

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

TRANSFORMAÇÃO DE LODO GALVÂNICO EM PIGMENTOS
INORGÂNICOS

FRANKLIN MONTEIRO BRASIL

MANAUS

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

FRANKLIN MONTEIRO BRASIL

TRANSFORMAÇÃO DE LODO GALVÂNICO EM PIGMENTOS
INORGÂNICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Amazonas, como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração Materiais e Componentes de Construção.

Orientador: Prof. Dr. Genilson Pereira Santana

MANAUS

2017

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo (a) autor (a).

B823t Brasil, Franklin Monteiro
Transformação de Lodo Galvânico em Pigmentos Inorgânicos /
Franklin Monteiro Brasil. 2017
52 f.: il.; 31 cm.

Orientador: Genilson Pereira Santana
Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade
Federal do Amazonas.

1. Polo Industrial de Manaus. 2. Metal Potencialmente Tóxico. 3.
Reaproveitamento de Resíduo Sólido. 4. Espinélio de Cromo. 5.
Caulinita. I. Santana, Genilson Pereira II. Universidade Federal do
Amazonas III. Título

FRANKLIN MONTEIRO BRASIL

TRANSFORMAÇÃO DE LODO GALVÂNICO EM PIGMENTOS
INORGÂNICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Amazonas, como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração Materiais e Componentes de Construção.

Aprovado em 31 de Julho de 2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Genilson Pereira Santana, Presidente
Universidade Federal do Amazonas

Prof. Dra. Neila de Almeida Braga, Membro
Universidade Federal do Amazonas

Prof. Dr. Raimundo Kennedy Vieira, Membro
Universidade Federal do Amazonas

À minha mulher Lucilane e aos meus filhos Cláudio e Júnior pelo apoio incondicional em todos os momentos. Sem vocês nenhuma conquista valeria a pena. Aos meus pais (in memoriam), que sempre estiveram presentes em minha vida, mesmo estando em outro plano.

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

À Deus por ter me presenteado com uma família maravilhosa que sempre torceu pelo meu sucesso.

Ao meu orientador Prof. Dr. Genilson Pereira Santana pela paciência que teve durante esse trabalho e a dedicação, onde tenho o orgulho de fazer parte do seu ciclo de amizade.

As minhas irmãs Cristina, Hilda, Márcia. Conceição e ao meu irmão Fabiano que contribuíram com suas orações diárias pedindo a Deus que prolongasse meu tempo de existência e chegasse a essa conquista.

Aos nobres colegas de curso que também foram o oxigênio para continuar sem desânimo essa jornada, principalmente Paulo, Lucinaldo, Adma, Daniel, Alcides, Felipe, Wallace entre outros.

Aos professores do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil que motivaram sempre a continuar e perseguir nossos sonhos.

Aos técnicos dos laboratórios aonde fiz minhas análises transcritas aqui nessa dissertação.

Ao Departamento de Química da UFAM que ajudou em minha disponibilidade para dedicar-me a esse triunfo.

RESUMO

O LG é um resíduo químico altamente perigoso por conter altos teores de MPT. O LG ocasiona graves problemas de poluição em todo o mundo. No entanto, devido aos três pilares de produtos sustentáveis (socialmente justos, economicamente viáveis e ambientalmente corretos), o PI obtido pelo LG é uma excelente alternativa aos reutilizáveis de LG em vários materiais, como cerâmica, concreto, tinta, etc. Algumas misturas de LG geradas no Parque Industrial de Manaus, e Caulinita extraídas por Latossolos da Amazônia Central foram testadas em diferentes temperaturas para obter um PI comercial. As proporções de 1:0, 0:1, 1:1, 1:2 e 2:1 de LG e Caulinita trituradas em moinho de bolas foram calcinadas nas seguintes temperaturas 650, 900 e 1200 °C. As misturas calcinadas foram caracterizadas utilizando DRX, FRX, TG, DTA/DSC, MEV, Teste Colorimétrico e Teste de Lixiviação. Os resultados mostraram que o PI sintetizado a 1200 °C compreende Trevorita, Mulita, Calcita e Hematita, dependendo da proporção de Caulinita e LG.

ABSTRACT

GS is a potentially hazardous chemical waste due to its containing has high levels of PMT. GS causes huge environmental damages around the world. However, the GS three pillars products had proven its sustainabilities (socially fair, economically viable and environmentally correct), GS's IP is an effective alternative to GS's reusing in many matters such as pottery, inks, etc.. Some GS's mixtures generated in Manaus Industrial Park, and Kaolinite extracted by Oxisol at the Central Amazonia region was tested at different temperatures to obtain a commercial IP. The proportions of 1:0, 0:1, 1:1, 1:2 and 2:1 GS and Kaolinite was shredded in ball mill and calcined at the following temperatures 650, 900 and 1200 °C. The calcined mixtures were characterized using XRD, XRF, TGA, DTA/ DSC, SEM, colorimetric test, leaching test. The results shown the Inorganic Pigment (IP) synthesized at 1200°C encompasses a wide range of following matters such: Trevorite, Mullite, Calcite and Hematite depending on the proportion of Kaolinite and GS.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVEATURAS

LG	Lodo Galvânico
MPT	Metais Potencialmente Tóxicos
PI	Pigmentos Inorgânicos
Kao	Caulinita
Mu	Mulita
Tv	Trevorita
Ca	Calcita
Hm	Hematita
Go	Goethita
Cr	Cromio
L * a * b *	Parâmetros de Cores
CIE	Comissão Internacional de Iluminação
ASTM D 6234-98	Norma Norte Americana
DRX	Difratometria de Raios X
FRX	Fluorescência de Raios X
TG	Termogravimetria
DTA	Análise Térmica Diferencial
DSC	Calorimetria de Varredura Diferencial
FT-IR	Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
GS	Galvanic Sludge
IP	Inorganic Pigment
XRD	X-ray diffraction
XRF	X-ray fluorescence
TGA	Thermogravimetry
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differential Thermal Analysis
FT-IR	Fourier transformed infrared spectroscopy

Lista de Figuras

Figura 1. Quantidade de artigos publicados no período de 1998 a 2017.	13
Figura 2. Mercado mundial de PI conforme seus consumidores.	16
Figura 3. Representação do modelo de uma célula unitária- estrutura espinélio trevorita (FeNi ₂ O ₄). Td = sítio tetraédrico, Oh = sítio octaédrico. Fonte: (PERRON et al., 2007).	17
Figura 4. Padrões de raios X de Kao e LG amostras em pó desde a temperatura ambiente até 1200 °C. GT = Goethite, Ca = Calcita, TV = Trevorite, Hm =Hematite, Mu = Mulita e Kao=Caulinita.	28
Figura 5. Termogravimetria (TG), Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) e Análise Térmica Diferencial (DTA) das amostras de LG e Kao.	30
Figura 6. Os espectros de FT-IR para as amostras de Caulinita em diferentes temperaturas e do LG.	31
Figura 7. Difração de raios X da mistura de LG e Kao, proporções 1:1; 1:2; 2:1, em pó à temperatura ambiente até 1200 °C.	32
Figura 8. Padrões de raios X e de FT-IR do PI obtido por misturas de LG: Kao (1:1, 1:2 e 2:1) calcinados a 1200 ° C.	33
Figura 9 MEV dos PI obtidos de diferentes proporções de LG e Kao, respectivamente.	35

Lista de Tabela

Tabela 1. PI obtidos a partir do lodo de alguns processos industriais	11
Tabela 2. Palavras chaves com trabalhos encontrados nas respectivas bases de dados .	12
Tabela 3. Classificação dos pigmentos inorgânicos baseada na cor e propriedades químicas segundo ISO (International Organization for Standardization).....	14
Tabela 4. Algumas propriedades dos pigmentos usados em cerâmicas.....	14
Tabela 5. Rotas sintéticas de pigmentos inorgânicos obtidos a partir do LG com misturas de reagentes puros e outras lamas.....	18
Tabela 6. Principais espínélios encontrados nas composições químicas de PI obtidos de LG	19
Tabela 7. Composição química (%) de caulinita (Kao) e Lodo Galvânico (LG) à temperatura ambiente (TA) e a 1200 °C	26
Tabela 8. Concentração de metal em mg.kg ⁻¹ de LG obtidos por lixiviação à temperatura ambiente (TA) e calcinados a 1200 °C.....	27
Tabela 9. PI produzido a partir de LG e Kao a 1200 °C	34

Sumário

INTRODUÇÃO GERAL	5
ARTIGO DE REVISÃO :	8
O uso do Lodo Galvânico como Pigmento Inorgânico: Uma revisão	8
Resumo	8
Abstract	9
Introdução.....	10
Metodologia	12
Pigmentos inorgânicos	13
Definições e classificações	13
Aplicações	15
Mercado de PI.....	15
Produção de PI de LG	16
Considerações Finais.....	18
ARTIGO DE RESULTADO	20
Viabilidade da aplicação do Lodo Galvânico e caulinita para produzir Pigmento Inorgânico.....	20
Resumo	20
Abstract	21
Introdução.....	22
Parte experimental.....	24
Preparação dos PI.....	24
Método analítico	24
Resultados e discussões.....	25
Teste de lixiviação.....	27
Difração dos Raios X	27
TG/DTA e DSC	29
FT-IR	29
Pigmentos Inorgânicos	31
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	33
CONSIDERAÇÕES FINAIS	37
REFERÊNCIAS	39

INTRODUÇÃO GERAL

Desde a Revolução Industrial até os dias atuais observou-se no Planeta uma série de eventos, como explosão demográfica, crescimento da indústria de base, exploração de petróleo, desenvolvimento acelerado da tecnologia, entre outros, o que aumentou a demanda dos recursos naturais. Conseqüentemente, esses recursos vêm sendo desgastados rapidamente com diversos impactos ambientais em praticamente todo o Planeta. Sem sombra de dúvidas uma das responsáveis pelos impactos ambientais mais perigosos é a atividade industrial, cujo modelo de exploração dos recursos naturais causou e, ainda, causam diversos problemas de contaminação.

Dentre as atividades industriais, destaca-se a galvanoplastia que gera LG e efluentes líquidos contendo altos teores de MPT, principalmente Cu, Ni e Cr. Apesar de ser essencial para o metabolismo celular, transporte de ferro e constituinte de diversas enzimas tais como: ceruloplasmina (carreia o Fe^{2+} armazenado para o local de síntese da hemoglobina) e superóxido dismutase (protege a célula da lesão oxidativa produzida por superóxidos), o Cu é um MPT muito tóxico para as plantas; altamente tóxico para invertebrados, moderadamente tóxico para mamíferos. A sua toxicidade crônica ocorre principalmente em portadores de insuficiência renal sob-hemodiálise e manifesta-se por disfunção e lesão hepatocelular.

Já o Ni, que pode funcionar como um cofator ou componente estrutural de enzimas é muito tóxico para a maioria das plantas e moderadamente tóxico para mamíferos além de estar associado à predisposição carcinogênese. O Cr, um elemento essencial para o metabolismo de lipídeos, glicose e proteínas, é altamente tóxico no estado de oxidação Cr^{6+} (carcinogênico), sendo moderadamente tóxico como Cr^{3+} . Portanto, os MPT são responsáveis por inúmeras doenças como câncer, dermatites, doenças de Wilson, Mal de Minamata, doenças do coração, etc.(MANAHAN, 2000).

A galvanoplastia gera LG com diferentes composições químicas, dependendo do processo industrial. A concentração de MPT no LG pode chegar a quase 30%, o que justifica a sua recuperação muito favorável para questões ambientais e econômicas. Sustentavelmente é interessante que a recuperação seja confiável e de baixo custo e aumente a preservação dos recursos naturais (BAKHTIARI et al., 2008). Na literatura é possível encontrar diversas formas de recuperação, como hidrometalurgia,

pirometalurgia, precipitação, lixiviação combinada com eletroquímica ou ultrassom, entre outras (ROSSINI; BERNARDES, 2006).

A recuperação de MPT vem sendo feita pelas consagradas técnicas hidrometalúrgicas e pirometalúrgicas. Sendo que a segunda técnica é menos vantajosa devido à necessidade de altas energias para liquefazer os MPT em altas temperaturas, além de não ser muito eficiente para purificação (PATHAK; ROY; MANNA, 2016). A hidrometalurgia, por usar ácidos, bases e solventes, possui um custo mais baixo para a separação e purificação dos MPT de LG (MISKUFOVA, A.; HAVILIK, T.; LAUBERTOVA M.; UKASIK, 2006).

A precipitação química mostrou ser bastante eficiente na recuperação dos MPT, por exemplo, OL'SHANSKAYA; LAZAREVA; BULKINA (2016) reportou que é possível recuperar os MPT de LG para a produção de baterias alcalinas. A lixiviação combinada com a eletroquímica ou com ultrassom mostrou ser uma boa opção para a recuperação de MPT de LG devido ao baixo custo (LI et al., 2010; HUYEN et al., 2016).

Outra forma de destinar os MPT do LG é a sua imobilização que ocorre através da incorporação, inertização e adsorção. A incorporação do LG pode ser feita em matriz vítrea, como aditivo em cimentos e materiais cerâmicos, o que impede a lixiviação de MPT para o ambiente (MELLO-CASTANHO et al., 2006; DE SOUZA E SILVA et al., 2006). Os MPT podem ser inertizado através da calcinação (>1000 °C) com misturas de argilas para a produção de cerâmicas (MAGALHÃES et al., 2004; PEREZ-VILLAREJO et al., 2015). Os MPT podem também ser imobilizados em temperatura <1000 °C com o uso de tetraborato de sódio e silicato de sódio (ALPER; AYDIN, 2014). Em termos de adsorção de MPT a literatura reporta o uso de zeólitas sintéticas que são capazes de imobilizar Cr, Ni, Zn, Cu e Cd lixiviáveis de LG (ÁLVAREZ-AYUSO; GARCÍA-SÁNCHEZ; QUEROL, 2003).

O LG mostrou também ser uma excelente opção na produção de pigmentos, para a indústria civil, onde pigmentos naturais e sintéticos possuem utilização como esmaltes, corpos não esmaltados e corantes em vidros. Uma alternativa para o reaproveitamento do LG é a produção de PI, que é um produto econômica e ecologicamente viável além de contribuir para o aumento do ciclo de vida de um resíduo altamente tóxico (ARSENOVIĆ et al., 2015). Alguns pigmentos sintéticos de LG já são utilizados na produção de telhas vitrificadas e não esmaltadas coloridas (COSTA et al., 2008).

O desenvolvimento desta dissertação objetivou mostrar que é possível produzir PI a partir do LG. Essa viabilidade encontra sustentabilidade no alto volume de LG produzido no Polo Industrial de Manaus, principalmente pela indústria de galvanoplastia. Essa indústria fornece insumos para os polos de duas rodas e relojoeiro, entre outros. As composições químicas do LG do Polo Industrial de Manaus são altas quantidades de Fe, Cr e Ni, MPT com alto potencial para a produção de PI (SANTANA, 2015; SANTANA, 2016). Em se tratando da região Amazônica, os PI podem ser utilizados como matéria prima secundária na indústria ceramista. Sendo assim, pode-se afirmar que produzir PI a partir do LG deverá trazer benefício para o processo de resíduos provenientes da indústria de tratamento de águas residuais na cidade de Manaus, mais precisamente para as indústrias do Polo Industrial de Manaus.

Para melhor entendimento desse trabalho, o mesmo foi dividido em quatro seções. A primeira consiste de uma introdução geral sobre a dissertação. Na segunda consta de um artigo de revisão bibliográfica que trata dos pigmentos inorgânicos com o título: Lodo Galvânico como matéria prima de Pigmentos Inorgânicos. Na Terceira, são mostrados os resultados obtidos da produção de PI em outro artigo intitulado: Viabilidade da aplicação do lodo galvânico e Caulinita para produzir pigmento inorgânico. Na quarta são feitas considerações finais sobre a viabilidade da produção PI a partir de LG do Polo Industrial de Manaus.

ARTIGO DE REVISÃO:

O uso do Lodo Galvânico como Pigmento Inorgânico: Uma revisão¹

Franklin Monteiro Brasil², Genilson Pereira Santana³

Resumo

As atividades industriais como metalurgia, indústria automobilística, indústrias de tintas e de revestimentos metálicos (como a galvanoplastia) e outras, têm aumentado consideravelmente, ao longo dos anos o impacto ambiental no mundo. O Lodo Galvânico (LG), que é um resíduo de galvanoplastia, aumentou a concentração de Metais Potencialmente Tóxicos (MPT) em vários locais como solo, água, etc . Este resíduo causa sérios problemas de poluição quando incorretamente descartados para o ambiente. Uma das aplicações do LG é a sua utilização como um dos componentes para a fabricação de cerâmica e concreto. Recentemente, o LG mostrou ser adequado na produção de Pigmento Inorgânico (PI) utilizado como um componente de tinta e cerâmica. O objetivo deste estudo é mostrar a transformação, de um resíduo potencialmente tóxico para o meio ambiente, em um produto social, econômico e ambientalmente sustentável. Esta revisão abrange a produção de PI de LG nos últimos anos mostrando suas propriedades, composição química e classificação. Uma informação relevante nesta revisão mostra que apesar do LG ser considerado uma mistura, seu PI é formado por um espinélio com a fórmula $M\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Ni}, \text{Cu}$ e Zn).

Palavras-Chave: Metais Potencialmente Tóxicos. Espinélio de Cromo. Problema Ambiental

¹ Parte do trabalho de dissertação do primeiro autor no Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Amazonas.

² Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, AM, Brasil, fmobrasil@gmail.com

³ Prof. Titular do Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, AM, Brasil, E-mail correspondência: gsantana2005@gmail.com

Abstract

Industrial activities such as metallurgy, automobile industry, paint and coatings industries (such as electroplating) and others, have increased considerably over the years the environmental impact in the world. Galvanic Sludge (GS), which is a residue of electroplating, has increased the concentration of Potentially Toxic Metals (PMT) in various places such as soil, water, etc. This waste causes serious pollution problems when incorrectly discarded into the environment. One of GS's applications is its use as one of the components for the manufacture of ceramics and concrete. Recently, GS has proven to be suitable in the production of Inorganic Pigment (IP) used as a component of paint and ceramics. The objective of this study is to show the transformation of a potentially toxic waste into the environment into a socially, economically and environmentally sustainable product. This review covers GS's IP production in recent years showing its properties, chemical composition and classification. A relevant information in this review shows that although GS is considered a mixture, its IP is formed by a spinel with the formula $M\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Ni}, \text{Cu}$ and Zn).

Key words: High Toxic Metal. Chromium spinel. Environmental Problem.

Introdução

Os impactos ambientais causados pelas atividades industriais, como metalurgia, indústria automobilística, indústrias de tintas e de revestimentos metálicos (como a galvanoplastia) entre outras, tornaram-se uma preocupação na conservação e sustentabilidade do planeta. No caso específico da galvanoplastia, o LG produzido durante a metalização é considerado um problema de poluição grave e os impactos ambientais gerados pelo aumento da concentração de MPT são de proporções incalculáveis. Os impactos decorrentes do descarte de MPT representam acima de 80% dos problemas ambientais no planeta, sendo que a indústria de galvanoplastia contribui com cerca de 56% . Dentre os MPT a galvanoplastia é responsável pelos altos níveis de Cu, Ni, Zn e Cr (VURDOVA e LEBEDEV, 2000).

O LG é gerado nas plantas de galvanoplastias como resultado da precipitação de íons metálicos presentes em efluentes líquidos (SARI; OZGUL e OZDEMIR, 2015). De acordo com MAGALHÃES et al.,(2004), esses efluentes são tratados com hidróxidos após uma série de etapas: i) redução do Cr^{6+} para Cr^{3+} ; ii) neutralização para valor de pH em torno de 8,5; iii) coagulação, floculação e filtração por prensagem. Esse processo gera cerca de 40% de LG.

A literatura reporta que a principal forma de redução do impacto ambiental do LG é a imobilização dos MPT. Para isso, existem diversos métodos que incluem processos físico-químicos de troca iônica, adsorção, encapsulamento, purificação, complexação, incorporação na fabricação de cimento e em minerais como zeólitas, óxidos de ferro apatitas, entre outros (ÁLVAREZ-AYUSO; GARCÍA-SÁNCHEZ e QUEROL, 2003; GARCIA-VALLES et al., 2007; LI et al., 2010; HUYEN et al., 2016). Dois métodos que devem ser destacados são a calcinação (ALPER e AYDIN, 2014) e a inertização em material cerâmico (MAGALHÃES et al., 2004; MYMRIN et al., 2014; PÉREZ-VILLAREJO et al., 2015). Sob esse ponto de vista, reporta-se produção de PI a partir de LG como uma importante opção de reaproveitamento de passivo ambiental. (LLUSAR et al., 2001; CAVALCANTE et al., 2009).

A Tabela 1 mostra os PI obtidos a partir do lodo de alguns processos industriais como: curtume, misturas de resíduos, mármore e areia fundida, produção de aço, etc. Nota-se que a composição química e a cor de todos os PI de lodo dependem de sua origem. A cor dos PI está relacionada à temperatura de calcinação e composição química. É possível obter PI com diversas cores (rósea, verde, azul, castanho, preto,

marrom e vermelho), dependendo da temperatura de sinterização, que varia de 700 a 1400 °C (CHEN et al., 2015).

Tabela 1. PI obtidos a partir do lodo de alguns processos industriais

Origem Lodo	Composição química	Cor	T (oC)	Referência
Curtume	$\text{CaCr}_{0,04}\text{Sn}_{0,97}\text{SiO}_5$, $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$	Rósea e verde	1000-1100	Andreola et al. (2008)
	$(\text{CoCr}_2\text{O}_4)$, Cr_2O_3 (Espinélio)	Verde	1200	Zhongfu et al. (2015)
Misturas de resíduos	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, (Anorthita), $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, (Gehlenita), $\text{CaAl}_{12-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_{19}$ (hebonita distorcida)	Azul	1350-1400	Leite et al. (2009)
Resíduo produção aço a frio	NiFe_2O_4 (Trevorita), NiCr_2O_4 (Nicromita)	Castanho Escuro, Preto	1000	Hajjaji; Seabra e Labrincha (2011)
Lodo rico em Ferro	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, Hexaferrita ou M-Ferrita Estequiométrica, $\text{SrFe}_{11-10}\text{O}_{18-17}$, Hexaferrita, Não-Estequiométrica	Preto	1000-1100	Hajjaji et al. (2013)
Minas de carvão	Gypsum, Goethite, Anhydrite, Magnetite, Hematite, Gehlenite	Marron	1250	Marcello et al. (2008)
Resíduo de petróleo	$\text{MgCr}_{1,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$, $\text{MgCr}_{1,2}\text{Al}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_4$	Verde Vermelho	700-1100	Doynov, Dimitrov e Kozhukharov (2016)

Dentre os MPT encontrados na indústria de galvanoplastia, destacam-se Zn, Cd, Cr, Ni e Cu. O Cd^{2+} e o Cr^{6+} são os MPT que possuem toxicidade elevada para humanos, enquanto Cu^{2+} , Ni^{2+} e Cr^{2+} , moderada para humanos e animais. Por sua vez, Ni^{2+} e Cd^{2+} são altamente fitotóxicos (ÁLVAREZ-AYUSO GARCÍA-SÁNCHEZ e QUEROL, 2003).

A literatura reporta que a destinação do LG vem sendo realizada por deposição em aterros sanitários (WIEMES, PAWLOWSKY e MYMRIN, 2017); essa prática causa contaminação à crosta terrestre e a águas subterrâneas (OZDEMIR e PISKIN, 2012). No solo, observa-se perda de biodiversidade, além de aumento da acidez, salinização e esgotamento de nutrientes nos locais onde o LG é despejado (ACOSTA et al., 2011). Somado a isso, o LG diminui a atividade microbiana no solo, afetando outras formas de organismos vivos, como plantas e animais (ANDRADE; ANDREAZZA e CAMARGO, 2016).

A literatura reporta várias formas de reaproveitamento do LG. Dentre as quais, destaca-se a reutilização como matéria-prima em novos produtos. O LG mostrou ser excelente opção na produção de PI usados na indústria civil (COSTA et al., 2008) e

pinturas (OL'SHANSKAYA; LAZAREVA e BULKINA, 2016). O reaproveitamento do LG como PI, além da obtenção de um produto de qualidade, aumenta o ciclo de vida de um rejeito extremamente perigoso contribuindo para preservar o ambiente e efetivamente agregando valor a um passivo desmerecido economicamente.

A produção de PI a partir de LG tornou-se uma linha de pesquisa da tecnologia limpa bastante viável. Altos teores de MPT e seus compostos, por exemplo, óxidos, sulfetos, silicatos, sulfatos ou carbonatos, etc., são imobilizados com relativa facilidade em estruturas cristalinas bem definidas e de pequeno tamanho de partículas. A sua aplicação deve obedecer a vários fatores e características. Dentre os fatores podem ser citados estabilidade térmica, intensidade e uniformidade de cores, tamanho de partículas e custo final.

Esta revisão abrange a produção de PI de LG nos últimos anos mostrando suas propriedades, composição química, classificação, produção e aplicações.

Metodologia

As fontes bibliográficas utilizadas nessa revisão foram obtidas das bases de dados Google Acadêmico, Periódicos Capes, Science Direct e Scopus, correspondendo ao período de 1998-2017. As palavras chaves usadas foram: Galvanic Sludge, “Galvanic Sludge”, Environmental Problem Galvanic Sludge, “Environmental Problem Galvanic Sludge”, Inorganics Pigments, “Inorganics Pigments”, Inorganic Colour Pigments, “Inorganic Colour Pigments” conforme a Tabela 2

Tabela 2. Palavras chaves com trabalhos encontrados nas respectivas bases de dados

Palavra-chave	Google Acadêmico	Periódicos Capes	Science Direct	Scopus
Galvanic Sludge	6120	773	947	140
“Galvanic Sludge”	719	161	111	90
Environmental Problem Galvanic Sludge	4270	210	505	9
“Environmental Problem Galvanic Sludge”	0	0	0	0
Inorganics Pigments	23400	1113	37271	2848
“Inorganics Pigments”	18	575	0	873
Inorganic Colour Pigments	86900	4	19434	691
“Inorganic Colour Pigments”	176	2	128	24

O total de referências publicadas referente ao tema PI provenientes de LG ou produzidos de outras fontes industriais foi de 7.871 trabalhos. Como critério de

exclusão utilizou-se frequência de mesmos trabalhos em determinadas bases de dados, publicações em congressos exceto um, artigos em outros idiomas diferentes da língua inglesa, portuguesa e espanhol, capítulos de livros, teses, dissertações e títulos que não correspondiam ao tema deste trabalho. O critério de inclusão foi adicionado as seguintes palavras metals, high toxic metal e Pigments Industry para selecionar artigos específicos de PI produzido de LG além das palavras já utilizadas anteriormente.

A Figura 1 mostra uma distribuição da quantidade de artigos publicados em função dos anos. Nota-se que em termos da transformação do LG em PI a quantidade de artigos ainda é muito baixa. Apenas 46 trabalhos foram publicados no período de 1998 a 2017.

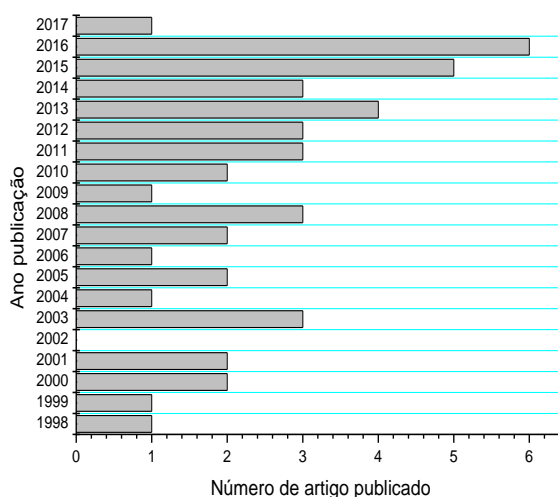


Figura 1. Quantidade de artigos publicados no período de 1998 a 2017.

Pigmentos inorgânicos

Definições e classificações

Os PI são descritos como substâncias inorgânicas coloridas, sendo classificado segundo cor, estrutura, natureza química e cristal química, e aspectos de sua utilização industrial. A mais aceita pela ISO (International Organization for Standardization) é aquela baseada nas cores e propriedades químicas, que são: ISO-787 Métodos gerais de teste para pigmentos e extensores e ISO-8780 Métodos de dispersão para avaliação de características de dispersão (Tabela 3).

De modo geral, as propriedades físicas e químicas dos PI não são bem definidas, por exemplo, tamanho médio de partículas entre outras. Todavia, suas propriedades cromóforas garantem o uso dos PI comercialmente. Um PI de boa qualidade deve apresentar as seguintes propriedades: baixa solubilidade nos vidrados;

alta estabilidade térmica; resistência ao ataque físico químico de abrasivos, álcalis e ácidos; distribuição granulométrica homogênea e adequadamente baixa; e ausência de emissões gasosas no seio dos vidrados, pelo fato da formação de defeitos nos mesmos (MILANEZ et al., 2005).

Para que seja usado comercialmente, os PI devem ter dimensões na faixa de 0,1 a 10 μm , não reagir com os componentes do esmalte cerâmico, ser compatível, ter resistência à luz e a água (SPINELLI, A.; OLIVEIRA, 2003).

Tabela 3. Classificação dos pigmentos inorgânicos baseada na cor e propriedades químicas segundo ISO (International Organization for Standardization)

Pigmentos	Definição (Causa do efeito óptico)	Exemplos
Branços	Não seletividade da dispersão da luz	Dióxido de titânio e pigmentos de sulfeto de zinco, zinco branco
Coloridos	Absorção seletiva da luz e grande seletividade de dispersão da luz	Óxido de ferro vermelho e amarelo, pigmentos de cádmio, pigmentos ultramarinhos, cromo amarelo, cobalto azul
Pretos	Não seletividade de absorção da luz	Pigmentos de carbono, óxido de ferro
De Brilho	Reflexão regular e interferência.	Metalizados, nacarados e de interferência
Luminescentes (Fluorescentes)	A luz de longo comprimento de onda é emitida depois da excitação, em um tempo rápido.	-
Luminescentes (Fosforescentes)	A luz de longo comprimento de onda é emitida por um longo tempo depois da excitação.	-

Fonte: MILANEZ et al., 2005

Pigmentos cerâmicos são substâncias que desenvolvem determinadas cores e são estabilizados a altas temperaturas, além de serem resistentes a ataques de componentes vidrados (Tabela 4).

Tabela 4. Algumas propriedades dos pigmentos usados em cerâmicas

Cor	Resistência à temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	
	800	1200
Verde	Espinélio de Cr e Co	
Azul	Espinélio de Al-Zn-Cr-Co	Zr-V
Amarelo	Sn-Pb	Sn-V
Preto	Espinélio com Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Cu, V.	
Cinza	Sn-Sb, Zr-(Co, Ni)	
Marrom	Espinélio de Fe-Cr-Zn-Mn, óxido de ferro.	Zr-Fe

Fonte: EIIPCB – European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau (<http://eippcb.jrc.es>) ou disponível em <http://www.strategyr.com/MCP-2119.asp>.

Aplicações

Comercialmente, os PI são usados na produção de cerâmicas de revestimento e pavimento, seja na preparação de esmaltes ou cerâmica de grés porcelanato, mas a sua maior utilização, ainda, concentra-se nas indústrias de papel, tecidos e couros para decoração e materiais de construção (BONDIOLI; BARBIERI; MANFREDINI, 2000). Além disso, os PI também são aplicados em revestimentos decorativos e de proteção, coloração de massas de diversos materiais, entre outros (ANDREOLA; BARBIERI; BONDIOLI, 2012). Nos objetos decorativos, o PI é apenas um componente, devendo ser incluído o esmalte e corpo cerâmico, opacificadores, aditivos, e o veículo de aplicação. (BONDIOLI; BARBIERI; MANFREDINI, 2000; BONDIOLI; MANFREDINI; OLIVEIRA, 1998).

Já os PI produzidos a partir do LG são geralmente utilizados pela indústria no processo de decoração de cerâmica (HAJJAJI et al., 2012, HAJJAJI et al., 2013; HAJJAJI; SEABRA; LABRINCHA, 2011) e produção de tintas (PATHAK; ROY; MANNA, 2016).

Mercado de PI

Os pigmentos orgânicos e inorgânicos representaram um mercado de cerca de 120 bilhões de dólares anuais somente em 2012. E sua produção aumentou consideravelmente devido à produção de veículos, crescimento da construção civil; explosão demográfica o que aumentou drasticamente a urbanização; evolução acelerada da economia global, etc. A previsão de receita deve atingir 14,7 bilhões de dólares em 2018, para um volume de produção de PI da ordem de 4,4 milhões de toneladas. A indústria de revestimentos responde por 38,5% do mercado de pigmento, sendo que os PI representam mais de 51% desta produção. A Ásia e o Pacífico respondem por mais de 40,0% do consumo global de PI (Figura 2). Todavia, a indústrias do mercado em pigmentos nos países desenvolvidos irão expandir pouco devido a legislação implementada para a preservação ambiental e melhoria da qualidade de vida. O crescente aumento de pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de nanopartículas tem proporcionado performance melhor do mercado de PI, com previsões de aumento de aproximadamente 31.983 milhões de dólares até 2023.(OLIVEIRA, M., C.; MAGANHA, M., F., 2006)

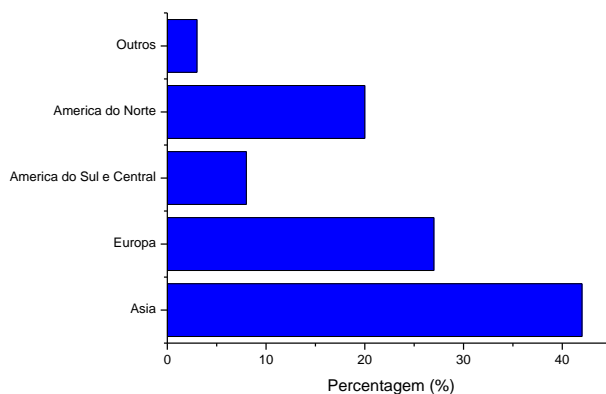


Figura 2. Mercado mundial de PI conforme seus consumidores.

Fonte: Disponível em http://www.coatingsworld.com/contents/view_breaking-news/2012-08-23/kusumgar-nerlfi-amp-growney-says-global-coatings-m/

Logo, a produção de PI deverá ser considerada uma atividade de rentabilidade muito favorável e de mercado promissor.

Produção de PI de LG

Os PI produzidos a partir de LG são materiais particulados sólidos e com diversas cores e, geralmente, constituídos por dois ou mais metais diferentes. A Tabela 5 mostra uma série de PI sintetizados a partir de LG que dependendo da origem, proporção e temperatura, é possível encontrar as cores rósea, verde, azul, turquesa, vinho, castanho, vermelho, marrom e preto. Evidentemente, que as cores estão diretamente relacionadas à composição química do LG e temperatura de calcinação. As cores são atribuídas à proporção de metais de transição (V, Cr, Mn, Co, Ni e Cu) existente no LG (GORODYLOVA et al., 2013). Por se tratar de um LG, essa composição química é variada de acordo com o processo de galvanoplastia bem como as condições físicas e químicas envolvidas na precipitação do efluente. A caracterização de PI de LG é feita, geralmente, por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, em alguns casos também foram feitas fluorescência de raios X, análise térmica diferencial, termogravimetria, espectroscopia do ultravioleta e visível aproximado (UV–vis–NIR spectroscopy) e análise colorimétrica (CIELab)(PEREZ-VILLAREJO et al., 2015; CHEN et al., 2015; MYMRIN et al., 2016; OZDEMIR; PISKIN, 2012; HAJJAJI et al., 2010). Além do MPT, no processo de produção do LG é acrescentada a calcita, devido à adição de carbonato de cálcio e/ou de alumina proveniente de oxi-hidróxidos adicionados no processo de neutralização. Nesse contexto, a Tabela 6 apresenta diversas proporções formadas por CaCO_3 , SiO_2 , SnO_2 , Cr_2O_3 , Sílica, oxi-hidróxidos de Cr, Ni, Co, entre outros.

Essas misturas são calcinadas em diversas temperaturas formando diversas estruturas cristalinas. O comportamento térmico para formação de PI e sua estabilidade dependem da temperatura de calcinação. Há registros de formação de PI com a temperatura de formação a partir de 700 °C podendo chegar a 1400 °C (LUXOVA, J;SULCOVA, P;TROJAN, M;TROJAN, 2014).

Quimicamente, os PI são constituídos de óxidos complexos, como zircônia e espinélio, classe de compostos que possuem grande estabilidade em matrizes vítreas de silicatos. O espinélio é uma das formas mais interessantes para a produção de PI, pois apresentam elementos com dois estados de oxidação: 2+ e 3+. Os espinélio são caracterizados por ter distribuição de cátions entre dois sítios: tetraédrico e octaédrico. Se o cátion com o estado de oxidação 2+ está no sítio octaédrico e dois cátion 3+ no sítio tetraédrico, o espinélio é denominado normal. Agora, se o cátion 2+ estiver no sítio octaédrico, um cátion 3+ no sítio tetraédrico e outro no sítio octaédrico, o espinélio é denominado invertido. Existem também os espinélio parcialmente invertidos, que são aqueles que tem parte dos cátions do espinélio invertido (MASLENNIKOVA, 2001; COSTA et al., 2013). Geralmente, os PI são representados como $A^{2+}B^{3+}O_4$, que é uma associação de óxido trivalente com óxido bivalente (Figura 3).

A Tabela 6 mostra, também, que o Cr é o metal que mais forma PI dentre os MPT (Cu, Ni, Zn e Cr), comumente encontrados no LG. Deve ser mencionado que a forma química predominante entre os PI são os espinélio, cujo Cr ocupa o sítio tetraédrico sugerindo que seu estado de oxidação é o 3+. Por outro lado, Ni, Cu e Zn ocupam o sítio octaédrico, cujo estado de oxidação é 2+. Baseado nessa informação pode ser afirmado que os espinélio de PI produzidos com o LG apresentam a seguinte fórmula geral: CrM_2O_4 , em que M = Ni, Cu e Zn. Geralmente, a temperatura usada para a síntese dos espinélio aproxima-se de 1200 °C. A Tabela 5 mostra os principais espinélio que compõem os PI provenientes do LG.

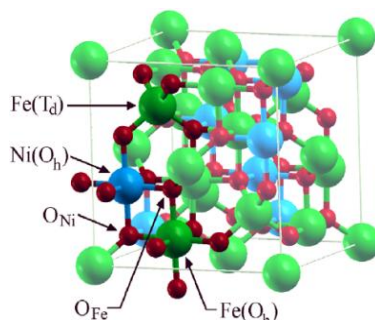


Figura 3. Representação do modelo de uma célula unitária- estrutura espinélio trevorita ($FeNi_2O_4$). Td = sítio tetraédrico, Oh = sítio octaédrico. Fonte: (PERRON et al., 2007).

Tabela 5. Rotas sintéticas de pigmentos inorgânicos obtidos a partir do LG com misturas de reagentes puros e outras lamas

Origem do LG	Estrutura cristalina	Cor	Proporção mistura (%)	T (°C)	Referência
Mistura de óxidos	NiFe ₂ O ₄ , CuCr ₂ O ₄ , NiCr ₂ O ₄ etc.	Preto	35-55	1200	(CHEN et al., 2015)
Reagentes puros	Ca(Sn,Cr)SiO ₅ Malayaita	Rósea	31,6(CaCO ₃); 19,0(SiO ₂); 47,5(SnO ₂) e 1,7(Cr ₂ O ₃)	1300	(COSTA et al., 2008)
Reagentes puros	CaAl _{12-2x} Ti _x Co _x O ₁₉ (hebonita distorcida)	Azul	63,5(Alumina); 18,6(Calcita); 11,2(Sílica); 3,4(Co ₃ O ₄ /TiO ₂) e 0,45[nCo (Mol) ₄ nTi(Mol)]	1350-1400	(LEITE et al., 2009)
Mistura de LG com reagentes puros	Ca(Sn,Cr)SiO ₅ (Malayaita)	Rósea	10,8(LG); 28,7(CaCO ₃); 17,2 (SiO ₂) e 43,3(SnO ₂)	1300	(COSTA et al., 2008)
	Ca(Sn,Cr)SiO ₅ Malayaita		6,2(LG); 30,2(CaCO ₃); 18,1(SiO ₂) e 45,5(SnO ₂)		
	Ca(Sn,Cr)SiO ₅ Malayaita		5,2(LG); 30,5(CaCO ₃); 18,3 (SiO ₂) e 46,0(SnO ₂)		
	Ca(Sn,Cr)SiO ₅ Malayaita		1,7(LG); 31,6(CaCO ₃); 19,0(SiO ₂) e 47,7(SnO ₂)		
Lodo anodizante rico em Al,	CaAl ₁₂ O ₁₉ ou CaO, 6Al ₂ O ₃	Azul ou Turquesa		1300-1450	
Lodo de galvanização Cr / Ni, Areia de fundição, Lama de corte de mármore	CaAl ₁₂ O ₁₉ ou CaO, 6Al ₂ O ₃ (Hibonita-Cobalto)	Azul Forte		1300-1450	
	CaAl ₁₂ O ₁₉ ou CaO · 6Al ₂ O ₃ (Hibonita- níquel)	Azul Turquesa	65(Alumina); 19(Calcita); 11,4(Silica); 2,3(Óxido de Cobalto); 2,3(Titanita)		(HAJJAJI et al., 2012)
	Ca(Sn,Cr)SiO ₅ Malayaita (Esfeno)	Vinho – Vermelho		1200	
	CaTiSiO ₅ Titanita(Esfeno)	Castanho			
	(Ca,Cr)TiO ₃ (Perovskita)	Vermelho			
	(Ti,Cr)O ₂ , Rutila	Marron			
Resíduo de Galvanoplastia (RG) e misturas de óxidos	ZnFeCrO ₄ , FeCr ₂ O ₄ , ZnCr ₂ O ₄	Marron	5,10 e 20%	1200	(MILANEZ et al., 2005)
Resíduo de Galvanoplastia (RG)	SiO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , (Al _{0,948} Cr _{0,052}) ₂ O ₃ , (Zn _{0,6} Ni _{0,4})Cr ₂ O ₄	-	5,10,20 e 25%	1200	(BOSS, A.; KNISS, C.T.; DE AGUIAR, B.M.; PRATES, P.B.; MILANEZ, 2011)
Lama de galvanização Cr / Ni (GS) e areia de fundição (FS)	Ni ₂ SiO ₄ Ni-Olivina	Verde	(83,6)GS e (16,4)FS, (50,0)GS e (50,0)FS (90,6) Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O e (9,4) SiO ₂	1050 1100 1200	(ESTEVEZ et al., 2010)

Considerações Finais

Os aspectos tratados sobre os PI demonstram que essa área se encontra em ampla expansão comercial. Anualmente e previsões futuras indicam que serão gastos bilhões de dólares tanto na comercialização como no desenvolvimento de novos PI. Especificamente, os dados obtidos da literatura caracterizam-se por apresentar os PI de LG como uma alternativa viável ao reuso de um passivo ambiental altamente perigoso. Apesar de se tratar de uma mistura formada de acordo com o processo industrial, o

levantamento bibliográfico mostra que a estrutura cristalina espinélio, normais ou invertidas, de fórmula geral CrM_2O_4 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$ e Zn) e soluções sólidas prevalece nos PI de LG dependendo da composição química dos mesmos.

Tabela 6. Principais espinélios encontrados nas composições químicas de PI obtidos de LG

MPT	Nome do Mineral	Fórmula	Tipo espinélio
Cu	Cobrecromita	CuCr_2O_4	Inverso
	Ferrocromita de Zinco	ZnFeCrO_4	Normal
Zn	Zincromita	ZnCr_2O_4	Normal
	Zincromita ou Nicromita	$(\text{Zn}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})\text{Cr}_2\text{O}_4$	Parcialmente inverso
Cr	Nicromita	NiCr_2O_4	Normal
	Malayaita	$\text{Ca}(\text{Sn},\text{Cr})\text{SiO}_5$	Solução sólida
	Perovskita	$(\text{Ca},\text{Cr})\text{TiO}_3$	Solução sólida
	Rutila	$(\text{Ti},\text{Cr})\text{O}_2$	Solução sólida
	Ferrocromita de Zinco	ZnFeCrO_4	Normal
	Cromita de Ferro	FeCr_2O_4	Normal
	Zincromita	ZnCr_2O_4	Normal
	Óxido de alumínio e Cromio	$(\text{Al}_{0.948}\text{Cr}_{0.052})_2\text{O}_3$	Solução sólida
	Zincromita ou Nicromita	$(\text{Zn}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})\text{Cr}_2\text{O}_4$	Parcialmente inverso
	Co	Hebonita distorcida	$\text{CaAl}_{12-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_{19}$
Ni	Trevorita	NiFe_2O_4	Inverso
	Nicromita	NiCr_2O_4	Normal
	Ni-Olivina	Ni_2SiO_4	Silicato
Fe	Trevorita	NiFe_2O_4	Inverso
	Ferrocromita de Zinco	ZnFeCrO_4	Normal
	Ferrocromita	FeCr_2O_4	Normal

Fonte: Todas as referências da Tabela 5.

ARTIGO DE RESULTADO

Viabilidade da aplicação do Lodo Galvânico e caulinita para produzir Pigmento Inorgânico

Franklin Monteiro Brasil⁴,
Genilson Pereira Santana⁵

Resumo

Os metais potencialmente tóxicos presentes no Lodo Galvânico (LG) tornam-se um problema ambiental em todo o mundo. A literatura relata várias tecnologias para reduzir o alto nível de metal tóxico, como calcinação, incorporação de Pigmento Inorgânico (PI) em cerâmica, etc. A transformação de LG em PI foi avaliada usando lodo industrial galvânico do distrito industrial de Manaus e da Caulinita dos Latossolos. Para desenvolvimento deste trabalho, foram preparadas 15 amostras nas seguintes proporções de 0:1 (somente Caulinita), 1:0 (somente LG), 1:1, 1:2 e 2:1 de LG e Caulinita que foram trituradas e submetidas a calcinação a 650, 950 e 1200 °C por 9 horas para produzir PI. As amostras de PI calcinadas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier (FT-IR), teste de lixiviação, calorimetria de varredura diferencial (DSC), termogravimetria (TG), e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostraram a transformação da Caulinita para a Mulita e o material amorfo de transformação do LG para Calcita, Trevorita, Goethita e Hematita da temperatura ambiente para 1200 °C. Dependendo do LG e da proporção de Caulinita a mistura é sintetizada a uma composição de PI.

Palavras-chave: Distrito Industrial de Manaus. Metal Potencialmente Tóxico. Sustentabilidade ambiental.

⁴ Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, AM, Brasil, E-mail para correspondência: fmobrasil@gmail.com

⁵ Departamento de Química, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, AM, Brasil, E-mail para correspondência: gsantana2005@gmail.com

Abstract

The potentially toxic metals present into galvanic sludge (GS) become an environmental problem in worldwide. The literature reports several technologies for figuring out reduce the high level of toxic metal, such as ceramic incorporation, calcination, inorganic pigment, etc. The GS transformation into inorganic pigment (IP) was evaluated using to galvanic industrial sludge from Manaus industrial district and kaolinite of the Oxisols from Manaus. For the development of this work, 15 samples were prepared in the following ratios of 0: 1 (Caulinite only), 1: 0 (LG only), 1: 1, 1: 2 and 2: 1 LG and Caulinite, which were ground and subjected to calcination at 650, 950 and 1200 oC for 9 hours to produce PI. The calcined IP samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), Fourier transformation infrared spectroscopy (FT-IR), leached test, Differential Scanning Calorimeter (DSC), TGA thermal analyses, thermogravimetric Analysis (TGA), Scanning Electron Microscopy (SEM). The results showed the kaolinite transformation to mullite and GS transformation amorphous material to calcite, trevorite, goethite and hematite from room temperature to 1200 °C. Depending on the GS and kaolinite proportion is synthesized an IP composition.

Key-words: Industrial District of Manaus. Potentially Toxic Metal. Environmental Sustainability

Introdução

A galvanização e o tratamento de superfícies previnem a corrosão em metais e ligas, muito embora, esse processo exige grande quantidade de água no processo de lavagem. Como resultado, grande quantidade de LG é produzida no tratamento físico-químico de resíduos hídricos gerados nas usinas de galvanização. O LG contém quantidade substancial de metais pesados como hidróxido de alumínio coloidal, sulfato de alumínio (usado como agente floculante), sódio, íons de cálcio (gerado na neutralização de soluções) e água. (PÉREZ-VILLAREJO et al., 2015). Somente nos países da União Europeia as estimativas indicam uma produção de 150.000 t de LG/ano (SILVA et al., 2005). O modo mais eficaz de se livrar desses resíduos é a deposição em aterro sanitário. No entanto, a deposição em aterro sanitário do LG não é uma alternativa de solução sustentável. Para resolver este problema, a literatura registra várias tecnologias para a recuperação de metais pesados tais como hidrometalurgia, pirometalurgia, precipitação, lixiviação juntamente com eletroquímica ou ultrassom, entre outros. (SILVA et al., 2005; RAHIMI; PAX; GRAY, 2016).

De modo recíproco, métodos ecológicos de produção de um novo PI por reação de estado sólido a partir do LG em usinas de galvanização apresentaram uma excelente opção para o desenvolvimento ambiental sustentável. Dependendo da composição química do LG, particularmente da natureza e conteúdo do potencial de toxicidade de Ni, Cr, Zn, Fe, e Cd (VURDOVA; LEBEDEV, 2000). PI de LG sintetizados pela calcinação a 1200 °C mostraram cores variadas tais como: verde, vermelho, preto, rósea, amarelo, entre outros (CAVALCANTE et al., 2009; HAJJAJI et al., 2012a). Esses pigmentos tem grande participação na indústria cerâmica por conta da alta estabilidade de suas tonalidades, aliás, cumpre as exigências ambientais dos padrões de desenvolvimento tecnológicos (COSTA et al., 2008).

A tecnologia usada durante a síntese do PI de LG reduz a inviabilidade da produção de imensas quantidades dos resíduos no processo de galvanização. Em um complexo sistema hidrográfico como de Manaus (Amazonas-Brasil), os resíduos da galvanização portam riscos de contaminação e constituem-se ameaças à água, as fontes de recursos naturais e à saúde humana devido à sua drenagem e infiltração nos solos. O Polo Industrial de Manaus tem despejado alto conteúdo orgânico (resíduos doméstico) e inorgânico (metais pesados) na rede de esgoto na planície de inundação situada no

bairro Educandos próximo ao Rio Negro (PIO; SOUZA; SANTANA, 2013). Esse Sistema hidrográfico abrange um Sistema aquático formado por vários riachos, normalmente de 1,30 a 4,00m, e 0,30-1,6m ao longo de 38 km de extensão (TORREZANI et al., 2016). Como resultado, a despeito de ser a principal origem de água da população, esta também é afetada pelos efluentes não tratados que são despejados no Igarapé do Quarenta (IQ-40)(SANTANA, 2015; SANTANA, 2016). O Polo Industrial possui cerca de 400 fábricas de altas tecnologias. Todavia, muitas fábricas utilizam altas quantidades de produtos galvanizados o que tem gerado resíduo que são despejados no aterro sanitário da cidade de Manaus.

Como parte da pesquisa pelo reuso do resíduo industrial no Polo Industrial, foram sintetizados uma série de novos PI usando misturas compostas de LG e Caulinita (KaO) na busca de obter um produto competitivo para reduzir os impactos ambientais. Em princípio, recomenda-se o TiO_2 na composição química do PI. O TiO_2 como um agente opacificante pode ser aplicado em tintas, plásticos, papel e tintas têxteis, revestimentos resistentes à corrosão, agentes antibacterianos, de água e de purificação de ar, entre outros (CAVA et al., 2002). O desempenho funcional de TiO_2 como um componente principal em PI é fundamentalmente determinado pela sua estrutura eletrônica e propriedades significativas no visível/UV. O TiO_2 é de longe a maior utilização final das matérias primas de titânio, sendo responsável por mais de 50% da quota de mercado (RAHIMI; PAX; GRAY, 2016).

Alternativamente, de acordo com ALABI, F. M .; OMOJOLA, (2013) quando calcinada, a Kao é transformada em Mulita exibindo propriedades semelhantes ao dióxido de titânio TiO_2 apresentando como alternativa à produção de PI. O sítio octaedro da estrutura do rutilo de TiO_2 tem TiO_6 formando duas colunas por partilha de arestas, e colunas adjacentes estão ligadas através de partilha de outros cantos do octaedro. Da mesma forma, a estrutura da Mulita consiste em cadeias de partilha de borda distorcida Al-O octaedro nos cantos e no centro de cada célula unitária. Estas cadeias são ainda ligadas através de reticulados do tipo Si-O e Al-O tetraedro de partilha de canto. A Mulita eficazmente como TiO_2 dispersa a luz devido à sua estrutura porosa, portanto, quando a luz a encontra, uma parte da luz é refletida de fora das superfícies planares e uma outra porção dessa luz entra na estrutura e esses raios, após reflexão, encontra outros cristais na proximidade.

Parte experimental

Pigmentos inorgânicos foram preparados a partir da galvanização do lodo do processo de industrialização do Cr/Ni e Caulinita isolados do Latossolo. O LG foi obtido de uma empresa do Distrito Industrial de Manaus Amazonas – Brasil obtendo-se Kao de acordo com o método proposto por (COUCEIRO, P., R., DA C; SANTANA, G., 1999).

Preparação dos PI

As 15 amostras nas proporções 1:0, 0:1, 1:1, 1:2 e 2:1 no LG e na caulinita foram moídas por três horas em um moinho de bolas (Modelo Quimis Mod 048, v 150 rpm). Cada mistura foi calcinada a 650, 950 e 1200 °C numa mufla (EDG modelo 3P-S). O tempo calcinado obedece a seguinte sequência de 3, 6 e 9 horas (ANDREOLA et al., 2008; ESTEVES et al., 2010; HAJJAJI; SEABRA; LABRINCHA, 2011; HAJJAJI et al., 2013; KLAPISZEWSKA; KRYSZTAFKIEWICZ; JESIONOWSKI, 2007; ZHANG et al., 2010)

Método analítico

O espectrômetro de fluorescência de Raios X (LAB CENTER XRF-1800, Shimadzu, Japan) foi utilizado para determinar a composição química da Kao e do LG. A estrutura morfológica de todas as amostras foi examinada por difratômetro de raios-X (Shimadzu, modelo 6000 LabX) equipado com monocromador de grafite, tubo de cobre e FT-IR (Espectrômetro Perkin Elmer modelo Spectrum). Por meio da difração, as amostras foram trituradas e comprimidas em um tubo de ensaio de alumínio e as medições foram feitas de 5 a 70°(2 θ) nos graus de 0,02° com uma contagem de 0,6 passo⁻¹.

O espectro infravermelho foi registrado na frequência 4.000 até 400 cm⁻¹ no espectrômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum 2000, e 20 varreduras foram realizados com uma resolução espectral de 4 cm⁻¹ de acordo com o recomendado por SOUZA; SANTANA, (2014). Inicialmente as amostras contendo aproximadamente 1,0 mg de fração 50 μ m e 100 mg de KBr foram secados a 100 °C por 24 horas para eliminar umidade.

As análises térmicas da DSC-TGA das amostras das misturas a temperatura ambiente foram realizadas em um aparelho SDT (modelo Q600) acoplado

simultaneamente a um analisador termogravimétrico (TGA) Calorímetro de Varredura Diferencial (DSC) em uma atmosfera de nitrogênio, usando uma amostra de massa de cerca de 10mg à temperatura intervalar de 25 até 1400 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Para verificar a mudança da composição química da Kao e LG à temperatura ambiente e calcinado (1200 °C) foi realizada a fluorescência de raios X, em um espectrômetro de raios X (Modelo PANalytical sequencial, Epsilon 3 XL), com a fonte de Rh.

Os parâmetros de cores L * a * b * obtidos dos PI de LG e caulinita foram medidos utilizando um espectrofotômetro (Modelo Hunter Lab ColorQuest XE) com iluminação padrão C. De acordo com os parâmetros o L * a * b * recomendado pelo método colorimétrico da Comissão internacional de Iluminação (CIE).

Para determinar o metal lixiviado foi utilizada concentração tóxica recomendada pela norma ASTM D 6234-98. A amostra LG foi misturada com água deionizado na proporção de 1:2, respectivamente, e ajustado o pH entre 4,50 e 5,00 com aproximadamente 18 horas de extração. O extrato foi filtrado através de Micropelícula (0,45 µm) e as concentrações de metais pesados determinados por ICP-OES (iCAP7600 Duo, Thermo).

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi feita em um aparelho modelo Leo 435VP, Marca CARL ZEISS em amostras de PI (1200 °C) com a deposição de uma fita condutora, revestido com uma camada de ouro e imagens gravadas sob a tensão de aceleração de 20 KV, de uma corrente de 6,0 x10⁻¹¹ V e pressão 5x10⁻⁷ torr. Além disso, o mapeamento dos elementos foi feito pelo modelo (EDS) EDAX Sistema de energia dispersiva.

Resultados e discussões

As composições químicas da Kao e LG obtidas pela FRX são mostradas na Tabela 1. De acordo com COUCEIRO; SANTANA (1999) e SILVA; LAGES; SANTANA, (2017), espera-se uma substituição isomórfica de Al³⁺ por Fe³⁺. A composição ideal para a Kao Al₄(Si₄O₁₀)(OH)₈ é 46,54% SiO₂, 39,5% Al₂O₃, 13,6% H₂O. Como o conteúdo de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ estão acima da composição natural da Kao, logo isso indica a presença de impurezas. Como esperado, na natureza, a composição exata da Kao é raramente, sequer, encontrada. (WEAVER; POLLARD, 1973). O processo de calcinação a 1200 °C causou uma redução na quantidade de SiO₂

alcançado pelo aumento da quantidade de Al_2O_3 . O funcionamento atual do SiO_2 reduziu 0,878% enquanto que Al_2O_3 cresceu 1,818%. De acordo com a literatura, a formação de Mulita separada da Kao ocorre geralmente na liberação de Sílica com o aquecimento a 1200 °C (WEAVER; POLLARD, 1973).

Os principais constituintes do LG foram Fe_2O_3 , SO_3 , CaO e NiO que correspondem a 94,34%, outros constituintes foram Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 e Na_2O . Os altos níveis de Fe e Ni são devido ao tratamento de superfície feito no processo de galvanização no Distrito Industrial de Manaus. A FRX mostrou que o Ni e o Cr são os principais MPT com potencialidades de causar os principais problemas ambientais na bacia hidrográfica do bairro de Educandos. O alto conteúdo de CaO está relacionado ao uso do aditivo do carbonato de cálcio em estações de tratamento de águas residuais, na fase de coagulação e floculação para que a matéria em suspensão coagule e forme flocos de tamanho maior. Isso facilita o subsequente processo de decantação e a formação de sulfato de cálcio (HUYEN et al., 2016). A concentração de Fe indica que o LG é uma importante fonte deste para o PI. Dependendo da composição química do LG, o PI sintetizado assume uma estrutura de acordo com a composição química registrada na literatura (Tabela 7). Por exemplo, HAJJAJI et al. (2012a) sintetizou três estruturas diferentes de pigmentos: (i) cor de vinho (Cr-CaSnSiO_5) e marrom (Cr-CaTiSiO_5); (ii) Cr-CaTiO_3 ; (iii) e Cr-TiO_2 . Por outro lado, GARCIA-VALLES et al. (2007) sintetizou PI de duas fases: uma fase de espinel e uma fase de fosfato. A calcinação causou perda de Fe_2O_3 e SO_3 com o aumento de outros componentes.

Tabela 7. Composição química (%) de Caulinita (Kao) e Lodo Galvânico (LG) à Temperatura Ambiente (TA) e a 1200 °C

Componentes	Kao		LG		Ref. 1	Ref. 2
	TA	1200 °C	TA	1200 °C		
Al_2O_3	44.692	46.501	0.333	1.152		4.73
SiO_2	52.014	51.136	2.428	6.844		0.17
Fe_2O_3	1.323	1.037	46.621	34.197	0.92	1.57
Cr_2O_3	0.005	0.006	1.202	2.124	50.85	12.8
Na_2O	-	0.003	0.711	11.702	1.30	3.42
NiO	0.001	0.003	12.16	13.628	6.83	12.8
CaO	0.122	0.088	5.483	9.457	30.81	19.5
SO_3	-	-	30.08	16.181		10.6
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	1.16	1.09				

Ref. 1= GARCIA-VALLES et al. (2007); Ref. 2 = HAJJAJI et al. (2012a)

Teste de lixiviação

Os resultados do ensaio de lixiviação mostram uma redução da concentração de metal pós-calcinação a 1200 °C (Tabela 8). Em particular, para o Cr e Ni, a calcinação reduziu em tese a toxicidade dos metais potencialmente tóxicos; ou seja, os PI de LG produzidos por calcinação a 1200 °C ajudam a reduzir o impacto ambiental. De acordo com MAGALHÃES et al., (2004) a temperatura apropriada para imobilizar o metal é acima de 1000 °C e é observado em torno de ≥ 1000 °C aumentar a eficácia do nível de inertização do metal.

Tabela 8. Concentração de metal em mg.kg^{-1} de LG obtidos por lixiviação à temperatura ambiente (TA) e calcinados a 1200 °C

Metal lixiviado	TA	Calcinados a 1200 °C
Cu	0.09	0.01
Pb	Nd	Nd
Cd	Nd	Nd
Cr	0.17	0.01
Ag	Nd	Nd
Mn	0.01	0.01
Zn	0.07	0.06
Ni	0.55	0.04
Co	0.001	Nd
Fe	0.04	0.04
Al	Nd	Nd

Nd = Não detectado

Difração dos Raios X

Como o esperado o DRX a temperatura ambiente mostrou somente a presença de Kao e quartzo na amostra de Kao (Figura 4). As reflexões caracterizaram uma Kao de baixa cristalinidade e/ou está não ordenada. Além disso, é possível observar a relação entre a intensidade da reflexão d_{131} e $d_{1\bar{3}1}$, uma importante característica observada no DRX, que sugere a existência da Kao monocíclica. A DRX também mostrou a transformação da Kao, conforme o aumento da temperatura. As reflexões do DRX apontam para o comportamento termal conhecido da Kao convenientemente dividida em quatro etapas:

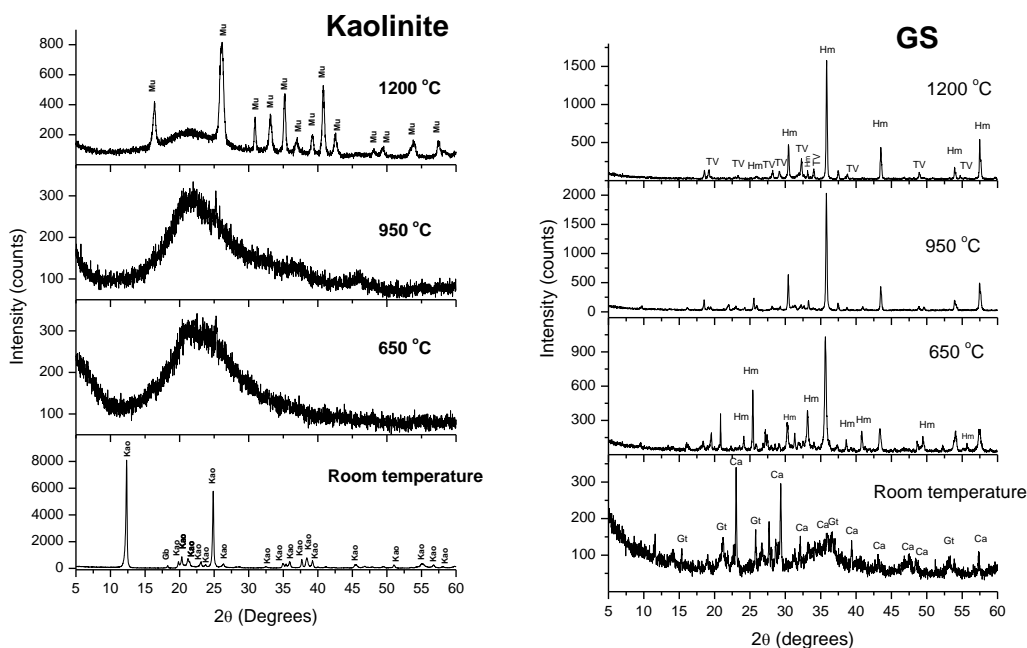


Figura 4. Padrões de raios X de Kao e LG amostras em pó desde a temperatura ambiente até 1200 °C. GT = Goetita, Ca = Calcita, TV = Trevorite, Hm =Hematita, Mu = Mulita e Kao=Caulinita.

- Perda de cristalinidade em temperaturas abaixo de 400 °C ;
- Reações de temperatura intermediária, principalmente entre 400 e 650° C, formando Metacaulinita por fenômeno de dihidroxilação em que ocorre uma perda contínua dos grupos OH;
- Reações de alta temperatura, principalmente entre 980 e 1100 °C formando Mulita;
- Reação de oxidação, principalmente entre 1100 e 1350 °C formando Cristobalita.

As reflexões de DRX da temperatura ambiente até 1200 °C do LG mostram de modo geral a transformação da Goethita durante o processo de calcinação em Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a 650 °C e Trevorita (NiFe_2O_4) a 950 °C (Figura 4). Hematita e Trevorita coexistem de 950-1200 °C. Como esperado, a DRX identificou somente Calcita à temperatura ambiente. Essas reflexões são similares àquelas encontrada por HUYEN et al. (2016) para o LG. Em termos gerais, a composição química do LG permitiu observar as seguintes transformações i) perda de massa e oxidação de SO_3 ao produzir espécies de sulfato; ii) a formação contínua de espécies de sulfato e reações exotérmicas causadas pela conversão de sulfeto de ferro em Hematita à 650 °C; iii) a formação da

Trevorita a 950 °C, e iv) a decomposição da Calcita à >650 °C (DUNN; HOWES, 1996). Assim, a perda de peso de SO₃ e Fe₂O₃ na calcinação do LG causa a formação da Trevorita e Hematita, dois compostos que são importantes componentes do PI.

TG/DTA e DSC

O TG da Kao mostra uma pequena perda de peso (~7,5%) observado abaixo de 100 °C atribuído à água de superfície; em torno de 200 °C observa-se 5,0% de perda características de água absorvida e intercalada (Figura 5). A perda de peso em torno de 490 °C (15,0%) evidencia a di-hidroxilação da estrutura de uma Kao pura. O DSC mostra os seguintes picos: i) ~100 °C relativo à dessorção endotérmica da água superficial; ii) ~200 °C relativo à perda de água intercalada; iii) ~490 °C uma demonstração endotérmica que o processo de intercalação produziu perda das camadas interlamelar de cristal (um efeito que facilita o processo de di-hidroxilação da estrutura) e; iv) ~990 °C ocorre um pico térmico relativo à cristalização da mullita (WYPYCH; SATYANARANYANA, 2004).

As curvas térmicas de TG/DSC do LG mostram vários picos relativos distribuídos de acordo com: i) pico endotérmico para a superfície da água (75 °C); ii) pico endotérmico relativo à Goethita em torno de 280 °C; iii) um pico relativo à Hematita em torno de 650 °C; iv) um pico para Trevorita em torno de 950 °C, e v) picos em torno de 130, 160, 250 °C (pico endotérmico), 1300 °C (pico exotérmico) e 1350 °C (pico exotérmico) relativo de sulfato de cálcio.

FT-IR

Os espectros FT-IR está novamente de acordo com os resultados da DRX. A temperatura ambiente do espectro FT-IR é notavelmente relativa à Kao com bandas de absorção em 3.669, 3.672, 3.653 e 3.631 cm⁻¹ correspondentes às vibrações ν_1 , ν_2 , ν_3 e ν_4 , característico de O-H, respectivamente. Em torno de 1.115 cm⁻¹ existe uma banda típica de vibração de Si-O. Em 1.036 e 1.009 cm⁻¹ é possível observar uma vibração Si-O-Si e em 937 e 915 cm⁻¹ típicas de O-H (SOUZA; SANTANA, 2014). O espectro de Kao \geq 950 °C caracteriza-se por ter bandas de absorção em 730 e 560 cm⁻¹ evidenciando os grupamentos AlO₆, SiO₄ e AlO₄ típicos de mullita (Figura 6).

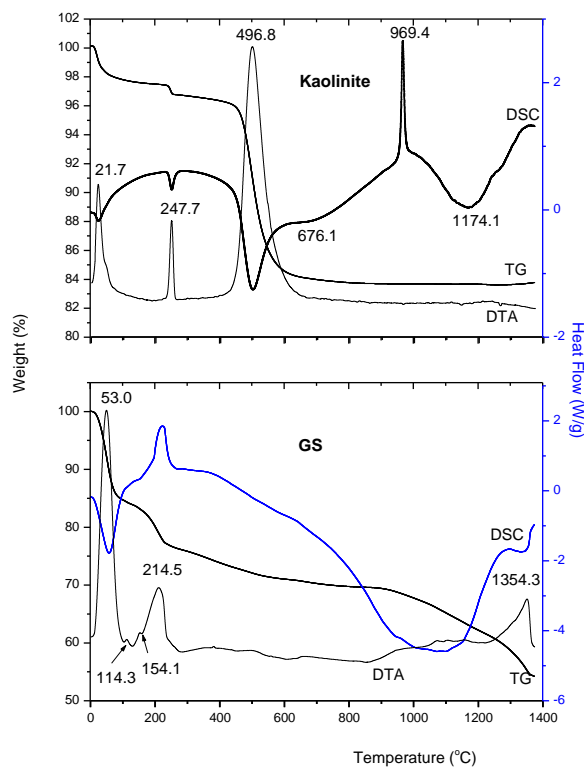


Figura 5. Termogravimetria (TG), Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) e Análise Térmica Diferencial (DTA) das amostras de LG e Kao.

O FT-IR do LG à temperatura ambiente têm as seguintes características típicas de Goethita: duas bandas de hidroxila em 3.445 e 3.230 cm^{-1} ; uma banda dupla intensa de hidroxila em 1.634 cm^{-1} e em 621 cm^{-1} ; uma vibração Fe-O a 465 cm^{-1} . A banda de estiramento em 990 cm^{-1} e assimétrico em 1.300 cm^{-1} caracteriza a existência de SO_4^{2-} . Em 864 cm^{-1} é possível observar uma banda de estiramento típica de Calcita. O FT-IR a 650 °C é caracterizado por ter bandas largas de água em 3.406 , 1624 , 582 e 455 cm^{-1} que caracterizam a presença de Hematita. Em 950 e 1200 °C, os espectros de FT-IR mostram uma banda de absorção em 611 cm^{-1} de grupos $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ tetraédricos. Nos espectros existem bandas ν_7 e ν_6 em 597 e 417 cm^{-1} , indicando a existência de espinélio inverso de ferrita. Concomitantemente, em 435 cm^{-1} existe uma banda correspondente a ferrita de níquel (Trevorita).

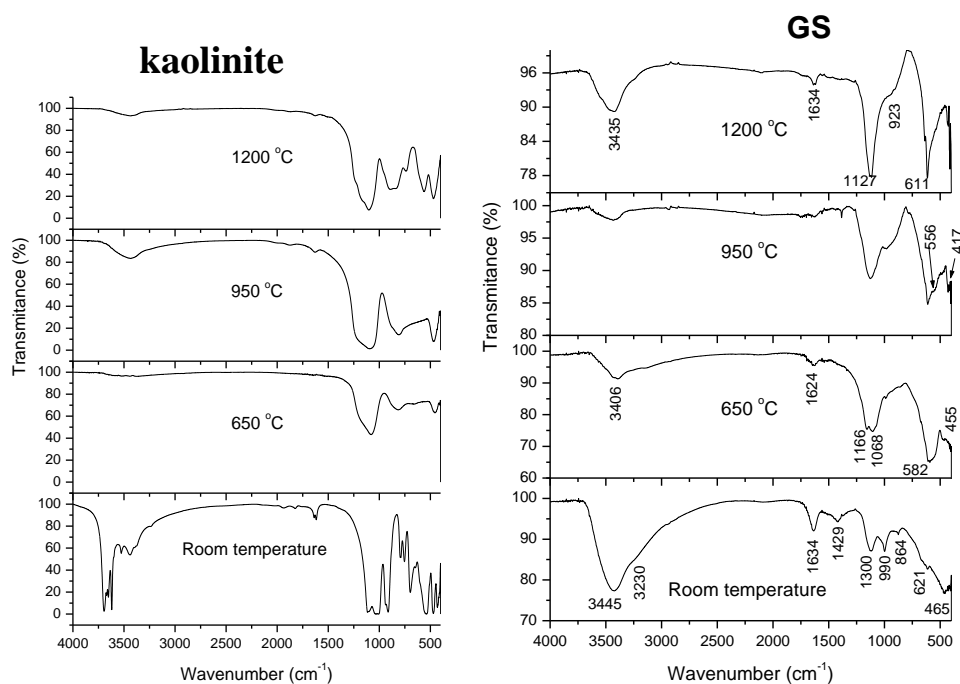


Figura 6. Os espectros de FT-IR para as amostras de Caulinita em diferentes temperaturas e do LG.

Pigmentos Inorgânicos

As reflexões de DRX são caracterizadas por ter a presença de uma mistura de Mulita e Trevorita de acordo com a proporção de LG e Kao utilizada na calcinação. A Figura 7 mostra um DRX da formação de PI a partir de uma mistura de Kao: LG (1: 1). Em princípio, não é observada nenhuma interação entre a Kao e o LG no PI a 1200 °C nessa proporção; ou seja, o que foi detectado foi uma mistura de Mulita e Trevorita. Dependendo da mistura, o DRX indica diferentes intensidades de fases cristalina e amorfa, à temperatura ambiente.

A Figura 8 mostra um efeito da proporção em PI formado a 1200 °C. A proporção de 1:1 e 2:1 de LG: Kao é constituída pela presença de Hematita e Trevorita, enquanto 1: 2 observaram-se Trevorita, Hematita, Calcita e Mulita. Este resultado sugere que a quantidade Kao regula a formação de Hematita em altas temperaturas. Aponta a Kao como um agente limitante na produção PI de LG. No entanto, (LI et al., 2010) afirma que esta fase de transição na transformação Kao é alterada com falta de sais, como KF, KNO₃ e K₂SO₄.

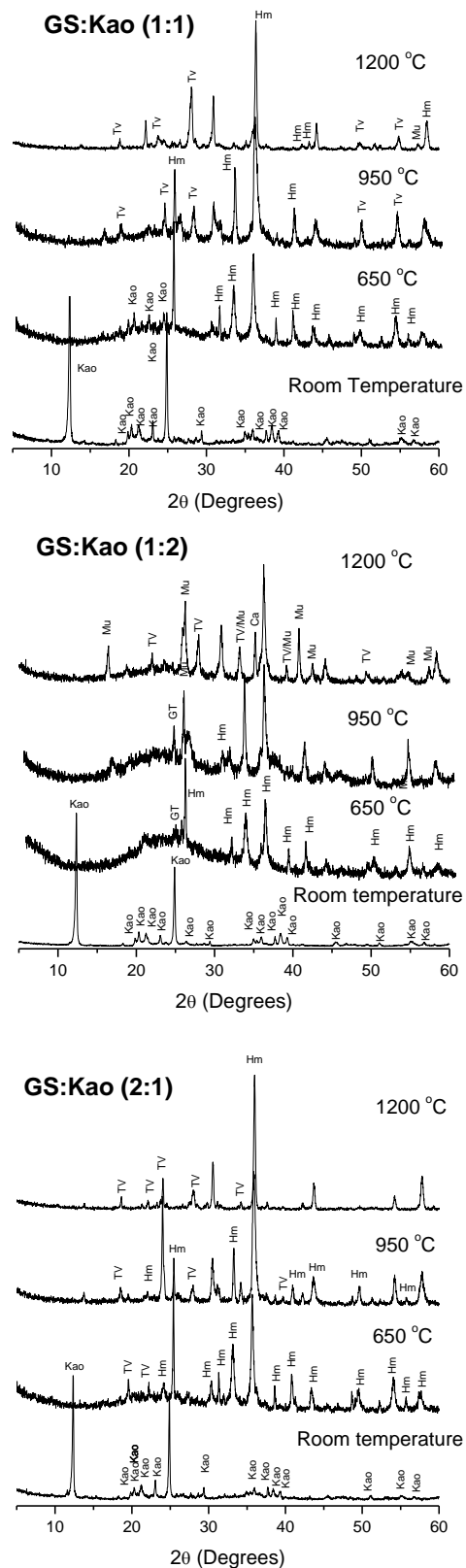


Figura 7. Difração de raios X da mistura de LG e Kao, proporções 1:1; 1:2; 2:1, em pó mostrado da temperatura ambiente até 1200 °C.

Estes sais têm influências sobre a composição e a microestrutura de Mulita formada a partir de Kao sob a temperatura de aquecimento. Além disso, KARA; LITTLE, (1996) demonstraram a síntese de Mulita é bem cristalina a 1350 °C com a adição de sulfato de alumínio. (ALLAHVERDI; ALLAIRE; AFSHAR, 1997) confirmaram que a formação de Mulita é mais efetiva na ausência de sulfato. Observa-se nos DRX deste trabalho que à medida que a quantidade de LG aumenta, tem-se um aumento de sulfato, o que favorece a síntese de PI de tal forma que as proporções ideais são a de 2:1 e 1:1.

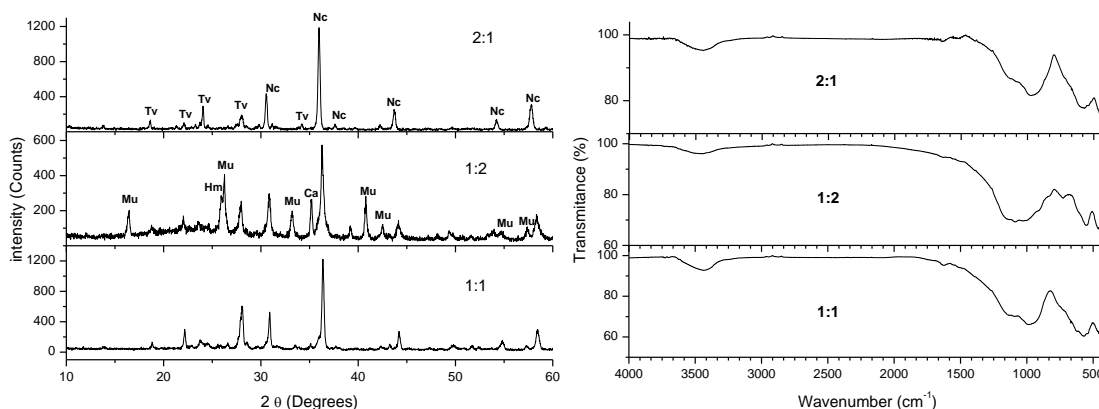


Figura 8. Padrões de raios X e de FT-IR do PI obtido por misturas de LG: Kao (1:1, 1:2 e 2:1) calcinados a 1200 °C.

A princípio os DRX sugerem uma variação dos parâmetros de cores dependendo da proporção de Kao e LG usada durante a calcinação. A Tabela 9 mostra os valores de parâmetros de cores L^* a^* b^* para as misturas de LG e Kao. Observa-se uma relação dos parâmetros de cor de acordo com a quantidade de Al_2O_3 presente no Kao. The American Elements (2017)⁶ considera como composição de uma Kao branca a proporção de Al_2O_3 e ~ 45% e ~ 52% de SiO_2 . Logo a alteração no parâmetro de cor de PI de LG está diretamente relacionada à quantidade utilizada de Kao branca.






Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 9 mostra o MEV para as proporções 0:1; 1:0; 1:1; 1:2 e 2:1 respectivamente de LG: Kao. Indubitavelmente, o MEV mostra basicamente as mesmas fases cristalinas detectadas anteriores a 1200 °C. Na proporção de 0:1 de LG: Kao a fase cristalina é remarcada pela presença de Mulita secundária (LEE et al., 2008). Para a

⁶ <https://www.americanelements.com/kaolin-92704-41-1#kaolin-production>

proporção de 1:0 e 1:1 de LG: Kao é possível observar Trevorita composto por pequenos pontos sobre a superfície que possivelmente seja a Hematita (HAJJAJI; SEABRA; LABRINCHA, 2011).

Tabela 9. PI produzido a partir de LG e Kao a 1200 °C

Proporção LG: Kao	Pigmento Inorgânico	Medição de cor		
		L*	a*	b*
0:1		92.78	-0.28	4.21
1:0		35.89	5.65	6.95
1:1		21.77	3.77	3.64
1:2		43.10	0.57	0.22
2:1		23.00	2.60	2.50

Na proporção 1:2 LG: Kao o MEV, como no DRX, registra a presença de Trevorita com baixa cristalinidade e Hematita apresentando pequenos pontos esbranquiçados e Mulita sem forma definida. Na proporção 2:1 LG: Kao verifica-se Trevorita e Hematita corroborando com a DRX.

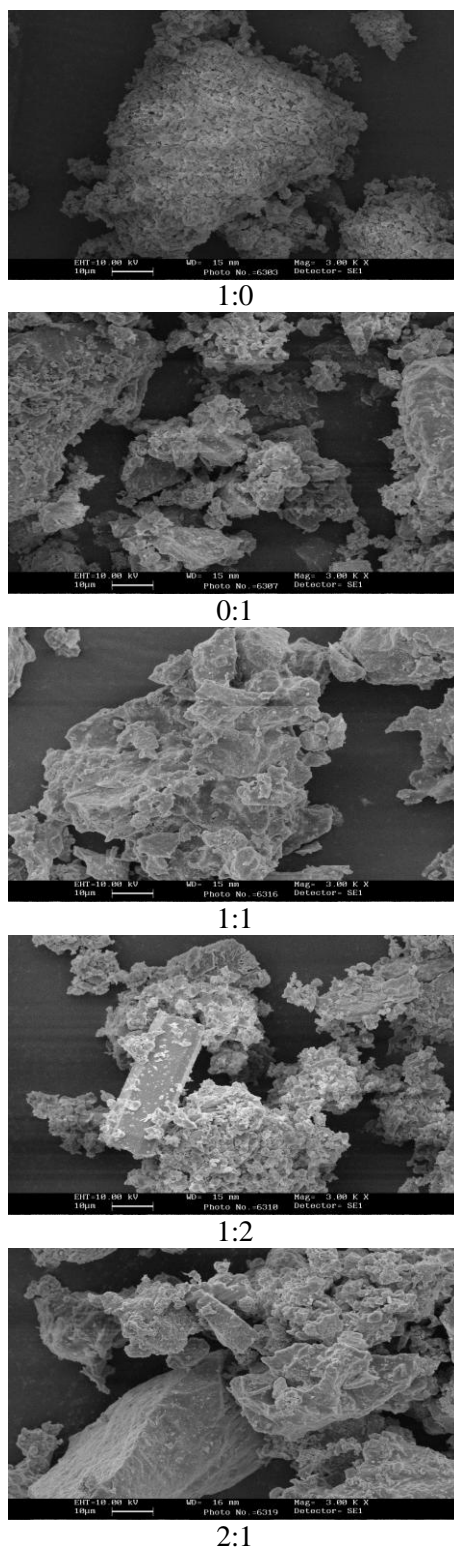


Figura 9 MEV dos PI obtidos de diferentes proporções de LG e Kao, respectivamente.

Conclusão

Esse trabalho mostrou que é possível reaproveitar LG na forma de PI, proporcionando uma contribuição importante no processo de auto sustentabilidade. Em

termos de região Amazônica mostrar que é possível obter PI de um resíduo industrial e representa um marco importante na preservação da maior biodiversidade do mundo. Deve ser salientado como outro resultado importante nesse trabalho, a viabilidade da substituição do TiO_2 por Kao, um argilomineral encontrado em praticamente toda a Amazônia Central. Adiciona-se o fato da contribuição do efeito limitador do sulfato na formação de Trevorita, bem como as transformações isoladas das fases cristalinas em função da temperatura; ou seja, Mulita, Trevorita e Hematita são formadas apenas por uma transformação de fases entre si, sem interação de fases cristalinas externas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Sem sombras de dúvidas todas as vezes que se menciona a região Amazônica tem-se como preocupação o desmatamento. A agropecuária é responsável por uma porção significativa da degradação observada na Amazônia. O crescimento descontrolado de cidades como Belém e Manaus e garimpo no passado recente têm suas parcelas no impacto ambiental da região. Tido como grande responsável pela extensão de área conservada no Estado do Amazonas, o Polo Industrial de Manaus também possui sua parcela de degradação ambiental. Além da explosão demográfica, o Polo Industrial de Manaus, principalmente na bacia do Educandos é o responsável pela contaminação por metais potencialmente tóxicos. A literatura reporta que dentre as indústrias responsáveis pela poluição química da bacia do Educandos se encontra a indústria de galvanoplastia. O LG produzido principalmente pelo polo de duas rodas tem sido motivo de preocupação não por órgãos fiscalizadores, mas também pela própria indústria de galvanoplastia.

A mistura de um argilomineral comum da Amazônia e o LG produzindo PI revelou-se conforme os resultados deste trabalho em uma alternativa viável para reduzir o impacto ambiental da indústria de galvanoplastia. É interessante citar que produzir PI a partir de LG pode ser uma excelente alternativa que tem viabilidade econômica e inserção no mercado consumidor mundial. A revisão apresentada neste trabalho demonstrou que produzir PI de LG, além de ser um produto que aumenta o ciclo de vida de um passivo ambiental através de um produto de mercado é intensamente consumido. Ainda mais com a introdução da Kao, eliminando o uso de TiO_2 ; ou seja, o custo básico para produzir o PI é apenas a mistura e o aquecimento.

Ao observar o modelo de parque industrial da Zona Franca de Manaus nota-se que o único incentivo é carga tributária. As indústrias instaladas no Polo Industrial de Manaus praticamente não interagem entre si. Os seus excessos e passivos são agregados para ter uma sinergia entre as indústrias. Nesse sentido, produzir PI de LG possibilita a criação de uma empresa em sinergia com as empresas de galvanoplastia do Polo Industrial de Manaus. Evidentemente, que para o processo de instalação de uma

empresa com um porte para produzir uma quantidade razoavelmente alta de PI de LG serão necessários outros testes como a produção de cerâmicas, uma atividade industrial inexistente em Manaus até o presente momento. Será necessária uma validação com a construção de um projeto piloto e em seguida do estabelecimento de uma empresa no Polo Industrial de Manaus para produzir o PI de LG. Nesse contexto, este trabalho mostrou que esse caminho é viável para ser seguido.

REFERÊNCIAS

- ACOSTA, J. A. et al. Estudio de estabilidad en depósitos de lodos del distrito minero de mazarrón (SE España): Riesgos potenciales sobre la rambla de las moreras. **Boletín Geológico y Minero**, v. 122, n. 2, p. 145–160, 2011.
- ALABI, F. M. ; OMOJOLA, M. Potenciais de caulino calcinado nigeriano como pigmento de tinta. **African Journal of Pure and Applied Chemistry**, v. 7, n. 12, p. 410–417, 2013.
- ALLAHVERDI, M.; ALLAIRE, C.; AFSHAR, S. Effect of BaSO₄, CaF₂, and AlF₃ as well as Na₂O on aluminosilicates having a mullite-like composition. **Journal of the Canadian Ceramic Society**, v. 66, n. 3, p. 223–230, 1997.
- ALPER, A.; AYDIN, A. Development of an immobilization process for heavy metal containing galvanic solid wastes by use of sodium silicate and sodium tetraborate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 270, p. 35–44, 2014.
- ÁLVAREZ-AYUSO, E.; GARCÍA-SÁNCHEZ, A.; QUEROL, X. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. **Water Research**, v. 37, n. 20, p. 4855–4862, 2003.
- ANDRADE, L. C. DE; ANDREAZZA, R.; CAMARGO, F. A. DE O. Atividade microbiana em solos sob doses de lodo de estação de tratamento de efluentes de um aterro industrial. **Ciência Rural**, v. 46, n. 2, p. 267–272, 2016.
- ANDREOLA, F. et al. Synthesis of chromium containing pigments from chromium galvanic sludges. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, n. 1–3, p. 466–471, 2008.
- ANDREOLA, F.; BARBIERI, L.; BONDIOLI, F. Agricultural waste in the synthesis of coral ceramic pigment. **Dyes and Pigments**, v. 94, n. 2, p. 207–211, 2012.
- ARSENOVIĆ, M. et al. Mathematical approach to application of industrial wastes in clay brick production - Part I: Testing and analysis. **Ceramics International**, v. 41, n. 3, p. 4890–4898, 2015.
- BAKHTIARI, F. et al. Continuous copper recovery from a smelter's dust in stirred tank reactors. **International Journal of Mineral Processing**, v. 86, n. 1–4, p. 50–57, 2008.
- BONDIOLI, F.; BARBIERI, L.; MANFREDINI, T. Grey ceramic pigment (Fe, Zn)Cr₂O₄ obtained from industrial fly-ash. **Tile & brick international**, v. 16, n. 4, p. 246–248, 2000.
- BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A. P. N. DE. Pigmentos Inorgânicos : Projeto , Produção e Aplicação Industrial. **Cerâmica Industrial**, v. 3, n. 4–6, p. 13–17, 1998.
- BOSS, A.; KNISS, C.T.; DE AGUIAR, B.M.; PRATES, P.B.; MILANEZ, K. OBTENÇÃO DE PIGMENTOS CERÂMICOS A PARTIR DE RESÍDUO DE GALVANOPLASTIA. **55º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, p. 3262–3273, 2011.
- CAVA, R. J. et al. Future directions in solid state chemistry: Report of the NSF-

- sponsored workshop. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 30, n. 1–2, p. 1–101, 2002.
- CAVALCANTE, P. M. T. et al. Dyes and Pigments Colour performance of ceramic nano-pigments. **Dyes and Pigments**, v. 80, n. 2, p. 226–232, 2009.
- CHEN, Z. et al. Synthesis of black pigments containing chromium from leather sludge. **Ceramics International**, v. 41, n. 8, p. 9455–9460, 2015.
- COSTA, A. F. et al. Gelatin synthesis of CuFe₂O₄ and CuFeCrO₄ ceramic pigments. **Materials Letters**, v. 112, p. 58–61, 2013.
- COSTA, G. et al. Malayaite ceramic pigments prepared with galvanic sludge. **Dyes and Pigments**, v. 78, n. 2, p. 157–164, 2008.
- COUCEIRO, P., R., DA C; SANTANA, G., P. Caulinita em solo da amazônia: Caracterização e Permutabilidade. **Acta Amazônia**, p. 267–275, 1999.
- DE SOUZA E SILVA, P. T. et al. Extraction and recovery of chromium from electroplating sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 128, n. 1, p. 39–43, 2006.
- DOYNOV, M.; DIMITROV, T.; KOZHUKHAROV, S. Alternative technological approach for synthesis of ceramic pigments by waste materials recycling. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 55, n. 2, p. 63–70, 2016.
- DUNN, J. G.; HOWES, V. L. *thermochimica acta* The oxidation of violarite ^o. **Thermochimica Acta**, v. 282/283, p. 305–316, 1996.
- ESTEVEZ, D. et al. Use of industrial wastes in the formulation of olivine green pigments. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 15, p. 3079–3085, 2010.
- GARCIA-VALLES, M. et al. Heavy metal-rich wastes sequester in mineral phases through a glass – ceramic process. **Chemospher**, v. 68, p. 1946–1953, 2007.
- GORODYLOVA, N. et al. New purple-blue ceramic pigments based on CoZr₄(PO₄)₆. **Dyes and Pigments**, v. 98, n. 3, p. 393–404, 2013.
- HAJJAJI, W. et al. Cr-doped titanite pigment based on industrial rejects. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 2, p. 167–172, 2010.
- HAJJAJI, W. et al. An overview of using solid wastes for pigment industry. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 4, p. 753–764, 2012.
- HAJJAJI, W. et al. Compositional and chromatic properties of strontium hexaferrite as pigment for ceramic bodies and alternative synthesis from wiredrawing sludge. **Dyes and Pigments**, v. 96, n. 3, p. 659–664, 2013.
- HAJJAJI, W.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Evaluation of metal-ions containing sludges in the preparation of black inorganic pigments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2–3, p. 619–625, 2011.
- HUYEN, P. T. et al. Electrochemical copper recovery from galvanic sludge. **Hydrometallurgy**, v. 164, p. 295–303, 2016.
- KARA, F.; LITTLE, J. A. Sintering behaviour of precursor mullite powders and resultant microstructures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 16, n. 6, p. 627–635, 1996.
- KLAPISZEWSKA, B.; KRYSZTAFKIEWICZ, A.; JESIONOWSKI, T. Pigments precipitated from chromate post-galvanic solutions in emulsion systems. **Polish**

Journal of Chemical Technology, v. 9, n. 2, p. 27–29, 2007.

LEE, W. E. et al. Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 465–471, 2008.

LEITE, A. et al. Blue cobalt doped-hibonite pigments prepared from industrial sludges: Formulation and characterization. **Dyes and Pigments**, v. 81, n. 3, p. 211–217, 2009.

LI, C. et al. Multiple heavy metals extraction and recovery from hazardous electroplating sludge waste via ultrasonically enhanced two-stage acid leaching. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1–3, p. 823–833, 2010.

LLUSAR, M. et al. Colour analysis of some cobalt-based blue pigments. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 8, p. 1121–1130, 2001.

LUXOVA, J.;SULCOVA, P.;TROJAN, M.;TROJAN, J. Study of thermal behaviour and stability of Co-doped malayaite ceramic pigments. **Journal Therm Anal Calorim**, v. 116, p. 571–580, 2014.

MAGALHÃES, J. M. et al. Role of the mixing conditions and composition of galvanic sludges on the inertization process in clay-based ceramics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 106, n. 2–3, p. 169–176, 2004.

MANAHAN, S. E. **Environmental Science, technology, and Chemistry**. 7. ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2000.

MARCELLO, R. R. et al. Inorganic pigments made from the recycling of coal mine drainage treatment sludge. **Journal of Environmental Management**, v. 88, p. 1280–1284, 2008.

MASLENNIKOVA, G. N. Pigments of the spinell type. **Glass and Ceramic**, v. 58, p. 216–220, 2001.

MELLO-CASTANHO, S. R. H. et al. Vidrios de silicato a partir de residuos galvánicos con alto contenido en Cr y Ni. **Boletín de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio**, v. 45, n. 1, p. 52–57, 2006.

MILANEZ, K. W. et al. Caracterização de pigmentos inorgânicos à base de Fe, Zn e Cr utilizando resíduo de galvanoplastia como matéria-prima. **Cerâmica**, v. 51, n. 318, p. 107–110, 2005.

MISKUFOVA, A.; HAVILIK, T.; LAUBERTOVA M.; UKASIK, M. Hydrometallurgical Route for Copper, Zinc and Chromium Recovery From Galvanic Sludge. **Acta Metallurgica Slovaca**, v. 12, n. 1, p. 293–302, 2006.

MYMRIN, V. A. et al. Industrial sewage slurry utilization for red ceramics production. **Construction and Building Materials**, v. 66, p. 368–374, 2014.

MYMRIN, V. A. et al. Structure formation processes of composites on the base of ink rejected sludge. **Construction and Building Materials**, v. 102, p. 141–148, 2016.

OL'SHANSKAYA, L. N.; LAZAREVA, E. N.; BULKINA, L. A. Recycling of Heavy Metals and Their Compounds from Galvanic Sludges to Produce Pigments and Fillers and the Active Species of Nickel–Iron (Cadmium) Battery Cathodes. **Chemical and Petroleum Engineering**, v. 52, n. 1–2, p. 138–142, 2016.

OLIVEIRA, M., C.; MAGANHA, M., F., B. **GUIA TÉCNICO AMBIENTAL DA INDÚSTRIA DE CERÂMICA BRANCA E DE REVESTIMENTO - SÉRIE P+L**. 21. ed. São Paulo: CETESB, 2006.

- OZDEMIR, O. D.; PISKIN, S. Characterization and environment risk assessment of galvanic sludge. **Journal of the Chemical Society of Pakistan**, v. 34, n. 4, p. 1032–1036, 2012.
- PATHAK, A.; ROY, A.; MANNA, M. Recovery of zinc from industrial waste pickling liquor. **Hydrometallurgy**, v. 163, p. 161–166, 2016.
- PEREZ-VILLAREJO, L. et al. Valorization and inertization of galvanic sludge waste in clay bricks. **Applied Clay Science**, v. 105–106, p. 89–99, 2015.
- PERRON, H. et al. Structural investigation and electronic properties of the nickel ferrite NiFe₂O₄: A periodic density functional theory approach. **Journal Physical: Condensed Matter**, v. 19, n. July 2007, p. 1–10, 2007.
- PIO, M. C. DA S.; SOUZA, K. DOS S.; SANTANA, G. P. Capacidade da Lemna aequinoctialis para acumular metais pesados de água contaminada. **Acta Amazonica**, v. 43, n. 2, p. 203–210, 2013.
- RAHIMI, N.; PAX, R. A.; GRAY, E. M. Progress in Solid State Chemistry Review of functional titanium oxides . I: TiO₂ and its modifications. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 44, n. 3, p. 86–105, 2016.
- ROSSINI, G.; BERNARDES, A. M. Galvanic sludge metals recovery by pyrometallurgical and hydrometallurgical treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 131, n. 1–3, p. 210–216, 2006.
- SANTANA, G. P. Sediment-distributed metal from the Manaus Industrial District (MID) Region (AM - Brazil). **Journal of Chemical Engineering and Chemistry**, v. 1, n. 2, p. 55–64, 2015.
- SANTANA, G. P. Heavy metal distribution in the sediment and Hoplosternum littorale from Manaus Industrial district. **Journal of chemical Eng**, v. 2, n. 2, p. 70–81, 2016.
- SARI, M.; OZGUL, Y.; OZDEMIR, D. The kinetics and thermodynamics of nickel adsorption from galvanic sludge leachate on nanometer titania powders. **Research Chemical Intermed**, p. 1499–1515, 2015.
- SILVA, J. E. et al. Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 120, n. 1–3, p. 113–118, 2005.
- SILVA, M. S.; LAGES, A. S.; SANTANA, G. P. Physical and chemical study of lattice kaolinites and their interaction with orthophosphate. **International Journal of Drug Development and Research**, p. No Prelo, 2017.
- SOUZA, W. B. DE; SANTANA, G. P. Mineralogy , zinc kinetic adsorption and sequential extraction of contaminated soil in Manaus , Amazon. **Ciencia Rural**, v. 44, n. 5, p. 788–793, 2014.
- SPINELLI, A.; OLIVEIRA, A. P. N. **Avaliação do efeito provocado pela redução do diâmetro médio de partículas nas propriedades ópticas e luminescentes de pigmentos**. In: 47o Congresso Brasileiro de Cerâmicas. João Pessoa/ Paraíba, , 2003.
- TORREZANI, L. et al. ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO DE MERCÚRIO NA BACIA DO IGARAPÉ DO EDUCANDOS (MANAUS / AMAZONAS). **Journal of Chemical Engineering and Chemistry**, v. 2, n. 3, p. 161–170, 2016.
- VURDOVA, N. G.; LEBEDEV, D. N. Environment protection - Promising approaches to recycling effluent residues from galvanizing operations. **Metallurgist**, v. 44, n. 9, p. 24–25, 2000.

WEAVER, C. E.; POLLARD, L. D. **The chemistry of clay minerals**. Amsterdam: Elsevier, 1973.

WIEMES, L.; PAWLOWSKY, U.; MYMRIN, V. Incorporation of industrial wastes as raw materials in brick's formulation. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 69–77, 2017.

WYPYCH, F.; SATYANARANYANA, K. G. **Clay surfaces - Fundamentals and applications**. Amsterdam: Elsevier, 2004.

ZHANG, L. et al. Synthesis of Chromium-Doped Malayaite Pigments from Wastewater Containing Low Chromium(VI). **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 60, n. 10, p. 1257–1261, 2010.

ZHONGFU, L. et al. Synthesis and characterization of cobalt doped green ceramic pigment from tannery sludge. **Ceramics International**, v. 41, p. 12693–12699, 2015.