	69
Figura 32: Aplicações do resíduo CIAC em revestimentos cerâmicos comparados com padrão de óxido de cromo verde comercial.	70

Lista de Tabelas

Tabela 1: Análise de fluorescência de raio-X realizada nas cinzas do ciclone (Ci) e do reator de gaseificação (Rg).....	23
Tabela 2: Classificação dos pigmentos cerâmicos baseada na cor e propriedades químicas...	24
Tabela 3: Relação entre a cor absorvida e a cor visível .	31
Tabela 4: Valores obtidos através do ensaio granulométrico realizado com o resíduo (CIAC) bruto moído com peneira vibratória de abertura de 325 (mesh).....	52
Tabela 5: Resultados referente aos óxidos dos elementos que compõe o resíduo CIAC em % em peso por (EAA).	56
Tabela 6: Resultados da análise do extrato solubilizado do resíduo CIAC conforme NBR 10.006 (ABNT, 2004).	57
Tabela 7: Descrição das amostras de pigmento comercial e resíduo bruto usado para medida da cor.....	59
Tabela 8: Distribuição dos percentuais em massa em cada etapa do cicloclassificador.....	61
Tabela 9: Resultados de colorimetria das amostras de resíduo beneficiado (CIAC) no cicloclassificador e do pigmento padrão a base de Cr ₂ O ₃ através das coordenadas L* a* b*.	65
Tabela 10: Resultados de colorimetria das amostras de pigmentos padrões comerciais com o resíduo bruto e beneficiado (CIAC) após calcinação e aplicação em revestimentos cerâmicos através das coordenadas L* a* b*.....	67
Tabela 11: Resultados de colorimetria da aplicação dos pigmentos em revestimentos cerâmicos através das coordenadas L* a* b*.....	68

Lista de abreviaturas

CIAC	Cinza de Incineração de Aparas de Couro
ALSI	Ashes Of Leather Shaving Incineration
EAA	Espectrometria de Absorção Atômica
TGA	Análise Termogravimétrica
DRX	Difração de Raios-X
KW	Potência em quilowatts
Kg	Quilograma
α	Alfa
d	Orbital referente aos metais de transição
f	Orbital referente às terras raras
CIE	Comissão internacional da Iluminação
μm	Micrometro
g/cm^3	Gramas por centímetros cúbicos
#	Malha ou peneira
Å	Angstrom
n	Ordem de reflexão

d	Espaçamento interplanar A
θ	Ângulo entre a radiação incidente e plano de reflexão
A	Intensidade da corrente em àmpere
mA	Intensidade da corrente em miliampere
Kv	Tensão da corrente em quilovolts
$\mu\text{s/cm}$	Condutividade elétrica em microsiemens por centímetro
D_{10}	Distribuição dos tamanhos de partículas por difração de raios laser representando 10% das partículas
D_{50}	Distribuição dos tamanhos de partículas por difração de raios laser representando 50% das partículas
D_{90}	Distribuição dos tamanhos de partículas por difração de raios laser representando 90% das partículas
A, B, e D_{65}	Iluminantes Padrões
λ	Comprimento de onda
H	Constante de Planck
L^* , a^* e b^*	Coordenadas no sistema CIELAB
x, y, e z	Coordenadas reduzidas no sistema CIE XYZ 1931
R, G, e B	Cores primárias
ΔE^*_{ab}	Diferença de cor no sistema CIELAB

EV	Életron Volt
E	Energia
ν	Frequência
nm	Nanômetros
OM	Orbital Molecular
T	Período
π	Pi
r, g, e b	Potências radiantes das cores primárias
X, Y, e Z	Valores tristimulus do sistema CIE XYZ 1931
C	Velocidade da Luz
CI	Colour Index

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS	18
2.1. Objetivo Geral	18
2.2. Objetivos Específicos.....	18
3. REVISÃO.....	19
3.1. Definição de Impacto Ambiental e Resíduos Sólidos	19
3.2. Processo de geração de resíduos sólidos de curtume.....	21
3.2.1. Incineração de resíduos sólidos	22
3.3. Pigmentos cerâmicos inorgânicos	23
3.3.1. Classificação dos pigmentos cerâmicos inorgânicos.....	24
3.3.2. Estruturas dos pigmentos cerâmicos inorgânicos.....	26
3.3.3. Propriedades dos pigmentos cerâmicos inorgânicos	28
3.3.4. Etapas necessárias à preparação dos pigmentos cerâmicos inorgânicos	28
3.4. Cor	30
3.4.1. Descrição da cor.....	30
3.4.2. Atributos da cor.....	32
3.4.3. A origem da cor nos sólidos inorgânicos.....	32
3.4.4. Fenômenos físicos que ocorrem com a cor.....	33
3.4.5. Sistemas de medições de cor.....	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1. Caracterização química e física das CIAC	40
4.1.1. Determinação da umidade total	41
4.1.2. Distribuição dos tamanhos de partículas por Difração de Raios Laser.....	41
4.1.3. Análise mineralógica por difração de raios-X	42
4.1.4. Determinação de metais por espectrometria de absorção atômica/emissão em chama.....	44
4.1.5. Análise termogravimétrica (TGA)	44
4.1.6. Medidas de cor das amostras de resíduo e de pigmentos padrões	45
4.2. Beneficiamento das CIAC	47
4.2.1. Moagem do resíduo.....	47
4.2.2. Separação granulométrica pelo método do cicloclassificador.....	48

4.2.3. Tratamento térmico das CIAC	50
4.3. Aplicação do resíduo bruto e beneficiado como pigmento cerâmico	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1. Caracterização física e química do resíduo (CIAC) bruto	52
5.2. Beneficiamento do CIAC.....	60
5.2.1. Moagem.....	60
5.2.2. Tratamento em Ciclones.....	61
5.2.3. Tratamento térmico por calcinação	67
5.3. Aplicação em Revestimentos Cerâmicos.....	67
6. CONCLUSÕES.....	71
7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	73
REFERÊNCIAS.....	74

1. INTRODUÇÃO

O crescimento da economia e o da população mundial demanda um aumento constante das atividades industriais e conseqüentemente do consumo energético. Grande parte das atividades industriais gera resíduos em seus processos produtivos sendo que estes necessitam de cuidados relevantes quanto ao seu descarte de modo a minimizar os impactos ao meio ambiente, objetivando a sustentabilidade.

O setor coureiro-calçadista produz uma série de resíduos. Somente no estado do Rio Grande do Sul são gerados anualmente cerca de 120.000 toneladas de resíduos do setor coureiro-calçadista, conforme relatório sobre a geração dos resíduos sólidos industriais deste estado (FEPAM, 2003) e segundo Godinho (2006), aproximadamente 70% deste total gerado são de resíduos de couro curtidos ao cromo. Os resíduos de aparas de couro curtidas ao cromo merecem destaque, tanto pela quantidade gerada como por seu potencial poluidor (pois é classificado como Perigoso – Classe I - pela NBR 10004, ABNT, 2004). Segundo Vieira (2008), são gerados diariamente no Brasil em torno de 300 toneladas de resíduos de aparas ou retalhos de couro.

Frente a este desafio, a indústria coureira-calçadista, preocupada com o gerenciamento ambiental de suas atividades, vem buscando alternativas quanto ao reuso e tratamento de seus resíduos. Uma das soluções encontradas foi a incineração das aparas de couro curtidas ao cromo em uma unidade piloto de gaseificação e combustão localizada na cidade de Dois Irmãos (RS). Os objetivos principais do processo são a geração de 350 KW de energia elétrica e também a redução do volume de resíduos (podendo-se atingir até 90% de redução do volume). Considerando que todos os resíduos da indústria do couro curtidos ao cromo, gerados no estado do Rio Grande do Sul, fossem destinados ao tratamento térmico seria possível gerar em torno de 11 MWh com uma eficiência de 20% (conversão de energia térmica em elétrica). Para este cálculo foi considerado um poder calorífico do resíduo de 4800 kcal/kg (GODINHO, 2006). Contudo, o processo de incineração gera uma cinza de coloração esverdeada e rica em óxido cromo (Cr_2O_3), que necessita de destinação (GODINHO, 2006). A utilização de resíduos com potencial energético tem sido considerada pelos ceramistas como fonte alternativa de matéria-prima, gerando economia de madeira e outros combustíveis, reduzindo assim os impactos ambientais (ABREU, 2006). Alguns estudos recentes apontam que o CIAC pode ser destinado para a produção de materiais refratários (BASEGIO et al., 2006), do sulfato de cromo (DETTMER et al., 2010) e da liga

ferro-cromo alto carbono (ALVES et al., 2012). Outra possibilidade de aplicação, ainda não investigada, é na produção de pigmento verde de cromo.

Assim, no presente trabalho será estudada a possibilidade de aproveitar as cinzas da incineração de aparas de couro (CIAC) como pigmento verde alternativo aos óxidos de cromo comerciais na produção de revestimentos cerâmicos. O estudo compreendeu a caracterização do resíduo e o beneficiamento para o aumento da concentração de Cr_2O_3 , avaliando as propriedades colorimétricas. Também foram feitas formulações contendo o resíduo (CIAC) e o óxido de cromo comercial com a intenção de produção do pigmento verde. O material foi aplicado como pigmento na coloração do esmalte em peças de revestimento cerâmico.

Deve-se ressaltar que a produção de revestimentos cerâmicos é um importante setor da economia. A cadeia produtiva consome diversos tipos de pigmentos inorgânicos, sendo estes responsáveis pelo acabamento superficial e pelas diferentes tonalidades de cores de revestimentos disponíveis no mercado. A indústria brasileira consumiu aproximadamente 5,5 mil toneladas de óxido de cromo durante o ano de 2000 para manufatura de pigmentos, curtimento de couros e peles, na indústria de tecidos e na eletro galvanização (DNPM, 2001). O consumo de compostos químicos contendo cromo na indústria de pigmentos foi de 19% da produção mundial no ano de 1985 (GERHARTZ, 1985 apud ABREU, 2006). De acordo com a Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos (ANFACER), o cenário nacional é composto por 94 empresas ativas e 117 plantas industriais, com capacidade instalada para uma produção anual de revestimentos cerâmicos de acordo com os últimos 10 anos conforme representado na Figura 1 abaixo.



Figura 1: Produção brasileira de revestimentos cerâmicos (ANFACER, 2012).

O crescimento da produção deve-se ao aumento no consumo de revestimentos cerâmicos no mercado interno posicionando o país em 2º maior consumidor mundial, ficando atrás somente da China, e o 4º maior produtor e exportador mundial durante os anos de 2007 a 2010 (ANFACER, 2012).

Os principais pólos industriais estão situados nas regiões sul e sudeste. Na região sul destaca-se o município de Criciúma (SC) e no sudeste os municípios de Mogi Guaçu e Santa Gertrudes (SP). A produção de revestimentos cerâmicos está distribuída da seguinte forma: região sul - 24%; região sudeste - 64%; região nordeste - 8%; e região centro-oeste 4% (BNDES, 2006).

Assim, o intuito da presente pesquisa é contribuir na redução dos passivos ambientais do setor coureiro-calçadista, uma vez que o resíduo contendo cromo será aplicado como pigmento e ficará inertizado no vidro cerâmico. A aplicação do material reduzirá os custos com a disposição do resíduo em aterros e possibilitará o reuso do CIAC como material com valor agregado. Neste sentido, também poderá contribuir na redução da extração de matérias-primas precursoras do pigmento a base de óxido de cromo.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo incorporar o óxido de cromo contido nas cinzas da incineração das aparas de couro (CIAC) na composição de um pigmento a base de óxido de cromo.

2.2. Objetivos Específicos

- Fazer a caracterização química, física e mineralógica do resíduo (CIAC) em termos de distribuição de tamanho de partículas, composição elementar, composição mineralógica, comportamento térmico e propriedades colorimétricas.
- Estudar alternativas de beneficiamento do CIAC tais como: moagem, separação granulométrica e por hidrociclones afim de melhorar as suas propriedades como pigmento, comparando-o com óxidos de cromo comerciais aplicados como pigmentos na indústria de revestimentos cerâmicos.
- Realizar estudos de aplicação do CIAC como pigmento em esmaltes usados em revestimentos cerâmicos, verificando as propriedades finais do produto obtido.

3. REVISÃO

Neste capítulo será abordada, de maneira geral, a geração de resíduos pela indústria coureira-calçadista, enfatizando fatores ambientais relacionados a este resíduo. Também serão descritos alguns conceitos relacionados às propriedades e processamento dos pigmentos inorgânicos.

3.1. Definição de Impacto Ambiental e Resíduos Sólidos

A degradação do meio ambiente é causada principalmente pela ação antrópica. Muitas atividades industriais geram subprodutos sem valor comercial, resultando na maioria das vezes em poluição.

Segundo a resolução Nº. 001/86 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 1986), 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.

De acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004), 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 ou 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”.

Também, de acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004), os resíduos sólidos são classificados em relação a sua periculosidade como:

- Resíduos classe I - Perigosos;
- Resíduos classe II – Não perigosos;
- Resíduos de classe II A – Não inertes.
- Resíduos de classe II B – Inertes.

Consideram-se como resíduos sólidos Classe I - Perigosos - os 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 apresente 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 Classe II A – Não Inertes - são aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos de Classe I - Perigosos - ou de resíduos Classe II B – Inertes – ou que apresentam no teste de solubilização segundo NBR 10006 algum constituinte acima do recomendado. Os resíduos não inertes podem ainda apresentar propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

Os resíduos classe II B - Inertes - são aqueles 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 portabilidade de água, excetuando-se os padrões de aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

Neste contexto, um dos problemas enfrentados pelas indústrias é garantir um destino correto de seus resíduos. Têm-se buscado desenvolver processos produtivos eficientes no sentido de minimizar a geração de resíduos e destiná-los de forma ecologicamente correta (P+L). Quanto à disposição no meio ambiente, deve-se sempre analisar suas potencialidades como matéria-prima na utilização em outros processos industriais. Os resíduos podem ter um valor essencial em termos econômicos e ambientais (MILANEZ, 2003).

3.2. Processo de geração de resíduos sólidos de curtume

O país tem-se tornado importante exportador de couro desde os anos 90. A produção está centrada principalmente nas regiões sul e sudeste, sendo o estado de São Paulo o maior exportador (33% da produção nacional), logo atrás estão o Rio Grande do Sul (27%), Ceará (6,8%), Mato Grosso do Sul (6%), Goiás (5,7%), Paraná (5,4%), Bahia (4,9%), Mato Grosso (3,9%), Minas Gerais (1,9%), Santa Catarina (1,5%) (GANEM, 2007).

As etapas de processamento do couro podem ser divididas em três principais: operação de ribeira, curtimento e acabamento. A etapa de acabamento é a principal responsável pela geração do resíduo em estudo neste trabalho (PACHECO, 2005).

A quantidade de poluentes e a forma como os resíduos são gerados diferem de um curtume para o outro, devido as diferentes técnicas empregadas e diferentes formas como as peles são processadas. O processamento de 1 tonelada de peles salgadas produz em torno de 250 kg de couros acabados e 600 kg de resíduos sólidos. O rendimento é baixo, em torno de 22 %, e muito poluidor (GANEM, 2007).

Os resíduos sólidos são os principais causadores de passivos ambientais pelas indústrias coureiro-calçadistas. Resíduos sólidos são gerados no processo produtivo bem como no tratamento dos efluentes líquidos e das emissões gasosas. Para Basegio (2004), dentre os resíduos gerados pelas indústrias de curtume, as emissões atmosféricas são as menos problemáticas, pois as concentrações dos elementos poluentes raramente ultrapassam os limites de tolerância permitidos pelos órgãos ambientais.

Os resíduos sólidos provenientes do processamento do couro podem ser classificados ainda como resíduos sólidos não curtidos e resíduos sólidos curtidos. Os resíduos sólidos curtidos contemplam as operações de rebaixe, lixamento e recorte em estágio final. Estes resíduos são os maiores responsáveis pela poluição do meio ambiente devido ao grande volume e a presença de cromo (BASEGIO, 2004).

Os resíduos sólidos provenientes em todas as etapas merecem um cuidado especial quanto à sua destinação. Caso a destinação seja inadequada, poderá ocorrer a poluição das águas que entram em contato com os resíduos. Os poluentes neles contidos serão lixiviados e transportados até os leitos dos rios, lagos e bacias hidrográficas, comprometendo a sobrevivência das espécies à sua volta.

A destinação deste resíduo em aterros tem sido bastante onerosa em virtude do volume ocupado e por ser classificado como Resíduo Classe I - Perigoso. Uma alternativa

mais eficaz seria a incineração do resíduo como forma de reduzir a quantidade e sua toxicidade.

3.2.1. Incineração de resíduos sólidos

A incineração é um processo que utiliza a decomposição térmica via oxidação transformando um resíduo em um material menos volumoso, menos tóxico e menos nocivo. Os resíduos de incineração necessitam de tratamentos secundários, tais como pós-queima, lavagem e filtração. Isto se faz indispensável porque esses resíduos contêm substâncias tóxicas como enxofre, nitrogênio, halogênios e metais tóxicos (mercúrio, arsênio, selênio, chumbo e cádmio) (WANG, 2001).

Um incinerador é, de modo geral, um equipamento composto por duas câmaras de combustão, sendo que na primeira, os resíduos sólidos e líquidos são transformados em gases e cinzas, e na segunda, os gases provenientes da combustão inicial são queimados em altas temperaturas. Esses gases são rapidamente resfriados para evitar a recomposição das extensas cadeias tóxicas, e tratados para serem lançados na atmosfera através de chaminés, constituindo assim uma fonte importante de recuperação de energia (CONAMA, 2002).

A amostra do resíduo constituída de cinzas de incineração de aparas de couro (CIAC) utilizada neste estudo foi obtida em uma unidade piloto de gaseificação e combustão localizada na cidade de Dois Irmãos (RS). Nesta unidade são incineradas aparas de couro do setor calçadista da região com objetivo principal a geração de 350 KW de energia elétrica e também a redução significativa do resíduo de aparas de couro através da incineração, podendo atingir até 90% de redução do volume (GODINHO, 2006).

A Tabela 1 apresenta dados sobre a análise de fluorescência de raio-X realizada nas cinzas do ciclone (Ci) e do reator de gaseificação (Rg).

Tabela 1: Análise de fluorescência de raio-X realizada nas cinzas do ciclone (Ci) e do reator de gaseificação (Rg).

Composto	Resultado	
	Cinza Rg (%)	Cinza Ci (%)
Cr ₂ O ₃	55,91	32,24
SiO ₂	23,58	19,86
Al ₂ O ₃	7,35	7,10
TiO ₂	1,53	2,26
Fe ₂ O ₃	2,59	15,48
FeO	0	0
MnO	0	0,05
MgO	0	1,20
CaO	1,20	2,51
Na ₂ O	1,08	2,90
K ₂ O	0,79	0,85
P ₂ O ₅	1,59	4,09
SO ₄	2,81	9,54
Cl	0,72	1,12
H ₂ O	0	0
Total	99,15	99,20

Fonte: Godinho (2006).

3.3. Pigmentos cerâmicos inorgânicos

Segundo Heine (1998), o significado da palavra pigmento originou-se no século XIX. 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 o qual os mesmos são inseridos, sendo que os pigmentos orgânicos, também chamados de corantes, são solúveis e os pigmentos inorgânicos são insolúveis. (ZOLLINGER, 1987).

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

Os pigmentos cerâmicos são substâncias inorgânicas que são empregadas em esmaltes, corpos cerâmicos, louças sanitárias, grês, e possuem propriedades de resistir aos efeitos da temperatura acima de 1100° C (RICCERI, 2002). De acordo com Alarcón (1992), os pigmentos empregados em cerâmica devem tratar-se de estruturas cristalinas estáveis termicamente, devem ser insolúveis no vidro matriz ao qual são inseridos e necessitam apresentar propriedades físicas que não modifiquem as características de resistência mecânica do peça.

3.3.1. Classificação dos pigmentos cerâmicos inorgânicos

Existem diferentes classificações atribuídas aos pigmentos de modo geral. A medida que os processos industriais evoluem, no sentido de desenvolvimento de aplicações de novos pigmentos, surgem novas classificações. As classificações comumente encontradas na literatura são referentes à cor, estrutura e natureza química, conforme Tabela 2.

Tabela 2: Classificação dos pigmentos cerâmicos 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.

De acordo com Evans (1968 apud Alarcón, 1992), a classificação sistemática de pigmentos cerâmicos baseada na estrutura cristalina, é apresentada na Figura 2:

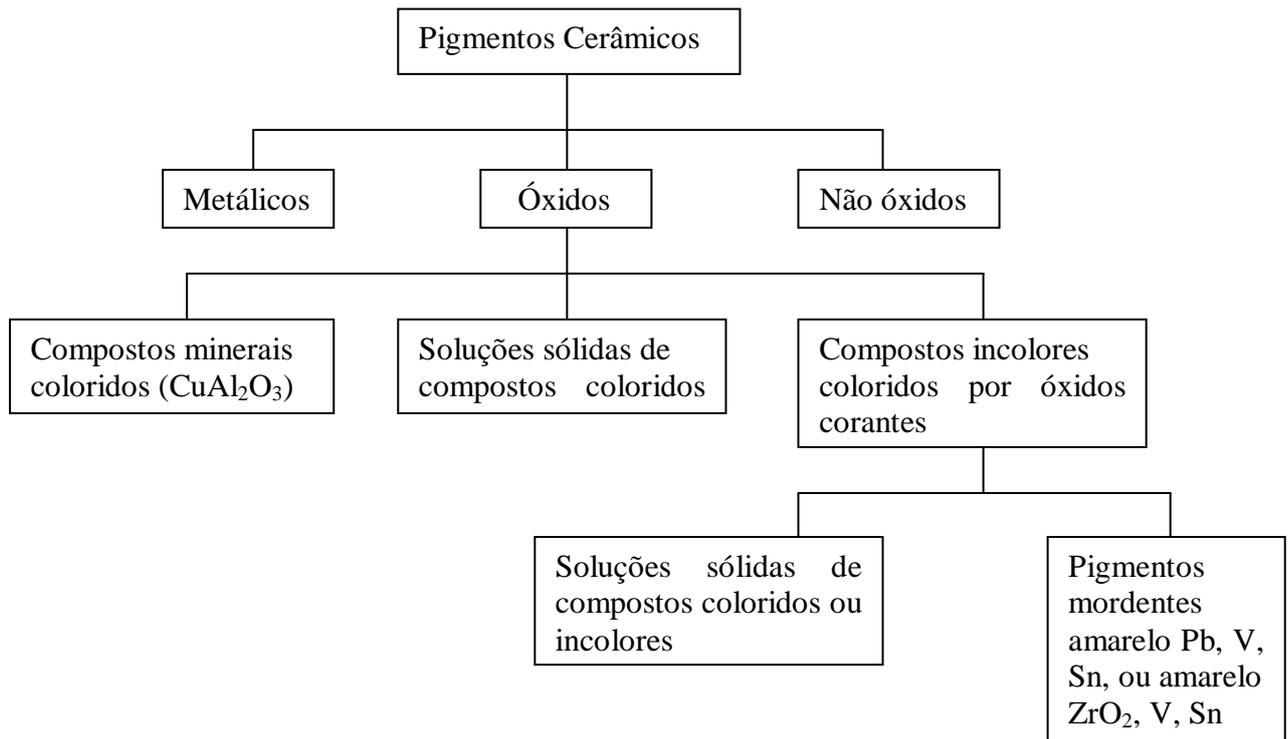


Figura 2: Classificação dos pigmentos cerâmicos (EVANS,1968 apud ALARCÓN, 1992).

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 compreendem quase todas as cores de uso em cerâmica, vidros e esmaltaria (STEFANI, 1998) (Figura 3). No presente estudo, o óxido de cromo (Cr_2O_3) pode ser classificado como um pigmento inorgânico, colorido, sintético de óxido metálico.

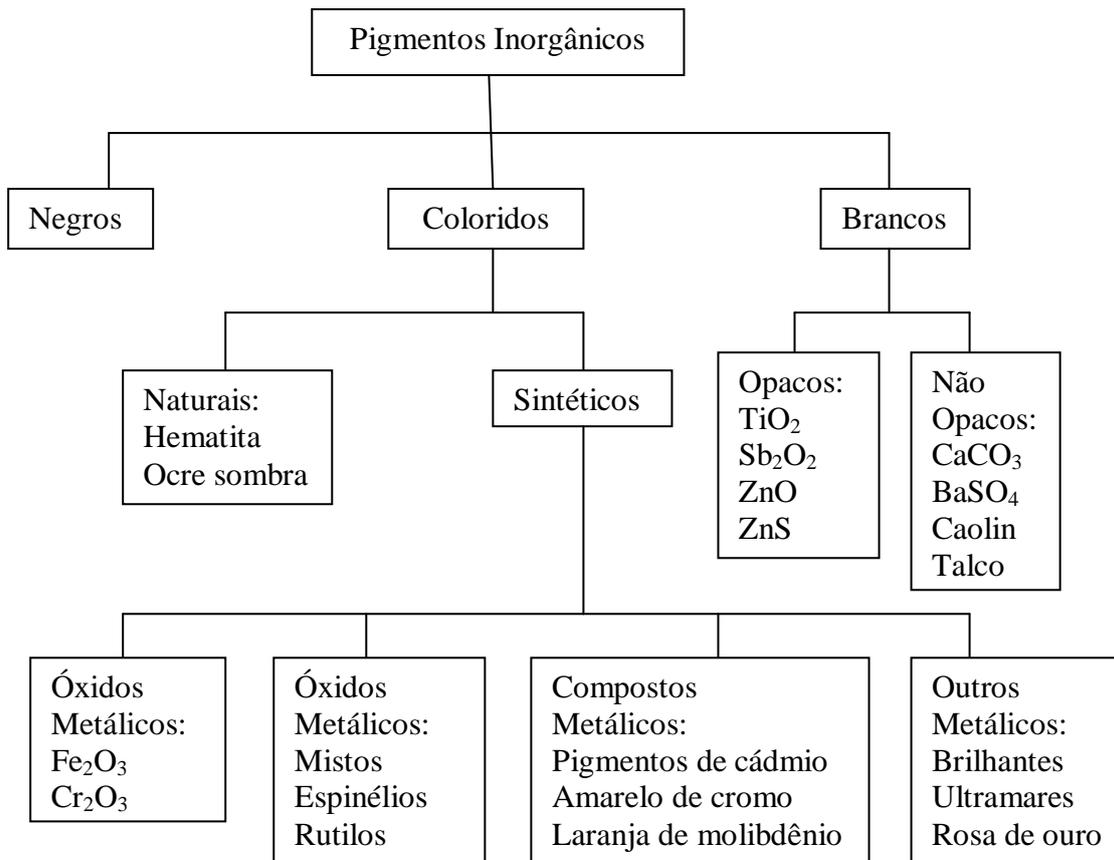


Figura 3: Principais grupos da classificação da Associação de Fabricantes de Cores Secas dos Estados Unidos (STEFANI, 1998).

3.3.2. Estruturas dos pigmentos cerâmicos inorgânicos

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

Com poucas exceções, os pigmentos inorgânicos são óxidos, sulfetos, hidróxidos, silicatos, sulfatos ou carbonatos. 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).

Para Alarcón (1992), 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 por dispersão, na formulação de um vidro cerâmico. Estes cristais são estáveis termicamente após etapa de calcinação, nas quais transformam-se em espinélios coloridos. Além dos metais de transição, podem estar contidos possíveis componentes modificadores, que estabilizam e reafirmam o seu poder pigmentante e a tonalidade da cor (ABREU, 2006).

Os pigmentos do grupo dos espinélios são formados pela associação de um óxido de um metal trivalente com um óxido de um metal bivalente. 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). Os cátions B^{2+} podem ser Cu^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} e Ca^{2+} e os cátions A_2^{3+} podem ser Al^{3+} , Fe^{3+} e Cr^{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 estão rodeados por quatro íons de oxigênio em disposição tetraédrica e octetaédrica, enquanto os cátions trivalentes 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 (NORTON, 1973; KLEIN,1999). A Figura 4 apresenta o modelo estrutural de uma célula unitária espinélica.

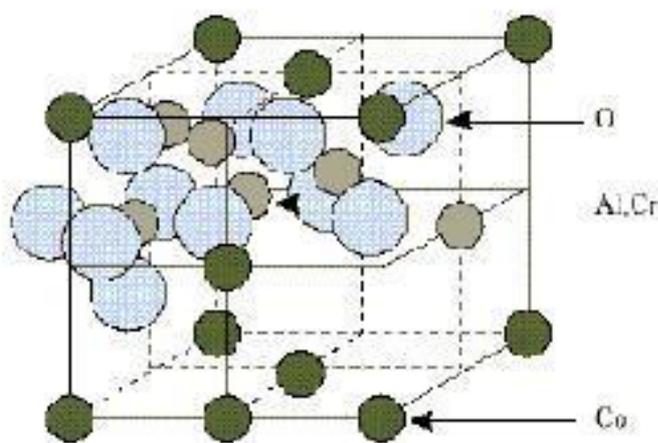


Figura 4: Representação do modelo de uma célula unitária – estrutura espinélio (MASLENNIKOVA, 2001).

Segundo Castelló (2001), estão sendo estudadas novas possibilidades de uso dos óxidos com estruturas espinélicas, principalmente quanto à estabilidade dos íons em coordenações octaédricas e tetraédricas, podendo ser divididos em compostos minerais coloridos e os que servem como rede hóspede através da inclusão de outro cátion.

3.3.3. Propriedades dos pigmentos cerâmicos inorgânicos

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. Nesse sentido, são importantes parâmetros como a forma, tamanho e tratamento recebido durante a fabricação do pigmento. As formas são agregados, aglomerados ou floculados.

Quando se tratar de pigmentos com aplicação em vidrados cerâmicos os mesmos devem (MILANEZ, 2003):

- 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.

3.3.4. Etapas necessárias à preparação dos pigmentos cerâmicos inorgânicos

A seguir são descritas as etapas para a obtenção dos pigmentos cerâmicos inorgânicos.

a) 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.

Grão com reduzida granulometria produzem melhores misturas. Entretanto, quando mais fino forem os materiais, tem-se o inconveniente de criarem problemas de agregação provocada por forças adesivas ou forças de Van der Waals (ZASSO,1997). 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).

b) 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 uma ou várias reações no estado sólido, sendo as principais a desidroxilação, decomposição de carbonatos e eliminação de voláteis. A temperatura e o tipo de 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).

c) Moagem dos pigmentos

Os pigmentos obtidos através de calcinação dos óxidos constituintes 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).

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

3.4. Cor

3.4.1. 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.

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.

A luz pode ser totalmente absorvida, parcialmente ou refletida completamente por gases, líquidos ou sólidos, transmitida através de gases, líquidos ou materiais translúcidos. Ao chegar à retina no olho humano, inicia-se uma série de reações químicas que transferem as informações do aparelho visual para o cérebro. Este processo resulta na percepção visual (PETTER, 2008).

Segundo Castelló (2001), 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.

Se um objeto reflete toda a luz incidente sobre este, o olho humano percebe o referido objeto como branco, por outro lado, se o objeto absorve toda essa energia luminosa, ele é reconhecido como preto. Entretanto, se ele absorve uma fração constante da luz entre 400 a 700 nm, o objeto é cinza. Branco preto e cinza são chamadas de cores acromáticas. A cor vermelha aparece quando o objeto absorve todos os comprimentos de onda da radiação incidente menos a correspondente à cor vermelha, que é percebida (PERÉZ, 1996; SILVA, 2006). A Tabela 3 apresenta uma relação entre a cor absorvida e a cor visível (CASTELLÓ,2001).

Tabela 3: 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)

A luz visível é uma forma de energia (E), descrita pelo seu comprimento de onda. Os raios luminosos são ondas eletromagnéticas e podem ser definidos por vários parâmetros: (DORDET, 1990).

- a) frequência (ν): número de vibrações por segundo;
- b) período (T): duração de vibração em segundos;
- c) comprimento de onda (λ): distância de propagação durante um período T.

$$T = 1/\nu \quad (1)$$

$$\lambda = c/\nu \quad (2)$$

$$E = h \cdot \nu \quad (3)$$

onde: $c = 3 \cdot 10^8$ m/s e $h =$ constante de Planck $= 6,63 \cdot 10^{-34}$ joules \cdot s

Em resumo, as cores nos sólidos aparecem porque são sensíveis à luz visível, estando ligado com a quantidade de energia luminosa incidente sobre estes sólidos. 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. A luz incidente sobre um objeto pode ser refletida (de forma difusa ou especular) espalhada, refratada ou ainda difratada.

3.4.2. Atributos da cor

O fenômeno da cor do ponto de vista sensorial pode ser definido por três características:

a) Luminosidade (intensidade): 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.

b) 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. Este parâmetro define a qualidade da cor.

c) Saturação: é um atributo da sensação visual onde se estima a proporção de pureza total, definindo a percentagem de tonalidade presente na cor. 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).

3.4.3. A 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, e a percepção da cor desta substância é baseada em processos físicos, químicos, fisiológicos e psicológicos (SILVA, 2006).

Segundo Castelló (2001) 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), 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.

3.4.4. Fenômenos físicos que ocorrem com a cor

Quando a luz incide sobre um objeto, um ou mais fenômenos físicos podem ocorrer, tais como:

- a) uma parte da radiação sofre uma colisão elástica na superfície, sendo refletida de forma especular. É o que se costuma chamar de brilho;
- b) outra parte atravessa o material, sendo transmitida;
- c) parte é absorvida pelo material, se transformando em calor ou promovendo reações outras químicas;
- d) e parte pode ser espalhada por irregularidades na superfície e/ou heterogeneidades do próprio material (SILVA, 2006).

O efeito da luz sobre objetos pode ser avaliado por meio das curvas de refletâncias, que mostram a fração da luz refletida pelo objeto, em cada comprimento de onda. Os objetos coloridos refletem a energia luminosa que caracteriza a sua cor e absorvendo todo o restante do espectro (BILLMEYER; SALTZMAN, 1966).

As principais cores estão representadas em seus comprimentos de onda característicos e o percentual significativo de refletância, conforme mostrado no gráfico da Figura 5.

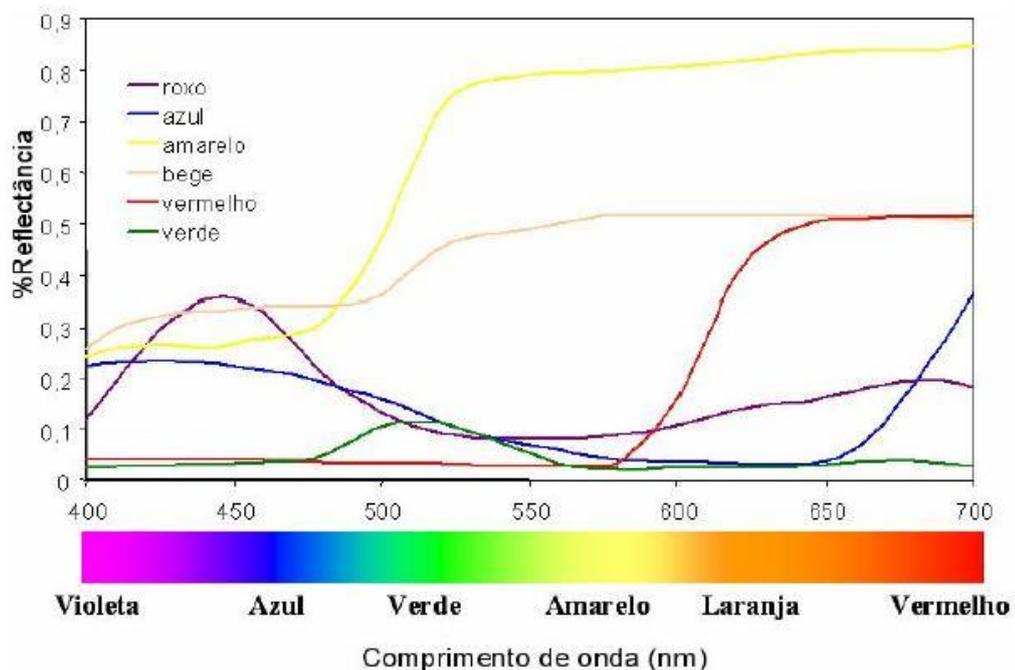


Figura 5: Valores espectrais padrões em função de comprimento de onda (PETTER, 2008).

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 possui limitações para distinguir pequenas variações de cor.

3.4.5. Sistemas de medições de cor

Um princípio proposto por Newton diz que, qualquer cor pode ser obtida pela soma das três cores primárias. Este princípio fundamental é a base sobre a qual se sustenta toda a colorimetria (LOZANO, 1978). As cores primárias são: vermelho (R), verde (G) e azul (B). Matematicamente, de acordo com a primeira lei de Grassmann (1853), que é expressa por:

$$c[C] \equiv r[R] + b[B] + g[G] \quad (4)$$

Onde:

c é a potência radiante da cor **C**;

r é a potência radiante do vermelho primário [**R**];

g é a potência do verde primário [**G**];

b é a potência radiante do azul primário [**B**];

Ou seja, a potência radiante **r** da cor **C** é igual à soma das potências **r** do vermelho primário [**R**], **b** do azul primário [**B**] e **g** do verde primário [**G**]. O essencial desta primeira lei é que existe somente uma combinação de três cores primárias que iguala a percepção de qualquer cor real (LOZANO, 1978).

Conforme citações anteriores, três fatores são importantes na percepção da cor: o iluminante, a cor do objeto e o observador. O *Comission International de l'Eclairage* (CIE) define alguns iluminantes padrões. Entre os mais utilizados estão os iluminantes A, B, C e D₆₅.

A Figura 6 corresponde à luz emitida por um corpo escuro a 2.856 K, denominado, iluminante A, sendo que este iluminante corresponde às lâmpadas incandescentes, devendo ser usado para medir cor em objetos que serão iluminados por fontes incandescentes. O iluminante B é obtido pela filtragem do iluminante A, com dois filtros líquidos de espessura

de um centímetro, representando a luz direta do sol. O iluminante C representa a luz média do dia, portanto deve ser usado para medir cor em objetos que serão iluminados pela luz do dia na faixa de comprimento de onda do visível, não incluindo a radiação ultravioleta. O iluminante D_{65} , a Figura 7 representa a repartição espectral da luz do dia, incluindo a radiação ultravioleta, correspondendo a uma temperatura de cor de 6.504°K . O iluminante D_{65} pode ser simulado por uma lâmpada de xenônio (KINGERY W et al, 1976).

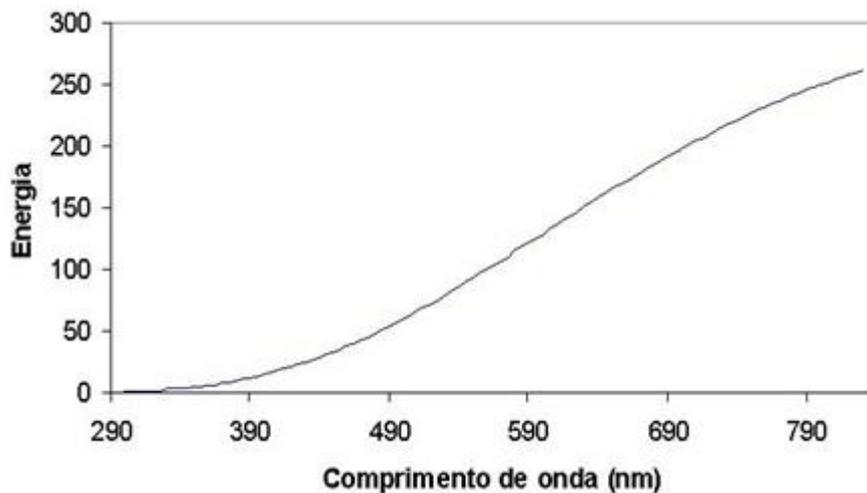


Figura 6: Espectro da distribuição do iluminante padrão A.



Figura 7: Espectro da distribuição do iluminante padrão D_{65} .

Em cada comprimento de onda a quantidade de luz recebida pelo observador é obtida por meio da multiplicação da emissão espectral (E) do iluminante pela reflectância (R) do material.

Existem métodos mais precisos para se medir cor, tais como a espectroscopia na região do UV-visível e por meio de coordenadas colorimétricas CIELab. De acordo com Silva (2006), a colorimetria em comparação com outros métodos analíticos, apresenta-se como um método vantajoso, pois se trata de uma técnica não destrutiva que permite a obtenção de parâmetros colorimétricos em pouco tempo. É uma tecnologia bem estabelecida na indústria de tintas e tem sido recentemente usada para o controle de qualidade em diferentes situações no processamento mineral, tal como na medição da pureza de caulins (PETTER et al, 2000), quantificação de pigmentos minerais (TÜCKS & BECK, 2005) e na avaliação da coloração de ocre (ELIAS et al, 2005).

A utilização de espectrofotômetros baseia-se na medida da reflexão ou transmissão 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 e útil para estudar uma série de problemas industriais, pois o uso de espectrofotômetros permite fazer uma quantificação física da energia que está sendo refletida ou transmitida (PÉREZ, 1996).

A Figura 8 ilustra o princípio de um espectrofotômetro, que é constituído de um monocromador capaz de separar a luz recebida a cada comprimento de onda, 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).

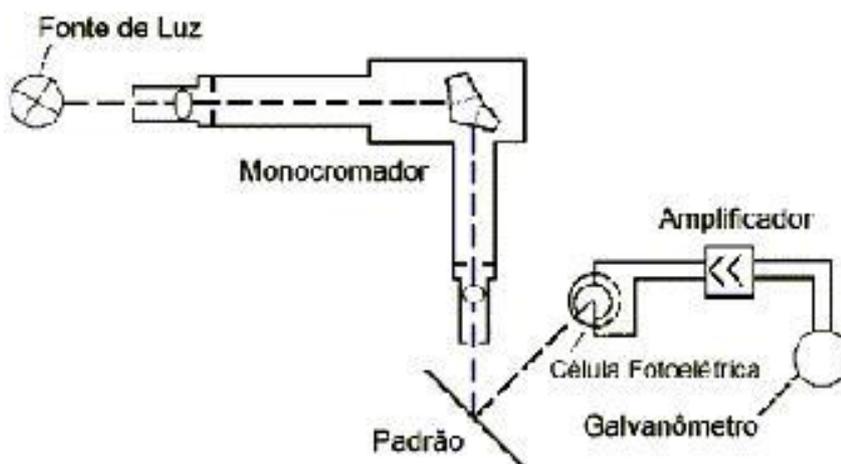


Figura 8: Princípio de um espectrofotômetro (LIEC, 2005).

Já através do método de medição desenvolvido pela "Comission Internacionale de L'Éclairage - C.I.E." ou seja (Comissão Internacional de Iluminação), criado em 1931 estabelece um espaço colorimétrico xyz, conforme Figura 9, o qual se baseia no sistema de percepção das cores pelo olho humano (triestímulos). A localização dos pontos

correspondentes a cada cor é calculada 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. No sistema CIE há diferentes escalas para representação das cores. As mais importantes são: valores tristimulus XYZ, coordenadas de cromaticidade Yxy e CIELab. (MILANEZ, 2003; SILVA, 2006).

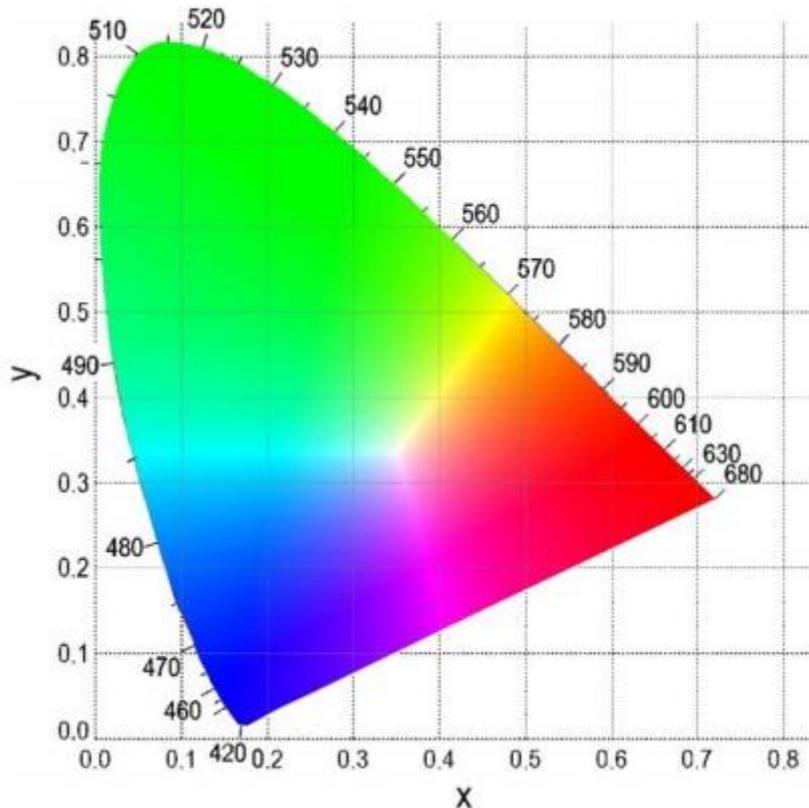


Figura 9: Diagrama cromático CIE Yxy (TÜCKS & BECK, 2005).

Este método não apresenta uma diferenciação nítida das cores, por isso foram realizados novos estudos com transformações matemáticas sobre os valores originais. Estas transformações foram baseadas principalmente em uma nova teoria sobre o mecanismo da visão humana, ou teoria das cores oponentes, que serviu de base para a mais conhecida escala colorimétrica que são as coordenadas L^* , a^* , b^* , do sistema $CIE L^*a^*b^*$. Na Figura 10 pode-se visualizar este sistema de medição. Desta forma, podem-se utilizar padrões numéricos de cor, definindo tolerâncias nestes padrões (FAZENDA, 1995).

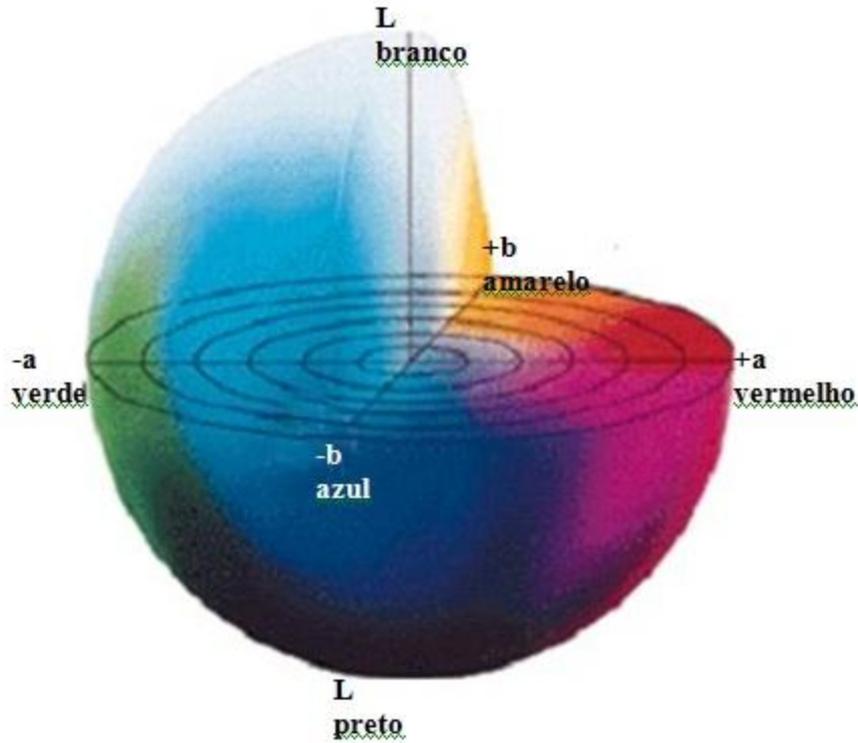


Figura 10: Representação do sólido colorido para o espaço colorimétrico $L^*a^*b^*$ (MINOLTA 1994).

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).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas as etapas empregadas na obtenção dos pigmentos inorgânicos, as técnicas aplicadas para a caracterização do resíduo, as técnicas de beneficiamento empregadas e a aplicação tecnológica do pigmento na coloração de esmaltes para revestimentos cerâmicos. A Figura 11 apresenta um fluxograma geral da metodologia empregada.

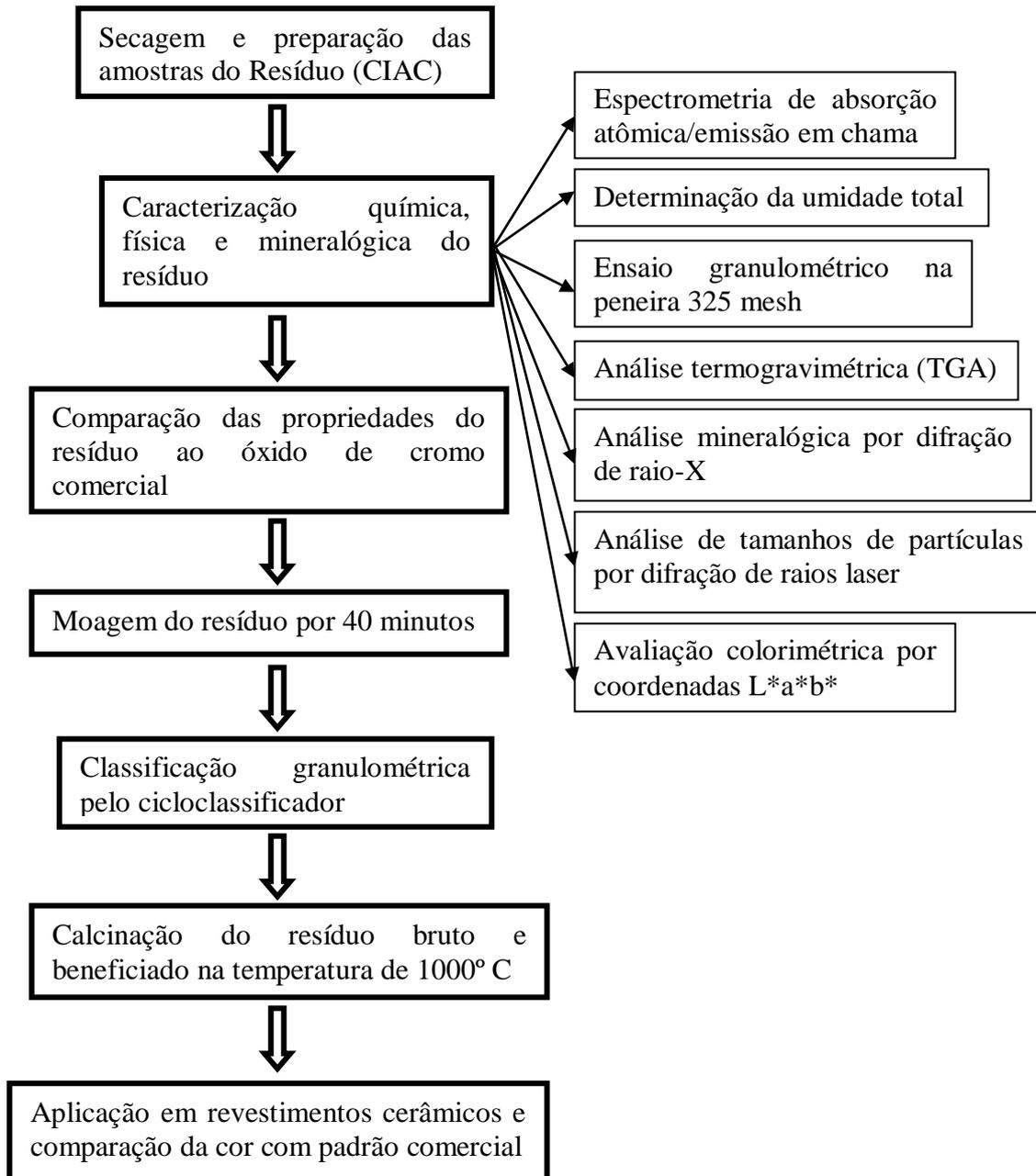


Figura 11: Fluxograma do processo utilizando o resíduo CIAC como pigmento verde a base de óxido de cromo e aplicação em revestimentos cerâmicos.

O estudo foi realizado nas dependências do Laboratório de Análises e Ensaios do Carvão (LAEC), pertencente à Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina (SATC), no Laboratório de Estudos Ambientais para Metalurgia (LEAmet) e no Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM).

Os óxidos de cromo utilizados no presente estudo foram:

- cinzas da incineração das aparas de couro (CIAC), cuja amostra utilizada neste ensaio foi obtida por intermédio da Engenheira Cláudia Rosane Alves (LEAmet) e foi proveniente de um incinerador de resíduos de aparas de couro em escala piloto.

- óxido de cromo padrão comercial fornecido pela Unidade de Corantes da empresa Colorminas Colorifício e Mineração.

A preparação inicial das cinzas de incineração de aparas de couro ocorreu por uma etapa de secagem, seguida de uma operação de destorroamento e separação granulométrica das partículas mais grosseiras. O resíduo foi secado em uma estufa de secagem e esterilização da marca FANEM a temperatura de 105°C por um período de aproximadamente 8 horas. Após a secagem deste resíduo foi realizada a etapa de moagem objetivando uma melhor homogeneização e dispersão das partículas, pois as mesmas apresentaram a formação de aglomerados de partículas depois da secagem. Esta operação foi realizada em um gira moinho excêntrico da marca SERVITECH, onde as partículas foram reduzidas a um tamanho inferior a #25 (mesh) – 0,6 mm, conforme Norma Técnica NBR-8292 (ABNT, 1983). Por fim, a remoção das partículas grosseiras foi realizada em peneira vibratória na malha 325 (mesh) – 0,044 mm. A fração retida, após determinação do seu percentual em peso, foi descartada. A fração passante foi armazenada em saco plástico em ambiente seco e arejado para os ensaios subsequentes. O peneiramento foi realizado de acordo com Norma Técnica NBR 6208 (ABNT, 1988).

4.1. Caracterização química e física das CIAC

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

4.1.1. Determinação da umidade total

A determinação da umidade total foi realizada utilizando os mesmos equipamentos e as mesmas condições empregadas para a secagem do resíduo, descritos no item 4. O ensaio foi executado conforme Norma Técnica NBR 9939 (1987).

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

A distribuição de tamanhos de partículas foi efetuada por Difração de raios 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 agente dispersante poliacrilato de sódio. A dispersão foi efetuada com a diluição de 0,6 mL de uma solução 5% de poliacrilato de sódio em 30 mL de água destilada. Neste meio foram adicionados 0,2 g de amostra de CIAC. As amostras permaneceram no agitador magnético por 5 minutos e 5 minutos no ultra-som. Cumprida esta etapa, foi retirada uma alíquota da suspensão e adicionada ao equipamento para a leitura. Todas as amostras foram analisadas duas vezes. 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 detectores, localizados num anteparo atrás da lente, determinando assim os tamanhos de partícula. Os resultados foram expressos sob a forma de histograma, representando a distribuição dos referidos tamanhos de partículas, e também na forma acumulativa. O equipamento utilizado pode ser visualizado na Figura 12.



Figura 12: Granulômetro da marca CILAS 1064 Líquido na faixa entre 0,04 μm – 500.00 μm /100 classes. (MARCELLO, 2008).

4.1.3. Análise mineralógica por difração de raios-X

A difração de raios-x é uma técnica apropriada para a identificação qualitativa de compostos cristalinos. É baseada em padrões de difrações decorrentes do arranjo e dimensões da célula unitária do retículo cristalino. A concentração mínima detectável na presença de raios-x contínuos até o último plano é na ordem de 5%. O uso de cristal monocromador para eliminar componentes contínuos ao feixe de raios-x aumenta a sensibilidade, sendo possível detectar concentrações na ordem de 1% (GOLDSTEIN, 1975).

A difração de raios-x de um retículo cristalino ocorre sobre uma grande variação angular quando o comprimento de onda (λ), dos raios-x é da ordem dos espaços entre os planos dos átomos. Raios-x com uma estreita extensão de comprimento de onda, na região conveniente para a análise de difração é obtida com o espectro K da lâmpada dos metais, cromo, cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdênio, e níquel que cobrem a faixa de 0,7 a 2,2 Å. O espectro é obtido por bombardeamento com elétrons do elemento com energias entre 25 Kv, e 50 Kv, sendo que os raios-x nesta região do comprimento de onda são prontamente absorvidos.

Um feixe monocromático de raios-x, de comprimento de onda (λ), incidente em um cristal, poderá ser difratado por planos arranjados de altas concentrações atômicas quando a relação do espaçamento interplanar (d) com um ângulo (θ) entre o feixe de raios-x e o arranjo do plano realizado pela relação de Bragg (GOLDSTEIN, 1975).

$$2.d.\text{sen}\theta = n\lambda \quad (5)$$

Onde:

n = ordem de reflexão,

λ = Comprimento de onda da radiação incidente A,

d = espaçamento interplanar, A,

θ = ângulo entre a radiação incidente e plano de reflexão.

A determinação dos compostos cristalinos do CIAC foi realizada por difratometria de raios-X (DRX). Uma amostra do pó seca 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 $0,02^\circ$, tempo de passo de 0,5 segundo e intervalo de medida, em 2θ de 3 a 70° . O equipamento utilizado foi o difratômetro PHILIPS modelo PW 1830 com radiação cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), potência de 40 kV e 30 mA. Na interpretação dos resultados aplicou-se o “software” X Pert HighScore, da marca PHILIPS, o qual pode ser verificado através da Figura 13.



Figura13: Difratômetro PHILIPS modelo PW 1830 (MARCELLO, 2008).

4.1.4. Determinação de metais por espectrometria de absorção atômica/emissão em chama

A espectrometria de absorção atômica é aplicada a metais em solução, em uma dada concentração, característica de cada metal e dos recursos do espectrômetro ou método. A análise elementar de cromo e outros elementos foram realizados por fusão alcalina. Inicialmente antes de ser analisada, uma porção homogênea do CIAC foi tratada termicamente com carbonato de sódio (Na_2CO_3) em cadinho de platina por 1h a temperatura de 900°C . A seguir, após o resfriamento, a amostra foi digerida através da adição de 20 mL de ácido nítrico e posteriormente filtrada em papel filtro de qualidade analítica, isso porque após a digestão da amostra ainda havia resíduos de quartzo que não foram dissolvidos. Dependendo da forma em que se deseja analisar os metais deve ser realizada uma filtração preliminar com papel filtro de filtração lenta, para separar os metais na forma dissolvida dos metais na forma suspensa. A soma das concentrações do metal nas formas dissolvidas e em suspensão tem-se o metal total (NBR-13809:1997).

Este método permite identificar os metais presentes em uma amostra baseados nos respectivos comprimentos de onda de cada elemento. A análise consiste basicamente na emissão de um feixe de luz proveniente quantificando a energia radiante emitida por uma lâmpada de cátodo oco do metal correspondente absorvida na chama sendo proporcional à concentração do elemento na amostra. Este feixe é direcionado contra uma chama de ar/acetileno ou óxido nitroso/acetileno, onde ao mesmo tempo a amostra devidamente pré-tratada conforme descrito anteriormente é vaporizada e atomizada. O software faz a contagem dos átomos os quais são detectados através de um anteparo, informando a concentração em mg/L do metal analisado no líquido (NBR-13810:1997).

4.1.5. Análise termogravimétrica (TGA)

A técnica da análise termogravimétrica (TGA), ou termogravimetria, é utilizada para análise da variação do peso da amostra em função da temperatura. A amostra é continuamente pesada com o aquecimento constante, preferencialmente com taxas lineares. A curva da variação do peso da amostra versus temperatura proporcionam informações sobre a estabilidade térmica e a composição do resíduo. A curva obtida é quantitativa e pode ser determinada a composição estequiométrica do composto em uma dada temperatura.

A amostra do resíduo (CIAC) foi realizada com a termobalança da marca NETZSCH-STA 409, empregando-se uma taxa de aquecimento de 15° C/min e aquecido até uma temperatura de 1000° C. O aquecimento foi realizado em condições padrões, empregando ar sintético. Esta análise é importante para acompanhar a perda de massa observando a estabilidade térmica do resíduo, sendo estes fatores essenciais na obtenção de um pigmento. A análise foi realizada no Laboratório de Siderurgia (LASID) pertencente a Universidade do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4.1.6. Medidas de cor das amostras de resíduo e de pigmentos padrões

As amostras do resíduo passante na malha 325 foram destinadas ao ensaio de colorimetria utilizando-se um colorímetro espectrofotômetro Minolta série 2600 D. Antes de realizar as análises de cor, os materiais foram prensados em pastilhas com auxílio de uma prensa mecânica conforme apresentado na Figura 14.



Figura 14: Prensa mecânica utilizada para a obtenção das pastilhas empregadas para medir cor nas amostras de resíduo (CIAC) e de pigmentos padrões a base de Cr_2O_3 (MARCELLO, 2008).

Após a obtenção das pastilhas foram realizadas as medidas colorimétricas na base de coordenadas L^* , a^* , b^* , do sistema CIELAB. O símbolo L^* representa o eixo central da luminosidade, que numa escala de 0 a 100, indica o percurso do espaço cor, desde o preto ao

branco. O eixo a^* representa a variação entre o verde, valores negativos, ao vermelho, valores positivos. O eixo b^* representa a variação entre o azul, valores negativos, e o amarelo, valores positivos. Os eixos a^* e b^* se 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 (CIE, 1986).

Antes que as amostras fossem submetidas ao ensaio, se fez necessário a calibração do colorímetro, sendo uma feita no vazio e a outra no branco. Na Figura 15 tem-se a visualização do equipamento utilizado neste estudo.



Figura 15: Colorímetro empregado para medir cor nas amostras de resíduo (CIAC) e de pigmentos padrões a base de Cr_2O_3 através das coordenadas L^* a^* b^* (MARCELLO, 2008).

Como resultado tem-se que a cada coordenada L^* a^* b^* são obtidos três resultados, onde foi feito uma média aritmética desses valores. As condições fornecidas pelo equipamento foram as seguintes: Status do padrão CRBESS; obtenção da cor baseando-se nas medidas das coordenadas L^* , a^* , b^* ; Iluminação primária D65/10° com ocular exclusiva. Através destes valores, obtém-se a variação de cor medidas pelo parâmetro ΔE^*_{ab} , que foi calculado pela distância euclidiana entre dois pontos em um espaço tridimensional definidos pelos parâmetros L^* , a^* e b^* . Matematicamente, o parâmetro colorimétrico ΔE^*_{ab} pode ser descrito pela equação (6) abaixo (CIE, 1995).

$$\Delta E_{ab}^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2} \quad (6)$$

Onde:

$$\Delta L^* = (L_1 - L_2) \quad (7)$$

$$\Delta a^* = (a_1 - a_2) \quad (8)$$

$$\Delta b^* = (b_1 - b_2) \quad (9)$$

Através do parâmetro colorimétrico ΔE_{ab}^* foram feitas comparações entre as amostras do resíduo bruto e beneficiado com o pigmento padrão. Como o valor de ΔE_{ab}^* obtido entre o resíduo bruto e pigmento padrão foi muito grande, necessitou tratar o material como forma de melhorar a propriedade de cor, reduzindo assim a variação do ΔE_{Lab}^* ao ser comparado ao pigmento padrão.

4.2. Beneficiamento das CIAC

Como forma de melhorar as propriedades do resíduo CIAC pensou-se em algumas alternativas empregando técnicas de beneficiamento tais como: moagem, separação por peneira, tratamento em cicloclassificador e tratamento térmico.

4.2.1. Moagem do resíduo

O tamanho de partícula do pigmento é uma característica importante para boa aplicabilidade na obtenção de cor em vidrados cerâmicos. A moagem do resíduo passante na malha 325 foi realizado a seco com um moinho de bolas de bancada (Figura 16) por tempo de 40 minutos.



Figura 16: Moinho de bolas excêntrico usado para a moagem das amostras CIAC (MARCELLO, 2008).

Conforme descrito por Zasso (1997), o tamanho de partícula ideal para aplicação do pigmento na coloração de revestimentos cerâmicos é em torno de 12 μm conferindo à peça bom poder de cobertura e boa dispersão das partículas no meio.

4.2.2. Separação granulométrica pelo método do cicloclassificador

Para a realização da separação granulométrica e densimétrica, utilizou-se um equipamento cicloclassificador da marca CIMAQ que possui o número de série CL-501-004. O cicloclassificador é constituído basicamente de 05 ciclones invertidos em série de 76 mm e dispostos em alturas decrescentes. Também apresenta equipamentos auxiliares, montados em um conjunto único, como mostrado na Figura 17.

O equipamento é constituído basicamente das seguintes partes principais descritas a seguir:

- a) Ciclones: corpos e câmaras do ápex em vidro, vortex, guarnições da parte superior e tubulações de interligação em latão, suportes em chapa de aço com acabamento em esmalte sintético.
- b) Rotâmetro: com escala em litros por hora, e guarnição em latão.
- c) Bomba: bomba d'água monobloco é alimentada através de um tanque de abastecimento, feito de lã de vidro, equipado com uma válvula bóia. Um

manômetro está montado na tubulação de descarga da bomba, e um termômetro indica a temperatura d'água no tanque de alimentação.

- d) Móvel: feito em chapa de metal com acabamento em esmalte sintético cinza, sendo o painel em fibra de Vidro. As portas, na frente permitem acesso ao tanque de alimentação e a bomba.
- e) Parte elétrica: painel contendo chave e luz indicadora. Dispositivo de controle de tempo para 0 e 60 minutos, com alarme.
- f) Força: os cicloclassificadores operam em corrente alternada de 220 volts e 60 ciclos. Este equipamento requer força trifásica (220 v), água limpa à razão de 0,5 à 1,0 metro cúbico, além de um ponto de drenagem.

Para execução do ensaio, empregou-se uma sub-amostra representativa da fração do resíduo (CIAC) passante na malha 325, onde inicialmente antes de realizar a classificação, foi feito uma polpa de 15% em peso, sendo posteriormente introduzida no cilindro porta amostra com registro regulador da alimentação dos ciclones, sendo este acoplado ao equipamento. A amostra foi arrastada para o sistema através da abertura de alimentação onde através da pressão de 275,79 KPa, exercida pela regulação da vazão da água em 700 L/h na entrada no circuito, o ensaio foi realizado a uma temperatura de trabalho de 23° C.

A entrada tangencial e a forma cilíndrica submetem as partículas a uma aceleração centrífuga. Essa aceleração faz com que as partículas de maior diâmetro atinjam a parede externa mais rapidamente em função do movimento helicoidal ascendente, descarregando as partículas grossas na parte superior de cada ciclone também chamado ápex. As partículas mais finas junto com a água são transportadas pela parte inferior do ciclone para o próximo ciclone pela saída do vortex (CETEM, 2007).

No primeiro ciclone ficam retidas as partículas com tamanhos em torno de 50 μm passando, no segundo ciclone onde ficam retidas as partículas de 40 e assim por diante, até que no quinto ciclone onde ficam retidas as partículas em torno de 10 μm . O material passante é recolhido em um tanque de decantação separando as partículas < 10 μm .



Figura 17: Equipamento cicloclassificador da marca CIMAQ utilizado na separação granulométrica do resíduo (MARCELLO, 2008).

O ensaio inicia-se após a abertura do registro do cilindro porta amostra sendo o tempo de ensaio necessário para separação das partículas foi de 15 minutos. Após esse tempo as frações de cada ciclone foram descarregadas uma a uma através da abertura do registro do ápex, iniciando sempre pela fração mais fina (5º ciclo). As amostras recolhidas foram acondicionadas em um recipiente e deixadas em repouso durante a noite para sedimentação das partículas. No dia seguinte foram sifonadas e secadas em estufa na temperatura de 105°C durante um período de 2 horas.

4.2.3. Tratamento térmico das CIAC

Foi realizado também um tratamento térmico por calcinação da amostra do óxido de cromo padrão, do resíduo bruto e do beneficiado no cicloclassificador. Conforme Milanêz (2003), a calcinação consiste em um processo no qual se eleva a amostra 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 obtendo como resultado em uma termobalança uma perda de massa associada a estas reações.

O tratamento foi realizado na temperatura de 1000° C em um forno mufla de laboratório da marca JUNG com regulagem de temperatura até 1300° C. O objetivo foi obter ou garantir a estabilidade térmica do mesmo até a temperatura de queima das peças cerâmicas. O tratamento térmico foi realizado em forno elétrico com regulagem até a temperatura máxima de 1300° C a uma taxa de aquecimento de 15° C/min até a temperatura patamar de 1000° C, levando-se um tempo de 67 minutos para atingir o patamar, permanecendo nesta temperatura durante 02 horas e o resfriamento das amostras feito no forno até temperatura ambiente com um ciclo total de 8h o tratamento foi realizado em ar atmosférico. Este procedimento é necessário, pois proporciona ao pigmento a obtenção de fases cristalinas estáveis (MARCELLO, 2008 e 2009).

4.3. Aplicação do resíduo bruto e beneficiado como pigmento cerâmico

Depois de realizada a calcinação, as amostras bruta, beneficiada e padrão foram conduzidas até a empresa Pierini Revestimentos Cerâmicos Ltda para então serem aplicadas em peças cerâmicas.

Para a formulação do esmalte que após sua queima (fusão) forma o vidro cerâmico. São empregadas as matérias primas tais como: fritas cerâmicas, caulim, bentonita, argila, pigmento verde onde foi empregado 3% na formulação do esmalte e solução contendo tripolifosfato como dispersante. Após a adição destes compostos, em proporções específicas, foram misturadas em um misturador de bancada por 5 min, obtendo 100 mL de esmalte e logo em seguida foram aplicadas em substratos cerâmicos com auxílio de um binil. Após a aplicação do esmalte as peças foram encaminhadas ao forno e submetidas a um ciclo de queima de aproximadamente 30 minutos e a temperatura máxima de queima foi de 1030° C (temperatura patamar). Após o término das aplicações as amostras foram encaminhadas para os testes colorimétricos com resultados apresentados nos itens subseqüentes.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo são descritos os resultados obtidos com a caracterização do resíduo da incineração de aparas de couro (CIAC) e das melhorias obtidas com o beneficiamento do material. Também são apresentados resultados relativos ao tratamento e aplicação do CIAC com pigmento para revestimentos cerâmicos.

5.1. Caracterização física e química do resíduo (CIAC) bruto

No processo de caracterização foi realizada inicialmente a análise da umidade total da CIAC bruta e do óxido de cromo comercial. Os resultados demonstraram que a umidade higroscópica do resíduo (CIAC) é de 1,65 %. Este valor é relativamente alto quando comparado com o valor obtido pelo padrão (Cr_2O_3) comercial que foi de 0,14 %.

A Tabela 4 apresenta a percentagem em massa da fração abaixo e acima de 0,044 mm (325 mesh). Essa separação é necessária, pois para aplicação como pigmento o mesmo deve apresentar tamanho de partícula adequado, geralmente compreendido entre 0,1 e 20 μm . Pode-se afirmar que 43,2% da amostra possui tamanho de partícula menor que 44 μm , sendo esta fração aproveitada no presente trabalho. Para o aproveitamento da fração com granulometria superior a 44 μm , a amostra de CIAC teria que ser cominuída.

Tabela 4: Valores obtidos através do ensaio granulométrico realizado com o resíduo (CIAC) bruto moído com peneira vibratória de abertura de 325 (mesh).

Granulometria (mm)	P (%)
> 0,044	56,8
< 0,044	43,2
Total	100

A distribuição granulométrica da fração do CIAC abaixo de 44 μm realizada por difração de raios laser é apresentada na Figura 18a. A distribuição granulométrica do óxido de cromo comercial é apresentada na Figura 18b. A Figura 19 resume os resultados em termos de D90, D50 e D10 (granulometria onde passa 90%, 50% e 10% do material, respectivamente).

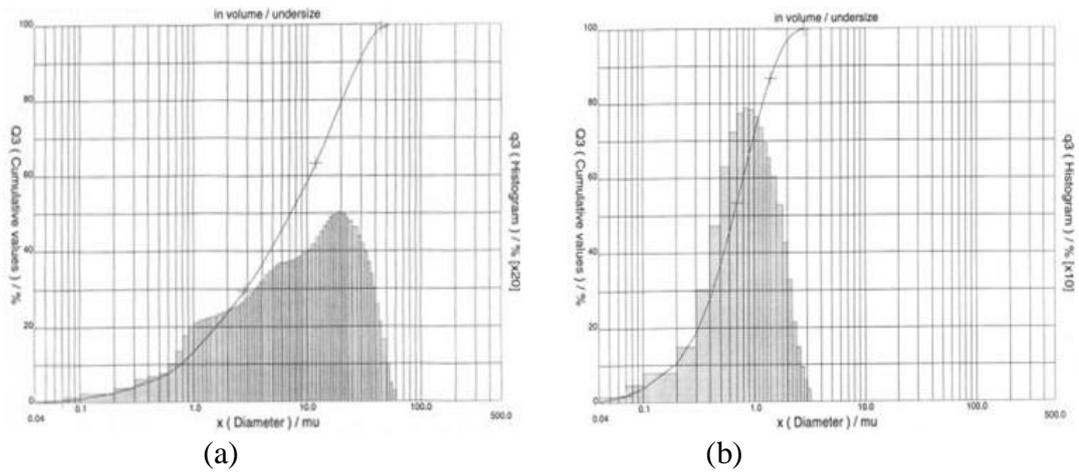


Figura 18: Distribuição do tamanho de partículas: (a) resíduo CIAC abaixo de 0,44 mm e (b) do padrão (Cr_2O_3) comercial.

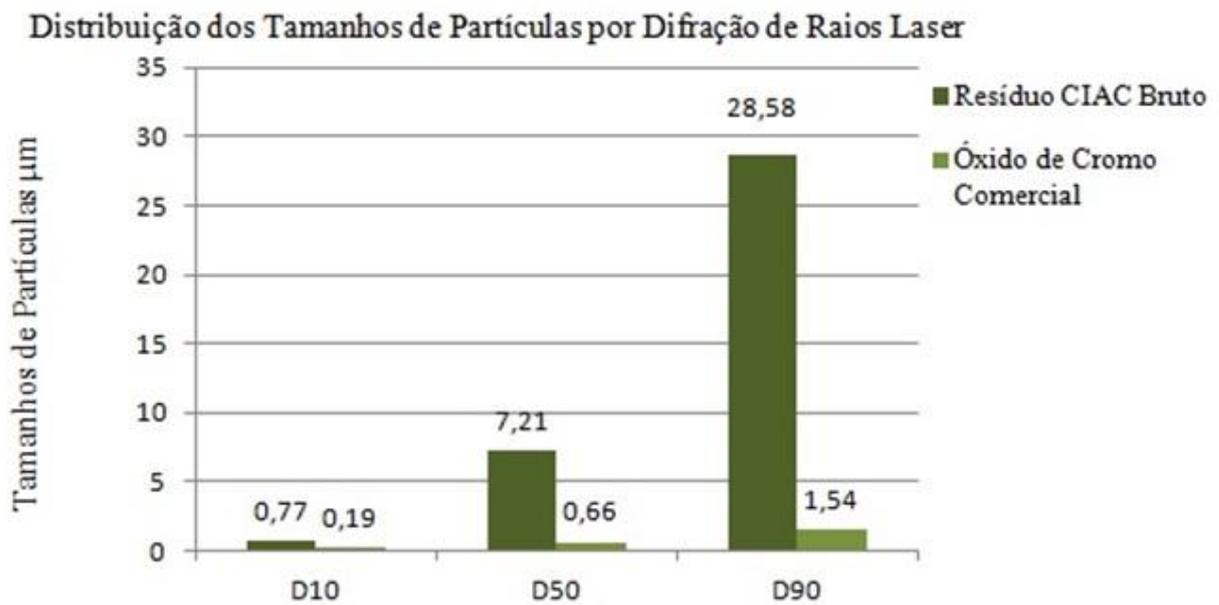


Figura 19: Distribuição dos tamanhos de partículas por difração de raios laser referente ao resíduo bruto (CIAC) e padrão (Cr_2O_3) comercial.

A partir dos resultados da análise granulométrica pode-se afirmar que a distribuição de tamanhos de partículas do CIAC é mais grosseira, pois 90% das partículas se encontram abaixo de 28,58 μm enquanto que no óxido de cromo comercial 90% das partículas estão abaixo de 1,54 μm . Assim, para que um material seja utilizado para aplicação como pigmento 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). Estes dados revelaram a

necessidade de uma moagem adicional das partículas ou a separação granulométrica para o aproveitamento apenas das frações mais finas.

A Figura 20 apresenta o difratograma de raio-X do CIAC, onde é possível identificar a presença de quatro (04) fases cristalinas: cristobalita, quartzo, eskolaíta e magnetita, sendo as duas últimas fases predominantes. Na seqüência estão descritas as principais características físicas de cada fase cristalina identificada.

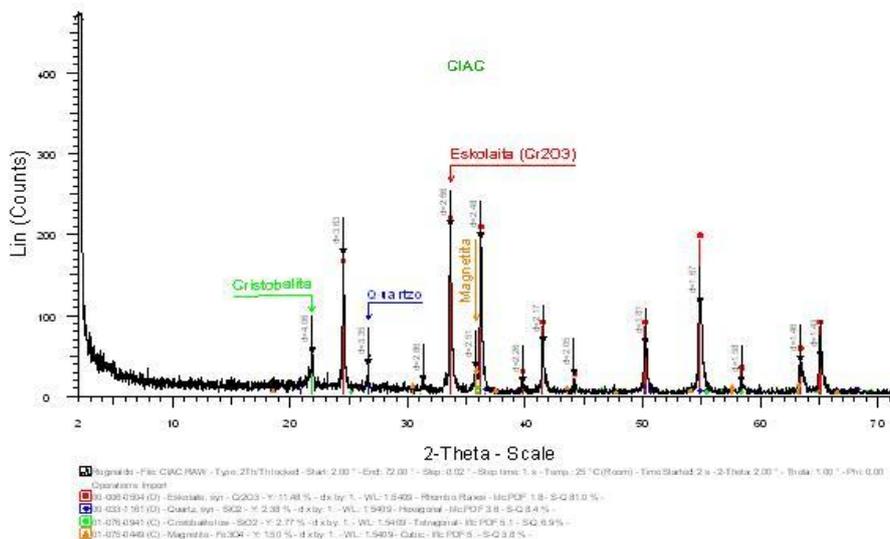


Figura 20: Difratograma de raio-X do resíduo (CIAC).

a) Cristobalita

Mineral constituído pelos elementos químicos, silício (Si) e oxigênio (O₂). Sua fórmula química é SiO₂, sendo que 46,74 % são de silício e 53,26% de oxigênio. Suas principais propriedades físicas são: densidade 2,27 g/cm³; possui estrutura cristalina composta por sistema tetragonal, de classe trapezoidal (WEBMINERAL, 2008).

b) Quartzo

Mineral constituído pelos elementos químicos, silício (Si) e oxigênio (O₂). Sua fórmula química é SiO₂, sendo que 46,74 % são de silício e 53,26% de oxigênio. Suas principais propriedades físicas são: densidade 2,62 g/cm³; possui estrutura cristalina composta por sistema trigonal, de classe trapezoidal (WEBMINERAL, 2008).

c) Eskolaita

Mineral constituído pelos elementos químicos, cromo (Cr) e oxigênio (O₂). Sua fórmula química é: Cr₂O₃, sendo que 68,42 % são de cromo e 31,58 % de oxigênio. Suas principais propriedades físicas são: densidade 5,18 g/cm³; possui estrutura cristalina composta por sistema trigonal, de classe hexagonal escalenoedra. (WEBMINERAL, 2008).

d) Magnetita

Este mineral é constituído pelos elementos químicos, ferro (Fe) e oxigênio (O₂). Sua fórmula química é: Fe₃O₄, sendo que 31,0 % são de FeO e 69,0 % são de Fe₂O₃. Suas principais propriedades físicas são: densidade 5,15 g/cm³; possui estrutura cristalina composta por sistema isométrico, de classe hexaocáedrica (WEBMINERAL, 2008).

A análise por DRX também foi efetuada com o óxido de cromo comercial, onde a única fase cristalina identificada foi a eskolaita. O difratograma do óxido de cromo comercial é apresentado na Figura 21. Através desta análise foi possível verificar o elevado grau de pureza do padrão do óxido de cromo empregado para uso como pigmento. A presença de impurezas implica em variações na cor, bem como na sua tonalidade, ou ainda a limitação quanto ao uso a altas temperaturas. Assim, a concentração da fase eskolaita seria importante para futuro uso do CIAC como pigmento para revestimentos cerâmicos.

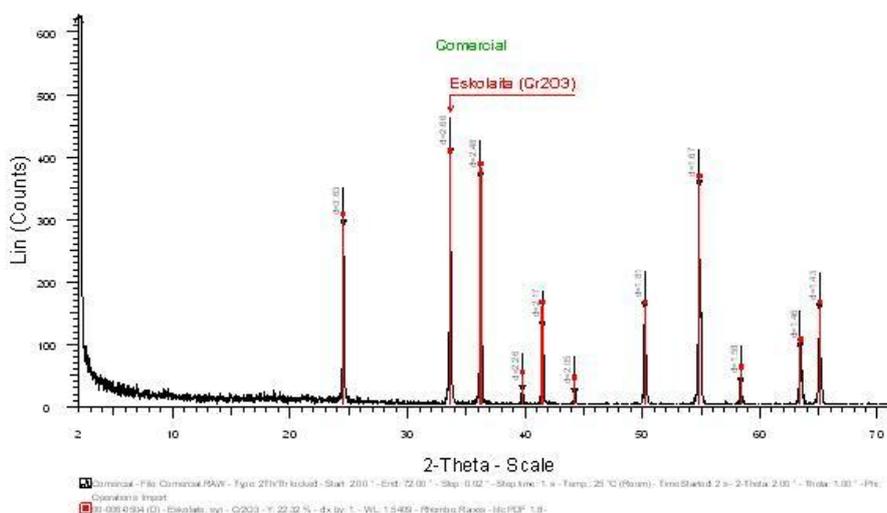


Figura 21: Difratograma de raio-X do óxido de cromo comercial.

Para avaliar melhor a presença de impurezas, foi realizada também a análise elementar do CIAC através do método da espectrometria de absorção atômica/emissão em

chama (EAA) conforme visto na Tabela 5. Pode-se observar que o óxido de cromo compõe mais de 50% em massa do material. Contudo, os principais contaminantes são o ferro, o sódio e o alumínio.

Tabela 5: Resultados referente aos óxidos dos elementos que compõe o resíduo CIAC em % em peso por (EAA).

Composição estequiométrica dos óxidos	Resultado dos metais totais (mg/L)	Percentual em massa (%)
Cr ₂ O ₃	346,38	50,62
Fe ₂ O ₃	134,62	19,23
Al ₂ O ₃	42,43	8,01
Na ₂ O	140,20	18,90
CaO	7,65	1,07
K ₂ O	8,57	1,03
ZnO	0,56	0,07
P ₂ O ₅	3,46	0,79
Cl ⁻	2,80	0,28
	Total	100

Também foram analisados os componentes solúveis da amostra. A solubilização foi efetuada pela mistura do resíduo em água em uma proporção de 250g de CIAC para 1 L de água deionizada. O sistema foi agitado por 5 min e, em seguida, mantido em repouso por 7 dias a temperatura de 25°C (conforme ensaio de solubilização descrito na NBR 10.006 - ABNT, 2004). Pode-se observar que o cromo, o ferro e o alumínio pouco se solubilizaram na água, porém suas concentrações estão acima do máximo permitido pela Norma ABNT NBR 10.004:2004 Anexo G (padrões para o ensaio de solubilização). Contudo, o sódio se solubilizou acima do máximo permitido. Dessa forma também se comportaram o cálcio, sulfatos e cloretos, mostrando que uma melhoria nas características do produto pode ser atingida pelo tratamento do material com água. O sódio é possivelmente proveniente de resquícios do cloreto de sódio empregado na preservação das peles antes do curtimento, permanecendo nas cinzas incineradas. Os resultados estão disponíveis na Tabela 6.

Tabela 6: Resultados da análise do extrato solubilizado do resíduo CIAC conforme NBR 10.006 (ABNT, 2004).

Parâmetro	Resultado	Limite máximo permitido no extrato (Anexo G) NBR 10004
pH	7,1	-----
Condutividade ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	2550	-----
Ferro (mg/L)	0,33	0,30
Alumínio (mg/L)	5,10	0,20
Sódio (mg/L)	276,25	200,00
Potássio (mg/L)	7,22	-----
Magnésio (mg/L)	69,21	-----
Cálcio (mg/L)	396,74	-----
Manganês (mg/L)	N.D	0,10
Zinco (mg/L)	0,01	5,00
Cromo (mg/L)	11,00	0,05
Cromo hexavalente (mg/L)	9,20	-----
Sulfatos (mg/L)	1.013,00	250,00
Cloretos (mg/L)	39,4	-----
P ₂ O ₅ (mg/L)	0,88	-----

N.D = Não detectado.

A análise termogravimétrica do CIAC é apresentada na Figura 22. O ensaio foi executado até 1000° C, pois esta é a temperatura ideal utilizada para a calcinação do resíduo. Esta análise é importante para acompanhar a perda de massa, observando a estabilidade térmica do material. A Figura 22 traz também o comportamento do óxido de cromo comercial.

Observa-se que, com o aumento da temperatura, logo acima de 100° C ocorre a eliminação de umidade presente nas amostras, sendo que esta perda é maior no resíduo CIAC. Este resultado também foi evidenciado no ensaio de umidade total realizado anteriormente. Acompanhando a elevação da temperatura, tem-se a 550°C um pequeno ganho de massa que pode ser decorrente da oxidação de alguns compostos ou da mudança da fase quartzo- α para quartzo- β que ocorre nesta faixa de temperatura. Como pode ser observada a curva de perda de massa do resíduo até 800°C mantém-se em paralelo a do óxido de cromo comercial. Contudo, a partir de 850°C, há um acréscimo na perda de massa no resíduo. Isso se deve

provavelmente a decomposição de algum carbonato presente, ou até mesmo a formação de uma fase de alumínio e silício denominada mulita, ocorrendo nesta faixa de temperatura. Até a temperatura de 1000°C o resíduo perde 2,2 mg da massa, e o óxido de cromo comercial perde 1,8 mg de massa.

Segundo Alarcón, (1992) a perda de massa do pigmento é um indicativo de reações incompletas dos óxidos precursores do pigmento durante o processo de calcinação. Esta perda de massa pode gerar defeitos quando o pigmento entrar em contato com o fundente durante a maturação do vidro, formando pequenas crateras em sua superfície devido ao desprendimento de gases. A referida perda é superior a 0,5% na temperatura de 1.100° C, e este defeito é mais susceptível com as cores verde, marrom e rosa.

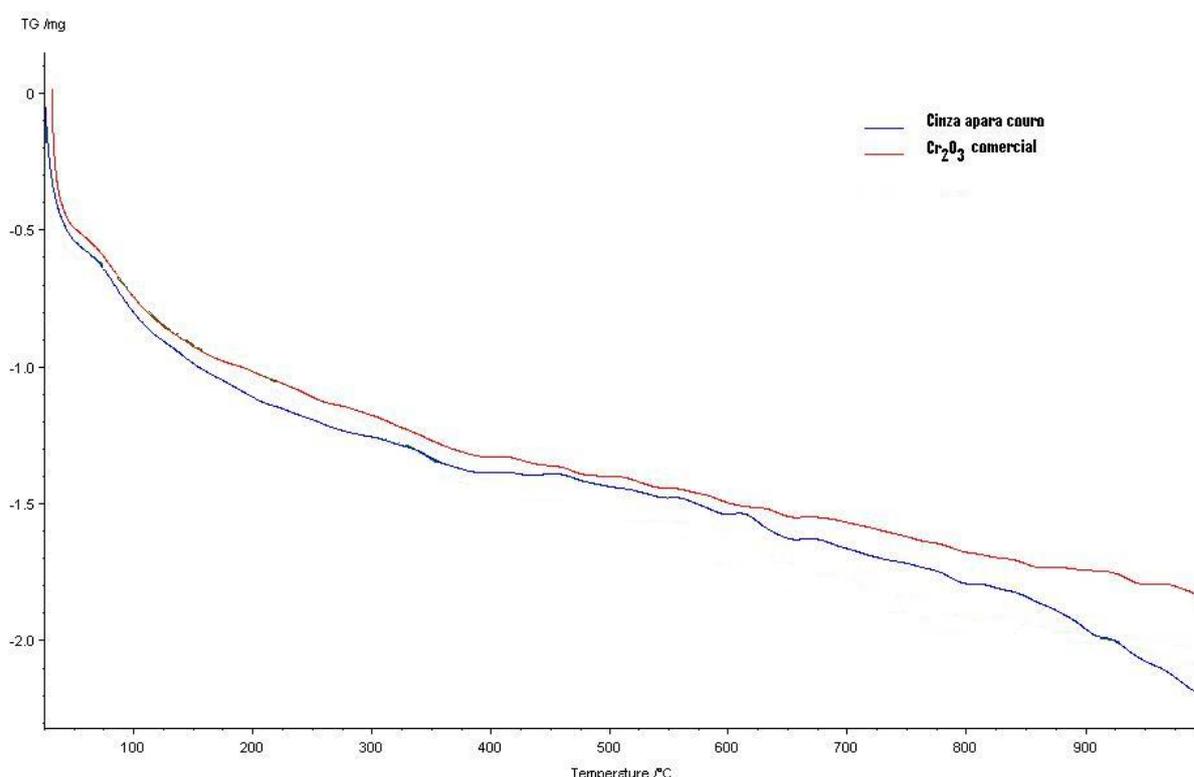


Figura 22: Análise termogravimétrica do resíduo comparado com o padrão de óxido de cromo comercial.

Por fim, foram realizados ensaios colorimétricos através das medidas das coordenadas L* a* b*. Estas medidas foram feitas em três pontos diferentes da amostra, obtendo-se três resultados. Os resultados apresentados na Tabela 7 compõem a média aritmética destes valores.

Tabela 7: Descrição das amostras de pigmento comercial e resíduo bruto usado para medida da cor.

Formulações	L*	a*	b*	ΔE^*_{Lab}
Cr ₂ O ₃ comercial (100%)	51,35	-17,76	21,20	0,00
	39,39	-5,14	10,85	20,23

Avaliando-se os resultados, pode-se observar que há uma diferença muito grande de cor entre o CIAC e o óxido de cromo comercial. O resultado do ΔE^*_{Lab} foi de 20,23, sendo necessário um tratamento deste resíduo como forma de melhorar a propriedade de cor quando comparado ao pigmento padrão. Segundo Silva (2006), baseando-se na Norma DIN 6174, se o valor de ΔE^*_{Lab} estiver acima de 6 (seis) para a indústria de tintas de impressão é considerada muito grande.

As curvas de refletância de ambos materiais estão apresentados na Figura 23. Pode-se observar claramente que a coloração verde está melhor evidenciada no óxido de cromo comercial.

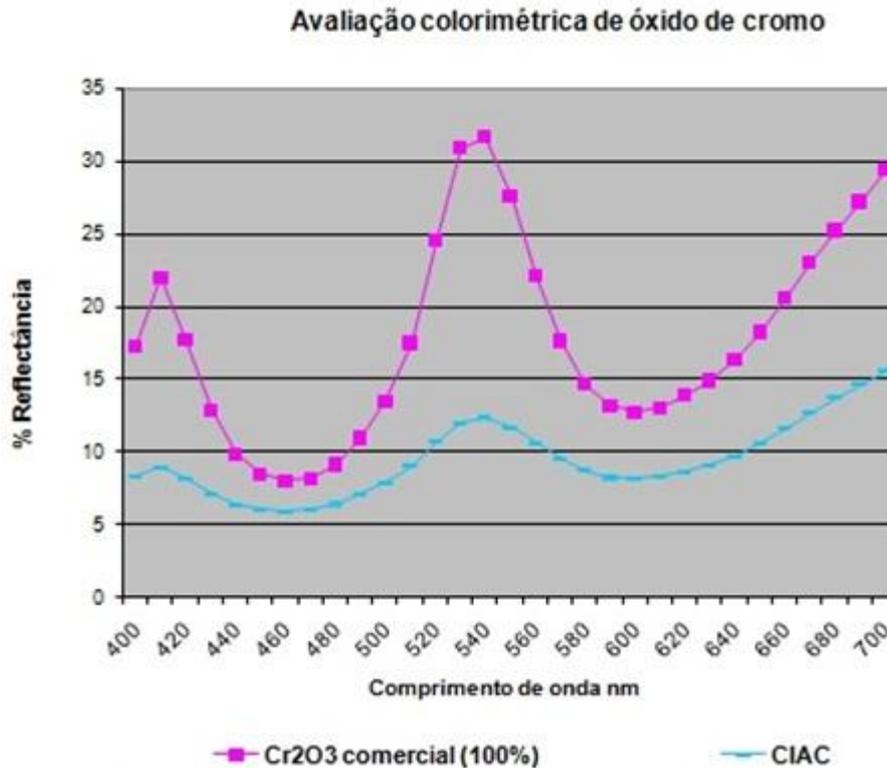


Figura 23: Gráfico indicativo dos diferentes percentuais de refletância obtidos nos diferentes comprimentos de onda (nm) para óxido de cromo comercial e para o resíduo bruto.

5.2. Beneficiamento do CIAC

Como forma de melhorar as propriedades do resíduo CIAC, utilizaram-se algumas técnicas de beneficiamento tais como: moagem, concentração em ciclclassificador e calcinação na temperatura de 1000° C para então realizar aplicações em revestimentos cerâmicos como pigmento.

5.2.1. Moagem

Para que um pigmento seja aplicado 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). A redução dos tamanhos de partículas permite uma melhor cobertura e dispersão do pigmento na coloração do esmalte, melhorando sua aplicação no revestimento cerâmico.

Assim, a amostra de resíduo bruto passante na peneira 325 mesh foi novamente moída em um moinho de bolas durante um tempo de 40 min. Assim, a amostra passou a apresentar 90 % das partículas abaixo de 7,59 μm . A Figura 24 (a) apresenta a análise granulométrica do resíduo moído e a Figura 24(b) a análise granulométrica do óxido de cromo comercial. A Figura 25 mostra os valores do D90, D50 e D10.

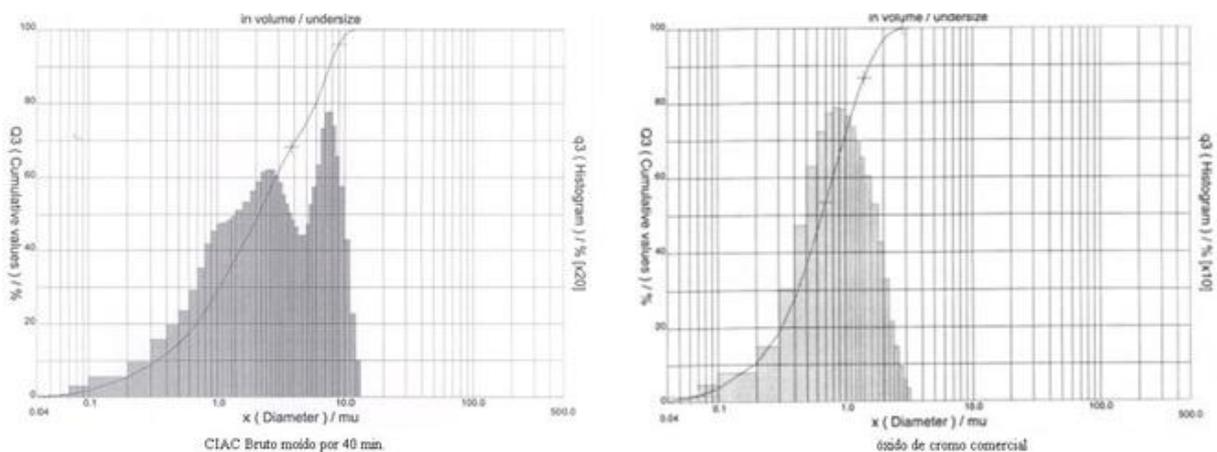


Figura 24: Histograma resultante da distribuição dos tamanhos de partícula referente ao resíduo (CIAC) moído por 40 minutos comparado com o padrão (Cr_2O_3) comercial.

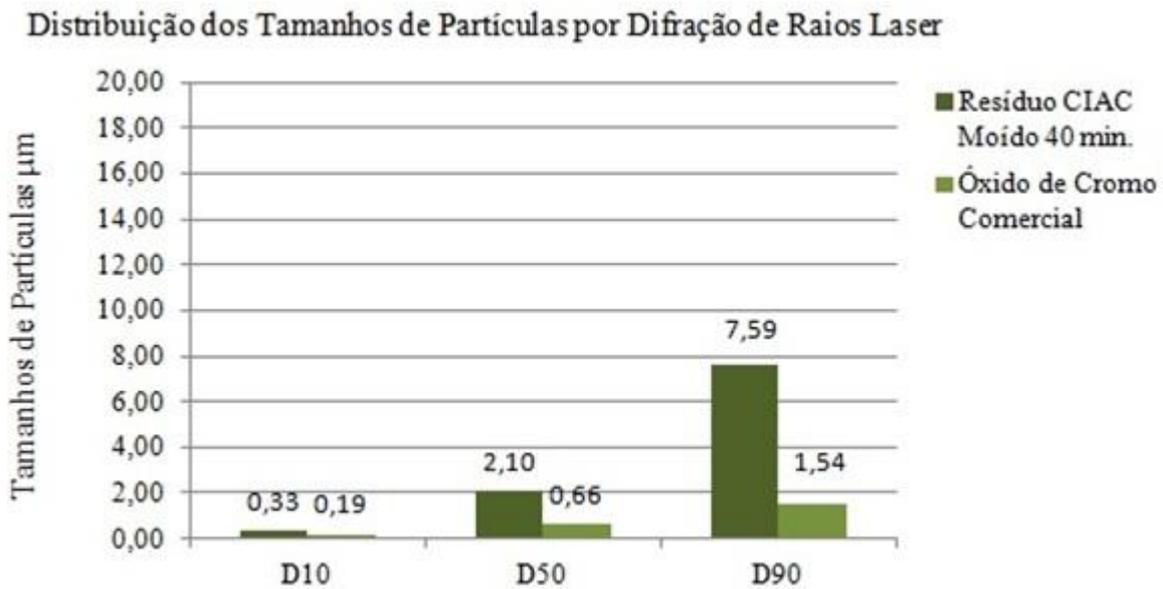


Figura 25: Distribuição dos tamanhos de partículas por difração de raios laser referente ao resíduo (CIAC) moído por 40 minutos comparado com o padrão (Cr_2O_3) comercial.

5.2.2. Tratamento em Ciclones

Foram realizados também o ensaio de separação granulométrica através do cicloclassificador usando-se o resíduo CIAC bruto passante na peneira 325 mesh. O equipamento apresenta 5 ciclones em série e a % em massa recuperada em cada ciclone da série é apresentado na Tabela 8. Como resultado do ensaio do cicloclassificador tem-se o percentual em peso (%) da quantidade de resíduo obtido em cada ciclone.

Tabela 8: Distribuição dos percentuais em massa em cada etapa do cicloclassificador.

Massa Inicial (g)	Ciclones	M (g)	P (%)
49,01	1º ciclo	6,74	13,76
	2º ciclo	2,47	5,05
	3º ciclo	4,00	8,17
	4º ciclo	5,12	10,44
	5º ciclo	6,78	13,86
	<5º ciclo	23,89	48,75
	Total	49,01	100

A observação visual nesta etapa permite verificar que as frações coletadas mais finas apresentam uma coloração verde mais intensa. Na Figura 26 pode ser visto a diferença de cor entre o resíduo CIAC bruto e beneficiado comparado com o pigmento verde comercial a base de óxido de cromo.

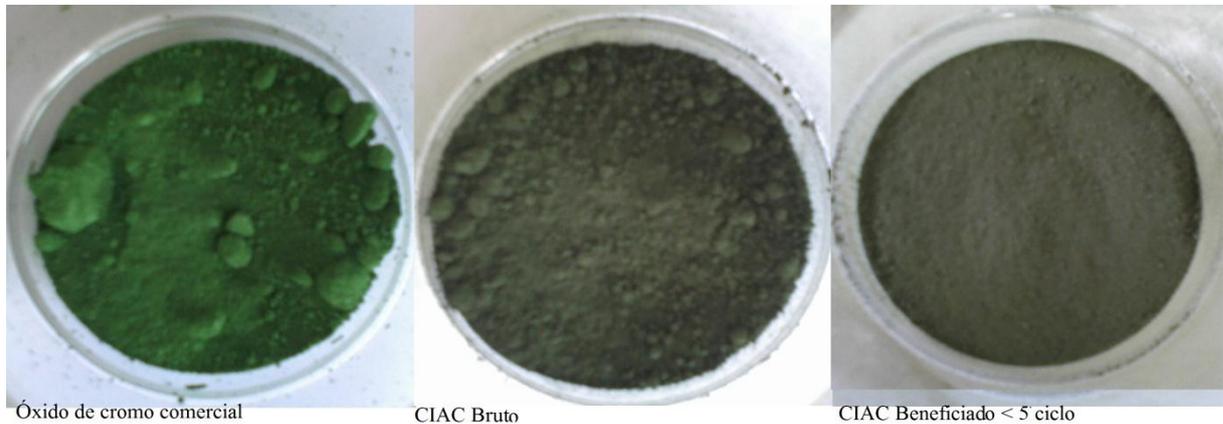


Figura 26: Imagens das amostras de óxido de cromo comercial, resíduo CIAC bruto e beneficiado através do cicloclassificador (fração passante ao 5º ciclo).

Através do beneficiamento pelo cicloclassificador conseguiu-se reduzir o tamanho de partículas e ainda aumentar a quantidade de cromo, bem como obter coloração verde mais intensa. Com isso podemos dizer que o óxido de cromo se concentra nas frações mais finas.

A Figura 27 mostra a distribuição granulométrica das 6 frações obtidas. Na figura 28 são apresentados os valores do D90, D50 e D10. Verifica-se que a fração passante no 5º ciclo é a que mais se aproxima do tamanho de partícula desejado.

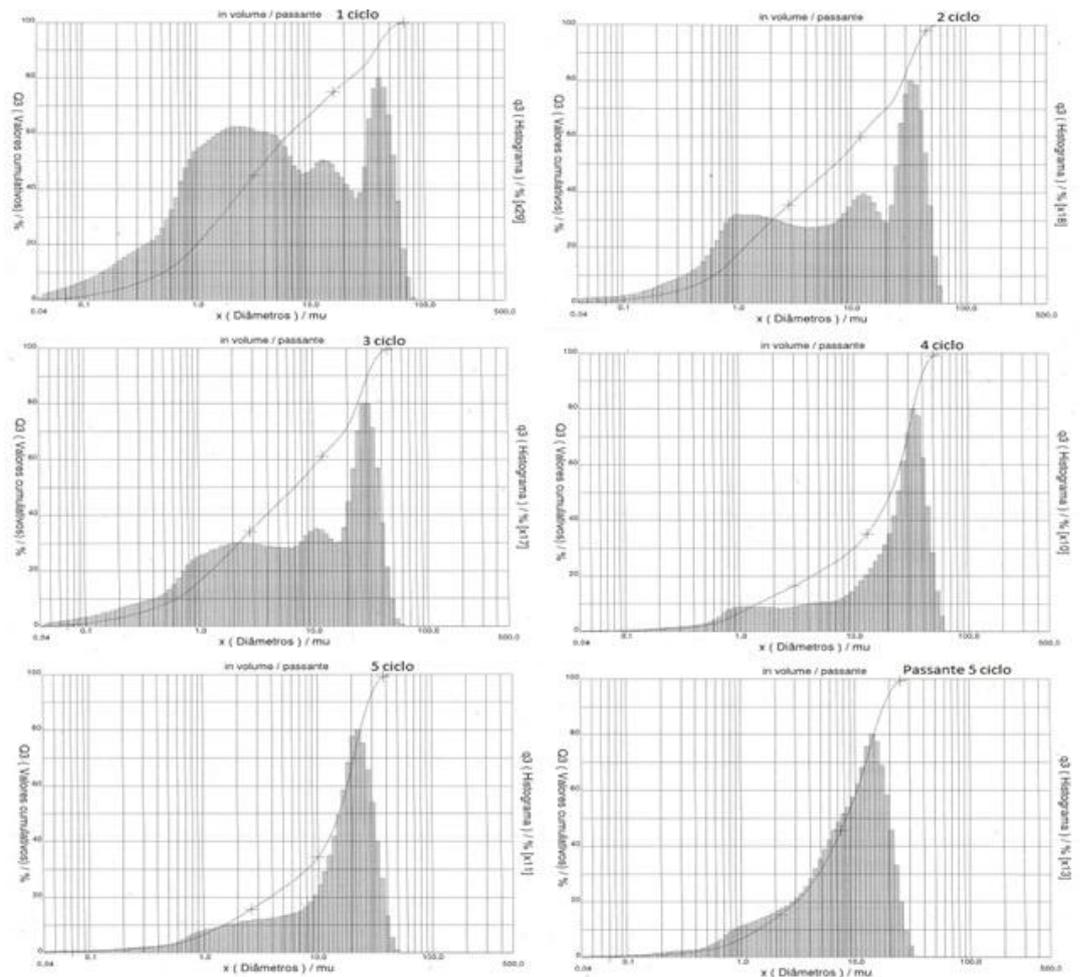


Figura 27: Histogramas resultantes da distribuição dos tamanhos de partículas referentes ao resíduo (CIAC) obtido no ciclclassificador nas frações 1º ciclo, 2º ciclo, 3º ciclo, 4º ciclo, 5º ciclo e passante no 5º ciclo.

De acordo com os resultados mostrados nas Figuras 27 e 28, pode-se observar que todos os produtos apresentam uma ampla distribuição granulométrica. A redução do tamanho com o passar dos ciclos ocorreu preferencialmente nas partículas mais grosseiras, como pode ser observado pelos valores do D90. Então, considerando os resultados das distribuições dos tamanhos de partícula da amostra total em cada ciclo, os mesmos ainda não atendem as exigências necessárias à obtenção de pigmento conforme estabelecido pelas indústrias cerâmicas.

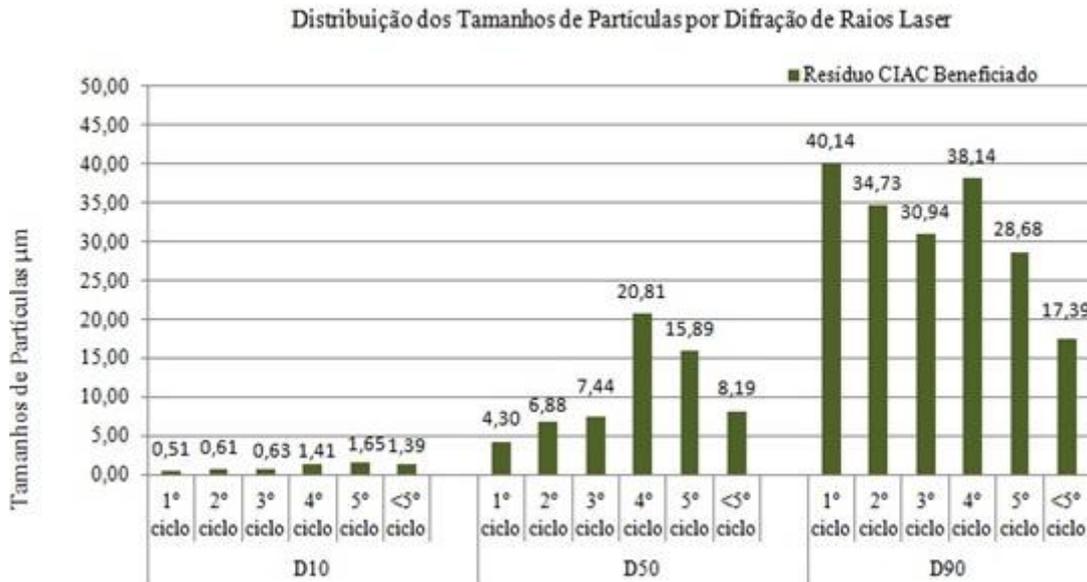


Figura 28: Distribuição dos tamanhos de partícula por difração de raios laser do resíduo CIAC beneficiado através do ciclclassificador.

A Figura 29 apresenta os resultados da análise química realizada nos produtos do ciclclassificador. Pode-se observar que a concentração do cromo aumenta nas frações mais finas. Contudo, ainda fica bem aquém da pureza do padrão comercial.

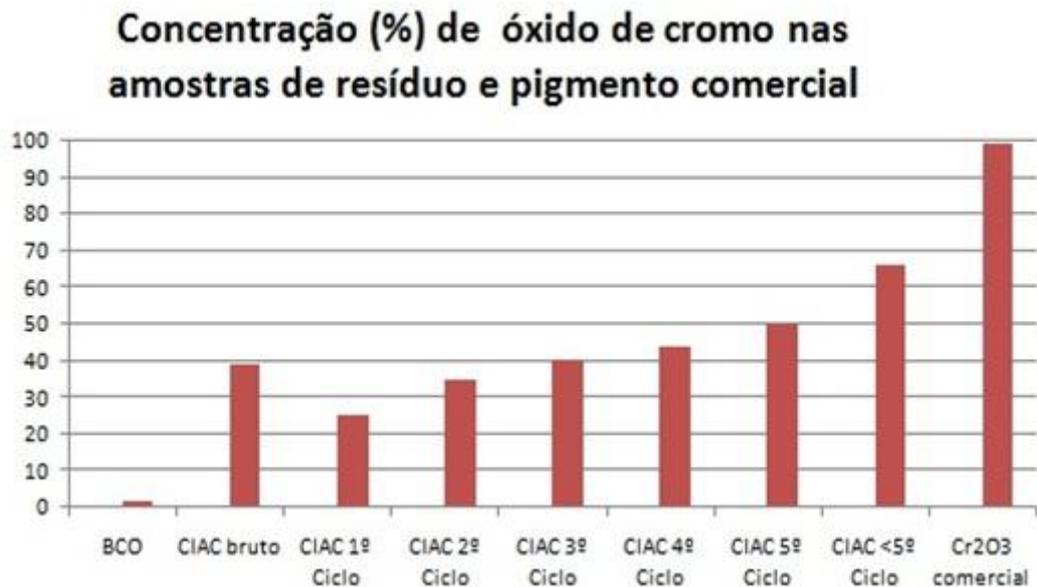


Figura 29: Avaliação da quantidade (percentual em peso %) de cromo contido nas diferentes frações obtidas no ciclclassificador.

Os resultados da análise colorimétrica do material estão apresentados na Tabela 9. Pode-se observar que, no beneficiamento no cicloclassificador, para as frações mais finas, houve um incremento no valor negativo de a^* , indicando um aumento da coloração verde. Este fato está associado com o aumento da concentração de óxido de cromo, já previamente observada com as análises químicas. Uma avaliação quantitativa da diferença de cor das amostras do CIAC em relação ao padrão é dada pelo valor de ΔE^*_{Lab} . Houve uma tendência de aproximação da cor das amostras de CIAC com o tratamento no cicloclassificador. Porém, mesmo nas frações mais finas, o CIAC apresenta uma coloração substancialmente diferente do óxido de cromo comercial, facilmente percebida visualmente. Este último é mais verde, mais amarelado e pouco mais claro.

Tabela 9: Resultados de colorimetria das amostras de resíduo beneficiado (CIAC) no cicloclassificador e do pigmento padrão a base de Cr_2O_3 através das coordenadas L^* a^* b^* .

Formulações	L^*	a^*	b^*	ΔE^*_{Lab}
Cr_2O_3 comercial	51,35	-17,76	21,20	0,00
CIAC – 1º Ciclo	44,65	-7,71	9,21	17,02
CIAC – 2º Ciclo	44,96	-7,33	11,31	15,73
CIAC – 3º Ciclo	46,20	-8,52	11,94	14,06
CIAC – 4º Ciclo	46,69	-10,20	13,22	11,93
CIAC – 5º Ciclo	47,13	-10,71	13,23	11,45
CIAC- < 5º Ciclo	48,36	-11,01	11,36	12,30

A Figura 30 mostra os gráficos de refletância dos 6 produtos do cicloclassificador bem como óxido de cromo empregado como padrão. Através das curvas de refletância obtidas através do colorímetro também se percebeu uma evolução dos percentuais de refletância na faixa do verde para as amostras mais finas, mas ainda aquém do espectro obtido como o material padrão.

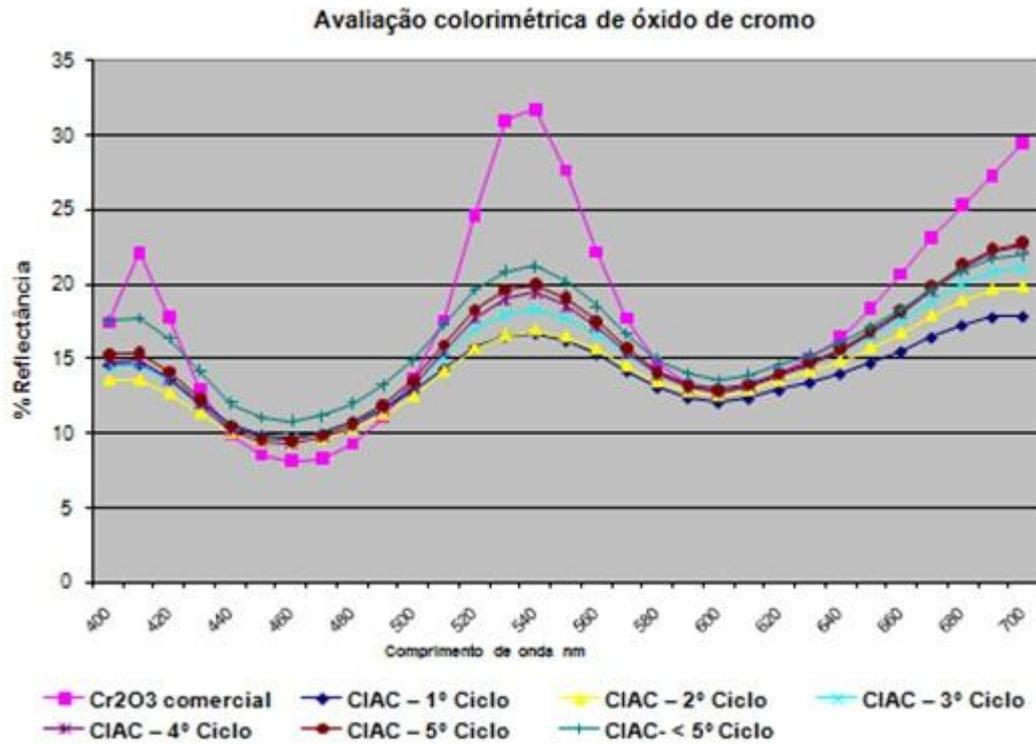


Figura 30: Gráfico indicativo dos diferentes percentuais de refletância obtidos nos diferentes comprimentos de onda (nm) para óxido de cromo comercial e para o resíduo beneficiado.

Os dados obtidos mostram que a fra o passante no 5  ciclo como a de maior interesse pelas seguintes razões:   mais fina, mais concentrada em termos de quantidade de cromo e apresenta com de verde mais intenso. Considerando que o resultado dos percentuais obtidos na Tabela 8 que foram realizados com o material passante na peneira 325 mesh, a fra o passante no 5  ciclo corresponderia a 21,05% do CIAC bruto.

Como forma de se obter a distribui o de tamanho de partícula ideal, deve ser realizada uma moagem das partículas do resíduo somente para a fra o obtida como passante no 5  ciclo (<5  ciclo). Poderia também ser verificada a possibilidade de ser realizada uma pré-moagem da amostra e posteriormente process -la no ciclclassificador. A moagem poderia liberar o cromo presente em partículas mista. Porém, deve-se ter cuidado ao realizar uma moagem prévia, principalmente no sentido de evitar moer a amostra em excesso antes de entrar no ciclclassificador. Se o material estiver muito fino, não se justifica tal procedimento, pois este processo se baseia na separa o granulométrica. Uma amostra muito fina não seria separada nos ciclones e iria para a fra o <5  ciclo.

5.2.3. Tratamento térmico por calcinação

A Tabela 10 apresenta as propriedades colorimétricas do pigmento comercial e das CIAC (tanto na forma bruta como beneficiada) antes e após o processo de calcinação. O objetivo desta etapa foi verificar a estabilidade das propriedades colorimétricas quando os materiais são submetidos a altas temperaturas.

Tabela 10: Resultados de colorimetria das amostras de pigmentos padrões comerciais com o resíduo bruto e beneficiado (CIAC) após calcinação e aplicação em revestimentos cerâmicos através das coordenadas L* a* b*.

Formulações	L*	a*	b*	ΔE^*_{Lab}
Cr ₂ O ₃ comercial	51,35	-17,76	21,20	0,00
CIAC bruto	39,39	-5,14	10,85	20,23
CIAC < 5º ciclo	48,36	-11,01	11,36	12,30
Cr ₂ O ₃ comercial calcinado a 1000°C	48,67	-16,68	21,18	0,00
CIAC bruto calcinado a 1000°C	36,99	-0,29	14,30	21,27
CIAC < 5º ciclo calcinado a 1000°C	31,82	-1,95	9,26	25,36

A partir dos resultados pode-se observar que o óxido de cromo comercial mantém as suas propriedades colorimétricas relativamente constantes após o tratamento térmico. Contudo, o CIAC bruto perde bastante a coloração verde. O parâmetro a* passou de -5,14 para -0,29, cuja percepção visual é quase de um marrom. Esse efeito também foi observado para a CIAC < 5º ciclo no cicloclassificador. O parâmetro a* passou de -11,01 para -1,95, também apresentando uma coloração marrom. Esta explicação pode ser dada pela conversão da magnetita presente em hematita, cuja coloração é avermelhada. Assim, o óxido de cromo verde na presença de hematita vermelha mais o amarelo (valores de b* sempre positivos) proporcionam o tom marrom.

5.3. Aplicação em Revestimentos Cerâmicos

A Tabela 11 apresenta os resultados de aplicação dos pigmentos em revestimentos cerâmicos. Em cumprimento da norma da empresa, as amostras só puderam ser aplicadas na coloração de revestimentos cerâmicos e comparadas com os padrões existentes na mesma, não

podendo assim ser comparadas com o padrão de óxido de cromo inicialmente usado para comparação de cor. Esse procedimento foi realizado na tentativa de se obter um novo pigmento, que após ser comprovado sua estabilidade térmica e de cor, pudesse ser incluído dentre as possibilidades de cor dos revestimentos cerâmicos.

Tabela 11: Resultados de colorimetria da aplicação dos pigmentos em revestimentos cerâmicos através das coordenadas L^* a^* b^* .

Formulações	L^*	a^*	b^*	ΔE^*_{Lab}
Cr_2O_3 comercial aplicado em revestimento cerâmico*	35,75	-2,69	8,96	0,00
CIAC bruto aplicado em revestimento cerâmico	36,82	6,21	12,94	9,81
CIAC beneficiado <5° ciclo aplicado em revestimento	36,24	4,47	10,57	7,36
Pigmento marrom aplicado em revestimento cerâmico*	42,04	19,58	18,26	0,00

*Pigmentos padrões fornecidos pela empresa Pierini Revestimentos Cerâmicos Ltda.

Conforme verificado anteriormente, a aplicação dos pigmentos na coloração de esmalte e posteriormente aplicadas em revestimento cerâmico também proporcionou mudanças na coloração. O Cr_2O_3 comercial ainda se manteve verde, porém com valores de a^* de somente -2,69. O CIAC bruto e o beneficiado < 5° ciclo no cicloclassificador ficaram com aspecto marrom, com valores de a^* (indicativo de vermelho) e b^* positivos (amarelo).

Como já mencionado, o resíduo bruto e beneficiado apresenta possui uma quantidade considerável de ferro e traços de zinco conforme análise química apresentada na tabela 5. As amostras após a aplicação no revestimento cerâmico apresentaram tonalidade marrom, que foram comparadas com uma amostra de pigmento padrão marrom a base de Fe-Cr-Zn aplicada na coloração de peças cerâmicas fornecida pela empresa Pierini Revestimentos Cerâmicos Ltda, local onde foram realizados as aplicações.

Os espectros de refletância estão apresentados na Figura 31. Através das curvas de refletância é possível comparar os resultados obtidos com o padrão verde, com a CIAC bruta, com a CIAC beneficiada e com o pigmento padrão marrom. Observa-se que até o comprimento de onda de 560 nm, houve um aumento crescente da diferença entre as curvas do padrão marrom em relação as amostras do resíduo bruto e beneficiado. O que também ocorreu foi que após a aplicação das amostras em revestimento cerâmico houve uma maior aproximação do valor ΔE^*_{Lab} em relação ao pigmento verde fornecido pela indústria de revestimentos cerâmicos. Neste caso quando comparamos o padrão comercial a base de óxido

de cromo com o resíduo bruto nas mesmas condições tem-se um valor de ΔE^*_{Lab} igual a 9,81 sendo esta diferença bem menor em relação a mesma comparação feita entre estas amostras após a calcinação, porém ainda é grande a diferença de cor entre as mesmas. Agora comparando-se a amostra do resíduo beneficiado a diferença foi também menor quando comparando-se com as mesmas amostras após a calcinação obtendo-se um valor de ΔE^*_{Lab} igual a 7,36.

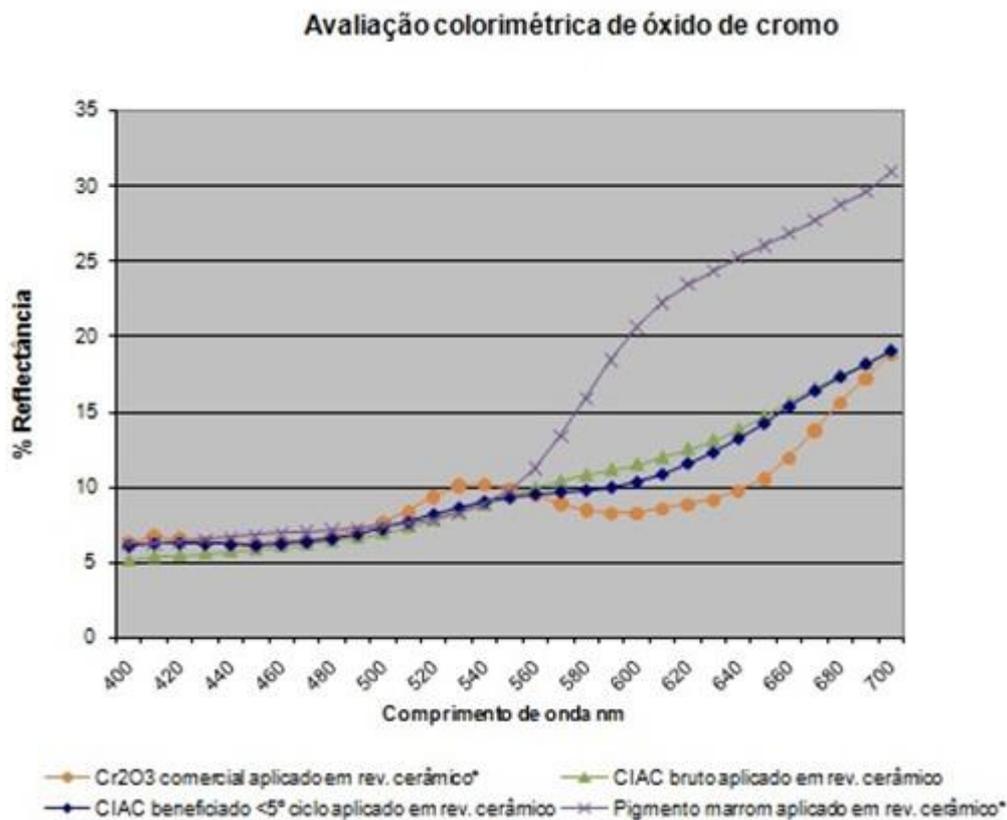


Figura 31: Gráfico indicativo dos diferentes percentuais de refletância obtidos nos diferentes comprimentos de onda (nm) dos pigmentos aplicados em revestimentos cerâmicos.

Por fim, na Figura 32, é apresentada uma fotografia das peças cerâmicas produzidas. O CIAC bruto, apresentado à esquerda, apresenta cor marrom devido à presença de ferro na forma oxidada Fe_2O_3 (hematita) a partir da magnetita e zinco na forma de óxido (ZnO). Ao centro tem-se a peça feita com o padrão de óxido de cromo, com coloração verde escura. A esquerda é apresentada o revestimento cerâmico com CIAC < 5º ciclo do cicloclassificador, também com coloração marrom. Todas as peças, após o resfriamento, mantiveram as superfícies com aspecto vítreo, rígido e colorido.

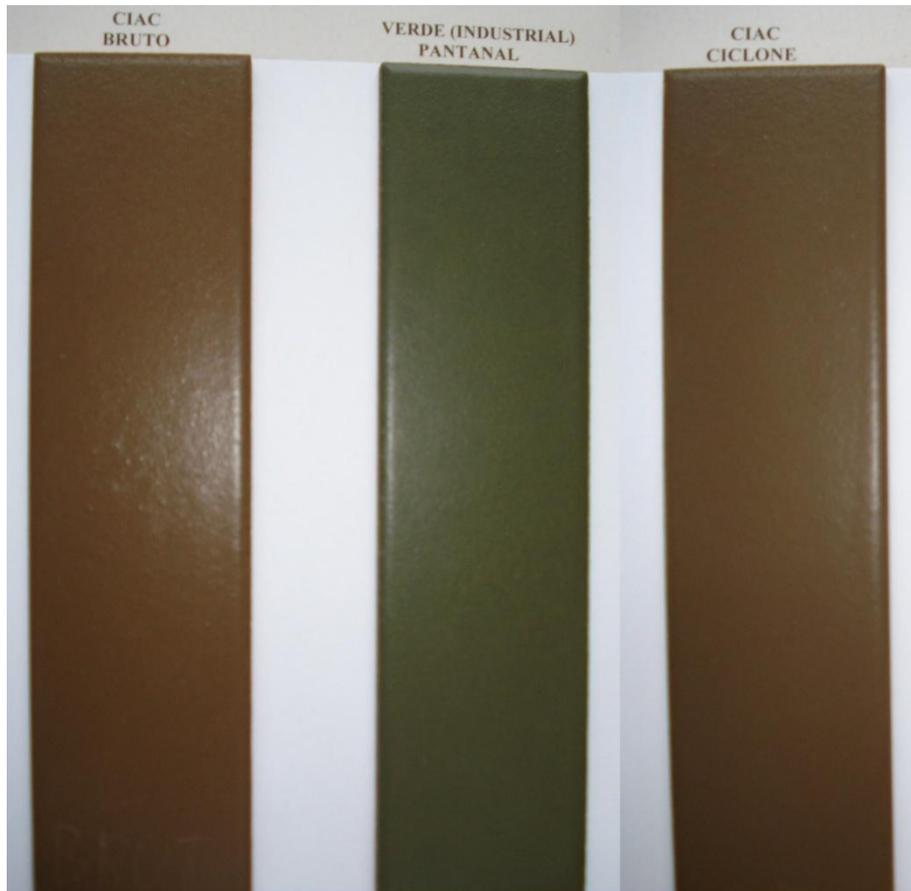


Figura 32: Aplicações do resíduo CIAC em revestimentos cerâmicos comparados com padrão de óxido de cromo verde comercial.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que:

- A granulometria das CIAC varia 0,04 μm a acima de 50 μm . O resíduo é composto, em termos mineralógicos pelos minerais eskolaita (Cr_2O_3), quartzo (SiO_2), cristobalita (SiO_2) e magnetita (Fe_3O_4). O material é rico em óxido de cromo, apresentando cerca de 50% de Cr_2O_3 , o mesmo óxido empregado como pigmento verde na indústria cerâmica. Em termos de estabilidade térmica, o seu comportamento é mais instável (maior perda de massa) do que um óxido de cromo empregado como padrão. Em termos colorimétricos, apresenta coloração verde; porém menos intensa do que o óxido de cromo comercial.

- Em termos granulométricos, não encontra-se ainda na faixa desejável para uso como pigmento (entre 1 e 12 μm). Contudo, o aproveitamento das frações mais finas pode ser realizada por operações como peneiramento e cicloneamento. A cominuição em moinho de bolas mostrou-se eficiente para o enquadramento do material na faixa granulométrica desejada.

- O beneficiamento do CIAC em hidrociclones melhorou as propriedades do material. Os produtos mais finos apresentam uma maior concentração de óxidos de cromo e coloração verde mais intensa. Ainda, o tratamento em água permite a solubilização em alguns compostos solúveis, como Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- e SO_4^{2-} .

- O tratamento térmico do CIAC altera as propriedades colorimétricas. O resíduo, tanto bruto como beneficiado por cicloneamento, quando submetido a temperaturas de 1000°C, transforma-se da coloração verde para marrom, devido a presença dos óxidos de ferro e zinco que não foram eliminados no beneficiamento do resíduo.

- Foi possível comprovar a obtenção de um pigmento que pode ser aplicado como base na composição de produtos cerâmicos, cujas tonalidades variam de verde à marrom dependendo principalmente da combinação dos elementos ferro (Fe) e cromo (Cr) presentes neste resíduo.

- As cores foram desenvolvidas após tratamento térmico do pigmento na temperatura de 1000° C garantindo assim sua estabilidade térmica quando aplicado na coloração de esmaltes que após sua queima em um forno durante o processo de fabricação de revestimentos cerâmicos, obtendo se assim um vidrado cerâmico colorido estável. Esta estabilidade foi observada após o resfriamento do revestimento pelo aspecto vítreo, rígido e colorido da superfícies.

- Por fim, pode-se verificar que as CIAC, um resíduo que atualmente ainda não possui valor comercial, pode ser tratado e incorporado à composição de esmaltes cerâmicos, agregando valor ao produto. Isso pode minimizar o passivo ambiental causado pela indústria coureira/calçadista e reduzir os custos em insumos pela indústria cerâmica. Do ponto de vista ambiental existem dois fatores positivos que caminham em paralelo, a reutilização de resíduos sólidos e a preservação da jazida do minério precursor do óxido de cromo.

7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões para trabalhos futuros são apresentados a seguir:

- Determinação da estequiometria dos elementos ferro (Fe) e cromo (Cr) no CIAC, bem como a relação entre o tratamento térmico a altas temperaturas, as fases cristalinas e as propriedades colorimétricas.

- Realizar estudos de flotação no sentido de concentrar o óxido de cromo verde através do uso de ácido oléico como coletor do cromo, avaliar o pH ótimo de flotação bem como testar algum agente depressor do ferro, pois este é o principal modificador da tonalidade.

- Conduzir estudos de aplicação do resíduo na massa de grés porcelanato conferindo cor e qualidade ao produto com custo reduzido de fabricação.

REFERÊNCIAS

ABREU, M. A. **Reciclagem do resíduo de cromo da indústria de curtume como pigmentos cerâmicos**. 2006. 169p. Tese de Doutorado. Escola Politécnica, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.

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.

ALVES, C.R.R.; HECK, N.C.; SCHNEIDER, I.A.H. Análise termodinâmica da produção de FeCr-AC a partir das cinzas da incineração de aparas de couro. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 5, p. 83-88, 2008a.

ALVES, C.R.R.; HECK, N.C.; SCHNEIDER, I.A.H. Produção em laboratório da liga FeCr-AC a partir de cinzas da incineração de aparas de couro. In: **63º Congresso Anual da ABM**, 2008, Santos. CD ROM. São Paulo : ABM, p. 3274-3284., 2008b.

ALVES, C.R.; BUZIN, P.J.W.K.; HECK, N.C.; SCHNEIDER, I.A.H. Utilization of ashes obtained from leather shaving incineration as a source of chromium for the production of HC-FeCr alloy. **Minerals Engineering**, v.29, p.124-126, 2012.

ANFACER. Associação Nacional de Fabricantes de Cerâmica para Revestimento. Disponível em: <http://www.anfacer.com.br>. Acesso em: 10 de abr.2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Preparação de amostra de carvão mineral para análise e ensaios – Procedimento**. NBR 8292. Rio de Janeiro, 1983. 13p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Determinação do teor de umidade total, por secagem, em agregado graúdo** NBR 9939. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Ferroliga – Ensaio granulométrico**. NBR 6208. Rio de Janeiro, 1988. 5p.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Tratamento Preliminar de Amostras para Determinação de Metais - Método da espectrometria de absorção atômica/emissão em chama.** Procedimento, NBR 13809. Rio de Janeiro, 1997. 8p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Método da espectrometria de absorção atômica por chama.** Procedimento, NBR 13810 de 04/1997. Rio de Janeiro, 1997. 8p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos sólidos: Classificação,** NBR 10004. Rio de Janeiro, 2004a. 63p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Lixiviação de Resíduos:** Procedimento, NBR 10005. Rio de Janeiro, 2004b. 10p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Solubilização de Resíduos:** Procedimento, NBR 10006. Rio de Janeiro, 2004c. 2p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Amostragem de Resíduos.** Procedimento, NBR 10007. Rio de Janeiro, 2004d.14p.

BASEGIO, T. M. **Imobilização do íon cromo oriundo de cinzas da incineração de serragem de couro em corpos cerâmicos vitrificados.** Tese de doutorado. PPGEM - UFRGS - Porto Alegre 2004.

BASEGIO, T.; HAAS, C.; POKORNY, A.; BERNARDES, A.M.; BERGMANN, C.P. Production of materials with alumina and ashes from incineration of chromium tanned leather shavings: environmental and technical aspects. **Journal of Hazardous Materials** B137, 1156–1164, 2006.

BILLMEYER. F.W; SALTZMAN M. Principles of color technology. New York: Interscience, 1966.

BNDES. Banco Nacional do Desenvolvimento. **Panorama do Setor de Revestimentos Cerâmicos**. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br>. Set/2006. Acesso em: 10 de abr. 2012. 22p.

BONDIOLI, F.; BARBIERE, L.; MANFREDINI, T. **Grey Ceramic Pigment** (Fe, Zn) Cr₂O₄ Obtained from Industrial Fly-Ash. *Tile & Brick*, v.16, n.4, p.246-248, aug. 2000.

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

CETEM. Centro de Tecnologia Mineral. Ministério da Ciência e Tecnologia. **Ensaio de Classificação Granulométrica por Meio de Cicloclassificador**. Rio de Janeiro 2007. Cap.4 75p.

CIE. Commission Internationale de L'éclairage. **Technical Report**. Viena, Austria. CIE 15.2-1986.

CIE. Commission Internationale de L'éclairage. **Industrial Colour-Difference Evaluation**. Viena, Austria. CIE 116-1995.

CONAMA - **Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente. resolução N° 001/86, 18 de junho de 1986**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama> Acesso em: 15 de mar.2009.

CONAMA - **Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente. resolução N° 316 de 29 de outubro de 2002**. Dispõe sobre procedimentos e critérios para funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama> Acesso em: 29 de ago.2010, p.92-95

DETTMER, A.; NUNES, K.G.P.; GUTERRES, M.; MARCILIO; N.R. Production of basic chromium sulfate by using recovered chromium from ashes of thermally treated leather. **Journal of Hazardous Materials** 176, 710–714, 2010.

DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Balanço Mineral Brasileiro – edição 2001**. DNPM / MME – Brasília / DF.

DORDET, Y. **La Colorimétrie: principes et applications**. Paris: Editions Eyrolles, 1990. 14f.

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.2009.

ELIAS, M.; CHARTIER, C.; PREVOT, G.; GARY, H. Gignaud, C, The colour of ochres by their composition, **Materials Science and Engineering B**, v. 127, p. 70-78, 2005.

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

FEPAM. Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler – RS. **Relatório Sobre a Geração de Resíduos Industriais no Estado do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: FEPAM, FNMA e Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <http://www.fepam.rs.gov.br/fepamemrevista/>.2003. Acesso em: 10 de abr. 2011.

GANEM, R. S. Curtumes: Aspectos Ambientais. Consultoria Legislativa da Área XI, **Meio Ambiente e Direito Ambiental, Organização Territorial, Desenvolvimento Urbano e Regional**. Câmara dos Deputados, Praça 3 Poderes, Consultoria Legislativa, Anexo III – Térreo – Brasília – DF – 2007. 16p.

GODINHO, M. **Gaseificação e combustão de resíduo sólidos da indústria calçadista**. Dissertação de Mestrado. PPGEQ – UFRGS, - Porto Alegre - 2006.

GODINHO, Marcelo, M.S Vieira, N.R. Marcílio. **Obtenção de Cromato de Sódio (VI) A Partir de Cinzas Provenientes da Incineração de Resíduos da Indústria Coureira**. Artigo. PPGEQ – UFRGS, - Porto Alegre - 2006.

GOLDSTEIN, Joseph, et al. Practical Scanning Electron Microscopy. **X-Ray Spectral Measurement and Interpretation. Chapter VII**. Plenum Press, New York – 1975.

HEINE, G. **Industrial Inorganic Pigments**. 2.ed. New York: Wiley, 1998. 285p.

KINGERY, W. D. **Introduction to Ceramics**. 2.ed. New York: John Wiley, p. 1032, 1976.

KLEIN, C.; HURLBUT, C. S. **Manual of Mineralogy**. 21. ed. New York: J. Wiley, 1999. 681p.

KLUG, J. L. **Simulação termodinâmica da adição de Cr_2O_3 em escória para o aproveitamento do cromo do resíduo da incineração de couro - PPGEM - UFRGS Porto Alegre 2007.**

LIEC. **Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica**. Universidade Federal de São Carlos. Disponível em: <http://www.liec.ufscar.br/ceramica/pesquisa/pigmento>. Acesso em 10 de nov. 2005.

LOSANO, R.D. **El Color e su Medicion**. Buenos Aires: Americall, p. 612, 1978.

MANUAL DO EQUIPAMENTO. Cicloclassificador série CL-501-004. CIMAQ S.A Indústria e Comércio, São Paulo 1976.

MARCELLO, R. R., S. Galato, M. Peterson, H.G. Riella, M. Bernardin. Inorganic pigments made from the recycling of coal mine drainage treatment sludge. **Journal of Environmental Management**; vol 88, p 1280 a 1284, 2008.

MARCELLO, R.R., Petter, C.O, Schneider, I.A.H. Caracterização e tratamento térmico das cinzas de incineração de aparas de couro para uso como pigmento cerâmico a base de óxido de cromo. **XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa ENTMME** – Gramado - RS, Setembro/Outubro 2009.

MASLENNIKOVA, G. N. **Pigments of the spinel type**. Glass and Ceramics, v.58, n.5, june 2001.

NORTON, Frederick Harwood. **Introdução à Tecnologia Cerâmica**. Tradutor, Jefferson Vieira de Souza. São Paulo, Edgard Blücher, Ed. Da Universidade de São Paulo 1973. p. 256-271.

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

MINERALOGY, Data Base: Disponível em: <http://www.webmineral.com>. Acesso em: 27 de mai. 2008.

MINOLTA. **Precise Color Communication**: color control from feeling to instrumentation. Osaka, Japan, 1994.

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

PACHECO, José Wagner Faria. **Curtumes Série P + L**. São Paulo : CETESB, 2005. 76 p. Disponível em : <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>.

PETTER C. O. Princípios de Colorimetria. Porto Alegre: PPGEM/UFRGS, 2008. **Apostila**. Porto Alegre 2008.

PETTER, C. O.; GLIESE, R.; SABEDOT, S.; VALIM, A. B. Colorimetric kaolin typologies classification using artificial neural networks. In: **INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS**, 2000, Roma. Proceedings...Roma, Itália: Elsevier Science Ltd, 2000.

PINTO, C.A. Estabilização **por solidificação em cimento do resíduo do curtimento de couro contendo cromo**. 2001. 90p. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2001.

RIBEIRO, L. D.; OLIVEIRA NETO, F. A. **Técnicas de processamento mineral e práticas metalúrgicas aplicadas ao tratamento de resíduos sólidos industriais**. TECBAHIA Revista Baiana de Tecnologia, v.13, n.3, p.12-18, set./dez. 1998.

RICCERI, R., et al., 2002. Ceramic pigments obtained by sol-gel techniques and by mechanochemical insertion of color centers in Al₂O₃ host matrix. **Journal of the European Ceramic Society** 22 (5), 629–637.

SILVA, R. de A. **Avaliação da Perda da Coloração Artificial de Ágatas**. Dissertação de Mestrado. PPGEM – UFRGS, - Porto Alegre – 2006. 97p.

STEFANI, R. **Pigmentos cerâmicos rosa de cromo-estanho**.1998. 104p..Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

TÜCKS, A.; BECK, H. P. The photochromic effect of bismuth vanadate pigments. Part I: Synthesis, Characterizations and lightfastness of pigment coatings. **Journal of Solid States Chemistry**, v. 178, p. 1145-1156, 2005.

VIEIRA, L. A diminuição do passivo ambiental é urgente. *Tecnicouro*, Ano 29, nº 2, março de 2008.

WANG, S; VIPULANANDAN, C. **Solidification/Stabilization of Cr (VI) with Cement Leachability and XRD Analyses**. *Cement and Concrete Research* 30, Pp. 385-389, 2001.

ZASSO, C. F. **A Influência da Granulometria de Corantes e Esmaltes no Desenvolvimento das Cores**. *Cerâmica Industrial*, n.2, Maio 1997.

ZOLLINGER, H. **Color Chemistry**: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. New York, Weinheim, 1987.