

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**

**Instituto de Geociências e Ciências Exatas**

**Campus de Rio Claro**

**Reindustrialização de Resíduos Galvânicos como  
Matérias-Primas para Esmaltes Cerâmicos**

Sérgio Delbianco Filho

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Margarita Torres Moreno

Tese de Doutorado elaborada junto ao  
Curso de Pós-Graduação em Geociências,  
Área de Concentração em Geologia  
Regional, para obtenção do Título de  
Doutor em Geociências.

Rio Claro (SP)  
2008

620.112 Delbianco Filho, Sérgio

D344r Reindustrialização de rejeitos galvânicos como matérias-primas para esmaltes cerâmicos / Sérgio Delbianco Filho. – Rio Claro : [s.n.], 2008  
91 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Orientador: Maria Margarita Torres Moreno

1. Ciência dos materiais. 2. Meio ambiente e reciclagem.  
3. Resíduo galvânico. 4. Metais cromóforos. 5. Pigmentos cerâmicos. I. Título.

**Comissão Examinadora**

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Margarita Torres Moreno

Prof. Dr. Antenor Zanardo

Prof. Dr. Jairo Roberto Jiménez Rueda

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Shirley Cosin

Dr. Sergio R. Christofolletti

Sérgio Delbianco Filho

---

- aluno(a) -

Rio Claro, 31 de Outubro de 2008.

Resultado: Aprovado

## **Dedicatória**

**Dedico este trabalho ao meu pai que mesmo não estando entre nós, continua sendo meu grande incentivador, a minha esposa Gislaine e a minha filha Laís, não podendo esquecer minha mãe Benedicta, minha irmã Eliane, minha filha “torta” Laís e a todos aqueles que de alguma forma me ajudaram.**

## **Agradecimentos**

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus que nos dá a oportunidade de aprender que quanto maior o desafio, maior o aprendizado.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Margarita Torres Moreno, minha orientadora, que mesmo com todos os atrasos e preocupações que causei a ela, não deixou de acreditar em mim e no potencial do trabalho desenvolvido.

Aos professores Prof. Dr. Antenor Zanardo, Prof<sup>a</sup>.Dr<sup>a</sup>. Tamar Milca Bortolozzo Galembeck, Prof. Dr. Antonio Carlos Artur e Prof. Dr. Jairo Roberto Jiménez Rueda pelos valiosos conhecimentos transmitidos.

Gostaria de agradecer ao Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza e ao CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo apoio financeiro e incentivo ao trabalho desenvolvido.

Ao Sr. Odair, proprietário da Z&Z Folheados e ao Sr. Elias, proprietário Galvânica AZ, idealistas que acreditam em projetos audaciosos e numa Limeira melhor.

Ao diretor da ETE Trajano Camargo, José Henrique Heydman Jr., a sua equipe administrativa e aos estagiários do curso de química que sempre estiveram dispostos a auxiliar este trabalho.

A todo corpo docente e administrativo do Departamento de Geologia Regional e do Departamento de Petrologia e Metalogenia que me ajudaram nesta jornada e em especial aos técnicos Adilson, Vladimir e Júnior que nos auxiliaram na realização dos ensaios e na disponibilidade dos equipamentos e laboratórios.

Não poderia deixar de fazer um agradecimento especial ao técnico Leandro Marques, companheiro de todas as horas, que nos auxiliou muito nos ensaios cerâmicos.

Aos amigos da pós-graduação Carolina Del Roveri, Rogers e Humberto que sempre estiveram ao meu lado.

A minha filha “torta” Laís Peixoto Rosado, socorro de todas as horas e a todos os meus alunos que nunca deixaram de me incentivar.

A realização deste trabalho só foi possível devido a duas pessoas em especial: a minha filha Laís que nunca me deixou desanimar, sempre me socorreu e incentivou todos os meus passos e a minha esposa Gislaine.

Finalmente, gostaria de agradecer aos amigos que nos ajudaram a segurar todos os problemas, e a todas as pessoas que contribuíram de forma indireta ou indireta na realização deste trabalho.

**“Uso não só a inteligência que tenho,  
mas também toda que eu puder tomar  
emprestado.”**

*Woodrow Wilson*

## SUMÁRIO

Índice .....	..i
Índice de Tabelas .....	iii
Índice de Figura .....	iv
Resumo .....	vi
Abstract .....	..vii
<b>1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>5</b>
<b>3. ASPECTOS RELACIONADOS AO TEMA.....</b>	<b>6</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>47</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>52</b>
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>78</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>81</b>
<b>8. ANEXOS .....</b>	<b>85</b>



## ÍNDICE

<b>1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS</b> .....	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>5</b>
<b>3. ASPECTOS RELACIONADOS AO TEMA</b> .....	<b>6</b>
<b>3.1. Reciclagem de Efluentes e Resíduos Galvânicos</b> .....	<b>6</b>
<b>3.2. Pólo Produtivo de Semi-Jóias e Bijuterias</b> .....	<b>7</b>
<b>3.3. Tratamento de Efluente Galvânico, da Indústria de Semi-Jóias e Bijuterias</b> .....	<b>8</b>
3.3.1. Leito de Secagem .....	<b>10</b>
3.3.2. Filtro Prensa .....	<b>10</b>
<b>3.4. Secagem</b> .....	<b>11</b>
<b>3.5. Fragmentação do Particulado</b> .....	<b>11</b>
<b>3.6. Métodos de Raio X</b> .....	<b>12</b>
3.6.1. Espectrometria de Fluorescência de Raios X (XRF).....	<b>13</b>
3.6.2. Difratometria de Raios X .....	<b>15</b>
<b>3.7. Determinação Quantitativa dos Elementos Cobre e Níquel do Resíduo</b> .....	<b>16</b>
3.7.1. A Iodometria como Método de Quantificação.....	<b>17</b>
3.7.2. Precipitação do Níquel.....	<b>17</b>
<b>3.8. Beneficiamento e Metalurgia</b> .....	<b>18</b>
3.8.1. Metalurgia do Níquel.....	<b>21</b>
3.8.2. Metalurgia do Cobre .....	<b>22</b>
<b>3.9. Solubilização do Resíduo</b> .....	<b>25</b>
3.9.1. Extração de Cátions Metálicos em Meio Aquoso .....	<b>26</b>
<b>3.10. Pisos e Revestimentos Esmaltados</b> .....	<b>27</b>
3.10.1. Esmaltes Cerâmicos e Aplicação.....	<b>27</b>
<b>3.11. Matérias-Primas Usadas na Produção de Esmaltes Cerâmicos e Engobes</b> .....	<b>28</b>
<b>3.12. Características Gerais de Esmaltes e Vidrados</b> .....	<b>31</b>
<b>3.13. Pigmentos Cerâmicos</b> .....	<b>41</b>
3.13.1. Classificação dos Pigmentos Cerâmicos.....	<b>42</b>
3.13.2. Origem da Cor nos Compostos Inorgânicos .....	<b>45</b>
3.13.3. Mecanismos de Coloração de Esmaltes.....	<b>45</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>47</b>
<b>4.1. Coleta de Amostras</b> .....	<b>47</b>
<b>4.2. Secagem de Amostras</b> .....	<b>48</b>

4.3. Fragmentação das Amostras.....	48
4.4. Caracterização Química.....	49
4.5. Caracterização Mineralógica.....	49
4.6. Solubilização do Resíduo.....	49
4.7. Separação Seletiva de Metais.....	50
4.8. Obtenção de Óxidos Metálicos e Descarte de Água Residual.....	50
4.9. Produção de Corpos de Prova.....	50
4.10. Preparação de Esmaltes Cerâmicos e Engobes.....	50
4.11. Síntese de Pigmentos Cerâmicos.....	51
4.12. Aplicação do Pigmento Preparado.....	51
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>52</b>
5.1. Caracterização Química.....	53
5.2. Compostos Cristalinos no Resíduo.....	55
5.3. Caracterização de Matérias-Primas por Difractometria.....	57
5.4. Lixiviação de Resíduo em Meio Ácido.....	61
5.5. Rendimento, Porcentual de Extração.....	64
5.6. Identificação de Compostos Cristalinos no Resíduo Não Solubilizado.....	65
5.7. Separação Seletiva de Metais.....	69
5.8. Produção de Corpos de Prova, Engobes e Esmaltes.....	72
5.9. Preparação de Pigmentos Cerâmicos.....	72
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>78</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>81</b>
<b>8. ANEXOS.....</b>	<b>85</b>
Anexo 8.1. Secagem do Lodo Residual e Argila.....	85
Anexo 8.2. Fragmentação de Resíduo e Argila.....	85
Anexo 8.3. Análise Química Quantitativa do Cobre (Método Iodométrico).....	86
Anexo 8.4. Análise Química Quantitativa do Níquel (Método Gravimétrico).....	87
Anexo 8.5. Solubilização de Resíduo.....	88
Anexo 8.6. Separação Seletiva de Metais.....	88
Anexo 8.7. Obtenção de Óxidos Metálicos e Descarte de Água Residual.....	89
Anexo 8.8. Produção de Corpos de Prova em Nível de Laboratório.....	89
Anexo 8.9. Preparação de Esmaltes e Engobes em Nível de Laboratório.....	90
Anexo 8.10. Preparação de Pigmentos Cerâmicos em Nível de Laboratório.....	90
Anexo 8.11. Aplicação de Pigmentos Preparados.....	90

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1.</b> Faixa de precipitação de alguns hidróxidos metálicos.....	<b>26</b>
<b>Tabela 3.2.</b> Classificação de cores dos pigmentos cerâmicos da DCMA .....	<b>44</b>
<b>Tabela 3.3.</b> Códigos das cores segundo a classificação químico-estrutural da norma DCMA.....	<b>44</b>
<b>Tabela 5.1.</b> Concentração dos elementos presentes no resíduo, expressos na forma de % de óxidos, obtido por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X, (FRX) .....	<b>53</b>
<b>Tabela 5.2.</b> Concentração de cobre e níquel no resíduo.....	<b>54</b>
<b>Tabela 5.3.</b> Rendimento dos processos de lixiviação em meio ácido, a frio, da massa bruta .	<b>61</b>
<b>Tabela 5.4.</b> Rendimento dos processos de lixiviação em meio ácido, a quente, da massa bruta .....	<b>62</b>
<b>Tabela 5.5.</b> % de extração dos metais cobre e níquel nas três fases de lixiviação .....	<b>64</b>
<b>Tabela 5.6.</b> Faixas de pH para separação de cobre e níquel da solução para precipitação seletiva.....	<b>71</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1.</b> Decomposição do CNCl em função do pH e do tempo.....	<b>9</b>
<b>Figura 3.2.</b> Filtro prensa.....	<b>11</b>
<b>Figura 3.3.</b> Visão esquemática de um tubo de raios X do tipo Coolidge. Elétrons emitidos pelo filamento (cátodo) são acelerados e colidem com o alvo (ânodo), produzindo raios X que deixam o tubo através de uma pequena abertura (janela) .....	<b>12</b>
<b>Figura 3.4.</b> Espectro de raios emitido por um tubo de Coolidge.....	<b>13</b>
<b>Figura 3.5.</b> Esquema do processo de emissão de raios X .....	<b>14</b>
<b>Figura 3.6.</b> Difração de raios x por um cristal.....	<b>15</b>
<b>Figura 3.7.</b> Difrátômetro de raios x.....	<b>16</b>
<b>Figura 3.8.</b> Fluxograma típico de beneficiamento.....	<b>20</b>
<b>Figura 3.9.</b> Relação entre volume específico de um vidro e de um cristal com mesmas composições, em função da temperatura .....	<b>32</b>
<b>Figura 3.10.</b> Tetraedro de SiO <sub>4</sub> .....	<b>33</b>
<b>Figura 3.11.</b> Formação de oxigênios-não-ponteantes na estrutura do tetraedro de SiO <sub>4</sub> .....	<b>33</b>
<b>Figura 3.12.</b> Estrutura da sílica vítrea .....	<b>34</b>
<b>Figura 3.13.</b> Estrutura da sílica cristalina.....	<b>34</b>
<b>Figura 3.14.</b> Vidrado sob tensão de tração.....	<b>36</b>
<b>Figura 3.15.</b> Vidrado sob tensão de compressão .....	<b>37</b>
<b>Figura 3.16.</b> Modelo representativo de refração.....	<b>38</b>
<b>Figura 3.17.</b> Classificação dos pigmentos cerâmicos segundo a cor.....	<b>42</b>
<b>Figura 3.18.</b> Classificação dos pigmentos cerâmicos .....	<b>43</b>
<b>Figura 4.1.</b> Resíduo galvânico “in natura”. Galvânica AZ .....	<b>48</b>
<b>Figura 4.2.</b> Resíduo galvânicos “in natura” Z&Z Folheados .....	<b>48</b>
<b>Figura 5.1.</b> Resíduo galvânico da indústria de semi-jóias e bijuterias.....	<b>52</b>
<b>Figura 5.2.</b> Difrátograma do resíduo da Empresa Z&Z Folheados: M – Montmorilonita [Na <sub>0,3</sub> (AlMg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> H <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O], S – Singenita [K <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O], P – Portlandita [Ca(OH) <sub>2</sub> ], Ca – Calcita [CaCO <sub>3</sub> ].....	<b>56</b>
<b>Figura 5.3.</b> Difrátograma do resíduo da Empresa Galvânica AZ: M – Montmorilonita [Na <sub>0,3</sub> (AlMg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> H <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O], A - Albita [NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ], Ca – Calcita [CaCO <sub>3</sub> ], Q – Quartzo [SiO <sub>2</sub> ], F – Feldspato.....	<b>57</b>
<b>Figura 5.4.</b> Difrátograma do polieletrólito. ....	<b>58</b>
<b>Figura 5.5.</b> Difrátograma da matéria prima Ca(ClO) <sub>2</sub> .....	<b>59</b>

<b>Figura 5.6.</b> Difratoograma da matéria prima $\text{CuSO}_4$ .....	<b>60</b>
<b>Figura 5.7.</b> Porcentagem de extração a frio.....	<b>62</b>
<b>Figura 5.8.</b> Porcentagem de extração a quente .....	<b>63</b>
<b>Figura 5.9.</b> Rendimento de extração do cobre, em termos de % .....	<b>64</b>
<b>Figura 5.10.</b> Rendimento de extração do níquel, em termos de % .....	<b>65</b>
<b>Figura 5.11.</b> Difratoograma do resíduo resultante do tratamento com ácido sulfúrico frio quente .....	<b>66</b>
<b>Figura 5.12.</b> Difratoograma do resíduo resultante do tratamento com ácido nítrico frio quente .....	<b>67</b>
<b>Figura 5.13.</b> Difratoograma do tratamento com água régia frio e quente.....	<b>68</b>
<b>Figura 5.14.</b> Difratoograma do tratamento com ácido clorídrico frio quente. ....	<b>69</b>
<b>Figura 5.15.</b> Pigmentos produzidos experimentalmente: a) Sulfeto de Cobre b) Iodeto de Cobre c) Tiocianato de Cobre.....	<b>70</b>
<b>Figura 5.16.</b> Hidróxidos separados por faixa de pH .....	<b>71</b>
<b>Figura 5.17. a e b.</b> % de pigmento sobre massa de esmalte, cromóforo obtido do resíduo da empresa Z&Z em faixa de pH 6,5.....	<b>73</b>
<b>Figura 5.18. a. b. c.</b> % de pigmento sobre massa de esmalte, cromóforo obtido do resíduo da empresa AZ em faixa de pH 6,5 .....	<b>74</b>
<b>Figura 5.19.</b> % de pigmento sobre massa de esmalte, cromóforo obtido do resíduo da empresa Z&Z em faixa de pH 6,5.....	<b>75</b>
<b>Figura 5.20.</b> % de pigmento sobre massa de esmalte, cromóforo obtido do resíduo da empresa Z&Z em faixa de pH 6,5.....	<b>75</b>
<b>Figura 5.21. a. b.</b> % de pigmento sobre massa de esmalte, cromóforo obtido do resíduo da empresa AZ em faixa de pH 10,0. ....	<b>76</b>
<b>Figura 5.22. a. e b.</b> % de pigmento sobre massa de esmalte, cromóforo obtido do resíduo da empresa AZ em faixa de pH 10,0 .....	<b>77</b>

## RESUMO

Entre os grandes problemas do desenvolvimento tecnológico e industrial está a geração de grandes quantidades de resíduos, sendo a reciclagem uma das alternativas adequadas para a redução de determinados impactos ambientais, transformando lixo em matéria-prima.

Uma das fases da produção de semi-jóias e bijuterias é o acabamento por eletrodeposição de metais nobres produzindo águas de lavagem e arraste cujo tratamento gera um resíduo (classe I perigoso segundo a NBR 10004 anexo A, listagem nº1) que apresenta em sua composição metais cromóforos, cobre e níquel, em concentrações elevadas. Para a realização deste trabalho, amostras de resíduo foram submetidas a tratamentos de metalurgia extrativa mediante lixiviação dos metais em meio ácido, e precipitação posterior em faixas específicas de pH para separar o cobre do níquel na forma de hidróxidos, transformados em óxidos por calcinação. A eficiência da separação foi controlada qualificando ambos os metais no líquido residual e mediante difratometria de raios X da torta de filtração.

Com estes compostos, na forma de óxidos ou hidróxidos foram preparados pigmentos cerâmicos combinados com caulim, alumina e/ou zirconia e aplicados em laboratório. Os pigmentos obtidos também foram misturados a um esmalte cerâmico comercial em concentrações variadas e aplicados sobre placas de revestimentos engobadas e queimadas em uma linha de produção industrial. Os resultados colorimétricos obtidos foram bastante satisfatórios, quando confrontados a cores de catálogo e a água de extração dos metais pesados ficou isenta dos mesmos, mostrando que a técnica é uma ótima alternativa para o problema dos resíduos galvânicos.

Palavras chaves: resíduo galvânico, metais cromóforos, cobre, resíduo, pigmentos cerâmicos.

## ABSTRACT

The great amount of waste has been within the greatest of technological and industrial problems. Recycling has been a proper alternative to reduce some environmental impacts, transforming waste into raw material. One of the golden plated industry production phases is the finishing by noble metals electro-deposition producing washing and dragging water whose treatment generates a waste (class I dangerous in agreement with NBR 10.004 annex A, list nº1) that show in its composition high concentration of chromophorus metals, copper and nickel. In order to make this work, waste samples were subjected to extractive metallurgy treatments by metals lixiviation in acid environment and after specific pH tracks precipitation to separate copper from nickel in hydroxide shapes transforming into oxides by calcinations. The separation efficiency was controlled quantifying both metals in residual liquid and through X ray diffraction of pic filtration. With these (composts – compounds) in oxide or hydroxide shapes have been prepared ceramics pigments combined with caulim, alumina and zirconium afterward applied in laboratories.

**Key words:** galvanic waste , chromophorus metals, copper, waste, ceramics pigments.

# 1

## INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

Um dos grandes problemas do avanço tecnológico e da produção industrial é a geração de resíduos. O fenômeno torna-se maior em regiões ou cidades com grande densidade populacional (ROMERO, 2000).

Dentro deste contexto encontra-se a técnica da galvanoplastia, método de revestimento de superfícies metálicas ou não, por eletrodeposição de metais contidos em eletrólitos, com a finalidade de proteger o substrato da ação da corrosão, aumentar a espessura e dureza e para fins decorativos. Atualmente muito utilizado para dar acabamento a metais sanitários, bijuterias e acabamentos ornamentais.

A galvanoplastia se processa em tanques munidos de dois barramentos laterais (ânodo) e um central (cátodo), onde se encontram os banhos de soluções eletrolíticas que podem ser ácidas, alcalinas (cianídricas ou não) ou neutras, preparadas especificamente para cada metal a ser depositado. Estes banhos são comercializados prontos, na forma de fórmulas patenteadas ou, são preparados no próprio local de trabalho usando reagentes específicos, quando se tem conhecimento técnico da composição.

Durante o processo de eletrodeposição são geradas grandes quantidades de águas de arraste e lavagem (efluentes), ácidas ou alcalinas, contendo metais pesados na forma de cátions e seus respectivos ânions e outros aditivos dependendo do tipo de banho. Os efluentes gerados necessitam de tratamento para a segregação dos íons presentes, para que na seqüência, a água possa retornar ao meio ambiente dentro dos padrões estabelecidos



pelos órgãos ambientais. Dos processos de tratamento conhecidos, o mais eficiente ainda é o físico-químico (produção de compostos insolúveis em meio aquoso).

Segundo Braile (1993) os padrões de emissão de qualquer efluente no Estado de São Paulo não pode ultrapassar 0,2 mg/L de cianeto, 1,0 mg/L de cobre, 2,0 mg/L de níquel, 0,02 mg/L de prata, 0,5 mg/L de cromo hexavalente e 5,0 mg/L de cromo total. O pH do descarte deve estar entre 5,0 e 9,0 e temperatura inferior a 40 °C.

Especificamente o processo de acabamento superficial em semi-jóias e bijuterias por eletrodeposição de metais nobres gera grande quantidade de águas de arraste e lavagem que, após tratamento (para descarte na rede de esgoto), produz um lodo com concentrações elevadas de cobre e níquel na forma de hidróxidos insolúveis em meio aquoso.

Esta situação levou a propor o desenvolvimento do trabalho aqui apresentado, tratando-se de um resíduo classificado como classe I perigoso com restrições para depósito ou descarte, mas apresentando um aspecto positivo, o fato dos elementos cobre e níquel nele contido serem cromóforos direcionou as pesquisas para aplicações específicas tais como pigmentos cerâmicos. Com esse atrativo, este trabalho propõe uma metodologia para a separação individual dos metais em questão e seu direcionamento como matéria-prima para os fins acima descritos.

Utilizando técnicas aplicadas a metalurgia extrativa (hidrometalurgia), amostras de resíduo seco e fragmentado foram lixiviadas em meio ácido para a solubilização dos metais na forma de cátions. Após a solubilização dos metais, os mesmos foram separados em faixas específicas de pH e oxidados. Os produtos obtidos deste processo foram transformados em pigmentos cerâmicos utilizando técnicas adequadas de sintetização.

#### **. *Justificativas:***

- A Pentlandita um dos principais minerais de minério de níquel contém de 1,0% a 3,0% do metal e os principais minerais de minérios de cobre Calcopirita, Calcocita, Bornita, Cuprita e Malaquita apresentam entre 0,5% e 3,5% de cobre, inferior aos valores apresentados pelos resíduos em ensaios preliminares (em torno de 3% de níquel e 16% de cobre) (BOER, 1982).

- Os metais em questão podem ser rapidamente obtidos na forma de óxidos. A metalurgia extrativa do cobre e do níquel é bastante trabalhosa. Iniciam-se pela extração seguida da concentração do minério por flotação, ustulação, fusão, e refinação.

- As principais jazidas de cobre se localizam no Congo, Rodésia do Norte, Estados Unidos da América, Austrália, Espanha, Suécia, Noruega e Chile. Encontram-se no Canadá, Austrália, Rússia e China as principais jazidas de níquel.

- O Brasil não é detentor de grandes jazidas de cobre e níquel embora Carajás seja uma das principais províncias minerais do planeta, possuindo ferro, manganês, níquel, alumínio, ouro, elementos do grupo da platina e cobre. É em Carajás que se localiza a mina Sossego, considerada de classe mundial com vida útil estimada em 17 anos. Desde maio de 2004 a mina já produz concentrado de cobre, o fato levou o Brasil ao status de 16º maior produtor de minério de cobre em 2007, também há uma expectativa que o País passe das 80 mil toneladas de níquel neste mesmo ano para 286 mil toneladas em 2011. A Companhia Vale do Rio Doce é responsável por 75% da produção brasileira de cobre, seguida da Mineração Caraíba, 24% e outras mineradoras 1%. Também é a Vale a principal investidora em projetos de níquel dentro do Brasil (Revista Minérios & Minerales, 2007).

- Segundo Rocca *et.al* (1992) resíduos galvânicos podem ser depositados em aterros especialmente preparados, estocados na própria indústria por tempo indeterminado como também, podem ser aplicadas técnicas de estabilização/solidificação para este tipo de resíduo. Neste caso, por exemplo, resíduos na forma de lama podem ser misturados diretamente com o cimento e os sólidos suspensos serão incorporados na matriz rígida do concreto endurecido. No caso da estocagem do resíduo, a indústria produtora é a responsável caso haja vazamentos. Dentro desta possibilidade, por difusão os metais contidos no lodo residual iriam migrar pelo solo podendo chegar a lençóis freáticos e a outros cursos d'água contaminando-os. Os metais pesados são bioacumulativos podendo provocar a extinção de parte dos seres vivos de vida aquática responsáveis pela biodegradação da matéria orgânica.

- Sendo o cobre e o níquel metais cromóforos como já descrito, podem ser utilizados como pigmentos inorgânicos. Literaturas especializadas apresentam várias fórmulas que os trazem como componentes.

- A busca de produtos com preços competitivos justifica a utilização de matérias-primas alternativas. Neste caso tem-se lodo residual reciclado o que reduziria custos de extração e purificação ao minério “in natura”, podendo gerar economia de divisas.

- Finalmente, Dilermano (1988) apresenta o grau de toxicidade do cobre e do níquel contidos no efluente galvânico, caso haja ingestão, o que pode ocorrer via disseminação dos metais por rios e ou esgotos, devido a despojos clandestinos e sem tratamento. O cobre provoca a lesão de fígado e rins, levando a estados que alternam da depressão para a excitação do sistema nervoso. O níquel por sua vez provoca desde dermatoses e ulcerações na pele, perfurações no septo nasal até câncer nasal e pulmonar.

# 2

## OBJETIVOS

- Separar o cobre do níquel dos lodos provenientes das águas de arraste e lavagem da eletrodeposição de metais nobres.
- Incorporar esses metais como matéria prima na produção de pigmentos.
- Utilização dos pigmentos na composição de esmaltes cerâmicos, para aplicação em peças para revestimentos.

# 3

## ASPECTOS RELACIONADOS AO TEMA

### 3.1. RECICLAGEM DE ELUENTES E RESÍDUOS GALVÂNICOS

Lodo galvânico foi incorporado a uma mistura de óxidos metálicos para obtenção de pigmentos inorgânicos. A formação de pigmento foi acompanhada através de difração de raios-X e caracterizada por microscopia eletrônica de varredura, distribuição do tamanho de partículas a laser, análise térmica diferencial e termogravimétrica. Foi possível a incorporação de até 20% de resíduos de galvanoplastia na produção de pigmentos inorgânicos a base de Fe, Cr e Zn sem que as características fundamentais dos mesmos fossem alteradas. Os pigmentos calcinados por um ciclo de 8 horas formaram fases espinélicas cristalinas, provocando a inertização dos metais (MILANEZ, 2003).

Material semelhante foi introduzido em massa de cerâmica vermelha, onde foi apresentado estudo da influência desta lama galvânica nas propriedades físicas dos produtos cerâmicos, realizando-se ensaios nos produtos secos e queimados. Os resultados obtidos são considerados positivos quanto à inertização do resíduo, e as propriedades técnicas das massas praticamente não se alteram desde que as incorporações não ultrapassem 2% (BALATON, 2002).

O encapsulamento de metais pesados em meio vítreo tem sido uma solução extremamente interessante. Resíduo obtido da indústria de galvanoplastia foi calcinado, micronizado, e, vidros de silicato com diferentes concentrações do resíduo foram preparados

pelo método convencional de fusão. As peças sintetizadas foram caracterizadas empregando técnicas experimentais adequadas. Os resultados obtidos se mostraram extremamente satisfatórios quando confrontados com dados experimentais de vidros de silicatos comerciais mostrando-se bastante eficaz em termos de inertização, como comprovado pelo ensaio de lixiviação de resíduos de acordo com a norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (DELBIANCO, 2003).

Lodo galvânico foi satisfatoriamente dissolvido através da lixiviação com ácido sulfúrico em temperaturas (200 – 300°C) e pressões ( $\leq$  5400 KPa) produzindo uma solução contendo cobre, níquel e zinco em maior quantidade e, de maior valor econômico. O sistema obtido foi neutralizado e, em faixa adequada de pH com a adição de zinco em pó obteve-se precipitado de cobre. Uma vez separado o precipitado, e, com a adição de uma suspensão carbonato de cálcio a 40°C, promoveu-se a precipitação do cromo. A solução remanescente agora isenta de cobre e níquel foi tratada com ácido bis(2-hetil-hexil)-fosfórico o qual promoveu a extração do níquel restando apenas o zinco na forma de cátions (SILVA, 2006).

Cascas de arvores (fibras naturais) quimicamente tratadas foram usadas para despoluição de soluções sintéticas contendo 10, 100 e 1000 ppm de arsênio, cádmio, cobre, cromo, alumínio, ferro, mercúrio, níquel e zinco, simulando efluentes industriais, os quais foram descontaminados em laboratório, escala piloto. A eficiência da remoção envolveu três fatores tais como pH, concentração e a espécie de fibra utilizada. O trabalho desenvolvido sugere o uso do processo para a descontaminação de efluentes industriais ou o polimento dos efluentes tratados com tecnologia convencional. O ciclo de vida das fibras, cascas, encerra-se com a sua incineração, a qual produz cinzas com teor de aproximadamente de 70% de óxidos metálicos correspondentes (GABALLAH, 1997).

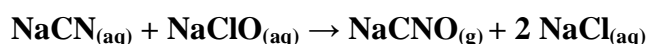
### **3.2. PÓLO PRODUTIVO DE SEMI-JÓIAS E BIJUTERIAS**

O município de Limeira está localizado na porção centro-leste do estado de São Paulo a 154 km da capital, na região administrativa de Campinas, estrategicamente localizada junto ao entroncamento de importantes rodovias estaduais, sendo a Anhanguera (SP-330), Washington Luiz (SP-310), Rodovia Mogi-Mirim/Piracicaba (SP-134) e no prolongamento da Rodovia dos Bandeirantes (SP-346), e sua economia está baseada na indústria de semi-jóias e bijuterias. Semi-jóias são peças que recebem camadas de metal nobre acima de 10 microns de espessura e, bijuterias, recebem camadas de metal nobre da ordem de 3 microns.

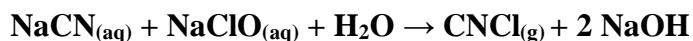
Segundo dados da Associação Limeirense de Jóias, estima-se que existem 400 empresas formais no setor e pelo menos outras 200 clandestinas (Gazeta de Limeira, 2007). O processo de acabamento deste tipo de produto é a eletrodeposição de metais nobres através de eletrólitos em meio aquoso. Isto gera grandes quantidades de efluentes ricos em metais pesados que necessitam de tratamento para promover a separação e a água isenta destes, reutilizada em processos diversos, exceto consumo humano ou então, devolvida à rede de esgoto urbana que deságua no efluente da cidade, o ribeirão Tatu, que por vez, deságua no rio Piracicaba.

### **3.3. TRATAMENTO DE EFLUENTE GALVÂNICO, DA INDÚSTRIA DE SEMI-JÓIAS E BIJUTERIAS**

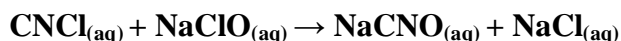
O efluente gerado durante o processo de acabamento superficial por eletrodeposição, galvanoplastia, gera efluentes ácidos, alcalinos, cianídricos ou não, contendo metais pesados e para que esse efluente retorne ao meio ambiente, é necessário estar dentro dos padrões estabelecidos pelos órgãos ambientais. Desta maneira, trata-se o efluente cianídrico com hipoclorito de sódio ou de cálcio em pH 11,5 a 12,8 onde se oxidam os cianetos ( $\text{CN}^{-1}$ ) a cianatos ( $\text{CNO}^{-1}$ ), o que ocorrerá com o consumo do oxigênio ligado ao ânion hipoclorito oxidante ( $\text{ClO}^{-1}$ ), 1000 vezes menos tóxico.

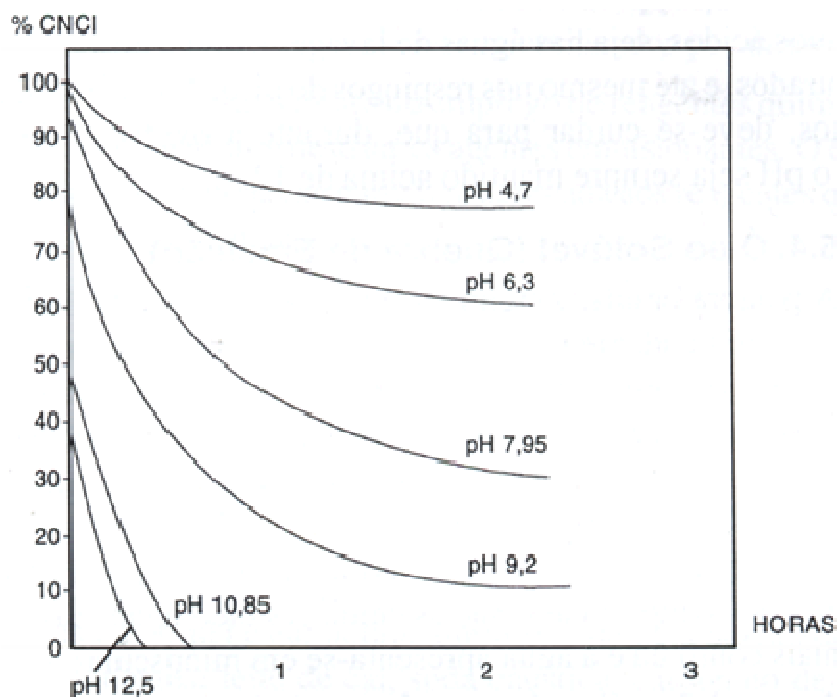


Neste estágio de tratamento, o pH nunca deve estar abaixo de 11,5, por questões de segurança devido a que antes de acontecer a oxidação de cianeto a cianato, ocorre uma reação intermediária, com formação de cloreto de cianogênio.



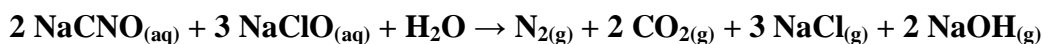
Porém, mantendo o pH acima de 12, a oxidação do cloreto de cianogênio a cianato é praticamente instantânea, não dando tempo para que haja evolução do gás. Na prática, mantém o reator onde se procede ao tratamento, agitação por um tempo mínimo de 40 minutos. Adota-se este período de tempo por questão de garantia e segurança.





**Figura 3.1.** Decomposição do CNCl em função do pH e do tempo.

Após este estágio, o pH é reduzido com ácido sulfúrico, a 6,0 - 7,5 para que os cianatos sejam oxidados até gás carbônico (CO<sub>2</sub>) e nitrogênio (N<sub>2</sub>) (VALENZUELA, 1999).

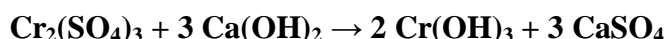
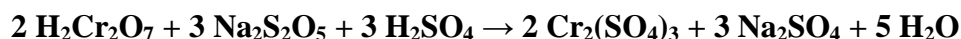


O cianeto de sódio é utilizado como desengraxante e, o cianeto de potássio, é utilizado nos eletrólitos de cobre, ouro e prata, devido a que o sódio em eletrólitos provoca manchas nas camadas depositadas. As reações de oxidação do cianeto de potássio são semelhantes as do cianeto de sódio.

Uma vez tratado o efluente alcalino passa-se a trabalhar o efluente ácido, os metais na forma de cátions reagem formado compostos insolúveis separados em faixas específicas de pH, por filtração, através da adição de carbonatos óxidos ou hidróxidos. O inconveniente da adição de carbonatos ou óxidos básicos é a geração de quantidade excessiva de lodo. Para obter certa economia, se for conveniente ao tratamento, adiciona-se sobre este o efluente alcalino, isento de cianeto o que provocará elevação de pH.

Caso o efluente ácido contenha cromo hexavalente, o mesmo deve ser reduzido a trivalente para que possa ser segregado do efluente em pH na faixa entre 4,5 e 7,5. Normalmente essa redução é feita com metabissulfito de sódio. As equações das reações são:





A precipitação dos metais ocorre na forma de hidróxidos ou carbonatos formando assim o lodo galvânico (FÖLDES, 1973).

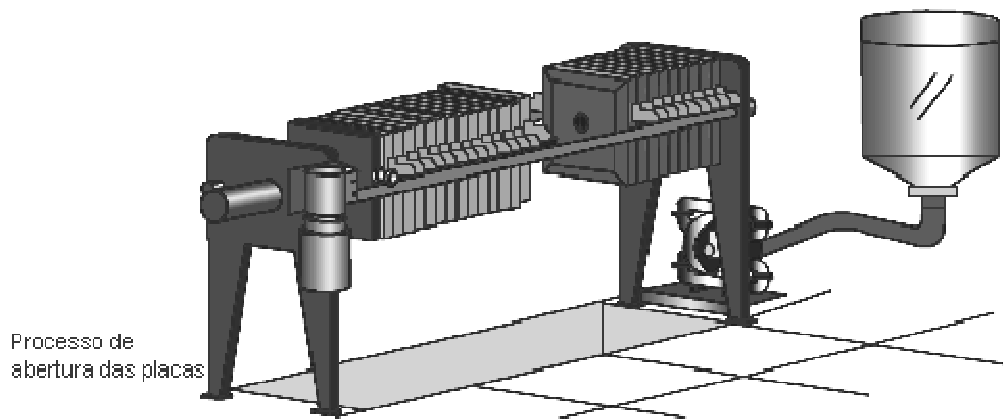
O tratamento do efluente produz uma água dentro dos parâmetros exigidos pelos órgãos de controle ambiental ou, necessitando de pequenas correções de pH, para que possa ser incorporado em, lavagem de pisos caixas de descarga ou outras atividades que não envolvam o consumo humano ou , devolvida à rede de esgoto urbano. O precipitado, resíduo pastoso conhecido como lodo galvânico, é desaguado em filtro-prensa e a torta obtida, ainda contém em média 65% de umidade contendo principalmente cobre e níquel, intermediários para a deposição de prata, ródio e ouro nas peças. Segundo a NBR 10004 trata-se de um resíduo classe I perigoso, que se não acondicionados adequadamente, pode vazar contaminando toda a extensão que for percorrida. Cobre e níquel são bioacumulativos.

### **3.3.1. Leito de Secagem**

Para que possa ser armazenado em sacos ou tambores plásticos, o resíduo precisa estar seco ou, apresentar a menor quantidade de água possível. Um dos processos utilizados para eliminação da umidade é a deposição do material em leitos de secagem. O ponto positivo do processo é o baixo custo, mas tem como desvantagem a lenta secagem do material ao ar livre e, a necessidade de um grande espaço para construção do leito de secagem.

### **3.3.2. Filtro Prensa**

Equipamento bastante utilizado por empresas do ramo de semi-jóias e bijuterias para a compactação de lodo residual, proveniente das estações de tratamento de efluentes, sendo que a suspensão é bombeada diretamente para os compartimentos do filtro prensa. Este consiste numa série de placas que são apertadas firmemente umas contra as outras, com uma lona de cada lado da placa, conforme mostra a figura 3.2 (GOMIDE, 1980). A desvantagem do processo é o custo da manutenção do equipamento, mas a eficiência e o pequeno espaço utilizado pelo mesmo são fatores favoráveis ao seu uso.



**Figura 3.2** Filtro prensa.

### **3.4. SECAGEM**

Secagem é a eliminação por evaporação da água através da circulação de ar, podendo ocorrer ao natural ou em secadores controlados. Na secagem natural, o material é colocado em local aberto onde fica exposto à ventilação e o calor necessário para secagem é fornecido pelo ar atmosférico. Em ambiente fechado, a secagem é processada em estufas com temperatura controlada (FACINCANI, 2002).

O resíduo coletado e utilizado neste trabalho foi submetido ao processo de secagem, inicialmente natural finalizando em estufa, para que na seqüência fosse trabalhado segundo as necessidades dos processos aplicados.

### **3.5. FRAGMENTAÇÃO DO PARTICULADO**

Particulados sólidos precisam em geral, de uma redução prévia do tamanho em função dos diferentes fins, como:

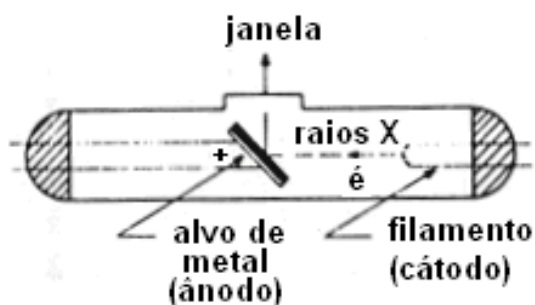
- obter partículas com tamanhos mais manejáveis,
- obter produtos químicos sintéticos na forma de pó (promover a mistura íntima de dois ou mais sólidos e o produto será tanto mais uniforme quanto menor for o tamanho das partículas a serem misturadas), obter partículas com maior reatividade (quanto menor a partícula, maior a área específica e, conseqüentemente, maior a reatividade).

Os mecanismos de fragmentação são variados em função da enorme variedade estrutural dos materiais sólidos processados, bem como os inúmeros graus de finura

desejados. Os sólidos podem sofrer redução de tamanho através de: compressão, impacto, atrito e corte (GOMIDE, 1980).

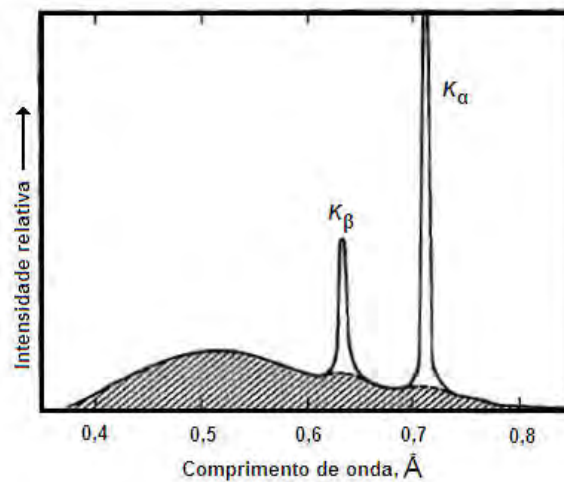
### 3.6. MÉTODOS DE RAIOS X

Os raios-X são tipos de radiação eletromagnética de curto comprimento de onda, que abrange a faixa de cerca 0,1 a 25 Å. As aplicações analíticas, nesta faixa espectral, compreendem métodos de emissão, absorção e difração. O bombardeio de um alvo metálico com elétrons altamente energéticos para produção de raios X é feito em tubo de Coolidge, um tubo altamente evacuado contendo um cátodo na forma de filamento de tungstênio e um ânodo maciço (alvo) de tungstênio, cobre, molibdênio, cromo, prata, níquel, cobalto ou ferro figura 3.3 (OHLWEILER, 1981).



**Figura 3.3.** Visão esquemática de um tubo de raios X do tipo Coolidge. Elétrons emitidos pelo filamento (cátodo) são acelerados e colidem com o alvo (ânodo), produzindo raios X que deixam o tubo através de uma pequena abertura (janela).

Sob impacto contra o alvo, os elétrons são levados à condição de repouso, transferindo sua energia cinética aos átomos do material anódico em uma ou mais etapas. O resultado é a emissão de raios X, um espectro contínuo com linhas discretas superpostas sobre um background contínuo figura 3.4 (OHLWEILER, 1981).



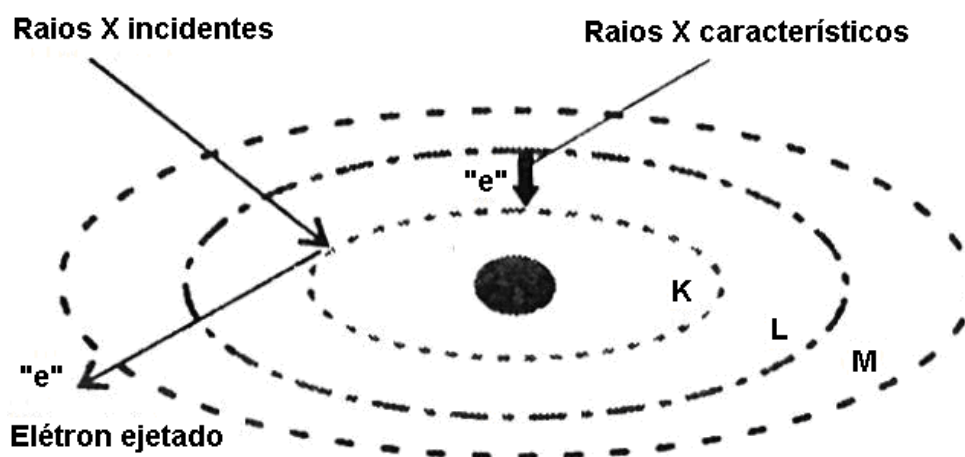
**Figura 3.4.** Espectro de raios emitido por um tubo de Coolidge.

### 3.6.1. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (XRF)

A espectrometria de fluorescência de raios X é um método analítico baseado na detecção da emissão de raios X por átomos excitados. O processo de emissão de raios X é constituído por duas etapas principais.

A primeira etapa consiste na remoção de um elétron de uma camada interna de átomo, quando amostras são irradiadas por fótons de raios X de alta energia criando nestes orbitais lugares vagos. Com a perda de um ou mais elétrons, o átomo torna-se um íon instável. A segunda etapa consiste em preencher o espaço vago, criado pela remoção do elétron da camada interna do átomo por um elétron de camadas superiores do próprio átomo. Essa transição é acompanhada pela emissão de um fóton de raios x, chamado fóton fluorescente.

A química quântica designa pelas letras K, L, M etc. os orbitais de um átomo. O orbital K é o mais próximo do núcleo. Um esquema representativo da 1ª e 2ª etapas do processo de fluorescência de raios X é apresentado figura 3.5.



**Figura 3.5** Esquema do processo de emissão de raios X.

A energia do fóton de raios X emitidos depende da diferença de energia entre o orbital de que foi arrancado o elétron (1ª etapa) e a energia do orbital mais externo que forneceu o elétron para preencher o espaço vago (2ª etapa). Esta energia é calculada pela expressão:

$$E = h c / \lambda$$

onde: E = energia

h = constante de Planck

c = velocidade da luz

$\lambda$  = comprimento de onda

O comprimento de onda emitido é característico do elemento e é inversamente proporcional a energia. Por esta razão, o elemento pode ser também identificado pela medida da energia do fóton. A intensidade da emissão dos fótons de raios X, com as devidas correções, é diretamente proporcional à concentração do analito na amostra (VINADÉ, 2005).

### *Espectrômetro de raios X*

Espectrômetros de emissão de raios X são equipamentos que consistem de um porta-amostra, tubo de raios X, câmara de cristais e goniômetro com detectores. Mede o comprimento de onda da radiação ou a energia do fóton de raios x emitidos pelo analito presente na amostra. Tais instrumentos desempenham fundamentalmente as funções de

excitação, seleção de radiação e detecção. A excitação deve ser feita com um feixe de raios X primários de maior energia que a radiação emitida

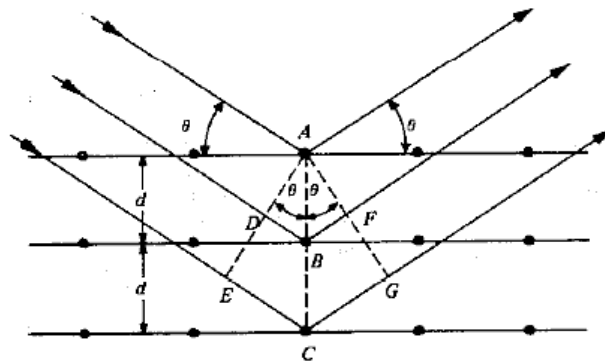
### 3.6.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A interação do vetor elétrico da radiação X com os elétrons da matéria permite difratar aquele tipo de radiação pelos cristais onde a estrutura tridimensional atua como uma série de redes planas sobrepostas. Quando um feixe de raios x atravessa sucessivos planos de átomos em um cristal, os átomos alcançados pela radiação incidente são convertidos em centros de espalhamento em todas as direções, ocorrendo, como resultado, o fenômeno da interferência difratando feixes reforçados em certas direções. A figura 3.6. ilustra a difração de raios X por um cristal. Um estreito feixe da radiação alcança a superfície do cristal a um ângulo  $\theta$ . Os átomos localizados nos pontos A, B e C atuam como centros de espalhamento ocorrendo reforço numa determinada direção quando os segmentos DB e CF são percorridos por um número inteiro de  $\lambda$  (comprimento da onda incidente), uma vez que ocorre superposição das ondas (saem em fase). A partir da figura 3.6 observa-se que

$$DB + BF = 2 d \sin \theta$$

onde  $d$  é a distância entre planos no cristal. Portanto, a condição de interferência construtiva é dada pela Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2 d \sin \theta$$

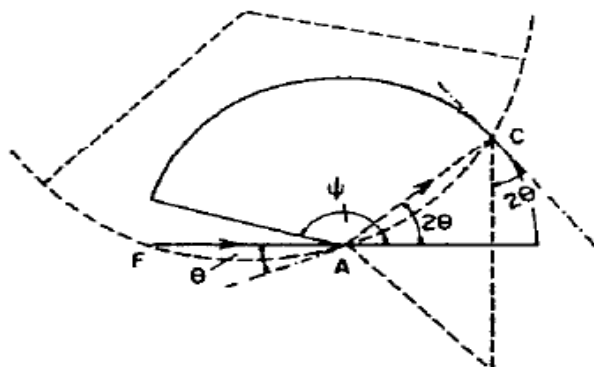


**Figura 3.6.** Difração de raios x por um cristal.

## Difratômetro raios x

Trata-se de um equipamento onde a radiação de um comprimento de onda é dispersa por diversos planos de um cristal, com diferentes espaçamentos interplanares. Caracteriza-se por incluir um medidor de intensidade dos raios difratados a diversos ângulos  $2\theta$  (contador Geiger-Müller) em vez do registro fotográfico dos raios difratados realizado pelas câmaras de pó.

O arranjo geométrico de um difratômetro é parafocal e tem a finalidade de aumentar a intensidade da radiação difratada. A figura 3.7, mostra os aspectos essenciais do arranjo parafocal aplicado ao difratômetro. A amostra plana é tangente ao círculo focal em A. A distância fonte de raios x-amostra,  $AF$ , é igual à distância amostra-detector,  $AC$ , e ambas iguais ao arco do goniômetro. O intervalo de percurso do difratômetro é  $\Psi$ , que pode ser positivo ou negativo. Para a maioria dos difratômetros, o limite superior de  $\Psi$  é  $165^\circ$ . Para determinação de parâmetros muito precisas, uso de valores negativos de  $\Psi$  permite a medida direta de  $4\theta$  e a determinação exata de  $0^\circ 2\theta$ .



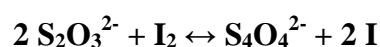
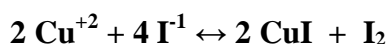
**Figura 3.7.** Difratômetro de Raios x.

### 3.7. DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DOS ELEMENTOS COBRE E NIQUEL DO RESÍDUO

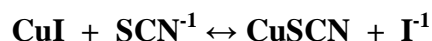
Ensaio preliminares à realização deste trabalho constataram que cobre e níquel são os principais metais pesados encontrados nas amostras de resíduos, as altas concentrações obtidas em relação a ocorrências naturais levaram a pensar no estudo de processos de “remineração” dos resíduos. Existem sete principais minérios de cobre, todos eles geralmente com menos de 4% do metal. Os principais minérios de níquel têm origem em Sudbury, Canadá e também não apresentam mais que 4% do metal (BOER, 1982).

### 3.7.1. A IODOMETRIA COMO MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO

A determinação quantitativa do cobre foi executada pela iodometria, método volumétrico que envolve a oxidação de íons iodeto, que exercem ação redutora sobre sistemas fortemente oxidantes, neste caso o cátion  $\text{Cu}^{++}$ , com a formação de uma quantidade equivalente de iodo. O iodo liberado é então titulado com uma solução-padrão de tiosulfato de sódio.



O iodeto de cobre (I), que se forma na reação entre os íons cobre (II) e o iodeto, tende a adsorver uma quantidade apreciável de iodo, que é liberado apenas lentamente em presença de tiosulfato de sódio, reagente titulante. O fenômeno dificulta a localização do ponto final de determinação e pode ocasionar resultados não precisos. A dificuldade pode ser superada com a adição de um tiocianato solúvel um pouco antes de ponto final de determinação. O tiocianato de cobre (I) é menos solúvel do que o iodeto de cobre (I) e tem menor tendência a adsorver iodo. Portanto, a superfície do precipitado é convertida em tiocianato de cobre (I) (OHLWEILER, 1976):



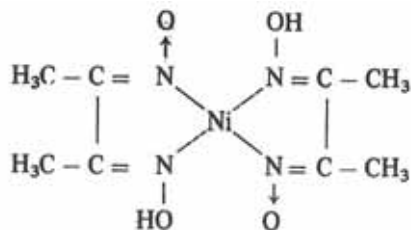
### 3.7.2. PRECIPITAÇÃO DO NÍQUEL

A quantificação do níquel foi feita gravimetricamente pela precipitação dos íons níquel (II) com o composto orgânico dimetilglioxima, num intervalo de pH entre 5 e 9.

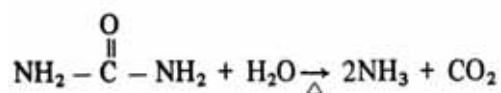


O níquel desloca um próton de um grupo oxima (NOH) em cada molécula de dimetilglioxima, mas é complexado através dos pares de elétrons dos quatro nitrogênios e não com os elétrons do oxigênio.





Durante o processo analítico ajusta-se o pH entre 2 e 3, nesta faixa, não ocorre precipitação. Gradualmente eleva-se o pH acima de 7 para se obter uma precipitação lenta e homogênea. Essa elevação de pH pode ser executada pela adição de hidróxido de amônia ou uréia, esta última, lentamente libera amônia a quente.



Os íons de  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$  e  $\text{Cr}^{+++}$  interferem neste procedimento devido a que seus hidróxidos precipitam neste meio. Tal interferência pode ser evitada adicionando-se citrato ou tartarato que formam complexos solúveis com os referidos íons. A interferência de manganês é evitada pela presença de cloreto de hidroxilamina. Também devem estar ausentes os íons  $\text{Pd}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$  e  $\text{Au}^{+++}$  bem como os elementos do grupo  $\text{H}_2\text{S}$  (BACCAN, 1979). Entre esses elementos o  $\text{Fe}^{+++}$  e  $\text{Al}^{+++}$  podem ser encontrados no rejeito.

### 3.8. BENEFICIAMENTO E METALURGIA

As amostras de resíduo na forma de lodo coletadas junto a duas empresas do ramo de semi-jóias e bijuterias, embora apresentando concentrações de cobre e níquel superiores às encontradas nos depósitos naturais de minerais que contém estes elementos, passaram por algumas etapas de beneficiamento para adequá-las ao desenvolvimento do trabalho.

Beneficiamento ou tratamento de minérios consiste em operações aplicadas a minerais visando modificar a granulometria, a concentração relativa das espécies minerais presentes ou a forma, sem, contudo modificar a identidade química ou física dos minerais. Uma conceituação mais ampla admite que os minerais durante o processo de beneficiamento podem até sofrer alterações de ordem química, resultante de simples decomposição térmica ou mesmo de reações típicas geradas pela presença de calor. A aglomeração (sinterização e

pelotização) de minérios finos, ustulação e calcinação são consideradas, dentro deste conceito, como tratamento de minérios.

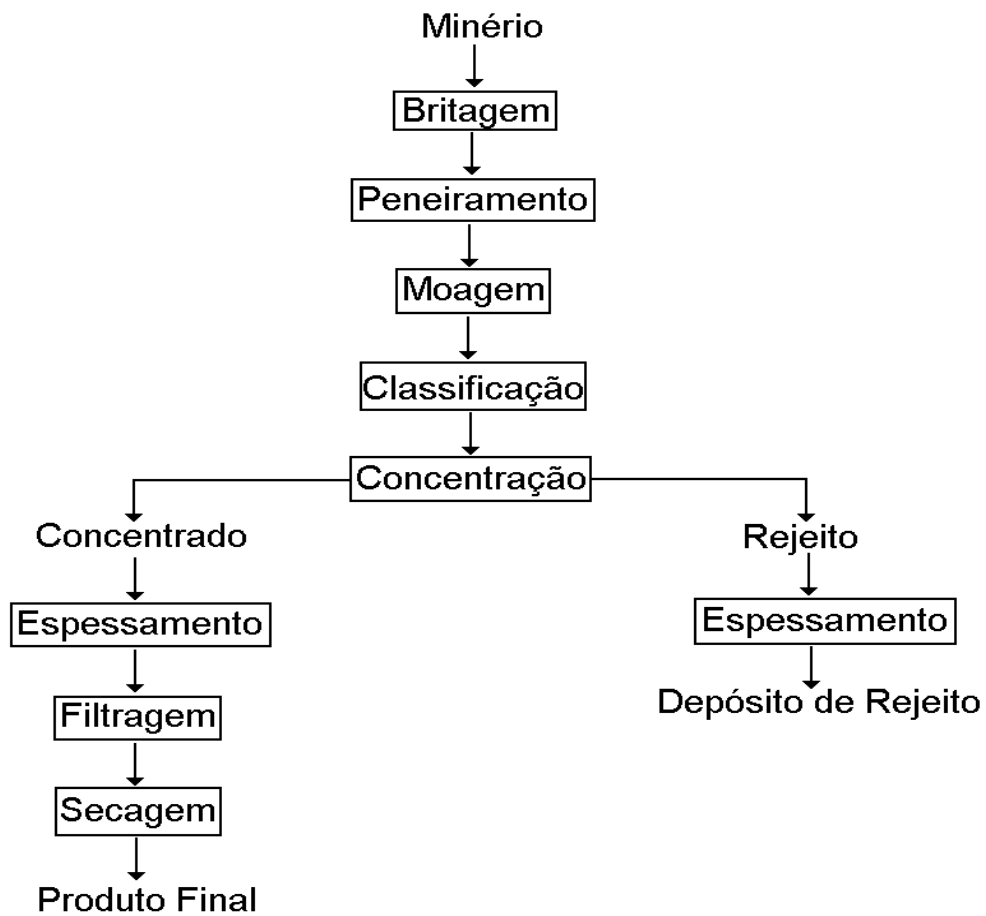
Para um minério ser concentrado, é necessário que as partículas estejam fisicamente liberadas. Isto implica que uma partícula deve apresentar, idealmente, uma única espécie mineralógica. Para se obter a liberação do mineral, o minério é submetido a uma operação de redução de tamanho, isto é, britagem e moagem, o que pode variar de centímetros até micrômetros. Uma vez que o minério foi submetido à redução de tamanho, promovendo a liberação adequada dos seus minerais, estes podem ser submetidos à operação de separação das espécies minerais, obtendo-se, nos procedimentos mais simples, um concentrado e um rejeito.

As operações de concentração por separação seletiva de minerais, baseiam-se nas diferenças de propriedades entre o mineral de interesse e os minerais acessórios contidos no minério. Entre estas propriedades se destacam: peso específico, suscetibilidade magnética, condutividade elétrica, propriedades de superfície, cor, radioatividade, forma, entre outras.

Na maioria das vezes, as operações de concentração são realizadas a úmido. Antes de ter um produto para ser transportado, ou mesmo, adequado para a indústria química ou para obtenção do metal por métodos hidro-pirometalúrgicos (áreas da metalurgia extrativa), é necessário eliminar parte da água do concentrado. Estas operações compreendem desaguamento (espessamento, filtragem) e secagem (LUZ, 1998).

As operações unitárias de beneficiamento de minérios figura 3.8 são assim classificadas:

- a) cominuição: britagem e moagem;
- b) separação por tamanhos: peneiramento e classificação (ciclonação, classificador espiral);
- c) concentração gravítica, magnética, eletrostática, concentração por flotação entre outras;
- d) desaguamento: espessamento, filtragem;
- e) secagem.



**Figura 3.8.** Fluxograma típico de beneficiamento.

### *Flotação de Minérios*

Processo empregado na mineração para separar os componentes de uma mistura sólido-sólido. O princípio se baseia na afinidade que certos minerais com agentes flutuadores, os quais são adsorvidos, tornado-se imiscíveis a um meio solvente. Por exemplo, certos minerais tais como sulfetos são separados do resto (geralmente areia) quando tratados com óleo. Ao se fazer a mistura com óleo às partículas de sulfeto adsorve o óleo tornando-se não molháveis pela água. Em seguida essa mistura é lançada em água e submetida a uma forte corrente de ar, a qual provoca a reunião das partículas de sulfeto formando uma espuma que é retirada.

## *Ustulação de Minérios*

É o processo utilizado em metalurgia onde um minério é aquecido e oxidado a seco, em presença de corrente de ar.

### **3.8.1. METALURGIA DO NÍQUEL**

O metal níquel, é relativamente abundante na crosta terrestre 0,008% sendo os minérios mais importantes a nicolita (NiAs), millerita (NiS), arsenopirita de níquel (NiAsS) e garnierita, silicato de magnésio e níquel [(NiMg)H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>]. Os minérios mais importantes provêm de Sudbury, em Ontário.

Como o teor de níquel nos minérios é muito baixo, estes devem ser concentrados antes da extração. Uma concentração preliminar do minério de níquel efetua-se por flotação; em seguida, ustula-se a fim de separar a parte do enxofre. Funde-se, então, o minério ustulado, resultando uma mistura impura de sulfetos de níquel e cobre, e com pouco ferro. Insufla-se em seguida o produto, num conversor, para separar por oxidação o ferro e a maior parte do enxofre. Obtém-se, assim, gás de água (monóxido de carbono com hidrogênio) de níquel e cobre.

Para obter o níquel puro, ustula-se o mate a fim de transformá-los em óxidos, que são extraídos com ácido sulfúrico quente, com os quais o óxido de cobre reage, dissolvendo-se e deixando um resíduo de óxido de níquel. Este é reduzido por meio de gás de água a 300°C, fazendo-se, depois disto, passar monóxido de carbono sobre a mistura de metais, a 50°C – 80°C. O níquel forma níquel carbonilo, Ni(CO)<sub>4</sub>, que é volátil e é conduzido, junto com o excesso de monóxido de carbono, a torres contendo grânulos de níquel puro, aquecidos a 180°C. O carbonilo decompõe-se em níquel quase puro, e monóxido de carbono que é usado novamente. Este é o processo **Mond**, para obtenção de níquel (MELLOR, 1955).

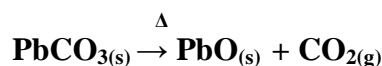
O metal já foi utilizado antes da era cristã, sendo que, moedas japonesas de 800 A.C. e gregas de 300 A.C. continham níquel, que acredita-se ser uma liga natural com o cobre. Em 1751 o níquel foi isolado de forma impura por Axel Frederich Cronsted num processo metalúrgico semelhante à ustulação, utilizando um maçarico para queimar o minério nicolita (NiAs).

Historicamente, as inovações do processo de produção do níquel são fruto principalmente do aproveitamento da tecnologia inicialmente empregada no beneficiamento de urânio, que mais tarde foi também aplicada à indústria do cobre.

Utilizando-se das tecnologias pirometalúrgica e hidrometalurgia, existem hoje quatro processos que são avaliados e utilizados pela indústria do níquel. As atuais tecnologias de processo diferenciam-se basicamente pela etapa inicial. Após a obtenção do sulfeto, todas são bastante semelhantes (MELLOR, 1955, BROWN, 2007).

### *Pirometalurgia*

Um grande número de processos metalúrgicos utiliza altas temperaturas para alterar o mineral quimicamente e no final reduzi-lo a metal livre. O uso do calor para alterar ou reduzir o mineral é chamado pirometalurgia. A calcinação é um bom exemplo, o mineral é aquecido e na sua decomposição elimina um produto volátil (BROWN, 2007).



### *Hidrometalurgia*

As operações pirometalúrgicas necessitam de grandes quantidades de energia e, geralmente, é uma fonte de poluição atmosférica, sobretudo pelo dióxido de enxofre. A hidrometalurgia é o uso de processos químicos que ocorrem em soluções aquosas para separar o mineral de seu minério ou um elemento específico de outros. Na lixiviação, um minério é tratado com reagente aquoso para dissolver um componente seletivamente (BROWN, 2007).

## **3.8.2. METALURGIA DO COBRE**

Os principais minérios utilizados na metalurgia do cobre são: o cobre nativo, cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), tenorita ( $\text{CuO}$ ), malaquita [ $\text{Cu}_2\text{CO}_2(\text{OH})_2$ ], azurita [ $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ], calcocita ( $\text{CuS}$ ), bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}$ ) e calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) (MELLO, 1982).

A principal fonte de cobre está nos sulfetos, os quais contêm quantidades variáveis de cobre e ferro. Os métodos exatos empregados na extração variam de acordo com o minério e com a região. As fases do processo podem ser resumidas com segue:

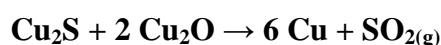
- 1) Concentração do minério por flotação;
- 2) Ustulação do minério;
- 3) Fusão (produção do Mate);
- 4) Transformação do Mate em Cobre Negro;
- e) Refinação do Cobre Negro.

1) *Concentração do Minério* – Efetua-se isto triturando o minério até um pó fino, separando depois as partículas metalíferas, por agitação com água e reagentes adequados, de modo que a espuma formada retenha o constituinte que se deseja obter do minério primitivo. Escoa-se e recolhe-se a espuma. Deste modo, minérios de qualidade inferior, que antes não podiam ser fundidos economicamente, são agora concentrados.

2) *Ustulação do Minério* – Ustula-se o minério num forno constituído por uma fila vertical de nove ou mais fornalhas circulares. Carregando-se a fornalha superior com o minério, este desce gradativamente de fornalha em fornalha. Habitualmente, não se necessita de combustível, uma vez que a oxidação do enxofre, contido no minério, fornece calor suficiente para que o processo se mantenha em funcionamento.

3) *Fusão (produção de mate)* – Efetua-se esta etapa do processo em fornos de revérbero (são fornos que refletem o calor na forma de luz, tornando-se possível o controle de temperatura através de pirômetros). Num desses fornos aquece-se o minério ustulado, e o cobre nele presente, combina-se com o enxofre formando sulfeto cuproso. A mistura de sulfetos de cobre e ferro fundido constitui o mate, e a escória, flutua na superfície deste.

4) *Transformação em cobre negro* – Derrama-se o mate fundido num conversor revestido com magnesita, adicionando-lhe sílica. Insufla-se um jato de ar através da massa fundida oxidando-se o enxofre, o ferro e outros metais. Os óxidos voláteis desprendem-se, e o óxido de ferro combina-se com a sílica para formar a escória continua-se a insuflação, até que se acham presentes o sulfeto e o óxido cuproso em quantidade conveniente para que se processe a reação:



Quando o mate se transformou completamente em cobre (deixa de liberar gás), interrompe-se o jato de ar e derrama-se o cobre. À medida que o cobre esfria, desprende-se o dióxido de

enxofre que se acha dissolvido, dando-lhe um aspecto cheio de bolhas. O produto é conhecido como cobre negro.

5) *Refinação do cobre negro* – No método, funde-se cobre negro, num forno de revérbero, através do qual passa uma corrente de ar. Todo enxofre residual é eliminado sob a forma de dióxido de enxofre (gás), os minerais indesejados, mais leves, são retirados por meio de uma escumadeira e o metal, que ainda contém óxido cuproso é fundido com carbono coque que é redutor fazendo com que se formem hidrocarbonetos, que, borbulhando através do mate fundido, reduzem o óxido a metal resultando num produto com 99,5% de pureza. Quando se necessita um metal de elevado grau de pureza ou quando o ouro e a prata encontram-se presentes em quantidades recuperáveis, torna-se a refinar o cobre por eletrólise. Para isto, num banho contendo cerca de 15% de sulfato de cobre e 5% de ácido sulfúrico, e entre cátodos delgados de cobre puro, suspendem-se as lâminas do metal bruto, que funcionam como ânodo. Quando se passa a corrente, o cobre dos ânodos se dissolve depositando-se puro nos cátodos, o que significa que, em última análise, o processo consiste na transferência do cobre do ânodo para o cátodo. As impurezas existentes no ânodo ficam dissolvidas ou depositam-se sob a forma de lodo, em torno dele (barro anódico).

Apontamentos denotam utilização do cobre pelo homem há mais de 5000 anos. Sua metalurgia provém 4000 A.C., no Egito e na Mesopotâmia pelo processo via seca, queima e redução. Pouco se sabe a respeito da mineração e operações metalúrgicas do cobre nos séculos que sucederam a era romana. A partir de 922 D.C. sua mineração reiniciou-se em Frankenberg, nas montanhas do Erz, expandindo-se para Rammelsberg, no Harz em 968 e em 1156 no Kupferberg, na Silésia. No século XIV foi feita na Inglaterra uma tentativa séria de conseguir uma produção de cobre e latão. Técnicos alemães em 1564 iniciaram os trabalhos nas velhas minas de Cumberland. O primeiro forno mecânico foi construído em 1851, mas, somente em 1860 que começaram a ser usados fornos de ustulação com aproveitamento do calor de combustão do enxofre, o que também permitia a obtenção de ácido sulfúrico a partir dos gases de ustulação. Todavia, com o aperfeiçoamento dos processos úmidos, de data bastante recente, adentra a uma metalurgia moderna, especificamente para o cobre, a eletrometalurgia (MELLOR, 1955, BOER, 1982, RUSSEL, 2006).

Atualmente aplica-se o processo pirometalúrgico para minérios sulfetados e hidrometalúrgico para a extração de minérios com baixo teor. Porém, a obtenção do metal com alto teor de pureza 99,9%, somente por refino eletrolítico (BROWN, 2007).

## *Eletrometalurgia*

Muitos processos usados para reduzir minerais metálicos ou metais refinados são baseados na eletrólise, processos chamados de maneira geral eletrometalurgicos. Na purificação do cobre, placas do metal bruto funcionam como ânodo na célula eletrolítica e, folhas delgadas do metal puro, são os cátodos. O eletrólito é uma solução ácida de sulfato de cobre. Aplicando uma tensão controlada o ânodo sofre oxidação produzindo cobre na forma de cátion ( $\text{Cu}^{+2}$ ) que, na seqüência, é reduzido no cátodo obtendo-se assim cobre 99,9% (BROWN, 2007).

### **3.9. SOLUBILIZAÇÃO DO RESÍDUO**

A solubilização em meio aquoso foi o processo utilizado neste trabalho para a extração do cobre e do níquel, os dois principais metais contidos no resíduo. O material foi atacado em meio ácido, a quente e a frio, para a solubilização dos metais em estudo.

Em laboratório soluções aquosas são convenientemente preparadas através de um tratamento químico escolhido, de acordo com a natureza da amostra. Este tratamento químico, que pode ser suave ou energético, ácido ou básico, em solução ou por fusão, é chamado usualmente de “abertura”.

“Abertura” com água é utilizada no caso de compostos solúveis e executada em equipamentos de vidro. Materiais carbonatados e óxidos metálicos cujos metais apresentam baixo potencial de redução, também são solubilizados com ácido clorídrico em equipamentos de vidro.

Ácido nítrico ou água régia são utilizados para o ataque e solubilização a óxidos de metais ou metais, que apresentam elevado potencial de redução. Dentro deste perfil, encontram-se alguns metais nobres como o cobre e a prata. O processo também é executado em equipamentos de vidro porque recipientes de platina são dissolvidos por água régia. Já o ácido fluorídrico, é utilizado para a solubilização de materiais silicosos processo esse, executado em cápsula ou cadinho de platina (BACCAN, 1979).

Neste trabalho deu-se principal atenção à solubilização por ácido sulfúrico e ácido clorídrico. Por uma série de fatores que serão vistos posteriormente, o ácido clorídrico foi o que melhor se adaptou ao processo.



### 3.9.1. EXTRAÇÃO DE CÁTIOS METÁLICOS EM MEIO AQUOSO

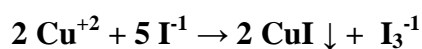
A extração em faixas específicas de pH, é um dos métodos mais eficazes para a obtenção de metais em meio aquoso. O processo baseia-se em reações químicas específicas, com formação de produtos insolúveis ao meio ou com baixo coeficiente de solubilidade. Dentre os reagentes utilizados para este fim, os mais utilizados são os hidróxidos e os carbonatos que produzirão carbonatos e hidróxidos específicos. A faixa de precipitação para alguns hidróxidos metálicos são apresentados tabela 3.1.

**Tabela 3.1.** Faixa de precipitação de alguns hidróxidos metálicos.

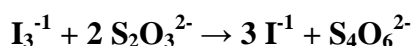
<b>Íon precipitado</b>	<b>Faixa de pH de precipitação</b>
Fe <sup>3+</sup>	1,7 até 4,3
Fe <sup>2+</sup>	5,0 até 7,5
Cr <sup>3+</sup>	4,5 até 7,5
Cu <sup>2+</sup>	5,5 até 8,0
Zn <sup>2+</sup>	6,5 até 8,5
Ni <sup>2+</sup>	6,5 até 9,3
Cd <sup>2+</sup>	8,0 até 10,0

A remoção do cobre da solução produzida após ataque do resíduo em meio ácido foi em pH na faixa de 5,5 até 7,0 ajustado com hidróxido de sódio e o níquel, entre 7,0 e 10,0 através de reação com a mesma base (FÖLDES, 1973).

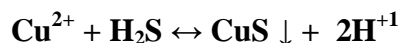
VOGEL, 1981 e, ALEXÉEV, 1982 apresentam ensaios os quais foram executados em meio a reações específicas, como alternativas, para extração dos cátions metálicos. O iodeto de potássio precipita o cátion Cu<sup>2+</sup> como iodeto de cobre (I).



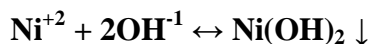
A formação do íon I<sub>3</sub><sup>-1</sup> produz ao sistema uma forte coloração marrom o que dificulta a visualização do precipitado Adicionando-se um excesso de tiosulfato de sódio, os íons I<sub>3</sub><sup>-1</sup> são reduzidos a íons iodeto incolores e a coloração branca do precipitado torna-se visível.



O iodeto de cobre obtido via precipitação é separado por filtração. Outra maneira de se obter cobre é como sulfeto de cobre a partir de uma solução ácida, recebendo na seqüência a adição de ácido sulfídrico. Obtém como produto desta reação, um precipitado de sulfeto de cobre.



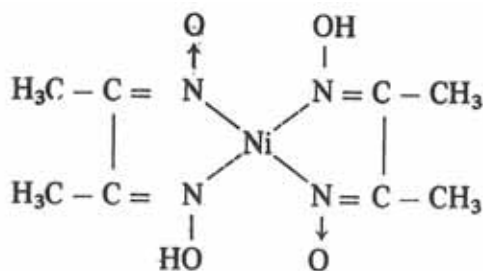
O níquel por sua vez, pode ser obtido na forma de hidróxido de níquel, pela adição de hidróxido de sódio ou potássio ao meio o qual se encontra.



Também pode ser removido na forma sulfeto insolúvel em meio levemente alcalino na presença de sais de amônia



ou através da reação específica com dimetilglioxima



### 3.10. PISOS E REVESTIMENTOS ESMALTADOS

Pisos e revestimentos cerâmicos são peças utilizadas na construção civil obtidas pela queima de aglomerados argilosos, prensados em moldes de acordo com as especificações que atendam o mercado consumidor, tanto para fins técnicos como para fins decorativos. Uma das fases do processo produtivo, antes da queima, consiste na aplicação de uma primeira camada que funciona como elo entre o suporte cerâmico e o esmalte, chamada de engobe. Na seqüência, uma segunda camada, esta de esmalte que vitrifica durante a queima e dá o acabamento final ao produto. Fazem parte da composição do esmalte de acabamento os metais chamados pesados, que são os metais cromóforos.

#### 3.10.1. ESMALTES CERÂMICOS E APLICAÇÃO

Esmalte é o termo mais difundido e aceito, refere-se a vidrados opacos em geral cujo significado deriva do inglês “enamel” (vidrado cerâmicos sobre chapa metálica). Os

vidrados cerâmicos são capas finas de natureza vítrea, com ocasional presença de fases cristalinas não fundidas ou recristalizadas, preparadas a partir de misturas que em fusão se unem intimamente a um suporte cerâmico, insolúveis e impermeáveis a líquidos e gases. Classificam-se dentro do grupo das substâncias vítreas ou vidros, portanto, devem ser estudados como tais (RENAU, 1994).

A esmaltação inicia-se com a aplicação do engobe que é uma mistura de materiais inorgânicos predominantemente argilosos, finamente moídos e aplicados por via úmida. Forma uma camada com baixa vitrificação, uma interface entre o corpo cerâmico e o esmalte sobre ele aplicado. Tem como função cobrir as imperfeições da superfície do corpo cerâmico promovendo um fundo geralmente branco e homogêneo em condições de receber o esmalte. Seguindo o processo faz-se a aplicação do esmalte, também uma mistura de materiais inorgânicos, onde o componente predominante é a frita que finamente moído, semelhante ao engobe, é aplicado por via úmida.

Os esmaltes utilizados na fabricação industrial de pisos e revestimentos cerâmicos apresentam maior ou menor concentração de fritas em suas composições. Essa concentração no esmalte depende do tipo de produto e do ciclo de queima. Em linhas gerais pode-se dizer que a concentração de fritas de um esmalte diminui com o aumento da temperatura de queima, visto que diminui a proporção de fundentes necessários. Há de se ter em conta que estas proporções devem ser tomadas com cautela devido à existência de exceções, como é o caso das composições para monoporosa, nas quais a parte fritada chega a 90% e se utilizam temperaturas entre 1080°C a 1120°C (LÓPEZ, 2001).

No desenvolvimento deste trabalho foram produzidas composições diversas de engobes e esmaltes, no Laboratório de Cerâmica da Unesp de Rio Claro e, aplicados sobre corpos de prova também produzidos no mesmo laboratório, simulando o processo industrial. O teste proporcionou entendimentos do comportamento desses componentes e do corpo cerâmico desde a concepção até o produto final.

### **3.11. MATÉRIAS-PRIMAS USADAS NA PRODUÇÃO DE ESMALTES CERÂMICOS E ENGOBES**

São inúmeras as variações de composições tanto para engobes como para esmaltes cerâmicos. Essas variações ocorrem em função da região de obtenção das matérias-primas, do processo produtivo e do produto final que se quer obter. Na seqüência serão apresentadas as matérias-primas que de modo geral ocupam todas as composições.

### *Fritas*

São vidros fragmentados, resultantes da fusão de matérias-primas inorgânicas em pó, introduzidas num forno de fusão, onde se decompõe, reagem entre si e transformam-se em uma massa líquida viscosa, bruscamente resfriada por água ou ar, adquirindo a forma de grãos ou lascas (PEDRASSANI, 2005).

### *Argila*

Designa-se como argila um material cujas propriedades são de plasticidade quando molhada e que se converte em uma massa dura e vítrea ao ser queimada a uma temperatura conveniente. Pertence a uma grande família de minerais, a dos aluminossilicatos, formados pelos elementos silício (Si), alumínio (Al) e oxigênio (O) e, em menores proporções, magnésio (Mg), ferro (Fe), cálcio (Ca). Na produção de esmaltes cerâmicos utilizam-se as argilas brancas que apresentam baixo teor de ferro, porém, são argilas refratárias (CHAGAS, 1996).

### *Quartzo*

O quartzo é a forma cristalina predominante da sílica ( $\text{SiO}_2$ ) introduzida como matéria-prima na forma de areia quartzífera finamente dividida. Sua introdução na composição de um esmalte cerâmico tem como função a diminuição da plasticidade e do coeficiente de dilatação (RENAU, 1994).

### *Feldspatos*

Pertence a família dos aluminossilicatos tendo na sua composição potássio, sódio, cálcio e, mais raramente, bário. Adicionado ao esmalte cerâmico tem a função de fundente sendo que, feldspatos sódicos puros são muito mais fundentes que os potássicos puros (RENAU, 1994).

### *Talco*

O mineral talco, é um filossilicato de magnésio hidratado, com fórmula teórica  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . É uma rocha mole, untuosa ao tato, correspondendo a 31,8% de MgO,

63,5% de SiO<sub>2</sub> e 4,7% de H<sub>2</sub>O. Pode entrar na composição de esmaltes (vidrados) como fundente, substituindo parcialmente o feldspato. Aumenta a resistência do vidro frente a ataques ácidos e reduz a expansão por umidade (RENAU, 1994).

### *Caulim*

Também um mineral da família dos aluminossilicatos formado principalmente pela caulinita cuja fórmula é Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O e haloisita de fórmula Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O. O caulim melhora as condições suspensivas dos esmaltes e engobes e, juntamente com o feldspato, são os fornecedores de alumina ao vidro (RENAU, 1994).

### *Alumina*

A alumina cuja fórmula é Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eleva a resistência mecânica, química e da capa vítrea impedindo a cristalização de outros elementos. Também, durante a queima, aumenta a viscosidade do sistema vítreo (RENAU, 1994).

### *Silicato de zircônio*

Opacifica em quantidades compreendidas entre 10% e 15%. Aumenta a viscosidade do sistema vítreo e a resistência química. Reforça o efeito opacificante com a adição da alumina.

### *Carboximetilcelulose*

É um polímero aniônico derivado da celulose e solúvel em água que é utilizado como espessante, estabilizante e agente de suspensão na composição do esmalte cerâmico.

### *Hexametáfosfato de Sódio*

É um vidro de fosfato de sódio solúvel em água que se comporta como um defloculante excelente, sendo comumente usado para afinar esmaltes cerâmicos e engobes.

### *Silicato de sódio*

É o defloculante mais popular para as argilas e para as barbotinas com argilas. Normalmente é usado em conjunto com carbonato de sódio. Eficiente, confiável e barato, também é utilizado para diminuir a viscosidade do esmalte cerâmico.

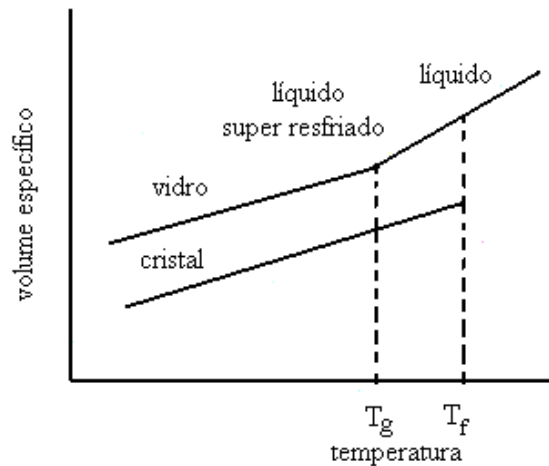
### **3.12. CARACTERÍSTICAS GERAIS DE ESMALTES E VIDRADOS**

Vidrados pertencem ao grupo das substâncias vítreas ou vidros. Vidros freqüentemente são definidos como líquidos super resfriados que à temperatura ambiente tem a aparência de sólidos proporcionados por sua rigidez mecânica derivada do extraordinário aumento de viscosidade da massa fundida, mas não podendo considerá-los como tal, já que possuem estrutura amorfa. Do ponto de vista mecânico os vidros são sólidos, ou ao menos se comportam como tal, porém, se for considerado pela sua estrutura tem grande semelhança com os líquidos, ou seja, um corpo no estado vítreo estruturalmente congelado (PAUL, 1982).

#### *Transição Vítreas ( $T_g$ )*

A transição vítrea,  $T_g$ , é definida como um fenômeno no qual uma fase amorfa sólida apresenta, com alteração da temperatura, uma mudança mais ou menos brusca nas suas propriedades termodinâmicas derivativas, tais como calor específico e o coeficiente de expansão térmica (ZARZYCKY, 1991).

O fenômeno da transição vítrea é mais facilmente compreendido acompanhando a variação de alguma propriedade física ou termodinâmica de um líquido que é resfriado. Como exemplo destas propriedades pode ser citado o volume específico, o coeficiente de dilatação, o índice de refração, o calor específico, a condutividade térmica, etc. Na figura 3.9 está esquematizada a variação do volume específico, com o resfriamento de um líquido (MAIA, 2003).



**Figura 3.9.** Relação entre volume específico de um vidro e de um cristal com mesmas composições, em função da temperatura.

Quando um líquido é super-resfriado, abaixo de sua temperatura de fusão,  $T_f$  ele contrai rápida e continuamente, em virtude dos rearranjos atômicos, visando um empacotamento mais compacto. Abaixo da transição para vidro, ou temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , não ocorrem mais rearranjos devido ao aumento da viscosidade, e a contração remanescente é causada somente pela redução das vibrações térmicas (VAN VLACK, 1992).

#### *Estado Vítreo*

Estado vítreo é um estado particular da matéria, ao qual o vidro pertence. As principais propriedades do estado vítreo são (SCHOLES, 1975):

1. Ausência de estruturas cristalinas; as substâncias pertencentes ao estado vítreo são amorfas;
2. Não tem ponto de fusão definido. O vidro quando aquecido amolece gradualmente até ter a sua viscosidade tão reduzida, que se comporta como um líquido;
3. O vidro não desvia o plano de polarização da luz, ou seja, não apresenta o fenômeno da birrefringência;
4. O vidro não é estável em altas temperaturas. Mantido por longo tempo a uma temperatura acima de  $T_g$ , pode cristalizar, e a esse fenômeno se dá o nome de devitrificação;
5. Geralmente são transparentes, mas existem vidros translúcidos e até opacos;
6. São bons isolantes de calor e de eletricidade.

## Estrutura Vítrea

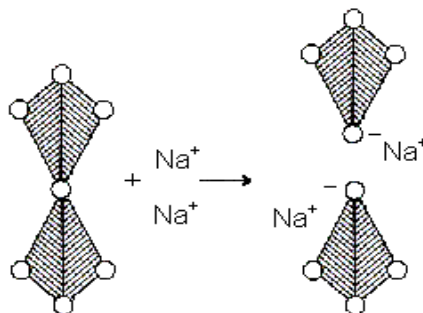
Após examinar sistematicamente a estrutura formada por poliedros com diferentes coordenações, Zachariasen mostrou que um óxido formador de vidro deve satisfazer ao conjunto de regras mencionadas em seguida:

A primeira propõe que a unidade básica dos vidros de silicatos consiste em uma combinação de tetraedros de  $\text{SiO}_4$ . Desta maneira, para formação de um vidro, é necessário que um átomo de silício seja coordenado por quatro átomos de oxigênio, com valência -2, arranjados numa simetria tetraédrica, como mostrada na figura 3.10.



**Figura 3.10.** Tetraedro de  $\text{SiO}_4$ .

A segunda regra diz que os óxidos dos elementos eletropositivos tais como sódio, potássio e cálcio, durante a fusão, entram na estrutura dos silicatos como íons, os íons oxigênio negativos constituindo os vértices do tetraedro e os íons positivos sódio, potássio e outros situando no espaço entre os tetraedros. Desta forma, os ânions oxigênio promovem o rompimento de ligações Si-O-Si produzindo os chamados oxigênios não-ponteantes, figura 3.11.



**Figura 3.11.** Formação de oxigênios-não-ponteantes na estrutura do tetraedro de  $\text{SiO}_4$ .

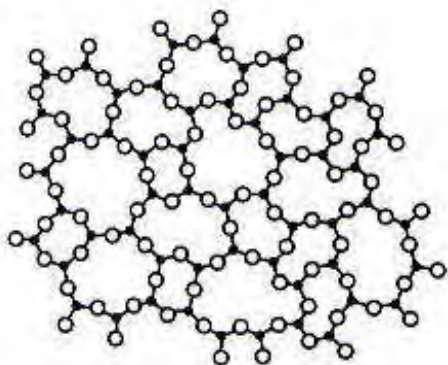
Pela terceira regra, o modo pelo qual essas unidades tetraédricas se juntam, depende do número de átomos de silício e de oxigênio. No quartzo e em outras formas de sílica com



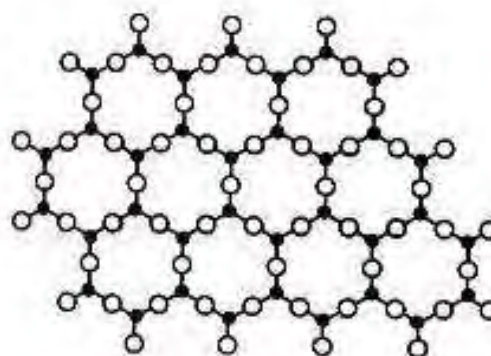
fórmula  $\text{SiO}_2$ , como só existem dois oxigênios por silício, cada oxigênio serve de interligação entre dois tetraedros, formando uma estrutura cristalina rígida conforme figura 3.12.

A quarta regra determina que os tetraedros sejam ligados pelos vértices e nunca por faces ou arestas. O elemento de ligação entre dois tetraedros é o oxigênio figura 3.11.

Na estrutura cristalina, cada tetraedro tem uma posição determinada, repetitiva e simétrica. No caso do vidro, essa estrutura é desordenada e não repetitiva, e varia de acordo com a história térmica do vidro, ou seja, depende da taxa de resfriamento do vidro quando passou de líquido para sólido. As figuras 3.12 e 3.13 representam a distribuição dos átomos de silício e oxigênio na estrutura da sílica vítrea e da sílica cristalina (MAIA, 2003).



**Figura 3.12.** Estrutura da sílica vítrea.



**Figura 3.13.** Estrutura da sílica cristalina.

#### *Densidade aparente de esmaltes e engobes*

A massa específica aparente de um engobe ou esmalte é obtida e representada através do quociente da massa da amostra em determinação pelo volume aparente da mesma. Matematicamente calcula-se DA pela fórmula

$$DA = \frac{M}{V}$$

Os valores obtidos na determinação do DA são acompanhados das grandezas  $\text{g/cm}^3$  ou ainda  $\text{kg/l}$ . É necessária a determinação e a padronização da densidade para cada vidrado em utilização, especificamente no caso das monoporosas, revestimentos cerâmicos com

absorção de água entre 6% e 10%, que serviram como suporte neste estudo, varia entre 1,6 g/ml e 1,8 g/ml (PEDRASSANI, 2005).

### *Viscosidade*

A viscosidade é a medida do atrito interno de um fluido e está relacionada com a facilidade de escoamento deste fluido. Gases escoam com maior facilidade que os líquidos, de modo que a viscosidade dos gases é menor que a dos líquidos. Entre os líquidos, encontram-se diferenças acentuadas de facilidade de escoamento: água escoam mais facilmente que óleo, portanto, a água tem uma viscosidade menor que o óleo (BRUNETTI, 2008).

### *Expansão térmica do vidro*

A maioria dos materiais sólidos se expande quando é submetida a um aquecimento e se contrai quando é submetido a um resfriamento (JUNIOR, 1985).

Como todas as substâncias sólidas, o vidro se expande com o calor. A expansão do vidro não é uniforme para todas as temperaturas. A expansão dos diferentes vidros depende, também, de suas composições químicas. A expansão térmica é expressa pelo coeficiente de expansão,  $\alpha$ . O coeficiente de expansão linear dos vidros é usado para caracterização dos diferentes tipos de vidros.

O coeficiente de expansão linear é definido como a fração do comprimento de uma peça de vidro, que aumenta pela elevação de um grau de temperatura. Como a expansão não é uniforme em todas as temperaturas, deve-se indicar em qual intervalo de temperatura foi realizada a medida de expansão. A expressão matemática do coeficiente de expansão é:

$$\frac{\Delta L}{L_o} = \frac{L(T) - L_o}{L_o} = \alpha \Delta T$$

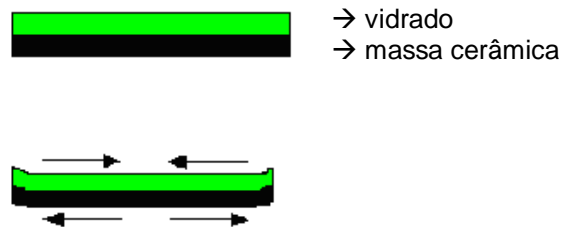
$$L(T) = L_o (1 + \alpha \Delta T)$$

$$\alpha = \frac{1}{L_o} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T}$$

onde  $\Delta L$  é a variação no comprimento da amostra,  $L_0$ , é o comprimento inicial,  $L$ , é o comprimento da amostra na temperatura  $T$ , e  $\Delta T$  é a variação do comprimento no intervalo de temperatura  $\Delta T$ . A unidade de medida de  $\alpha$  é  $^{\circ}\text{C}^{-1}$ .

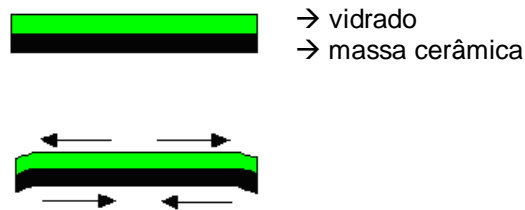
Uma vez aplicado sobre o corpo cerâmico, o vidrado formado durante a queima pode se comportar de três maneiras diferentes de acordo com seu coeficiente de expansão durante o resfriamento. O comportamento considerado normal dá-se quando os coeficientes de expansão suporte-vidrado são equivalentes. Neste caso, haverá um acoplamento rígido entre a interface vidrado-suporte não ocorrendo deformações no produto final. Não havendo acordo entre o suporte e o vidrado também não haverá um acoplamento rígido entre a interface vidrado-suporte ocorrendo contrações com taxas diferentes e na temperatura ambiente essa diferença de contração vai deformar as peças, tornando-as côncavas ou convexas.

Na figura 3.14, o vidrado se encontra sob tensão de tração. Entretanto, se não ocorre a concavidade, na temperatura ambiente as dimensões da superfície do vidrado serão maiores que a massa cerâmica.



**Figura 3.14.** Vidrado sob tensão de tração.

No caso do vidrado contraindo menos que o suporte, ambos apresentarão retrações diferentes provocando deformação da peça, tornando-a convexa, como mostrado na figura 3.15. Neste caso, o vidrado se encontra sob tensão de compressão e poderá ocorrer a perda da aderência do vidrado e, conseqüentemente, o lascamento.



**Figura 3.15.** Vidrado sob tensão de compressão.

### *Propriedades mecânicas do vidro*

Devido a sua elevada viscosidade na temperatura ambiente, o vidro cerâmico apresenta baixa elasticidade, um comportamento mecânico análogo aos vidros são os sólidos propriamente ditos.

Quando a tensão aplicada para deformar o vidro supera o limite de elasticidade, ele sofre fratura, sem que ocorra escoamento, um comportamento observado comumente em testes de tração de amostras de metais. Portanto, o vidro é considerado um material frágil. O vidro não sofre deformação plástica macroscópica permanente. Em temperaturas acima do ponto de tensão, o vidro sofre deformação por escoamento viscoso.

Uma propriedade mecânica interessante em materiais vítreos é a dureza, que pode ser definida como uma medida da resistência do material a uma deformação plástica localizada. Segundo escala Mohs, o vidro apresenta dureza variando entre 5 (apatita) e 7 (quartzo). Um vidro é tão mais resistente à abrasão quanto maior for a sua dureza (BABCOCK, 1977).

O alongamento produzido ao submeter um vidro a uma força deformante depende da força das ligações. Os materiais rígidos apresentam forças de ligações mais fortes, conseqüentemente, maior módulo de elasticidade. Alguns fatores podem contribuir para produzirem alterações do módulo de elasticidade, são eles:

- Óxidos alcalinos diminuem o módulo de elasticidade no seguinte sentido **Li<sub>2</sub>O < Na<sub>2</sub>O < K<sub>2</sub>O**;
- Metais alcalinos terrosos, alumina, boro, opacificantes ou qualquer heterogeneidade aumentam o módulo de elasticidade;
- A porosidade é um fator que contribui para a diminuição do módulo de elasticidade;
- Vidrados resfriados rapidamente apresentam diminuição no módulo de elasticidade devido à estrutura final apresentar maior volume;

- O módulo de elasticidade sofre diminuição com o aumento de temperatura. O gradual enfraquecimento das ligações reticulares e a intensidade das vibrações térmicas são responsáveis pelo fenômeno (RENAU, 1994).

### *Propriedades ópticas dos vidrados*

A opacidade é o resultado da dispersão da luz em um meio heterogêneo uniformemente distribuído.

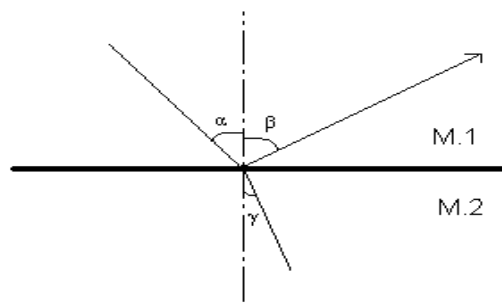
A opacificação depende da diferença entre as velocidades de propagação da luz entre os meios distintos que compõem o esmalte. O fenômeno se caracteriza pelo índice de refração ( $\eta$ ) que se define como a relação entre as velocidades de propagação da luz no vácuo e num outro determinado meio.

$$\eta = \frac{c}{v}$$

Ao variar a velocidade de propagação da luz devido à troca do meio, sua direção sofrerá desvios. Defini-se o índice de refração segundo a expressão:

$$\eta = \frac{\text{sen } \alpha}{\text{sen } \gamma}$$

onde  $\alpha$  é o ângulo da luz incidente e  $\gamma$  é o ângulo de luz refratado. A refração da luz incidente é demonstrada no modelo figura 3.16.



**Figura 3.16.** Modelo representativo de refração.

O índice de refração,  $\eta$ , depende do comprimento de onda da luz. Normalmente, decresce com o aumento do comprimento de onda.

A transparência de um vidro está diretamente ligada ao seu índice de refração. A presença de partículas cristalinas, bolhas, fases imiscíveis uniformemente distribuídas provocam a opacidade. Quanto maior a diferença entre os índices de refração do opacificante e do vidro maior será a opacidade (RENAU, 1994).

Estas propriedades são aproveitadas na indústria cerâmica, para diversificação dos aspectos visuais dos produtos.

### *Resistência química dos vidrados*

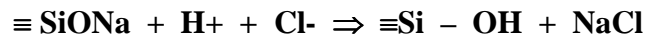
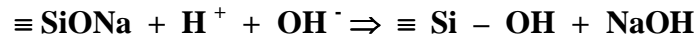
Denomina-se resistência química ou durabilidade, a propriedade dos vidros resistirem mais ou menos à ação dos agentes naturais ou artificiais. Dentre os naturais podem ser citados os gases da atmosfera, umidade do ar e a água, dentre os artificiais, ácidos, álcalis e produtos de limpeza.

A grande resistência química dos vidros resulta da própria natureza da sílica, que também é resistente aos agentes químicos. A sílica é praticamente insolúvel em água e nas soluções neutras exceto as altas temperaturas. Os ácidos têm pouco efeito sobre a sílica, com exceção do ácido fluorídrico, e a altas temperaturas do ácido fosfórico, porém, a solubilidade da sílica aumenta com a alcalinidade das soluções. Há diferença entre o ataque ao vidro pela água, ácidos, soluções alcalinas e ácido fluorídrico, enquanto os dois primeiros extraem os íons superficiais alcalinos e alcalinos terrosos, os dois últimos atacam a própria estrutura do vidro destruindo-a.

O ataque do vidro pela água, chamado ataque hidrolítico, faz a extração dos íons alcalinos da superfície substituindo-os por íons  $H^+$ . O que ocorre é uma difusão e desintegração. Inicialmente, os íons hidrogênio se difundem no vidro substituindo os íons sódio, os quais se difundem na solução, produzindo uma camada hidratada na superfície do mesmo.

Ocorre no vidro uma hidrólise das ligações Si-O-R, onde R é um íon alcalino ou alcalino-terroso ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{++}$  etc). Estes íons formam um sal solúvel em água e são substituídos pelos íons  $H^+$ , algumas vezes com uma molécula de água formando o íon  $H_3O^+$ . Desse modo, a ligação inicial Si-O-R é substituída por Si-O-H. Forma-se na superfície do vidro um gel de Si-OH, que com o tempo se torna cada vez mais espessa, diminuindo a velocidade da reação.

O ataque dos ácidos, com exceção do ácido fluorídrico, ocorre de modo idêntico ao ataque hidrolítico.



Os vidros são atacados muito mais rapidamente porque os íons  $\text{OH}^-$  reagem com as ligações  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ , que formam a estrutura do vidro quebrando-as.

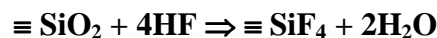
No caso do ataque com ácido fluorídrico, o efeito é diferente devido à agressividade desse ácido. Os íons  $\text{F}^-$  resultantes da forte dissociação do ácido em meio aquoso, deslocam os íons  $\text{OH}^-$  unidos tetraedricamente aos íons silício. Esta substituição é facilitada pela grande semelhança de tamanho de ambos os íons.



Analogamente pode atuar sobre as pontes de oxigênio;



Dessa forma destrói progressivamente o retículo silícico para formar o tetrafluoreto de silício volátil;

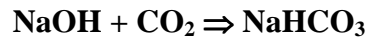


ou formando fluosilicatos alcalinos;



Existe um tipo de ataque peculiar, que é o ataque do vidro pelo intemperismo, ou seja, o ataque pela umidade e pelos ácidos existentes na atmosfera. Nesse caso, geralmente, o ácido que ataca o vidro é o gás carbônico, e a reação de ataque é representada pela equação:





A troca de íons sódio por íons hidrogênio na superfície do vidro aumenta o pH da solução, pois o volume é pequeno. O ataque inicialmente produz uma solução de hidróxido de sódio, a qual se concentra por evaporação atacando fortemente o vidro, resultando em manchas ou uma superfície fosca.

Freqüentemente, o álcali dissolvido do vidro reage com o gás carbônico do ar, formando estruturas cristalinas de bicarbonato de sódio e sílica. Se esse ataque não for muito severo, esses depósitos cristalinos podem ser eliminados pela lavagem com solução diluída de HCl ou mesmo água, deixando a superfície sem marcas visíveis, porém, se o ataque for muito severo a superfície fica permanentemente arruinada (MAIA, 2003).

#### *Devitrificação ou Cristalização*

Devitrificação é uma cristalização indesejada e descontrolada do vidro durante o seu resfriamento, de acordo com conceito industrial. Normalmente ocorre na superfície dos vidros, onde muitos núcleos estão disponíveis. A superfície torna-se coberta com uma camada opaca e a peça final pode perder seu valor.

A produção de artigos de vidro de boa qualidade depende da habilidade de se levar o vidro através dos estágios de preparação e da devitrificação controlada. Atualmente existem diversos tipos de vidros que adquirem propriedades físico-químicas muito interessantes, do ponto de vista de aplicações práticas, após terem passado por um estágio controlado de devitrificação. Tais vidros são conhecidos como vitro-cerâmicos.

A cristalização pode causar perda de transparência, por outro lado, uma cristalização controlada pode aumentar a resistência mecânica da capa vítrea aumentando sua resistência frente à abrasão (RAWSON, 1991, EMILIANI VOL.I, 1999).

### **3.13. PIGMENTOS CERÂMICOS**

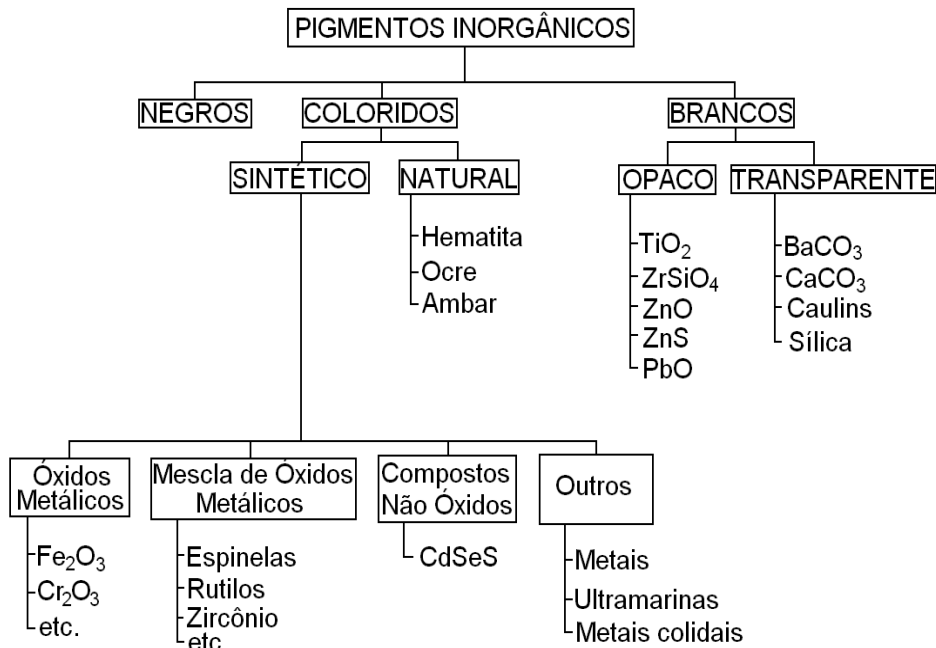
Pigmentos cerâmicos são estruturas inorgânicas capazes de emitir cor, estáveis a altas temperaturas e ao ataque de agentes químicos. Resiste aos ataques agressivos causados pelos vidrados devido à ação fundente de seus componentes, em outras palavras, são compostos insolúveis ou de solubilidade insignificante.



A condição e insolubilidade deve ser mantida apesar do tamanho reduzido das partículas do pigmento, que normalmente está compreendida entre 1 e 10  $\mu\text{m}$ , já que partículas com tamanho superior a 10  $\mu\text{m}$  o olho humano pode vê-las de forma individualizada no vidrado.

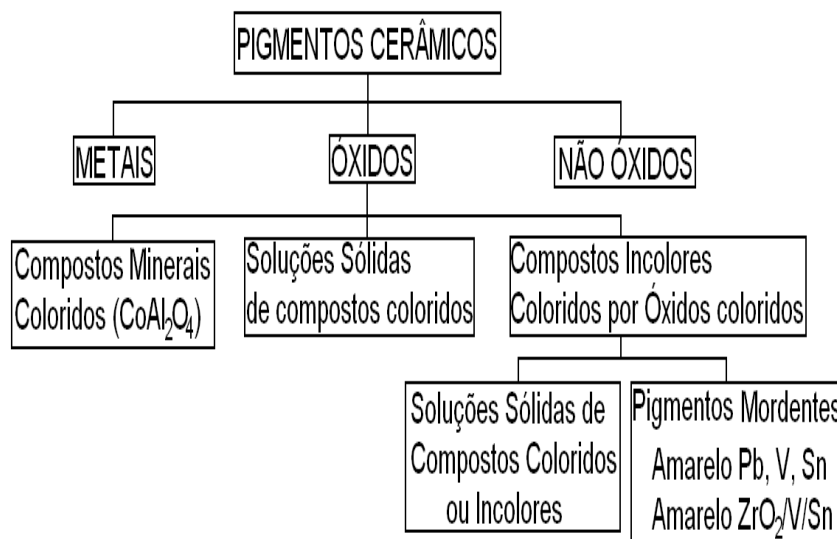
### 3.13.1. CLASSIFICAÇÃO DOS PIGMENTOS CERÂMICOS

Muitos autores têm tentado classificar os pigmentos estabelecendo critérios claros e racionais para se ter uma forma lógica de ordenar os diferentes tipos de pigmentos existentes. A primeira tentativa foi feita tendo como critério a cor desenvolvida por cada pigmento, esta classificação se pode ver na figura 3.17.



**Figura 3.17.** Classificação dos pigmentos cerâmicos segundo a cor.

Estes critérios não parecem adequados do ponto de vista químico ou estrutural. Em 1968, foi apresentada uma classificação de forma mais sistemática dos pigmentos cerâmicos baseada na estrutura cristalina dos ditos produtos. Na figura 3.18, pode-se ver um esquema desta classificação. Pela forma física que produzem a cor no esmalte os pigmentos podem ser divididos em solúveis e insolúveis. Os insolúveis podem ser divididos em três grupos: cores produzidas por metais, por óxidos e por compostos não óxidos.



**Figura 3.18.** Classificação dos pigmentos cerâmicos.

A classificação mais recente e racional foi realizada pela Associação dos Fabricantes de Cores Secas dos Estados Unidos (DCMA). Esta classificação atendia as exigências da legislação sanitária deste país, que pede a caracterização de todos os pigmentos usados e produzidos em seu território.

Essa classificação separou 14 estruturas cristalinas, entre elas umas são mais importantes que outras devido à diferente estabilidade e características cromáticas.

Esta classificação identifica numericamente cada uma das categorias mediante um código de três cifras. A primeira cifra, que vai desde 1 a 14, identifica o grupo estrutural ou mineralógico, o segundo de 01 a 44, especifica os elementos químicos que a estrutura contém e o terceiro vai de 1 a 9 indicando a cor que produz o dito corante. A tabela 3.2. apresenta exemplos da classificação estrutural dos pigmentos cerâmicos da DCMA.

**Tabela 3.2.** Classificação de cores dos pigmentos cerâmicos da DCMA.

Número DCMA	Nome e estrutura cristalina
1-01-4	I- Badeleita – Badeleita amarela de zircônio-vanádio, $(Zr,V)O_2$
2-02-1	II- Borato – Borato púrpura de cobalto-magnésio, $(Co,MG)B_2O_3$
3-03-5	III- Coríndon-hematita – Coríndon rosa de cromo alumina, $(Al,Cr)_2O_3$
4-07-3	IV- Granada – Granada verde vitória, $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$
5-08-2	V- Olivina – Olivina azul de silicato e cobalto, $Co_2SiO_4$
6-09-8	VI- Periclasio – Periclasio cinza de cobalto-níquel, $(Co,Ni)O$
7-10-2	VII- Fenancita – Fenancita azul de silicato de cobalto-zinco, $(Co,Zn)SiO_4$
8-11-1	VIII- Fosfato – Fosfato violeta de cobalto, $Co_3(PO_4)_2$
9-13-4	IX- Priderita – Priderita amarela-esverdeado, $Ba_3Ni_2Ti_{17}O_{39}$
10-14-4	X- Pirocloro – Pirocloro amarelo de antimoniato de chumbo, $Pb_2Sb_2O_7$
11-15-4	XI- Rutilo-Casiterita – Rutilo amarelo de níquel, titânio e antimônio, $(Ni,Ti,Sb)O_2$
12-25-5	XII- Esfena – Esfena carmim de estanho-cromo, $CaSnSiO_5:Cr_2O_7$
13-26-2	XIII- Espinélio – Espinélio azul de aluminato de cobalto, $CoAl_2O_4$
14-42-2	XIV- Zircônio – Zircônio azul vanádio-zircônio, $(Zr,V)SiO_4$

A tabela 3.3. é uma complementação da tabela 3.2., classificação de cores segundo a norma DCMA.

**Tabela 3.3.** Códigos das cores segundo a classificação químico-estrutural da norma DCMA.

Cor	Código
Violeta e Vermelho Púrpuro	1
Azul e Turquesa	2
Verde	3
Amarelo e Amarelo Esverdeado	4
Vermelho, Rosa e Orquídea	5
Bege	6
Marrom	7
Cinza	8
Preto	9

Apesar de ser esta uma das classificações mais completas publicada até hoje em dia, está fora da classificação dos pigmentos cerâmicos os corantes de óxidos simples, os

sistemas salinos como os sulfurosos (Se, Au e Pt) e os pigmentos protegidos, que são chamados, segundo o caso, de inclusão ou mordentes.

### **3.13.2. ORIGEM DA COR NOS COMPOSTOS INORGÂNICOS**

A cor nos sólidos aparece porque normalmente é de alguma maneira sensível à luz visível. Em muitos casos, se um sólido colorido é irradiado com luz branca, parte da radiação do espectro visível é absorvida. A cor emitida, observada corresponde à radiação não absorvida com seu respectivo comprimento de onda. Os pigmentos mais usados na indústria cerâmica são aqueles compostos por elementos de transição, os quais se caracterizam por apresentar os orbitais *d* (para os metais de transição) e *f* (para as terras raras) incompletos e que possibilitam os fenômenos que são responsáveis pelo aparecimento de cores:

as transições eletrônicas dentro dos níveis *d-d*;

as transferências de carga, na qual um elétron é transferido entre um ânion e um cátion (LÓPEZ, 2001).

A cor de um vidro depende de sua composição química. Ao incidir um raio de luz sobre o vidro, parte da radiação é absorvida. Esta radiação pode ter a suficiente energia para alterar o estado eletrônico de valência dos átomos fazendo que um elétron salte de um orbital para outro mais externo. Essa transferência ocorre consumindo-se a energia recebida. A cor observada terá o comprimento de onda dado pela diferença entre a energia recebida menos a energia utilizada na transição de elétrons de um orbital para outro.

### **3.13.3. MECANISMOS DE COLORAÇÃO DE ESMALTES**

Dois são os mecanismos fundamentais de coloração de esmaltes:

- Corante cerâmico é o termo usado quando o elemento cromóforo, responsável pela cor, se dissolve no silicato fundido tomando parte da rede vítrea;
- Pigmentos cerâmicos em seu conceito mais simples são cristais coloridos por um ou mais elementos de transição. Não se dissolvem no silicato fundido, permanece em suspensão colorindo mediante opacificação (RENAU, 1994).

Comumente para os doadores de cor, tanto na literatura técnica como na linguagem industrial o termo usado é pigmento.

Tanto óxido de cobre e óxido de níquel, provenientes dos seus respectivos hidróxidos após calcinação e utilizados neste trabalho, se comportam como corante fazendo parte da estrutura vítrea formada durante o processo de queima. O óxido de níquel (NiO) é um corante muito energético e pouco confiável devido à variabilidade de sua valência e às condições de queima com a composição do vidro. Produz cores que vão do marrom ao caqui, verde e azul. Embora sendo um cromóforo problemático, o níquel se apresenta em várias composições comerciais (RENAU, 1994).

O óxido de cobre (CuO) produz cores verdes em esmaltes pouco alcalinos, ricos em chumbo ou boro com atmosfera de queima oxidante. Também em condições de queima oxidantes, é possível a obtenção de cores azuladas em esmaltes muito alcalinos (RENAU, 1994). O óxido de cobre também é utilizado para se dar o acabamento chamado de lustro metálico, através de sua redução com monóxido de carbono.

# 4

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

O método está baseado na linha hidrometalúrgico de extração de metais e precipitação seletiva na forma de cátions. O lodo residual, do tratamento de águas residuárias do processo de acabamento superficial por eletrodeposição de metais em semi-jóias e bijuterias, foi coletados junto a duas empresas do ramo. Uma vez promovida à separação, na forma de hidróxidos metálicos, os mesmos foram trabalhados para produzir pigmentos cerâmicos. Na seqüência os pigmentos foram incorporados a um esmalte comercial e aplicados sobre revestimentos cerâmicos. A concentração de cobre e níquel, metais de interesse contidos no lodo, apresentam concentrações superiores à dos referidos metais em seus respectivos minérios. A maioria dos ensaios foi realizada nos laboratório do DPM\_IGCE UNESP.

### **4.1. COLETA DE AMOSTRAS**

A coleta de resíduo foi feita junto a duas empresas do ramo de folheados, a Z&Z e a AZ, na cidade de Limeira e também amostras de argilas para ensaio de caracterização, com a finalidade de entender os detalhes sobre o processo de fabricação de revestimentos cerâmicos. Esta coleta foi realizada na mina cruzeiro (Limeira) e os ensaios cerâmicos foram: (absorção d'água, retração linear de queima e resistência a flexão) realizados nos laboratórios.



**Figura 4.1.** Resíduo galvânico “in natura”  
Galvânica AZ.



**Figura 4.2.** Resíduo galvânico “in natura”  
Z&Z Folheados.

#### **4.2. SECAGEM DE AMOSTRAS**

O resíduo coletado apresentando em média 65% de umidade foi acondicionado em bandejas de plástico as quais foram depositadas em local aberto recebendo ventilação e a ação direta do sol, sendo revolvido frequentemente. O mesmo processo foi adotado para as amostras de argila. O resíduo como é higroscópico teve a secagem concluída em estufa (anexo 8.1).

#### **4.3. FRAGMENTAÇÃO DAS AMOSTRAS**

O resíduo, por se tratar de um material frágil e não abrasivo, foi fragmentado diretamente em britador de martelos fixos. A argila, que é um material duro em relação ao resíduo, inicialmente foi fragmentada em britador de mandíbulas, sendo processado na seqüência em britador de martelos fixos (anexo 8.2).

#### **4.4. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA**

Para a caracterização química preliminar do resíduo foi utilizada a técnica de Fluorescência de Raios X (FRX) utilizando um programa para determinação química em rochas de silicatos. Desta forma foi necessário adaptar a matriz da amostra o que foi feito mediante diluição do resíduo em quartzo (24 vezes), sendo assim esses elementos determinados na forma de traços em pastilhas fundidas de composição: 1,2 g de amostra com resíduo, 1,2 g de tetraborato de lítio ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4 \text{B}_2\text{O}_3$ ) e 4,2 g de metaborato de lítio ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ). Uma vez verificado o alto teor de cobre e níquel, Outros métodos de quantificação foram testados visando metodologia de acesso fácil para controlar o teor desses elementos em caso de uso e controle futuro. A quantificação do cobre foi pelo ensaio da Iodometria, que envolve reações de oxi-redução (anexo 8.3). Já o níquel foi quantificado por gravimetria utilizando como agente complexante dimetilglioxima (anexo 8.4). Desta forma utilizaram-se os resultados desses dois métodos convencionais para confirmação quantitativa de cobre e níquel.

#### **4.5. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA**

Na caracterização mineralógica dos resíduos e, na caracterização química de algumas matérias primas realizou-se identificação cristalina através de Difração de Raios X utilizando um Difractômetro Siemens D5000, com tubo de cobalto ( $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,7893 \text{ \AA}$ ) e filtro de ferro, com velocidade  $3^\circ (2 \theta)/\text{min}$ . Para interpretação dos difratogramas utilizou-se o programa computacional EVA 2.0 que tem como fonte de padrões o catálogo de minerais Mineral-Cat, possibilitando a busca do composto pelo nome do mineral, número de registro da ASTM do mineral ou pela tabela periódica.

#### **4.6. SOLUBILIZAÇÃO DO RESÍDUO**

O resíduo seco e fragmentado foi submetido ao processo de solubilização ácida usando técnica de abertura de amostras e preparo de soluções (BACCAN, 1979). Amostras foram processadas a frio e a quente utilizando os ácidos clorídrico, nítrico, sulfúrico e água régia (1:3 ácido nítrico/ácido clorídrico) separadamente. A diversificação teve como objetivo



medir o rendimento de cada reagente. Após as variantes, a melhor lixiviação deu-se com ácido clorídrico a quente (anexo 8.5).

#### **4.7. SEPARAÇÃO SELETIVA DE METAIS**

Os metais de transição têm como característica reagirem com bases formando hidróxidos metálicos, compostos que se tornam insolúveis, em faixas específicas de pH (FÖLDES, 1973). Baseando-se nesta propriedade, foi processada a separação dos metais cobre e níquel que estavam na forma de cátions (anexo 8.6).

#### **4.8. OBTENÇÃO DE ÓXIDOS METÁLICOS E DESCARTE DE ÁGUA RESIDUAL**

Os metais na forma de cátions, separados através de filtração como hidróxidos, pela adição de um hidróxido de metal alcalino, colocados em cadinho refratário, foram calcinados em mufla a 700 °C por 1 hora, para a obtenção de seus respectivos óxidos (anexo 8.7). O processo é baseado em técnicas de operações unitárias em química laboratorial (POMBEIRO, 2003).

#### **4.9. PRODUÇÃO DE CORPOS DE PROVA**

Corpos de prova de dimensões 7cmx2cmx0,60cm e aproximadamente 19,0g em massa foram produzidos com as amostras de argila coletadas. Para tal fim foi usado o Laboratório de Ensaio Cerâmicos do DPM-IGCE onde também foram realizados ensaios de caracterização cerâmica (EMILIANI, CORBARA, 1999, FANCIANI, 2002).

#### **4.10. PREPARAÇÃO DE ESMALTES CERÂMICOS E ENGOBES**

Esmaltes cerâmicos e engobes são suspensões aquosas preparadas misturando os minerais componentes junto com o fluido, água, e mantidos relativamente suspensos devido à própria característica das matérias-primas, ou pela adição de um agente suspensor (TOZZI, 1992). Devem apresentar densidade e viscosidade de acordo com as normas de produção de revestimentos cerâmicos (anexo 8.8).

#### **4.11. SINTESE DE PIGMENTOS CERÂMICOS**

Cada pigmento tem um ciclo de calcinação mais adequado, junto com os materiais que se empregam, para produzir a melhor cor possível (LÓPES et al, 2001). O tempo de calcinação varia desde 2 horas até 24 horas, e o gradiente de temperatura, entre 700 °C e 1400 °C. Neste trabalho, a mistura foi processada por 2 horas a uma temperatura de 1000 °C (anexo 8.9).

Obs: Tanto na linguagem industrial como na linguagem didática, os agentes produtores de cor são denominados pigmentos. Como já exposto no capítulo 3, neste trabalho foi preparado corantes cerâmicos. Corante solubiliza durante a fusão na composição vítrea fundida, toma parte da rede vítrea. Pigmentos não se solubilizam na composição vítrea, permanecem em suspensão colorindo mediante opacificação (anexo 8.10).

#### **4.12. APLICAÇÃO DO PIGMENTO PREPARADO**

Em laboratório foram preparados corpos de prova onde foi aplicado engobe e esmalte preparado com o pigmento obtido.

Em uma planta industrial (Cerâmica Triunfo) o pigmento foi incorporado no esmalte utilizado na fábrica, e aplicado sobre peças engodadas da linha de produção (anexo 8.11).

# 5

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostras de resíduo apresentaram coloração esverdeada (Figura 5.1.) característica da formação de hidróxido de cobre e hidróxido de níquel presentes, em função da reação entre os cátions metálicos contidos no efluente e o hidróxido de sódio, usado no tratamento dos mesmos. Os dois hidróxidos apresentam estrutura cristalina estável em torno de 100 °C sendo que, o hidróxido de cobre com um leve aquecimento desidrata-se formando óxido de cobre enquanto o hidróxido de níquel decompõe-se a seu respectivo óxido a 230 °C (BRAUER, 1965).



**Figura 5.1.** Resíduo galvânico da indústria de semi-jóias e bijuterias.

## 5.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A caracterização da composição química dos resíduos Z&Z e AZ foram realizados por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X e os resultados são apresentados na tabela 5.1, em termos de porcentagens em massa de óxidos. Observa-se que o conteúdo de CuO e NiO é alto, maior que nos respectivos minérios metálicos (BOER,1982, SILVA, 2001). As discrepâncias na composição dos dois resíduos, resultam dos diferentes tratamentos dados às águas residuais dos banhos eletrolíticos para retirada do material em suspensão da solução, o ajuste do seu pH conforme requerido para se ter condições de descarte, devendo ser observado também o tipo de tratamento dado ao resíduo, lodo galvânico, após a sua separação. No primeiro caso (Z&Z), o tratamento do efluente foi feito com cal, hipoclorito de cálcio e polímeros orgânicos como floculante. O lodo galvânico gerado foi prensado em filtro prensa, resultando numa massa de composição principal de Cu, Ni, Ca e Al. Já na segunda amostra (AZ) o tratamento é feito hidróxido de sódio, hipoclorito de sódio e cal, e o lodo galvânico após a sua separação tratado com argila industrializada Atagil® 05 (silicato de alumínio e magnésio hidratado), auxiliar de filtração adicionado junto ao mesmo, para filtração em filtro prensa, pelo que os componentes principais, além de Cu e Ni são sílica, alumínio e ferro.

**Tabela 5.1.** Concentração dos elementos presentes no resíduo, expressos na forma de % de óxidos, obtido por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X, (FRX).

Amostra	CuO	NiO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	LOI	Σ
Z&Z	16,7	4,0	0,0	59,4	1,75	0,50	0,90	0,66	0,74	0,11	15,19	99,95
AZ	25,2	3,0	54,07	0,78	5,14	4,4	0,85	0,57	0,20	0,09	5,69	99,99

A perda ao fogo é maior em Z&Z devido ao teor de CaCO<sub>3</sub> como será visto na análise mineralógica e de compostos orgânicos usados em pequenas quantidades no processo: abrillantadores, niveladores das camadas e polímeros orgânicos que auxiliam na floculação.

Os elementos presentes nos resíduos Z&Z e AZ (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, CuO, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O) são encontrados nos pigmentos e esmaltes cerâmicos. Os metais de transição (Fe, Ni, Cu, Mn) são cromóforos, elementos do terceiro período e que apresentam subníveis *d* incompletos. Como os respectivos subníveis apresentam orbitais com diferentes gradientes de energia, ao serem excitados por uma fonte de luz os elétrons presentes nos orbitais de menor energia saltarão para os de maior energia e, ao retornarem aos

orbitais de origem emitem fótons de luz produzindo a sensação de cor (RUSSEL vol. I 2006). Os metais de transição juntamente com o fósforo são utilizados na produção de pigmentos cerâmicos.

Óxido de silício e óxido de alumínio são matérias-primas formadores de vidro e utilizados na produção de frita. Os elementos alcalinos terrosos (Ca e Mg) e os alcalinos (Na e K) agem como fundentes na produção do referido produto, o qual corresponde à matéria-prima em maior concentração num esmalte cerâmico. A unidade estrutural dos vidros de silicato (fritas são vidros de silicatos) enquadra-se nesta classificação, é o tetraedro regular de  $\text{SiO}_4$ , sendo os tetraedros unidos por oxigênio ponteantes formando a rede vítrea. Durante o processo de fusão, os metais alcalinos e alcalinos terrosos ocupam espaços entre os tetraedros reduzindo a temperatura de derretimento, daí sendo considerados fundentes (DOREMUS, 1994).

A determinação de Cu e Ni por FRX foi realizada na forma de traços, uma vez que nas análises de rotina do respectivo laboratório, usam padrões de referencia que correspondem a amostras com esses elementos encontrados em baixa concentração em rochas. Desta maneira para adequar-se ao ensaio, amostras de resíduo foram diluídas acrescentando quartzo na proporção de 24:1.

Para obter uma quantificação de acesso fácil e permitir o controle dos elementos cobre e níquel foi pesquisado técnicas analíticas por via úmida o que permitiu selecionar um método iodométrico para determinação de cobre e gravimétrico para níquel. Os resultados mostraram certas discrepâncias (Tabela 5.2.) principalmente para o níquel, entretanto constitui uma alternativa que não utiliza equipamentos sofisticados e que pode ser usado em laboratórios industriais.

**Tabela 5.2.** Concentração de cobre e níquel nos resíduos.

Amostra	% Cu (FRX)	% Cu (Iodometria)	% Ni (FRX)	% Ni (Gravimetria)
Z&Z	13,2	13,02	3,1	5,02
AZ	20,2	22,41	2,4	4,31

Segundo EMILIANI (Vol. I, 1999) o óxido de cobre solubiliza-se em matrizes vítreas dentro de uma faixa de 3 e 8%, sendo que, esse intervalo de solubilidade pode ser aumentado a medida que se aumenta a acidez do vidro e pode originar diversas cores em função do número de coordenação, apresentando o inconveniente de vaporizar-se em vidros contendo chumbo na sua composição.

López (2001) afirma que na temperatura de fusão dos vidrados, o óxido de níquel tem somente um estado de oxidação estável,  $\text{Ni}^{+2}$ , e as cores produzidas pelo respectivo íon em solubilização depende principalmente da polarização determinada pelos seguintes fatores:

- Número de íons oxigênio que o envolvem.
- Distancia que se encontram.
- Influência de outros cátions no sistema.

Pode dar uma ampla gama de cores segundo a concentração e a natureza do vidro em que se encontra presente, necessitando para isto um adequado controle nas suas aplicações. Estas características, somadas às altas concentrações tornam o resíduo compatível como fonte desses íons, que podem ser dissolvidos com tratamentos ácidos simples, se comparados a outros métodos extrativos dos minérios que os contém.

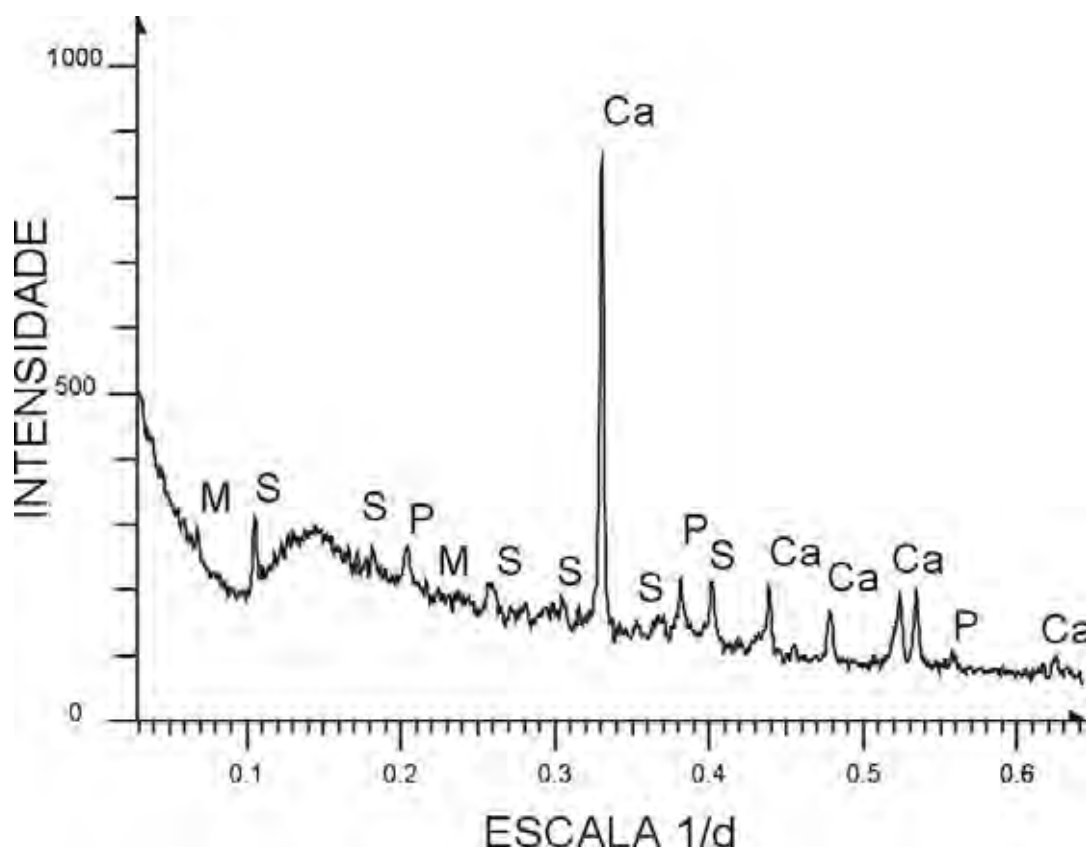
## 5.2. COMPOSTOS CRISTALINOS NO RESÍDUO

As fases cristalinas presentes nos resíduos foram estudadas através de difratogramas de raios X (Figuras 5.1 e 5.2) onde se observa abundante radiação de fundo (*background*) e picos de base larga, indicativo de grande quantidade de material não cristalino ou mal cristalizado devido a que as temperaturas utilizadas na secagem do lodo não foram suficientes para desidratar o material e provocar à cristalização do mesmo numa forma estável, sendo visível a afinidade do material pela água (higroscópico). A análise química determinou grande concentração de cobre, provavelmente relacionados a hidróxido de cobre hidratado  $[\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}]$ , que nesta forma tem estabilidade precária. Também uma apreciável concentração de níquel foi determinada nas análises encontrando-se no resíduo na forma hidratada  $[\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}]$  devido ao reagente (NaOH) utilizado no tratamento do efluente, não detectado no ensaio devido a sua difícil cristalização (Merck Index).



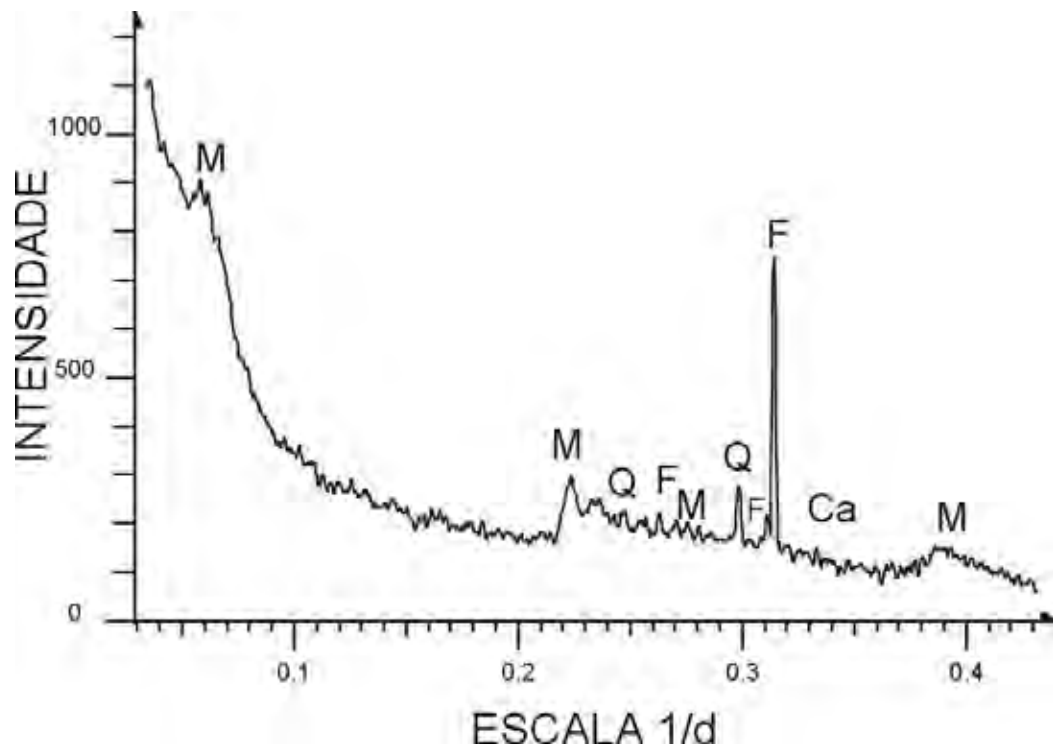
No resíduo Z&Z observa-se que há picos característicos indicando a presença de carbonato de alumínio e magnésio e picos que estão relacionados a diferentes tipos de carbonatos com variados graus de hidratação, totalmente compatível com a análise química (aproximadamente 60% de óxido de cálcio) e isto se deve a adição de cal comercial (CaO) e de hipoclorito de cálcio  $[\text{Ca}(\text{ClO})_2]$  no tratamento da água realizado, reagente que tem como função a redução de cianeto ( $\text{CN}^-$ ) a cianato ( $\text{CNO}^-$ ) e precipitação dos sais presentes.

Finalmente há picos que podem estar relacionados ao polímero adicionado para aumentar a eficiência da precipitação durante o processo de tratamento de águas residuais, mas é impossível afirmar com certeza. (Figura 5.2).



**Figura 5.2.** Difratograma do resíduo da Empresa Z&Z Folheados: **M** – Montmorilonita [ $\text{Na}_{0,3}(\text{AlMg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ], **S** – Singenita [ $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ], **P** – Portlandita [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ], **Ca** – Calcita [ $\text{CaCO}_3$ ].

No resíduo AZ, observa-se que, os picos presentes estão relacionados à argila ativada do tipo esmectita, contendo impurezas de quartzo e feldspatos de sódio e também estruturas semelhantes a um alumínio silicato de ferro e magnésio e isto se deve com certeza a utilização da argila da marca Atagil 05<sup>®</sup> (silicato de alumínio e magnésio hidratado), usada na prensagem do resíduo (Figura 5.3).



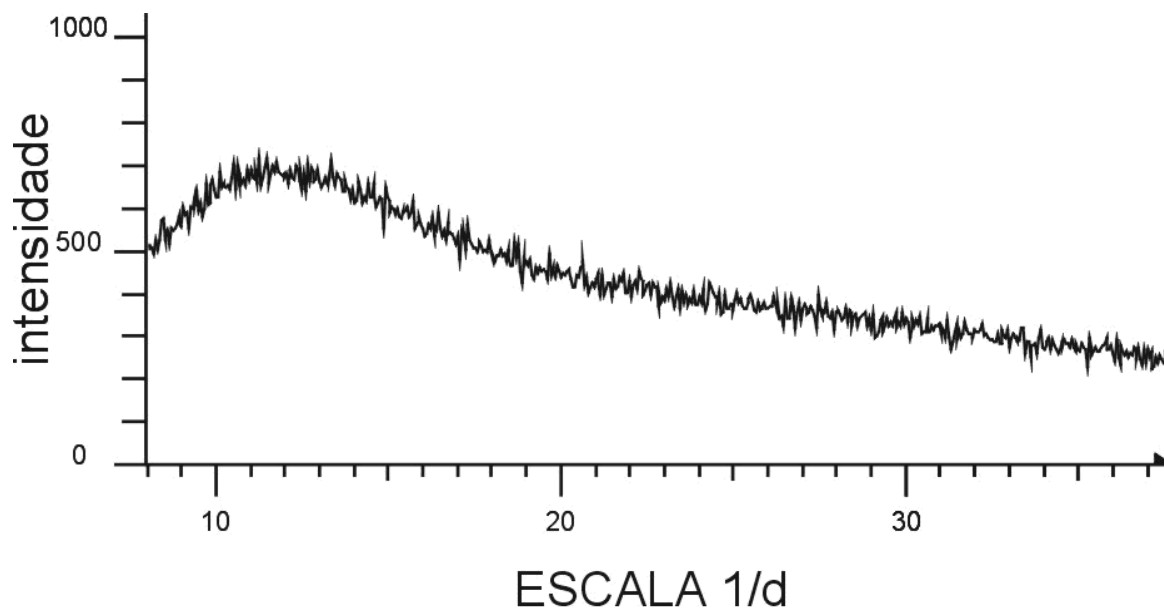
**Figura 5.3.** Difratograma do resíduo da Empresa Galvânica AZ: **M** – Montmorilonita [ $\text{Na}_{0,3}(\text{AlMg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ], **A** – Albita [ $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ], **Ca** – Calcita [ $\text{CaCO}_3$ ], **Q** – Quartzo [ $\text{SiO}_2$ ], **F** – Feldspato.

### 5.3. CARACTERIZAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS POR DIFRATOMETRIA

A presença de compostos alumínio no resíduo da empresa Galvânica AZ é explicada pela presença da argila da marca Atagil 05<sup>®</sup> (silicato de alumínio e magnésio hidratado), usada como auxiliar de filtragem. Porém, a presença de sulfato de alumínio no resíduo da empresa Z&Z levou à realização de uma pesquisa junto a algumas matérias primas. A princípio pensou-se no polieletrólito, agente floculante no tratamento de efluentes, uma vez que, compostos de alumínio são agentes floculantes.

Como pode ser observado, o difratograma não apresenta picos de material cristalino. Se houver compostos de alumínio nesta matéria prima, a mesma está hidratada e não pode ser identificado neste tipo de ensaio (Figura 5.4).

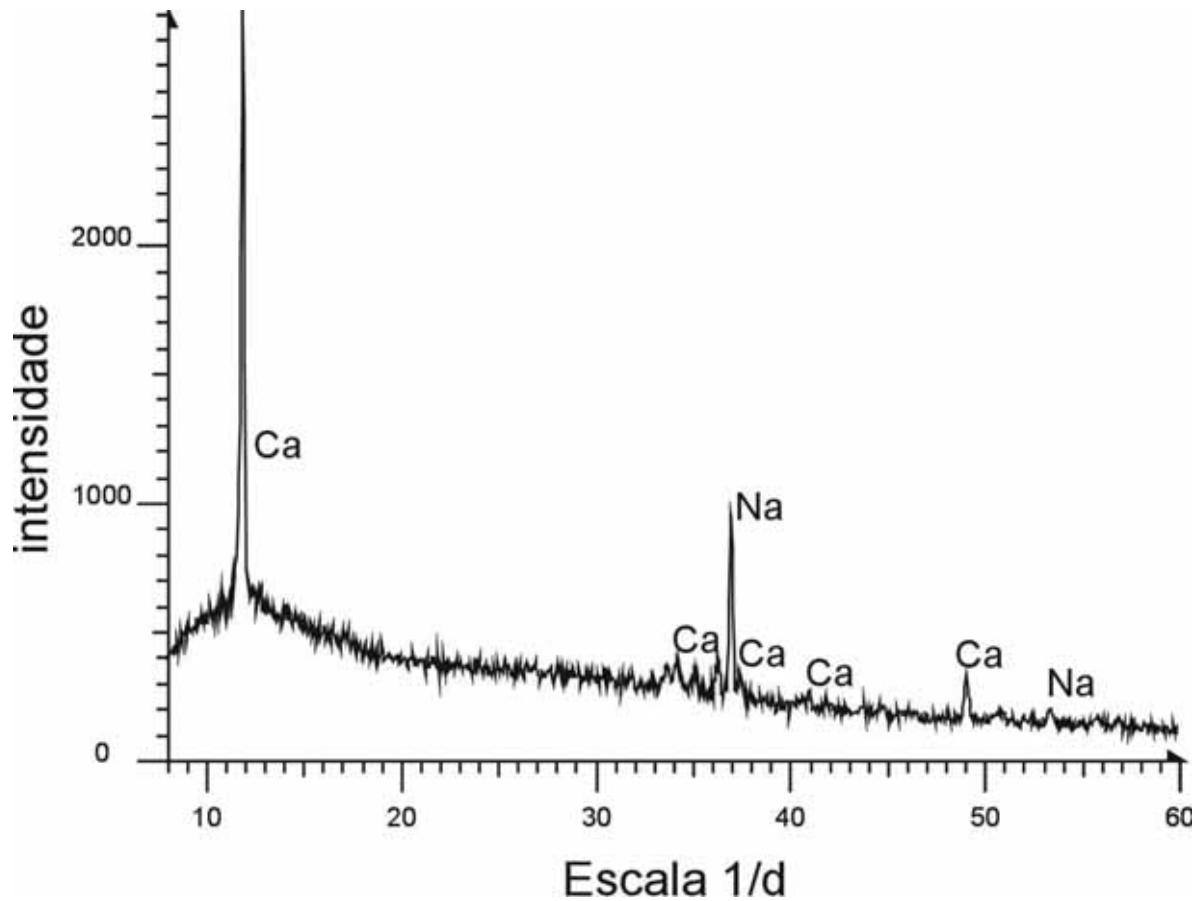




**Figura 5.4.** Difratograma padrão do polieletrólito.

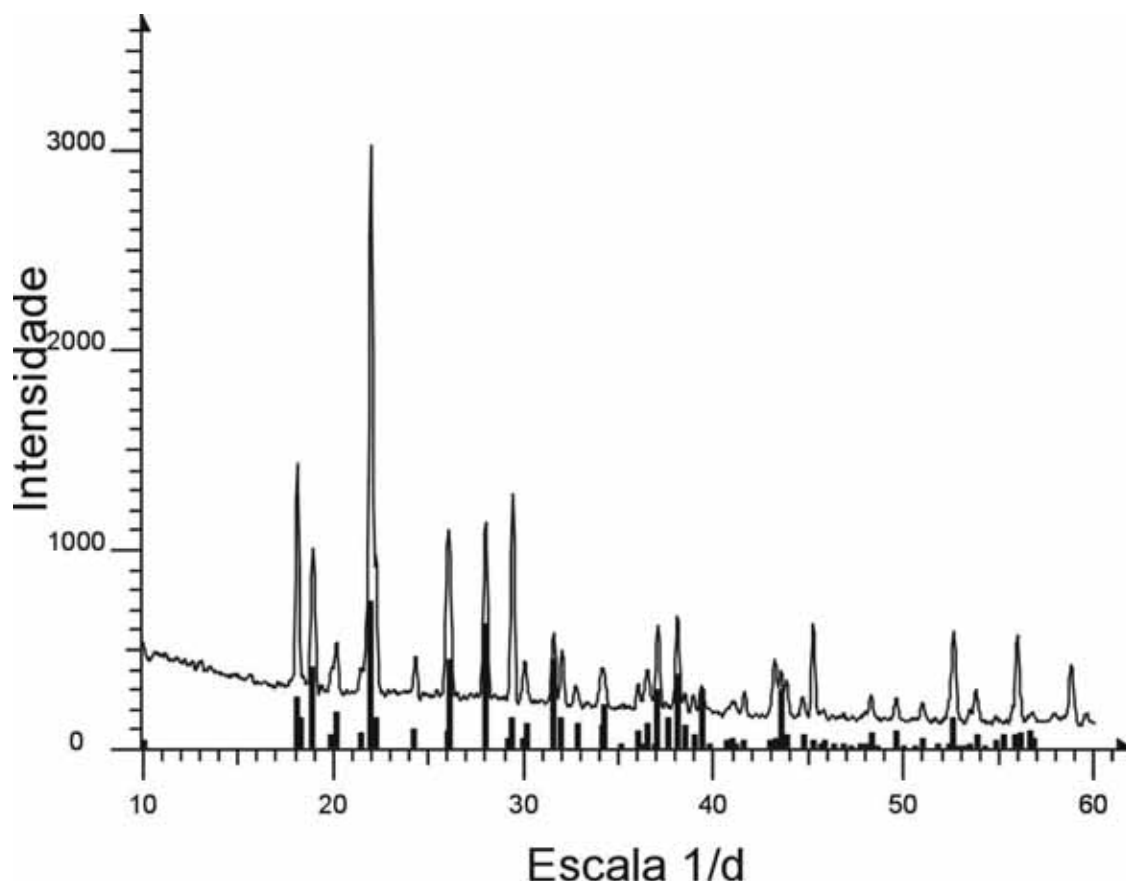
Uma segunda matéria-prima analisada foi o hipoclorito de cálcio, produto utilizado para a redução do cianeto ( $\text{CN}^-$ ) a cianato ( $\text{CNO}^-$ ) no tratamento de efluente galvânico (Figura 5.5). O difratograma gerado apresenta picos referentes à formação de halita ( $\text{NaCl}$ ), hipoclorito de cálcio hidratado [ $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ] e calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e não apresenta indícios da presença de compostos de alumínio. As “impurezas” que se encontram no hipoclorito de cálcio, podem ser atribuídos a resíduos do próprio processo produtivo. Shereve (1997) descreve a produção do hipoclorito de cálcio. Clorando-se a frio uma mistura de hidróxido de sódio e de cálcio obtém-se o sal [ $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot \text{NaClO} \cdot \text{NaCl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ] que, reagindo com lama de cal clorada e na seqüência filtrado para remoção do  $\text{NaCl}$ , obtém um produto final que contém de 65 a 70% de  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ . A equação da reação do processo de síntese é:





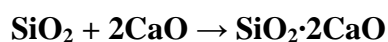
**Figura 5.5.** Difratograma padrão do  $\text{CaClO}_2$ : **Ca** – Cloreto de Cálcio Hidratado [ $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ] e Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), **Na** – Halita ( $\text{NaCl}$ )

Na seqüência foi analisado o sulfato de cobre, uma das principais matérias primas utilizadas no acabamento superficial de semi-jóias e bijuterias. O difratograma gerado é típico desta matéria prima, não apresentando picos indicativos da presença de compostos de alumínio como pode ser observado (Figura 5.5).



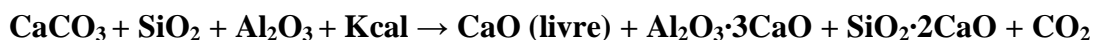
**Figura 5.6.** Difratograma padrão de  $\text{CuSO}_4$ .

A presença de compostos de alumínio no resíduo da Z&Z provavelmente deve-se ao uso de cal comercial ( $\text{CaO}$ ) no tratamento do efluente galvânico. O processo de obtenção do referido reagente, é o que direciona a está dedução. A cal é obtida de rochas constituídas por uma mistura de argila e calcário (marga) que, na faixa entre  $400^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$  provoca a decomposição da argila a qual se decompõe e, combinando com o óxido de cálcio entre  $850^\circ\text{C}$  a  $1100^\circ\text{C}$ , da origem aos silicatos bicálcicos ( $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ ) e aos aluminatos tricálcicos ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$ ). Considera-se que a sílica e a alumina se ligam ao  $\text{CaO}$  através de forças intermoleculares formando o silicato bicálcico e o aluminato tricálcico através das seguintes reações químicas:



De forma sucinta, através da calcinação do carbonato de cálcio (calcário  $\text{CaCO}_3$ ) a partir de  $850^\circ\text{C}$  obtém-se o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e o dióxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ). A cozedura de

substâncias calcárias e argilosas, em proporções definidas, até à ustulação, (sem que haja formação de fase líquida) origina uma estrutura compacta designada pedra cozida.



O CaO isoladamente é um composto instável, ávido por água, com a qual reage dando-se uma grande libertação de energia acompanhada de uma grande aumento de volume. À pedra cozida é adicionado ao gesso cru ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) que, após homogeneização se transforma num pó fino de cor cinzento amarelado (SEQUEIRA, et.al, 2007).

#### 5.4. LIXIVIAÇÃO DE RESÍDUO EM MEIO ÁCIDO

Detectado cobre e níquel, metais cromóforos, em concentrações elevadas comparadas a minérios “in natura”, o passo seguinte foi à otimização da extração destes na forma de cátions, com rendimento máximo em condições de laboratório. Para determinar as condições de lixiviação foi utilizado somente resíduo Z&Z uma vez que se encontram na forma de hidróxidos nos dois resíduos. Baseando-se em processos de dissolução e preparo de soluções para determinação química, quantidades fixas de material, foram tratadas com soluções de ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico e água régia (1 parte de ácido nítrico para 3 partes de ácido clorídrico) a quente e a frio. A lixiviação a frio foi executada com soluções ácidas e concentração 30 g/L, 1 hora em contato mútuo e agitações periódicas e no processo a quente foram reduzidas à concentração das soluções ácidas a 15 g/L, foi usado temperatura de fervura mantendo as outras condições, totalizando 24 ensaios preliminares. A melhor eficiência quanto ao rendimento de matéria total lixiviada coube à solução de ácido clorídrico, tanto a frio como a quente, tabelas 5.3 e 5.4.

**Tabela 5.3.** Rendimento dos processos de lixiviação em meio ácido, a frio, da massa bruta.

Soluções lixiviantes	Massa inicial	1ª extração	2ª extração	3ª extração	Residual	% de material lixiviado
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 g	6,31 g	1,20 g	0,50 g	1,99 g	80,10%
HNO <sub>3</sub>	10 g	7,69 g	0,38 g	0,19 g	1,80 g	82,60 %
HCl:HNO <sub>3</sub>	10 g	7,84 g	0,23 g	0,21g	1,72 g	82,80 %
HCl	10 g	7,97 g	0,13 g	0,20g	1,70 g	83,00 %

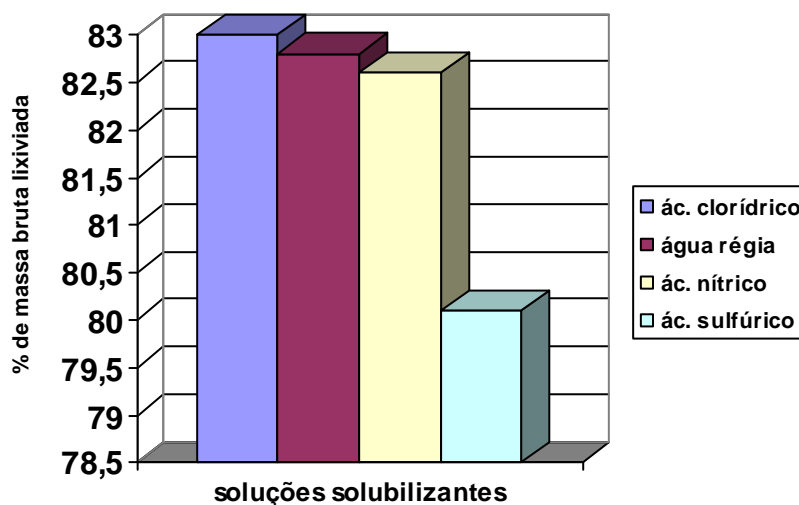
**Tabela 5.4.** Rendimento dos processos de lixiviação em meio ácido, a quente, da massa bruta.

Soluções lixiviantes	Massa inicial	1ª extração	2ª extração	3ª extração	Residual	% de material lixiviado
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 g	6,35 g	1,40 g	0,30 g	1,95 g	80,50 %
HNO <sub>3</sub>	10 g	7,97 g	0,40 g	0,08 g	1,55 g	84,50 %
HCl:HNO <sub>3</sub>	10 g	8,02 g	0,38 g	0,06 g	1,54 g	84,60 %
HCl	10 g	8,06 g	0,38 g	0,03 g	1,53 g	84,70 %

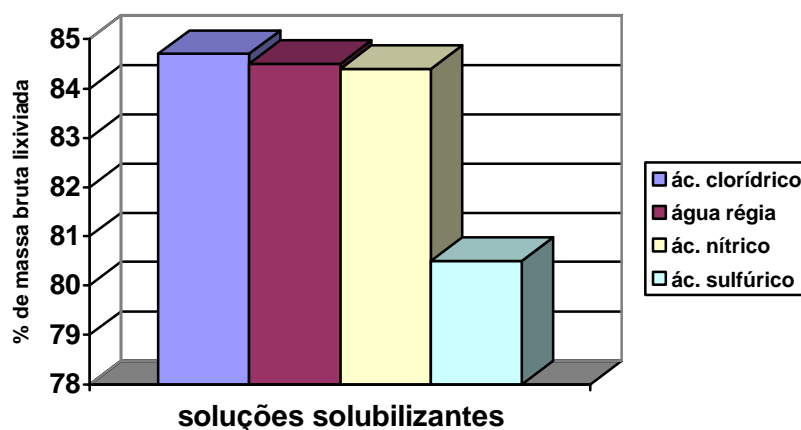
A eficiência dos processos foi medida em função da massa residual após a lixiviação de cada ensaio respectivamente. As figuras 5.7 e 5.8 demonstram a eficiência dos processos graficamente. O cálculo da eficiência foi executado tendo como base o chamado balanço material cujo princípio é a lei da conservação da massa (GOMIDE, 1984).

$$M_e - M_s = M_a$$

(massa que entra no sistema – massa que sai = massa acumulada)



**Figura 5.7.** Porcentagem de extração a frio.



**Figura 5.8.** Porcentagem de extração a quente.

Os reagentes utilizados na lixiviação são de grau técnico (comercial) mesmo assim, uma série de cuidados foi tomada para garantir a melhor eficiência dos procedimentos aplicados. As soluções utilizadas no trabalho foram preparadas levando em consideração a porcentagem de pureza (correção) dos reagentes sendo as mesmas manipuladas em capela, devido à volatilidade dos ácidos nítrico e clorídrico. No processo a quente a fervura deve ser branda evitando a evolução de bolhas com possibilidade da ocorrência de acidentes.

O volume de água perdido por evaporação foi reconduzido com água destilada através de uma pisseta, toda vez que ultrapasse 10 %.

Durante o desenvolvimento dos trabalhos, foi observado que parte da massa ácida utilizada na solubilização reagia neutralizando o excesso de álcalis reduzindo a massa solubilizada. Para garantir a eficiência da extração, adotou-se o processo a quente com manutenção do pH em 1,0, corrigindo-o quando necessário. Também os ensaios a quente, apresentaram maior eficiência do ponto de vista de massa extraída, o fenômeno se explica pelo aumento da área de contato devido à excitação da matéria em função do aumento da energia cinética. As soluções resultantes da lixiviação foram analisadas utilizando as técnicas da iodometria e da gravimetria por dimetilglioxima para avaliação do rendimento dos metais cobre e níquel lixiviados (extraídos).

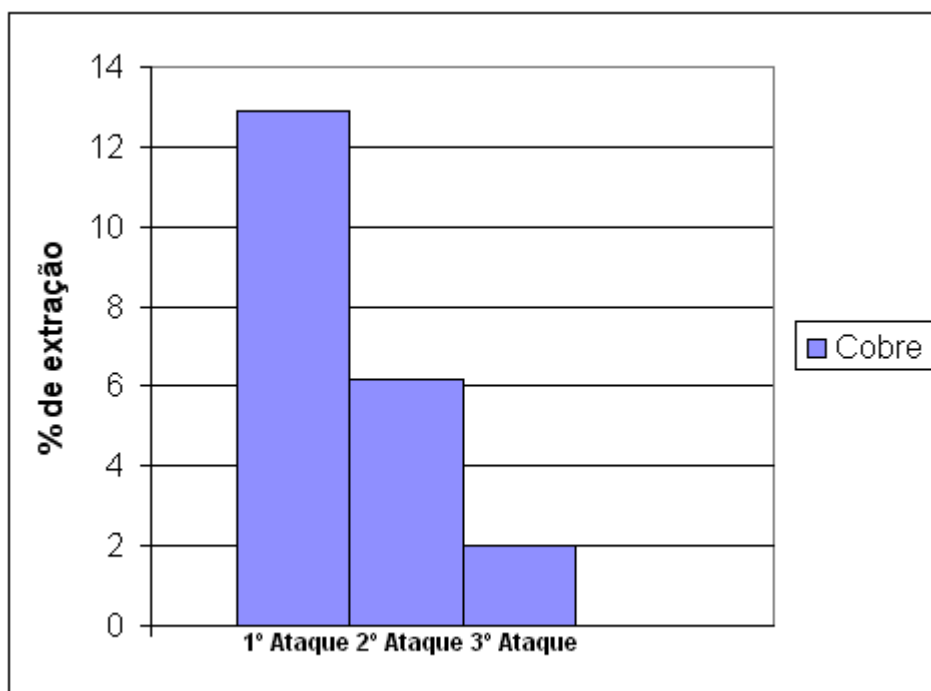
## 5.5. RENDIMENTO, PORCENTUAL DE EXTRAÇÃO

Os resultados obtidos nos processos de lixiviação demonstram a quantidade de massa bruta que foi solubilizada nas três operações, porém, a quantificação dos metais de interesse cobre e níquel, foi determinado pelas análises químicas convencionais já comentadas anteriormente. A tabela 5.5, apresenta os resultados em porcentagem de extração.

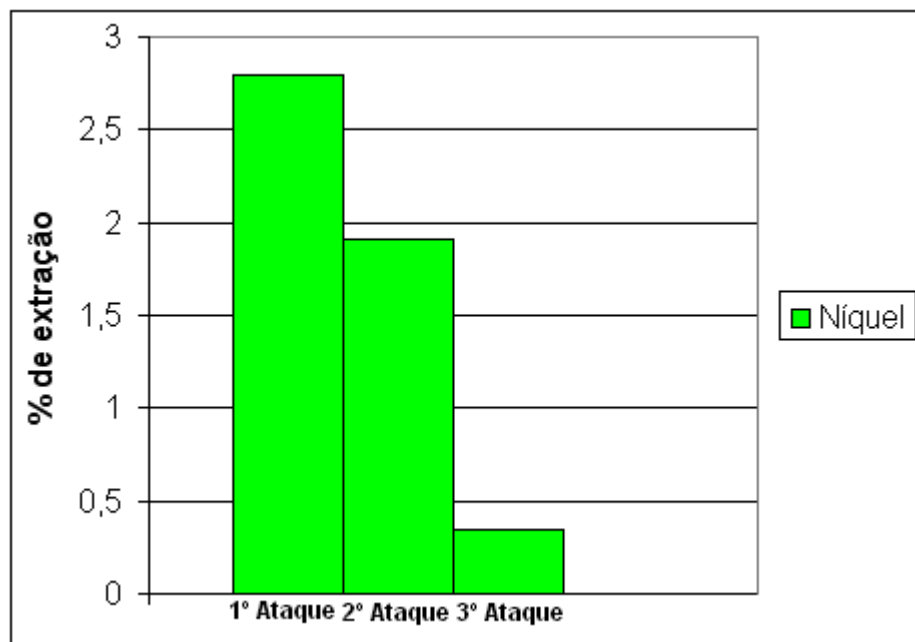
**Tabela 5.5.** % de extração dos metais cobre e níquel nas três fases de lixiviação.

Solução Lixivante HCl quente pH 0,1 10g/200 ml	1º Ataque		2º Ataque		3º Ataque	
	% de extração		% de extração		% de extração	
	Cu	Ni	Cu	Ni	Cu	Ni
	12,9	2,79	6,16	1,91	2,03	0,34

A eficiência do processo é mostrada graficamente nas figuras 5.9 e 5.10.



**Figura 5.9.** Rendimento de extração do cobre, em termos de %.



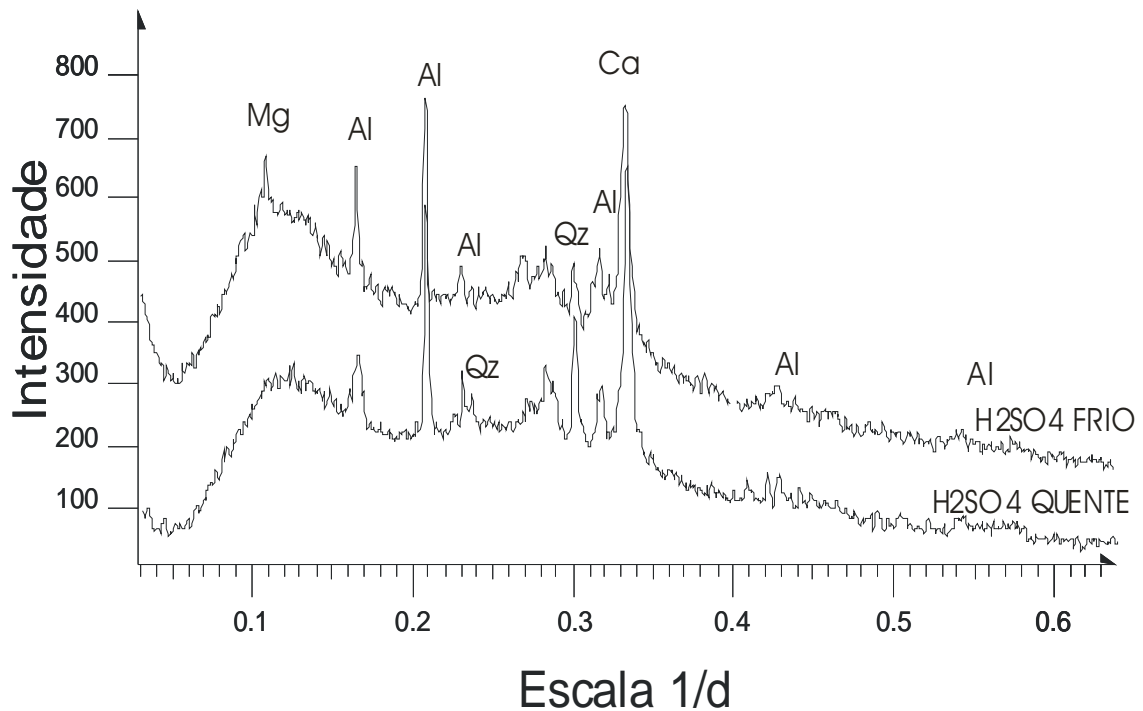
**Figura 5.10.** Rendimento de extração do níquel, em termos de %.

## 5.6. IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS CRISTALINOS NO RESÍDUO, NÃO LIXIVIADOS

As tortas obtidas dos processos de lixiviação foram analisadas por difração de raios X. O objetivo do novo teste é monitorar a eficiência dos procedimentos, como também, em função da nova composição indicar um direcionamento deste novo material. Os difratogramas 5.9, 5.10, 5.11 e 5.12 apresentados a seguir, traduzem esses resultados.

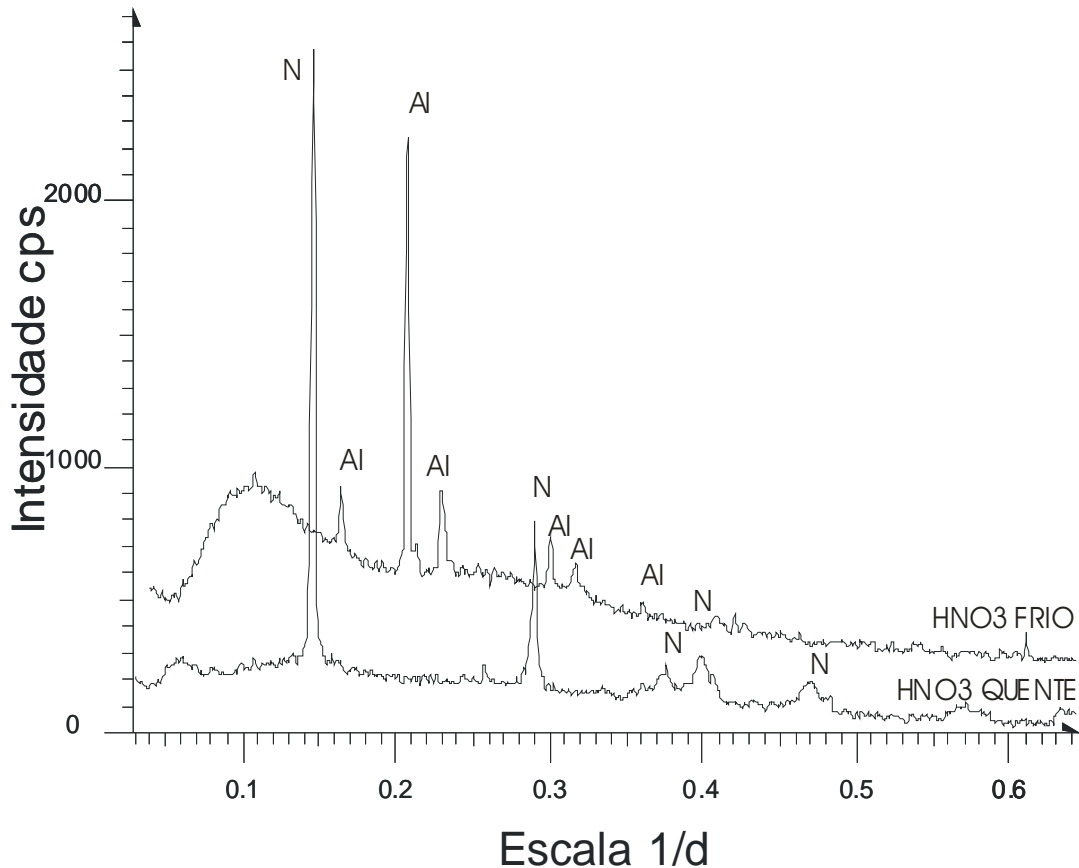
O difratograma a seguir refere-se à torta resultante da lixiviação do resíduo com ácido sulfúrico a frio e a quente. Apresenta a boemita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e a gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) como compostos de alumínio, todos hidratados, embora na gipsita como impureza uma vez que a mesma trata-se de um sulfato de cálcio. Traz também a bassanita, sulfato de cálcio semi-hidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ ), sulfato de magnésio hidratado ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) e quartzo ( $\text{SiO}_2$ ). A presença na torta residual destes compostos se dá pela baixa solubilidade dos mesmos em meio aquoso. Compostos de alumínio são formadores de rede vítrea quando combinados com quartzo. Dentro do processo de vitrificação, cálcio e magnésio, metais alcalinos terrosos agem como fundentes (PAUL, 1982, SHOLES, 1975).





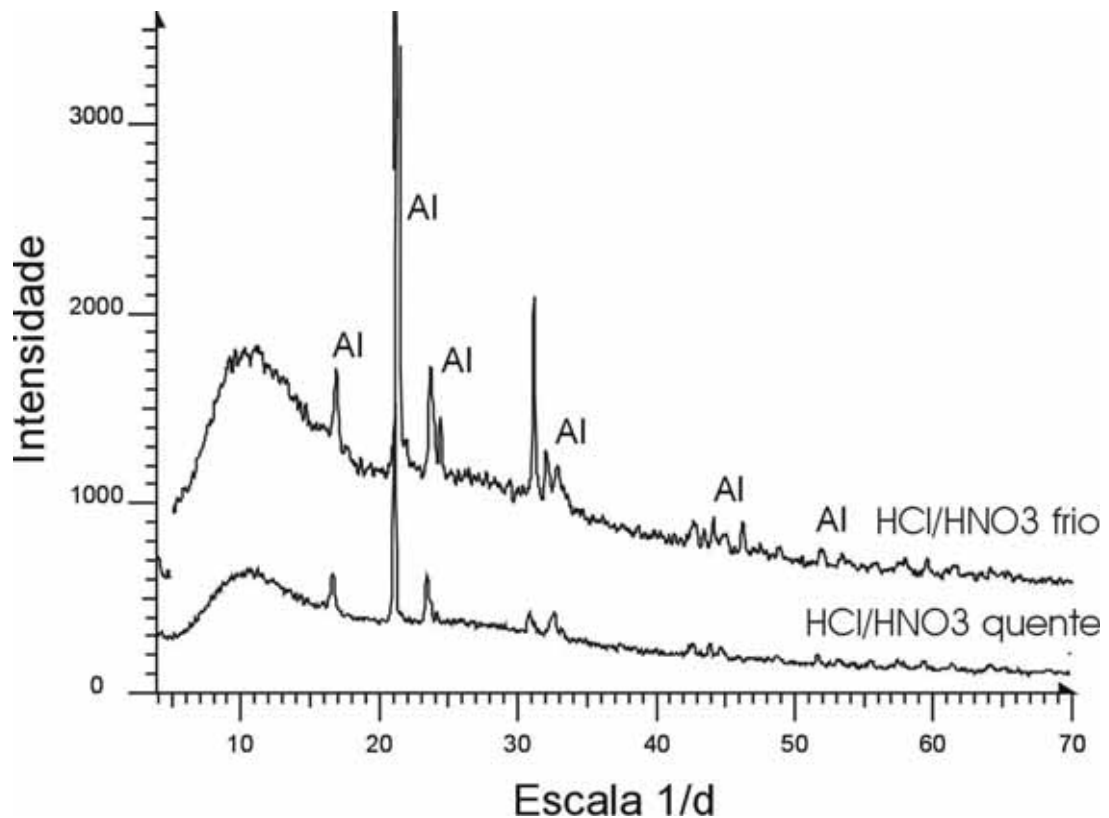
**Figura 5.11.** Difratoograma do resíduo resultante do tratamento com ácido sulfúrico frio quente: **Mg** – Silicato de Magnésio Hidratado ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), **Al** – Boemita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), **Ca** – Gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e Bassanita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ ), **Qz** – ( $\text{SiO}_2$ ).

A presença de Gerhardtite [ $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ ] na torta resultante da lixiviação a quente, ocorre provavelmente em função da concentração da solução lixiviante (15g/L) o mesmo não ocorre na torta resultante da lixiviação a frio, cuja solução é mais concentrada (30g/L). O lado positivo do processo foi à revelação do cobre na composição do resíduo, o que ocorreu pela formação de cristais. A presença de alumínio hidratado, na forma de boemita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e como impureza na gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), se dá pela baixa solubilidade destes compostos em meio aquoso, e desta maneira, encontra-se na massa residual após a lixiviação. O ácido nítrico é um forte agente oxidante na forma concentrada e quente, é utilizado na abertura de alguns óxidos e solubilização de metais não nobres. O forte poder oxidante perde-se à medida que o mesmo é diluído (POTTS, 1975, BACCAN, *et al*, 1979).



**Figura 5.12.** Difratoograma do resíduo resultante do tratamento com ácido nítrico frio quente: **N** – Gerhardtite [ $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ ], **Al** – Boemita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

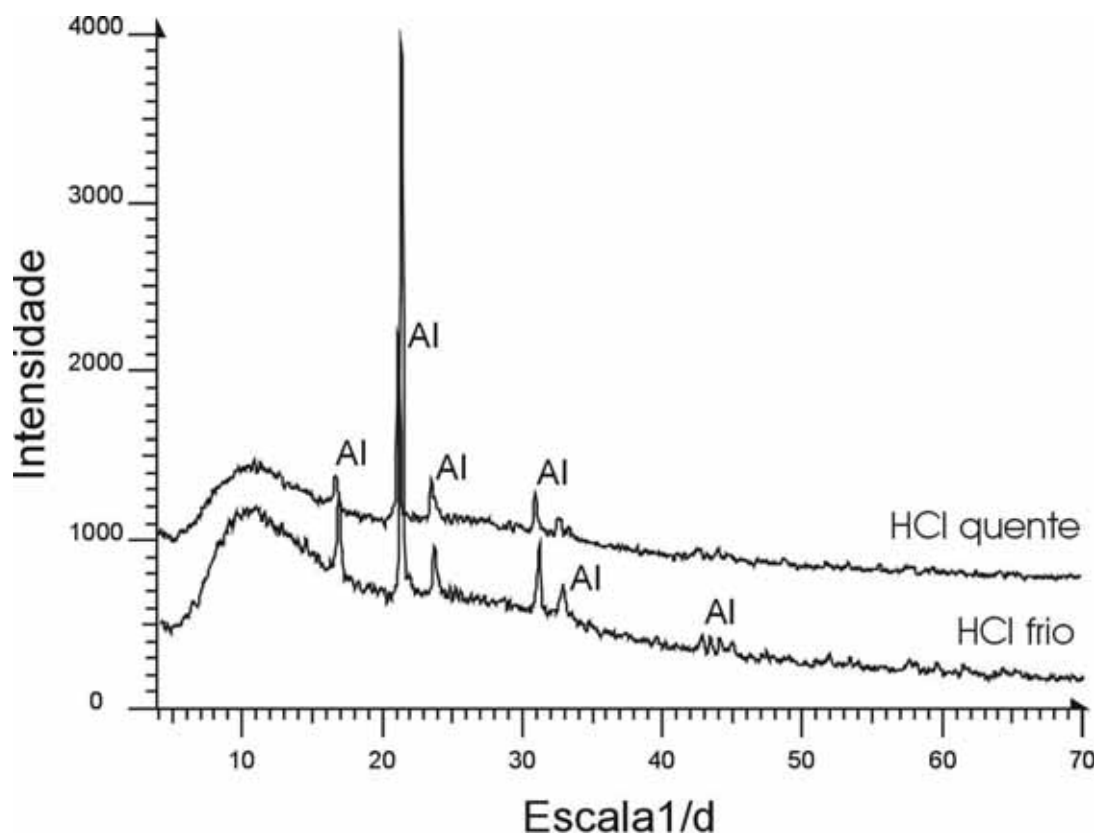
O difratograma da torta resultante das lixiviações quente e frio com água régia não apresenta picos referentes à presença de cobre e níquel, embora, no difratograma do resíduo “in natura”, os mesmos também não foram detectados devido a pouca cristalinidade destes hidróxidos. A presença de óxidos e hidróxidos de alumínio hidratados, identificados como gipsita e boemita na torta residual se dão em decorrência de fatores já comentados. A mistura lixivante foi bastante eficiente uma vez que o cálcio, o magnésio, o cobre e o quartzo presentes nos difratogramas anteriores e no resíduo “in natura” foram totalmente lixiviados. Com essa composição final, o material em questão pode ser conduzido a um aterro comum (ROCCA, *et al* 1993).



**Figura 5.13.** Difratograma do tratamento com água régia frio e quente: Al – Boemita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e Gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

As soluções de ácido clorídrico juntamente com as soluções de água régia se apresentaram como os melhores lixiviantes para solubilização dos elementos contidos no resíduo sendo os processos inicialmente análogo ao extrato com soda, e os difratogramas, bastante semelhantes (MELLO, 1977). Quanto ao material retido no meio filtrante, após a lixiviação, trata-se de gipsita e boemita compostos de alumínio hidratados na forma de óxidos e hidróxido. Esse material residual, limpo, pode ser direcionado a produção de vidro (MAIA, 2003).

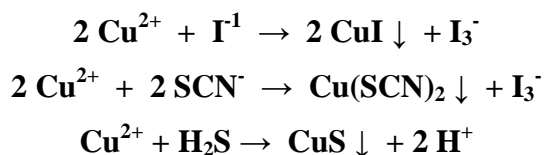
Durante os processos acima descritos, foi observado que parte do ácido utilizado para a solubilização, reagia com excesso de álcalis para neutralizá-los. Na seqüência deste trabalho, tratando-se de solubilização deste tipo de resíduo, o lixiviante adotado foi o ácido clorídrico. A decisão foi tomada em função da facilidade de manipulação do reagente, facilidade de obtenção, custos e, finalmente, pelos resultados obtidos em termos de rendimento extrativo.



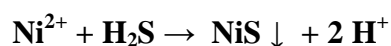
**Figura 5.14.** Difratoograma do tratamento com ácido clorídrico frio quente: Al – Boemita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e Gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

## 5.7. SEPARAÇÃO SELETIVA DE METAIS

Após a solubilização dos elementos metálicos, vários reagentes para a separação podem ser utilizados. Segundo (VOGEL, 1981) o cobre, por exemplo, pode ser separado como iodeto de cobre (I) branco ou, como tiocianato de cobre (II) preto ou ainda como sulfeto de cobre (II) utilizando os respectivos reagentes conforme as equações.

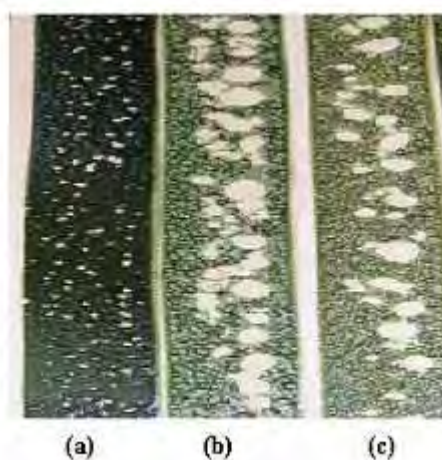


Já o níquel, também pode seletivamente ser separado com sulfeto de hidrogênio em presença de amônia, como sulfeto de níquel (II) preto ou, como dimetilglioxima de níquel precipitado vermelho segundo as equações.





Com base nesta pesquisa, separou-se do filtrado preparado o cobre, na forma de sulfeto, iodeto e tiocianato. Durante as operações surgiram alguns inconvenientes, o sulfeto de hidrogênio é bastante tóxico o que dificulta sua manipulação mesmo com exaustão. A separação com iodeto ou tiocianato se apresenta como um precipitado escuro, dificultando a visualização do ponto de separação. Os precipitados separados foram secos, fragmentados e aplicados sobre peças cerâmicas engobadas. O resultado pode ser observado na figura 5.15.



**Figura 5.15.** Pigmentos produzidos experimentalmente: (a) Sulfeto de Cobre, (b) Iodeto de Cobre, (c)Tiocianato de Cobre

Nas peças se observa às marcas das bolhas de gás liberadas pelos sais de cobre durante o processo de queima, tardiamente. Em linha industrial de produção de pisos, com ciclos de queima entre 28 e 30 minutos não há tempo hábil para que a massa de gases formada liberte-se antes da fusão do vidrado, a liberação continua ocorrendo durante o fenômeno e neste caso especificamente, os compostos preparados não se adequaram ao processo. Neste ensaio não houve preocupação com o tamanho do particulado e sua adição junto à mistura para o esmalte foi de 10 % em massa. Segundo Norton (1973) são indicados como pigmento cerâmico os espinélios, silicatos, fosfatos, uranatos e alguns óxidos com granulometria de 1 a 5 microns.

Com os resultados alcançados, trabalhou-se na seqüência com a precipitação e separação dos metais em solução dentro de faixas específicas de pH, usando para isto, hidróxido de sódio (NaOH) para o ajuste. Na literatura consultada, não há um consenso quanto aos parâmetros para separação seletiva. A tabela 5.6 apresenta faixas de acordo com seus autores (FÖLDES, 1973, VALENZUELA, 1999, JARDIM, 2000).

**Tabela 5.6.** Faixas de pH para separação de cobre e níquel da solução para precipitação seletiva.

Autor	Ni <sup>+2</sup> (pH de separação)	Cu <sup>+2</sup> (pH de separação)
Földes	6,5 a 9,3	5,5 a 8,0
Valenzuela	6,5 a 10	6,5 a 10,0
Jardim	Acima de 8,0	Acima de 7,0

Como um dos objetivos deste trabalho foi a separação dos metais Cu e Ni do resíduo galvânico e, embora com dados não precisos para a precipitação individual conforme a tabela apresentada acima, a separação foi executada em pH 6,5 o que garante a precipitação de cobre e sozinho na forma de [Cu(OH)<sub>2</sub>], após filtração, a separação foi concluída em pH 10,0 que incorpora o cobre residual da primeira precipitação, ou seja, há predominância de Ni também como hidróxidos [Cu(OH)<sub>2</sub> + Ni(OH)<sub>2</sub>]. Nestas condições a água residual isenta de metais pode ser devolvida à rede de esgoto doméstica, mediante um ajuste de pH entre 6,0 e 8,0.

Os hidróxidos presentes no processo de separação foram calcinados obtendo os metais na forma de óxidos. Os pigmentos cerâmicos são óxidos metálicos que podem ser aplicados diretamente, associados a esmaltes ou, calcinados junto a um mineral adequado, no processo de sintetização de pigmentos cerâmicos. A figura 5.16 mostra as cores e a eficiência do processo na separação de cores.



**Figura 5.16.** Hidróxidos separados por faixas de pH.

## **5.8. PRODUÇÃO DE CORPOS DE PROVA, ENGOBES E ESMALTES**

A simulação executada em laboratório quanto à produção de corpos de prova, preparação de engobes e esmaltes foram bastante importantes, a pesquisa proporcionou confrontar dados obtidos junto à literatura com dados práticos uma vez que o trabalho também foi desenvolvido junto a uma linha de produção industrial. Na produção de corpos de prova, a umidade não deve ultrapassar 8%, acima desta concentração existe a probabilidade de adesão à forma durante a prensagem e sua quebra na desenformação é bastante grande. Na preparação de esmaltes e engobes a frita foi fragmentada inicialmente sozinha, e somente após, os outros componentes foram adicionados a ela, completando a mistura.

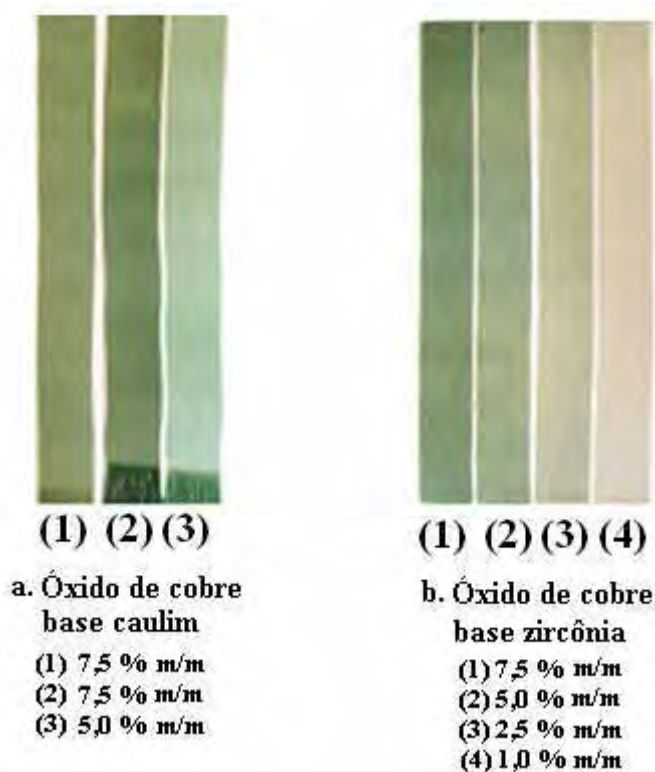
O controle de material residual para a sua aplicação não deve ultrapassar 4% em peneira 325 mesh, informação colhida junto a empresas cerâmicas e colorifícios.

Durante o ensaio, o controle acima descrito não foi executado e o acordo entre esmalte, engobe e o biscoito foi bastante irregular. Durante a simulação o trabalho foi direcionado a esmaltes transparentes para facilitar a observação.

## **5.9. PREPARAÇÃO DE PIGMENTOS CERÂMICOS**

Os pigmentos cerâmicos foram preparados simulando a estrutura cristalina de espinélio ( $RO \cdot R_2O_3$ ), os quais são muito estáveis e os preferidos pelos colorifícios. Pigmentos preparados para fins de testes iniciais neste trabalho, por apresentarem-se como resultado de reações químicas, como por exemplo, sulfetos de cobre e níquel, iodeto de cobre e dimetilgloximato de níquel se mostraram incompatíveis no processo de esmaltação cerâmica. Esses compostos durante a queima dentro de uma linha industrial com ciclo de 28 minutos produziram quantidades elevadas de gases que liberados após a fusão do esmalte, formaram grandes quantidades de bolhas e deformaram o acabamento vidrado. Tais fenômenos confirmaram a não adaptação deste tipo de pigmento ao processo de monoqueima rápida para revestimentos. Na seqüência são apresentadas às figuras de 5.14.a. a 5.14.d, com os pigmentos preparados tendo como base caulim, alumina e zircônio e os agentes cromóforos obtidos como óxidos nas faixas de pH já comentadas. Também foram preparadas combinações de cobre e níquel com a adição de outros agentes cromóforos para averiguar se ocorrem possíveis mudanças de matizes.

O  $\text{Cu}^{2+}$  fornece diversas cores em função da coordenação com o oxigênio (4,6). A cor azul corresponde ao número de coordenação 6 obtidos a média temperatura ( $\approx 1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) em vidros de soda-cal-sílica. A cor verde obtida neste trabalho corresponde ao número de coordenação 4, estável em concentrações que variam de 3% a 8% em massa de pigmento sobre massa de esmalte. As faixas 1 e 2 correspondem a concentração 7,5% pigmento/esmalte e na faixa 3, 5% pigmento/esmalte, na temperatura que corresponde ao ciclo de queima de revestimentos cerâmico (figura 5.17.a). A mudança da base já provoca alterações no matiz da cor produzida, a base de zircônia juntamente com a diminuição da concentração traz a cor verde para bege (figura 5.17.b). Nas faixas 1, 2, 3 e 4 foram aplicados respectivamente concentrações 7,5%, 5%, 2,5% e 1% pigmento/esmalte.

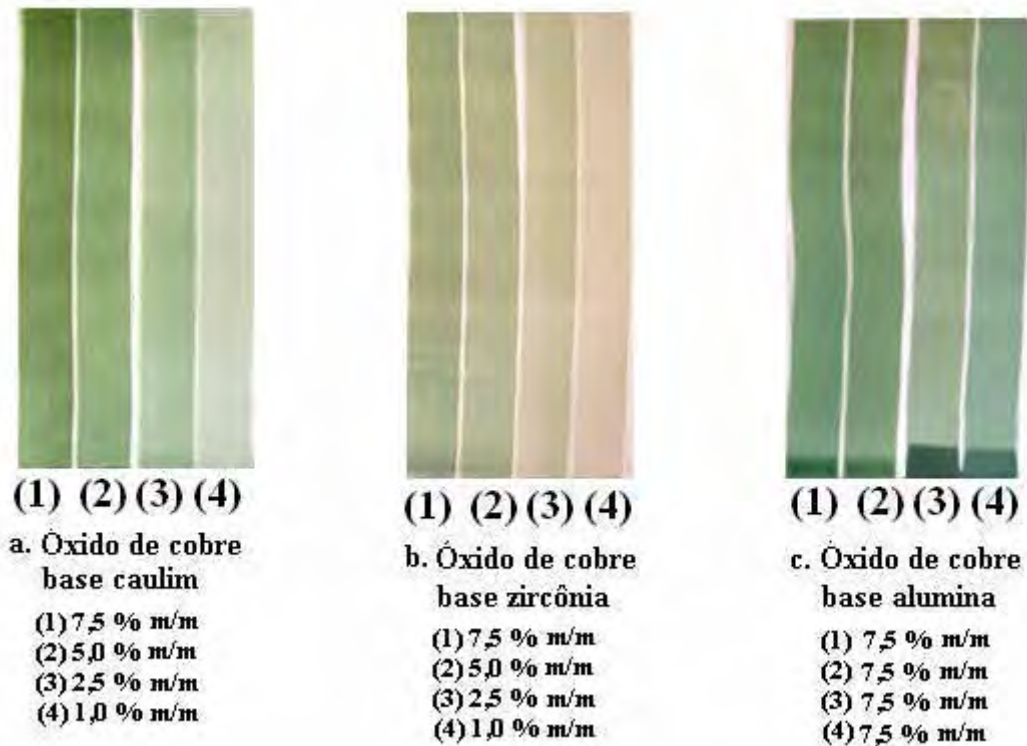


**Figura 5.17. a e b.** % de pigmento sobre massa de esmalte, cromóforo obtido do resíduo da empresa Z&Z em faixa de pH 6,5.

A cor verde, possível nas condições acima descritas e em vidros contendo chumbo e bórax, repete-se nos pigmentos obtidos em faixa de pH 6,5 também para o resíduo da AZ. As faixas 1, 2, 3 e 4 correspondem a concentrações respectivamente 7,5%, 5,0%, 2,5% e 1% pigmento/esmalte (figuras 5.18.a e 5.18.b). Observa-se que a base com alumina produz um verde com a matiz tendendo para o azul (figura 5.18.c), sendo a concentração das faixas 1, 2,



3 e 4 igual a 7,5% pigmento/esmalte. Essa tendência passa para o verde amarelado com uma base de caulim chegando ao bege como já observado na base de zircônia.



**Figura 5.18. a. b. c.** % de pigmento sobre massa de esmalte, cromóforo obtido do resíduo da empresa AZ em faixa de pH 6,5.

O óxido de cobre juntamente com o óxido de manganês é um dos pigmentos mais antigos usados pelos ceramistas. O manganês dissolvido na rede vítrea pode adquirir valência 2 ou 3. Independente do estado de oxidação confere ao vidro coloração marrom. O efeito pode ser observado na figura 5.19., onde o verde apresenta tendência ao marrom. Nas faixas 1, 2, 3 e 4 as concentrações esmalte/pigmento são respectivamente 7,5%, 5,0%, 2,5% e 1%.



(1) (2) (3) (4)

**Óxido de Cobre/Cloreto de Manganês tetra hidratado  
base caulim**

(1) 7,5 % m/m

(2) 5,0 % m/m

(3) 2,5 % m/m

(4) 1,0 % m/m

**Figura 5.19.** % de pigmento sobre massa de esmalte, cromóforo obtido do resíduo da empresa Z&Z em faixa de pH 6,5.

O óxido de cádmio por sua vez produz cor vermelha e, adicionado ao óxido de cobre tende a “queimar” o verde, produzindo verde musgo. O fenômeno pode ser observado também na formulação com cádmio figura 5.18. As concentrações referentes às faixas 1, 2, 3 e 4 são respectivamente 7,5%, 5%, 2,5% e 1%, figura 5.20.



(1) (2) (3) (4)

**Óxido de cobre/Óxido de Cádmio  
base alumina**

(1) 7,5 % m/m

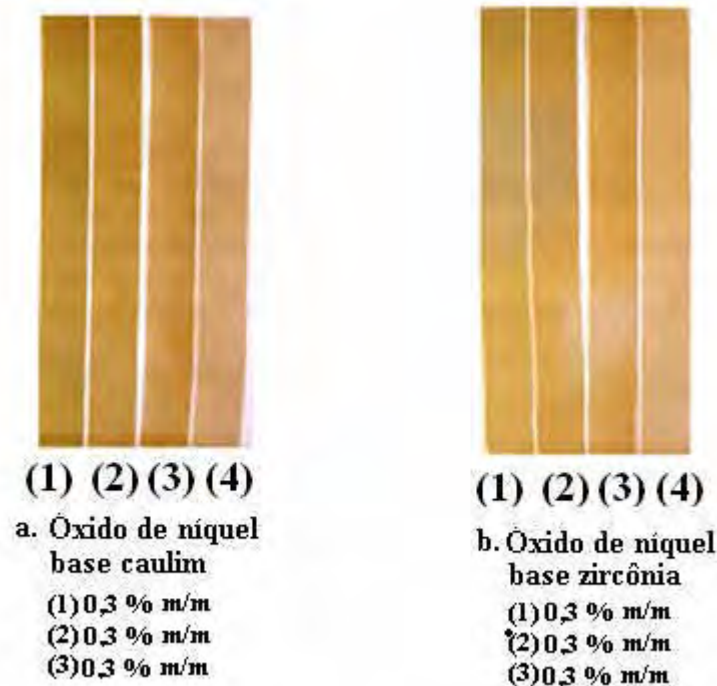
(2) 5,0 % m/m

(3) 2,5 % m/m

(4) 1,0 % m/m

**Figura 5.20.** % de pigmento sobre massa de esmalte, cromóforo obtido do resíduo da empresa Z&Z em faixa de pH 6,5.

O níquel pode apresentar as cores verde, amarela, negra e mais uma ampla gama de cores segundo a concentração aplicada. A cor amarela obtida, conforme pode ser observado corresponde a uma concentração baixa do pigmento da ordem de 0,3% em vidros de silicato e chumbo. Observam-se variações de matizes com mudanças na base. O pigmento produzido tendo como base o caulim tende a um amarelo “queimado” e com base de zircônia, um amarelo “limpo” (Figura 5.21). A tonalidade de cor pode ser alterada em função do aumento da concentração esmalte/pigmento.



**Figura. 5.21. a. b.** % de pigmento sobre massa de esmalte, cromóforo obtido do resíduo da empresa AZ em faixa de pH 10,0.

O óxido de níquel é comumente usado em composições de fritas transparentes e a cor verde amarelada produzida pelo óxido metálico corresponde ao estado de oxidação bivalente, combinado com manganês ou cádmio a cor tende ao marrom (figura 5.22. a. b). Em relação ao cobre, os pigmentos contendo níquel apresentam menor estabilidade.

De maneira geral a reprodutibilidade das cores apresentou grandes variações devido à forma de aplicação. O binil (peça metálica usada para fazer aplicações de esmaltes sobre bases cerâmicas, com abertura inferior devidamente calibrada) contribuiu para as variações nas quantidades aplicadas. Nas linhas de produção, a aplicação é em forma de cascata em equipamentos adequados, os quais reproduzem as quantidades sem variação.



**(1)(2)(3)(4)**

**a. Óxido de Níquel/Cloreto de Manganês tetra hidratado  
base alumina**

**(1) 0,3 % m/m**

**(2) 0,3 % m/m**

**(3) 0,3 % m/m**

**(4) 0,3 % m/m**



**(1)(2)(3)(4)**

**b. Óxido de Níquel/Óxido de Cádmio**

**base alumina**

**(1) 0,3 % m/m**

**(2) 0,3 % m/m**

**(3) 0,3 % m/m**

**(4) 0,3 % m/m**

**Figura 5.22. a. e b. % de pigmento sobre massa de esmalte, cromóforo obtido do resíduo da empresa AZ em faixa de pH 10,0.**

# 6

## CONCLUSÕES

O desenvolvimento deste trabalho conseguiu transformar satisfatoriamente lodo galvânico de Classe I – Perigoso em matéria-prima inerte, constituindo uma alternativa de valorizar o resíduo ou aumentar o valor agregado contribuindo para minimizar a degradação exposta anteriormente.

Devido aos diferentes tratamentos dado as águas residuárias, os componentes do resíduo são variáveis mesmo partindo da mesma planta, uma vez que depende da disponibilidade das matérias-primas no mercado.

A alta concentração dos elementos cromóforos cobre e níquel, viabiliza economicamente a extração dos mesmos se compararmos a ocorrências natural com o rejeito, onde as concentrações estão abaixo de 4%, e os processos de extração são mais elaborados.

O processo de extração desenvolvido no trabalho se mostrou eficiente assim como a obtenção dos pigmentos.

A gama de cores reveladas após a queima mostrou-se bastante semelhante a cores já existentes no mercado. O pigmento a base de óxido de cobre numa faixa de concentração de 3% a 8% produz coloração verde com matiz azul se comparado ao verde de cromo com matiz amarelo. Com o mesmo pigmento é possível à obtenção da cor verde musgo, basta adicionar manganês ou cádmio e da cor azul, semelhante ao azul de cobalto, desde que se altere a composição do vidro deixando-a mais ácida. Apresenta como inconveniente a vaporização em temperaturas acima de 1100°C em vidros contendo chumbo.

O níquel apresentou cor verde com matiz amarelo e numa concentração da ordem de 0,3% o próprio amarelo. As condições de aplicação devem ser rigidamente controladas para pigmentos contendo níquel, variações podem provocar alterações de sua valência o que provocaria alterações entre as cores produzidas. O níquel reciclado poderia ser utilizado em composições do tipo [CoCrFeNi] preto, reduzindo seu custo que, em junho de 2007 o preço era de \$ 53,00/kg ou substituir o Praseodímio, terra rara, da composição (ZrPr) cujo preço também em junho de 2007 era de \$ 17,00/kg. O cobre também poderia entrar em substituições no lugar do cromo em composições como [FeCrZnAlSi] caramelo e café [FeCrMn] com preços respectivamente \$ 28,00/kg e \$ 18,00/kg também de junho de 2007.

As altas concentrações já comentadas de cobre variando na casa de 13% a 22% e de níquel na casa de 2,4% a 3,1% também é um grande atrativo, isso corresponde a uma variação entre 130 gramas e 220 gramas e entre 24 gramas e 31 gramas dos respectivos metais por quilograma de resíduo.

Dados do mercado de commodities de 2007 apresentam o cobre custando US\$ 8.000,00/ton e o níquel US\$ 30.000,00/ton sendo que, nos últimos três anos houve um deficit de segurança do metal níquel e seu preço chegou a US\$ 50.000,00/ton.

Com as explicações já apresentadas anteriormente, o processo aqui trabalhado pode ser explorado economicamente. Para que isto ocorra, torna-se necessário viabilizar estudos que transformem as condições de ensaio piloto para um sistema produtivo o qual, poderia ser também uma saída para a resolução de um importante problema ambiental, o descarte de resíduos galvânicos.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- 1) Ensaio de uso da torta obtida após a lixiviação na produção de vidros diversos, como por exemplo, na fabricação de fritas.
- 2) Redirecionamento do resíduo para tratamentos metalúrgicos de obtenção na forma metal.
- 3) Estudar a possibilidade de substituição de metais já consagrados no fabrico industrial de pigmento, dado o sucesso dos ensaios de composição com outros cromóforos.
- 4) Otimizar a temperatura de calcinação visando a economia do processo de produção de pigmentos.

# 7

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BABCOCK, C. L. **Silicate Glass Technology Methods**. United States of America: John Wiley & Sons, 1977.

BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO O. E. S.; BARONE, J. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. Editora Edgard Blücher Ltda, 1979.

BALATON, V. T., GONÇALVES, P. S., FERRER, L. M. **Incorporação de resíduos sólidos galvânicos em massa cerâmica vermelha**. São Bernardo do Campo, São Paulo. Revista Química Industrial, 2002.

BOER, P. **Metalurgia Prática do Cobre e Suas Ligas**. São Paulo: Editora Leia Livros, vol. 6, 1982.

BRAILE, P. M.; J.E.W.A. CAVALCANTI. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais**. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1993.

BRITO, D. F., **Toxicologia Humana e Geral**. São Paulo: Livraria Atheneu, 2<sup>a</sup> ed., 1988.

BRAUER, G.; *et. al.* **Handbook of Preparative Inorganic Chemistry**. New York: Academic Press, 1965.

BROWN, T. L.; LEMAY, H. E., BURSTEN, B. E. **Química: a Ciência Central**. Pearson Education, 9<sup>a</sup> ed., 2007.

BRUNETTI, F. **Mecânica dos Fluidos**. São Paulo. Pearson Prentice Hall. 2008.



- CHAGAS, A. P. **Argilas as essências da terra**. São Paulo: Editora Moderna, 2ª ed., 1996.
- DELBIANCO, S. F. **Caracterização de vidros preparados com resíduos de indústria de galvanoplastia**. Rio Claro, São Paulo. Universidade Estadual Paulista, 2003.
- DILERMANO, B. F. **Toxicologia Humana e Geral**. Rio de Janeiro. Livraria Atheneu, 1998.
- EMILIANI, P. G.; CORBARA, F. **Tecnologia Ceramica La Lavorazione**. Itália: Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.P.A., vol. II, 1999.
- EMILIANI, P. G.; CORBARA, F. **Tecnologia Ceramica Le Materie Prime**. Itália: Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.P.A., vol. I, 2001.
- FACINCANI, E. **Tecnologia Cerâmica. Cerâmica Estrutural**, Brasil, 1º ed., Castellón, Ed Faenza Editrice do Brasil Ltda, 2002.
- FÖLDES, P. A. **Galvanotécnica Prática**. São Paulo: Polígono Editora da Universidade de São Paulo, vol. 2, 1973.
- GABALLAH, I. **Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks**. France. Journal of Geochemical Exploration 62, 1998.
- GOMIDE, R. **Operações Unitárias: operações com sistemas sólidos granulares**. São Paulo: Edição do Autor, 1980.
- Graminha e Água da Serra estão poluídos por metais pesados. **Gazeta de Limeira**, Limeira, 24 out. 2007.
- JARDIM, W. F. **Alternativas para tratamento de resíduos tóxicos**. São Paulo. Laboratório de Química Ambiental, UNICAMP.
- JUNIOR, W. D. C. **Materials Science and Engineering**. New York: John Wiley & Sons, 1985.
- LÓPEZ P. E.; Castelló, J. B. C.; Cordoncillo, E. C. **Esmaltes y Pigmentos Cerâmicos**. Castellón: Ed. Faenza Edietrice, 2001.
- LUZ, A. B.; POSSA, M. V.; ALMEIDA, S. L. **Tratamento de Minérios**. CETEM – Centro de Tecnologia Mineral CNPq/MCT, 2ª ed., 1998.
- MAIA, S. B., **O vidro e a sua fabricação**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2003.
- MELLO, A. F. **Introdução à Análise Mineral Qualitativa**. São Paulo: Editora Pioneira, 1982.

MELLOR, J. W. **Química Inorgânica Moderna**. Rio de Janeiro: Editora Globo, 1955.

MILANEZ, K. W. **Incorporação de resíduo de galvanoplastia na produção de pigmentos inorgânicos**. Florianópolis, Santa Catarina, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

MP solicita estudos referentes à poluição de metais em ribeirões. **Gazeta de Limeira**, Limeira, 25 out. 2007.

OHLWEILER, O.A . **Fundamentos de Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1981.

OHLWEILER, O. A. **Química Analítica Quantitativa**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., vol. 2, 1976.

PAUL, A. **Chemistry of Glasses**. New York: Chapman and Hall, 1982.  
(Zarzycky, 1991)

PEDRASSANI, J. **Manual de Preparação de Esmaltes e Engobes**. 2005.

POMBEIRO, A. J. L. O. **Técnicas e Operações Unitárias em Química Laboratorial**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2003.

POTTS, P. J. **A Handbook of Silicate Rock Analysis**. Milton Keynes, UK. Blackie Academic & Professional, 1992.

RAWSON, H. **Glasses and their applications**. London. The Institute of Metals, 1991.

RENAU, R. G. **Pastas y Vidriados en la Fabricacion de Pavimentos y Revestimientos Cerâmicos**. Espanha: Ed. Faenza Editrice Ibérica, Sl., 1994.

Revista Minérios & Minerais, Edição 300, 2007. Disponível em:  
<[www.minerios.com.br/index.php?id\\_materia=451](http://www.minerios.com.br/index.php?id_materia=451)>. Acesso em 15 de novembro de 2008.

ROCCA, A. C. C. et al. **Resíduos Sólidos Industriais**. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2.ed. rev. ampl., 1993.

ROMERO, M.; RAWLINGS, R. D.; RINCÓN, J. M. Crystal Nucleation and Growth in Glasses from Inorganic Wastes from Urban Incineration. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 271. 2000.

RUSSEL, J. B. **Química Geral**. São Paulo: Makron Books, 2ª ed., vol. 2, 2006.

SILVA, C. S. **Níquel**. Disponível em:  
<[www.dnpm.gov.br/assets/galeriadodocumento/balancomineral2001/niquielpdf](http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadodocumento/balancomineral2001/niquielpdf)>. Acesso em: 01 agosto 2008.

SCHOLLES, S. R. **Modern Glass Practice**. Cahnern Publishing Company, 1975.

STEFANOV, S., BATSCHWAROV, S. **Samalti Ceramici**. Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.P.A., 1991.

TOZZI, N. **Smalti Ceramici**. Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.P.A., 1992.

VALENZUELA, J. **Tratamento de Efluentes em Indústrias Galvanotécnicas**. São Paulo: Editora Páginas & Letras, 1999.

VINADÉ, M. E. C., VINADÉ, E. R. C. **Métodos Espectroscópicos de Análise Quantitativa**. Santa Maria: Ed. UFSM, 2005.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de Ciência dos Materiais**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1992.

VOGEL, A. **Química Analítica Qualitativa**. São Paulo. Editora Mestre Jou, 1981.

ZARZYCKY, J. **Glasses and the vitreous state**. Cambridge University Press, 1991.

# 8

## **ANEXOS**

### **ANEXO 8.1. SECAGEM DO LODO RESIDUAL E ARGILA**

Após secagem ao ar, em laboratório, o resíduo ainda úmido (na faixa de 15 % a 30 %) é colocado em estufa a 110°C. Revolve-se o material freqüentemente fazendo o acompanhamento da umidade até eliminação completa da água. Aplica-se o mesmo processo para argilas, porém a temperaturas de aproximadamente 60°C (POMBEIRO, 2003).

### **ANEXO 8.2. FRAGMENTAÇÃO DE RESÍDUO E ARGILA**

A fragmentação de sólidos deve ser efetuada com material completamente seco para evitar para evitar aglomeração no equipamento travando-o. O resíduo que é um material mole é fragmentado diretamente em britador de martelos fixos. Em laboratório alimenta-se o britador ligado, continuamente, com quantidades adequadas a sua capacidade, de resíduo. Uma vez o vaso coletor cheio, desacopla-o transferindo o material fragmentado para sacos plásticos. Quanto à argila, que é um material duro, a britagem primária é processada em britador de mandíbulas e, a secundária, em britador de martelos fixos. O procedimento de alimentação das máquinas é o mesmo em ambas as situações (LUZ *et.al*, 1998).

### ANEXO 8.3. ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA DO COBRE (MÉTODO IODOMÉTRICO)

Solubiliza-se 5g de resíduo seco com 50 mL de solução de ácido clorídrico concentração 6,0 N. A mistura é aquecida a 50 °C sobre agitação constante por 10 minutos. Mede-se o pH que deve estar em 1,0, se necessário, promover pequenas adições do mesmo ácido até ajuste do mesmo. Uma vez o pH fixo, leva-se o sistema a fervura, mantendo-o nesta condição por um período de 1 hora. Monitorar nesta fase o volume e também o pH, corrigi-los quando necessário. Filtra-se a suspensão, lavando a torta com pequenas porções de água destilada. Eleva-se o filtrado obtido a 100 mL em balão volumétrico. Duas alíquotas de 25 ml são transferidas para erlenmeyers de 250 ml. Para cada alíquota, adiciona-se ao frasco cerca de 3 g de iodeto de potássio e 4 a 5 gotas de ácido sulfúrico a 10%. Deixa-se a mistura em repouso por aproximadamente 5 minutos em lugar escuro para que a reação se complete (fechar o frasco com uma rolha). Titula-se então o iodo liberado com uma solução-padrão de tiosulfato de sódio 0,1 N, juntando-se 3 mL de solução de amido (indicador) à amostra, quase no final da titulação (quando a solução contendo precipitado em suspensão apresentar uma cor amarela bem clara). A titulação deve prosseguir até que a cor azul desapareça e reste somente uma suspensão branca (BACCAN *et.al*, 1979)

Os cálculos desenvolvidos baseiam-se no princípio da equivalência, ou seja, equivalente-grama de reagente reage com equivalente grama de produto.

- $n^{\circ}$  de eq. grama de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = n^{\circ}$  de eq. grama de Cu
- $n^{\circ}$  de eq. grama = normalidade da solução titulante x volume gasto na titulação em litros
- $N \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times V \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = n^{\circ}$  de equivalentes grama de Cu
- $n^{\circ}$  de eq. grama de Cu x equivalentes grama de Cu = massa de cobre em gramas

m (gramas)..... 25 ml  
x (gramas)..... 100 ml

$$\text{Rendimento} = \frac{\text{massa obtida}}{\text{massa total}} \times 100$$

#### ANEXO 8.4. ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA DO NÍQUEL (MÉTODO GRAVIMÉTRICO)

Solubiliza-se 5g de resíduo seco com 50 mL de solução de ácido clorídrico 6,0 N. A mistura é aquecida a 50 °C sobre agitação constante por 10 minutos. Mede-se o pH que deve estar em 1,0, se necessário, promover pequenas adições do mesmo ácido até ajuste do mesmo. Uma vez o pH fixo, leva-se o sistema a fervura, mantendo-o nesta condição por um período de 1 hora. Monitorar nesta fase o volume e o pH e corrigi-los quando necessário. Filtra-se a suspensão, lavando a torta com pequenas porções de água destilada. Elevar o pH do filtrado entre 2,0 e 3,0 com hidróxido de amônia completando na seqüência o volume a 100 mL em balão volumétrico. Transfere-se duas alíquotas de 25 mL para béqueres de 400 ml diluindo na seqüência a um total de 200 ml com água destilada adiciona-se 1 a 5 gotas de ácido clorídrico concentrado para que o pH fique entre 2 a 3. Aquece-se entre 80 – 85°C e adiciona-se 20 g de uréia a cada amostra. Em seguida adiciona-se 50 ml de uma solução 1% de dimetilgloxima (em 1-propanol), aquecida até 60°C, a cada solução. Cobrem-se cada béquer com vidro relógio e aquece-se aproximadamente por 1 hora a 80 – 85°C. Nesse meio termo, testa-se o pH da solução com uma tira de papel indicador universal para verificar se este está acima de 7. Caso contrário adiciona-se uma gota de hidróxido de amônia concentrado e testa-se novamente.

Resfria-se a solução à temperatura ambiente mantendo-a em repouso durante 3 horas. Em seguida filtram-se cada solução em um cadinho de vidro de placa porosa, previamente aferido, sob sucção. Lava-se o béquer e o precipitado no filtro com pequenas porções de água destilada até que a água de lavagem não dê reação positiva de cloreto. Seca-se no vácuo por alguns minutos e em seguida coloca-se na estufa a 130°C por duas horas. Deixa-se esfriar em dessecador por 30 minutos e pesa-se. Calcula-se daí o teor de níquel na amostra (BACCAN *et.al*, 1979).

Os cálculos desenvolvidos baseiam no princípio estequiométrico. Sendo X a massa de Ni[C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>(NOH) (NO)]<sub>2</sub> proveniente da precipitação do níquel contido no volume da pipeta utilizada para tomada da alíquota (25,00 ml) tem-se então, que

$$C_{Ni^{2+}}(g/l) = \frac{X \times 1000 \times 58,71}{25,00 \times 288,71}$$

Onde: 58,71 = peso atômico do Ni

288,71 = peso molecular do Ni[C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>(NOH) (NO)]<sub>2</sub>

## **ANEXO 8.5. SOLUBILIZAÇÃO DE RESÍDUO**

Os procedimentos adotados para a solubilização do resíduo baseiam-se nos métodos via úmida de abertura de sólidos para determinação química em laboratório. Em uma primeira seqüência experimental, amostras de 10 g de resíduo foram transferidas para beckeres de 250 ml recebendo 200 ml de solução ácida 30 g/L. A temperatura ambiente e sob agitação a mistura foi mantida em contato íntimo por 1 hora. Passado esse período o sistema foi filtrado e a torta retida no meio filtrante, seca e pesada. O procedimento foi repetido mais duas vezes com as tortas obtidas.

Executa-se uma segunda bateria experimental, amostras de 10 g de resíduo são transferidas para beckeres de 250 ml recebendo 200 ml soluções ácidas 15 g/L. Sob agitação o sistema foi mantido por 1 hora, em fervura. O volume perdido por evaporação era reconduzido com água destilada à medida que chegasse em 10%. Passado esse período o sistema foi filtrado e a torta retida no meio filtrante, seca e pesada. O procedimento foi repetido mais duas vezes com as tortas obtidas.

Os procedimentos acima descritos tiveram como inconveniente alterações de pH, parte da concentração ácida era utilizada para neutralizar o excesso de álcalis contido no resíduo. Desta maneira, foi adotado como técnica de trabalho o procedimento abaixo descrito.

Pesa-se uma massa de 100 gramas de resíduo transferindo em seguida para um becker de 1000 ml. Em seguida adiciona-se 800 ml de solução de ácido clorídrico 30 g/L. A mistura é mantida sob fervura em agitação constante. Neste período o pH é monitorado e corrigido em 1,0, se necessário, utilizando pequenas alíquotas da solução inicial. Após esse tempo o sistema é filtrado e a torta lavada com pequenas porções de água destilada. No filtrado obtido encontra-se os metais de interesse na forma de cátions. O volume, à medida que é reduzido em 10% por evaporação, é reconduzido com adição de água destilada (MELLO, 1977, BACCAN *et.al*, 1979).

## **ANEXO 8.6. SEPARAÇÃO SELETIVA DE METAIS**

A separação seletiva dos metais é baseada no processo físico-químico de tratamento de águas de efluentes em indústrias galvanotécnicas. Um litro de solução contendo os cátions cobre e níquel, produto da solubilização do resíduo galvânico em estudo é transferido para um becker de 2 litros. O becker contendo a solução é colocado sobre um agitador magnético. Em

contato com a solução é colocado um eletrodo aferido, e esse, acoplado a um medidor de pH eletrônico, pHmetro. Inicia-se a agitação adicionando-se lentamente solução 50% de hidróxido de sódio. Em pH 6,5 interrompe-se a adição da base e a agitação, o sistema é mantido em descanso. Após a decantação filtra-se o sistema, retendo no filtro hidróxido de cobre.

Na seqüência dá-se continuidade a operação até pH 10,0. Após decantação o sistema é filtrado, sendo obtido hidróxido de níquel (VALENZUELA, 1999, FÖLDES, 1973).

### **ANEXO 8.7. OBTENÇÃO DE ÓXIDOS METÁLICOS E DESCARTE DE ÁGUA RESIDUAL**

A obtenção dos óxidos metálicos foi processada utilizando técnicas e operações unitárias em química laboratorial. Em cadinho refratário colocam-se amostras de hidróxido metálico transferindo-o para o interior de uma mufla. Eleva-se a temperatura a 700°C deixando-o nesta condição por 30 minutos. Desliga-se a mufla mantendo o material em seu interior até que atinja temperatura ambiente.

Paralelamente mede-se o pH da água resultante do processo de separação, não estando entre 5,0 e 10,0 faz-se correção com ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio, e na seqüência, descarta-a na própria rede de esgoto (BRAILE *et.al*, 1993, POMBEIRO, 2003).

### **ANEXO 8.8. PRODUÇÃO DE CORPOS DE PROVA EM NÍVEL DE LABORATÓRIO**

Dentro de uma bandeja plástica coloca-se certa quantidade de argila seca e fragmentada. Sobre a mesma pulveriza-se água e com uma espátula promove-se a homogeneização do sistema. A massa hidratada é peneirada para a separação dos aglomerados. Faz-se em seguida análise da umidade. Entre 8 % e 9% de umidade a massa é estocada em sacos plásticos, lacrados e, mantidos em repouso por pelos menos 24 horas. Repetem-se a operação tantas vezes quantas necessárias até o ajuste do parâmetro de umidade.

Após o descanso, massas de aproximadamente 19 gramas são colocadas no molde e, com a ajuda de uma espátula, equaliza-se a espessura. Na seqüência o molde sofre uma carga entre 4,0 e 4,5 toneladas em prensa manual. A pressão pode ser alterada caso os corpos não apresentem densidade entre 1,85 g/cm<sup>3</sup> e 2,05 g/cm<sup>3</sup>. O processo é finalizado com a secagem



das peças em estufa a 100 °C e a posterior queima entre 1060 °C e 1070 °C (EMILIANI, CORBARA, 1999, FANCIANI, 2002).

### **ANEXO 8.9. PREPARAÇÃO DE ESMALTES E ENGOBES EM NÍVEL DE LABORATÓRIO**

Carrega-se um reator (becker adequado) com a carga de matérias-primas micronizadas, defloculante e água, nas quantidades estabelecidas na formulação. Acopla-se o agitador, dando início ao processo de emulsão.

Acompanha-se a viscosidade e a densidade periodicamente. Estando dentro dos parâmetros, de 1,6 g/cm<sup>3</sup> a 1,8 g/cm<sup>3</sup> de densidade e vazão em COPO FORD (saída nº 4) de 100 ml entre 30 e 40 segundos, o processo está concluído. Se necessário executa-se correções com defloculante. A relação é da ordem de 65 % de sólidos e 35% de água (PEDRASSANI, 2005, TOZZI, 1995, STEFANOV, BATSCHWAROV 1991).

### **ANEXO 8.10. PREPARAÇÃO DE PIGMENTOS CERÂMICOS EM NÍVEL DE LABORATÓRIO**

Define-se a composição e pesam-se separadamente as matérias-primas e também, separadamente, são fragmentadas em almofariz com pistilo. Colocam-se os componentes no interior de um frasco com tampa, agita-o manualmente, para que se provoque a homogeneização da mistura. Uma vez homogeneizada, coloca-a em um cadinho refratário levando o conjunto a uma mufla. Eleva-se a temperatura a 1000 °C num gradiente de 11 °C/min. A essa temperatura o sistema é mantido por 2 horas. Ao final deste período desliga-se o equipamento, deixa-se o material esfriar no seu interior até temperatura ambiente. Reduz-se o pigmento em moinho oscilante peneirando-o em seguida, utiliza-se peneira malha 500 mesh (LÓPES *et.al* 2001).

### **ANEXO 8.11. APLICAÇÃO DE PIGMENTOS PREPARADOS**

Em nível de bancada adicionam-se quantidades de pigmento ao esmalte, de maneira a não ultrapassar 10 %. Agita-se a mistura com auxílio de um agitador de maneira homogeneizar a composição. Em seguida, com o auxílio de uma baqueta, agita-se o engobe de

maneira também homogeneizá-lo. Com auxílio de um pincel aplica-o sobre a superfície do corpo de prova secando-o rapidamente em uma estufa a 100 °C. Uma vez o corpo de prova seco, aplica-se sobre o lado engobado o esmalte pigmentado também com a ajuda de um pincel e, nesta condição, o material é queimado entre 1060 °C e 1070 °C.

Em nível de produção coleta-se na linha certa quantidade de esmalte e de peças engobadas. Com auxílio de um agitador, homogeneiza o esmalte adicionado de pigmento o qual não deve ultrapassar 10 % o qual é aplicado sobre peças, do lado engobado, com auxílio de um binil, aplica-se o esmalte preparado. Devolve-se as peças a esteira a qual as introduz no forno. O ciclo de queima é de aproximadamente 28 minutos para um forno de 110 metros. O pico de queima é de 1120 °C a 1130 °C (PEDRASSANI, 2005, EMILIANI, CORBARA, 1999).