

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

LETÍCYA JÉSSICA ALMEIDA

SÍNTESE DE PIGMENTOS INORGÂNICOS POR INCORPORAÇÃO DE
COMPONENTES DE PILHAS ALCALINAS E PILHAS ZINCO-CARBONO
EXAURIDAS

PONTA GROSSA
2019

LETÍCYA JÉSSICA ALMEIDA

SÍNTESE DE PIGMENTOS INORGÂNICOS POR INCORPORAÇÃO DE
COMPONENTES DE PILHAS ALCALINAS E PILHAS ZINCO-CARBONO
EXAURIDAS

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química Aplicada no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Éder Carlos Ferreira de Souza

PONTA GROSSA
2019

A547 Almeida, Letícia Jéssica
Síntese de pigmentos inorgânicos por incorporação de componentes de pilhas alcalinas e pilhas zinco-carbono exauridas/Letícia Jéssica Almeida.
Ponta Grossa, 2019.
133 f.

Dissertação (Mestrado em Química Aplicada - Área de Concentração Química), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Éder Carlos Ferreira Souza

1. Pigmentos inorgânicos. 2. Espinélios. 3. Pilhas. 4. Reciclagem. 5. Cor. I. Souza, Éder Carlos Ferreira. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa - Mestrado em Química Aplicada. IV. T.

CDD: 547

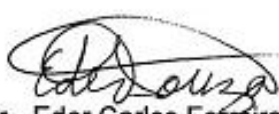
TERMO DE APROVAÇÃO

LETÍCYA JÉSSICA ALMEIDA

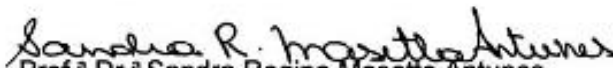
**“SÍNTESE DE PIGMENTOS INORGÂNICOS POR INCORPORAÇÃO
DE COMPONENTES DE PILHAS ALCALINAS E PILHAS ZINCO-
CARBONO EXAURIDAS”**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador :


Prof. Dr. Eder Carlos Ferreira de Souza
UEPG/PR


Prof.ª Dr.ª Marilena Valadares Folgueras
UDESC/SC


Prof.ª Dr.ª Sandra Regina Masetto Antunes
UEPG/PR

Ponta Grossa, 21 de março de 2019.

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo dom da vida e inteligência.

Aos meus pais, José Antônio de Almeida e Ina Célia da Costa Almeida pela educação, amor e carinho que recebi ao longo de toda a vida. Serei eternamente grata, muito obrigada, amo vocês.

À minha irmã, Thissiany Beatriz Almeida, pelo amor e carinho, não somente neste período, mas ao longo de toda a vida.

Ao meu noivo, Jônatas Trabuco Belotti pelo amor e companheirismo, não tenho palavras para expressar meu amor e gratidão. Você é um presente de Deus na minha vida, eu te amo muito, muito obrigada.

Ao meu amigo e orientador, professor Dr. Éder Carlos Ferreira de Souza, pela atenção, paciência e por todo o conhecimento transmitido ao longo desse trabalho, muito obrigada.

Aos meus amigos do lab. 8, Carlos, Felipe, Daiane, Andressa, Igor, Gláucia, Emerson e Fernanda por tornarem meus dias mais felizes, e por todo carinho e apoio que recebi.

Aos meus amigos, em especial, Rafael, Eliane, Geovana, Edson e Lucas pelo carinho incondicional e pelas palavras de incentivo nos momentos de incerteza, muito obrigada.

Às professoras Dra. Christiane Philippini Ferreira Borges e Dra. Sandra Masetto Antunes pelo apoio, carinho e compreensão ao longo desses anos, muito obrigada.

Ao professor Dr. Augusto Celso Antunes, *in memoriam*, pelo exemplo e pelas palavras de incentivo, as levarei sempre comigo.

À Tanna pela atenção e pelo conhecimento transmitido, mesmo distante, e pelo incentivo em mudar de área.

Ao Grupo de Pesquisa em Materiais Estruturais e Funcionais, pelo apoio e momentos de descontração.

À UEPG e CLABMU pelo suporte e análises realizadas.

À CAPES pela bolsa concedida.

RESUMO

Todo processo industrial gera resíduos que, muitas vezes, podem ser tóxicos ou perigosos à saúde humana e ao meio ambiente. No Brasil, são produzidas anualmente cerca de 1,2 bilhões de unidades de pilhas e baterias que, infelizmente, ainda são dispostas de forma irregular, contaminando o solo, a água, o ar e apresentando risco à saúde humana. Desse modo, o aproveitamento de resíduos industriais surge como uma importante estratégia de proteção e promoção do meio ambiente. Uma das alternativas para o reaproveitamento de resíduos é a síntese de pigmentos. Neste contexto, o presente trabalho teve por objetivo a síntese de pigmentos inorgânicos, via reação no estado sólido, a partir da incorporação de componentes de pilhas alcalinas e pilhas zinco-carbono esgotadas. Para tal, os componentes das pilhas foram submetidos a moagem e tratamento térmico em altas temperaturas, com adição de 33% e 50% em mol de óxido de zinco comercial e óxido de zinco recuperado do anodo de pilhas alcalinas. Os pigmentos obtidos foram caracterizados por difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo, granulometria a laser e espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível. A estabilidade química dos pigmentos foi analisada a partir de soluções de ácido sulfúrico 10 % (v/v) e hidróxido de sódio 10 % (m/v). A estabilidade térmica, por sua vez, foi avaliada em duas etapas, sendo a primeira por termogravimetria e a segunda por aplicação em peças cerâmicas. A partir das análises realizadas foi possível observar que os pigmentos PAZC33 e PAZR33 apresentaram os melhores resultados para aplicação em tintas, polímeros e cerâmicas. Por fim, concluiu-se que a incorporação dos componentes de pilhas permitiu, de modo geral, a obtenção de pigmentos pretos e marrons com estrutura do tipo espinélio ZnMn_2O_4 e que estes apresentam potencial comercial.

Palavras-chave: pigmentos inorgânicos, espinélio, pilhas, reciclagem, cor.

ABSTRACT

Every industrial process generates waste that often may be toxic or dangerous to human health and the environment. In Brazil, about 1.2 billion units of batteries are produced annually, which are unfortunately still irregularly disposed of, contaminating the soil, water, air and presenting a risk to human health. Thus, the use of industrial waste appears as an important strategy to protect and promote the environment. One of the alternatives for the reuse of residues is the synthesis of pigments. In this context, the objective of the present work was to synthesize inorganic pigments, by solid state reaction, from the incorporation of components of alkaline batteries and exhausted zinc-carbon cells. The obtained pigments were characterized by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy by field effect, laser particle size and diffuse reflectance spectroscopy in the ultraviolet-visible region. The chemical stability of the pigments was analyzed from solutions of 10 % (v/v) sulfuric acid and 10 % (w/v) sodium hydroxide. The thermal stability, in turn, was evaluated in two stages, the first one by thermogravimetry and the second by application in ceramics. The feasibility of applying the pigments in paints and polymers was also analyzed. Based on the analyzes, it was possible to observe that the pigments PAZC33 and PAZR33 presented the best results for application in paints, polymers and ceramics. Finally, it was concluded that the incorporation of the components of batteries, allowed, in general, the production of black and brown pigments with a structure of spinel type ZnMn_2O_4 and that they have commercial potential.

Key-words: inorganic pigments, spinels, batteries, recycling, color.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Pinturas rupestres encontradas nas cavernas de (a) Niaux e (b) Lascaux na França e (c) Altamira na Espanha.....	21
Figura 2. Espectro da radiação eletromagnética.....	25
Figura 3. (a) Campos de visão de observador padrão em 2° e 10° e (b) seus respectivos espectros de reflectância.....	27
Figura 4. Espaço CIEL*a*b* em representação tridimensional.	29
Figura 5. Estrutura cristalina de um composto do tipo espinélio AB ₂ O ₄	31
Figura 6. Pilha de zinco/dióxido de manganês (Pilha de Leclanché).	35
Figura 7. Pilha zinco/dióxido de manganês (alcalina).	36
Figura 8. Separação de componentes de (a) pilhas alcalinas e (b) pilhas secas.	41
Figura 9. Pastilhador de aço utilizado no processo de prensagem dos corpos poliméricos.	48
Figura 10. Aplicador manual binil ajustável.	49
Figura 11. Difratoograma de raios X da amostra CAT 800 após tratamento térmico a 800 °C.....	53
Figura 12. Difratoograma de raios X da amostra PESC 800 após tratamento térmico a 800 °C.....	55
Figura 13. Difratoograma de raios X do óxido de zinco recuperado do anodo de pilhas alcalinas.	56
Figura 14. Micrografias obtidas por FE-MEV da amostra CAT800 com as escalas de (a) 20 µm, (b) 5 µm, (c) 2 µm e (d) 2 µm.	57
Figura 15. Micrografias obtidas por FE-MEV da amostra PESC 800 com as escalas de (a) 50 µm, (b) 20 µm, (c) 20 µm e (d) 5 µm.	59
Figura 16. Curva de distribuição granulométrica da amostra CAT 800 após tratamento térmico a 800 °C.....	60
Figura 17. Curva de distribuição granulométrica da amostra PESC 800 após tratamento térmico a 800 °C.....	61
Figura 18. Fotografia dos pigmentos (a) PAZC50a, (b) PAZC50b, (c) PAZC50c, (d) PAZC33a, (e) PAZC33b, (f) PAZC33c, (g) PAZR50a, (h) PAZR50b, (i) PAZR50c, (j) PAZR33a, (k) PAZR33 e (l) PAZR33c.	63

Figura 19. Fotografia dos pigmentos (a) PSZC50a, (b) PSZC50b, (c) PSZC50c, (d) PSZC33a, (e) PSZC33b, (f) PSZC33c, (g) PSZR50a, (h) PSZR50b, (i) PSZR50c, (j) PSZR33a, (k) PSZR33b e (l) PSZR33c.	65
Figura 20. Difratoigramas de raios X das amostras PAZC50 e PAZR50 após tratamento térmico a 1200 °C.....	66
Figura 21. Difratoigramas de raios X das amostras PAZC33 e PAZR33 após tratamento térmico a 1200 °C.....	67
Figura 22. Difratoigramas de raios X das amostras PSZC50 e PSZR50 após tratamento térmico a 1200 °C.....	68
Figura 23. Difratoigramas de raios X das amostras PSZC33a, PSZC33b, PSZC33c, PSZR33a, PSZR33b e PSZR33c após tratamento térmico a 1200 °C.....	69
Figura 24. Micrografias obtidas por FE-MEV da amostra PAZC50a com as escalas de (a) 20 µm, (b) 5 µm, (c) 2 µm e (d) 2 µm.	70
Figura 25. Micrografias obtidas por FE-MEV da amostra PAZR50a com as escalas de (a) 20 µm, (b) 5 µm, (c) 2 µm e (d) 2 µm.	71
Figura 26. Micrografias obtidas por FE-MEV da amostra PAZC33a com as escalas de (a) 20 µm, (b) 5 µm, (c) 2 µm e (d) 2 µm.	73
Figura 27. Micrografias obtidas por FE-MEV da amostra PAZR33a com as escalas de (a) 20 µm, (b) 5 µm, (c) 2 µm e (d) 2 µm.	74
Figura 28. Micrografias obtidas por FE-MEV da amostra PSZC50a com as escalas de (a) 20 µm, (b) 5 µm, (c) 2 µm e (d) 2 µm.	76
Figura 29. Micrografias obtidas por FE-MEV da amostra PSZR50a com as escalas de (a) 20 µm, (b) 5 µm, (c) 2 µm e (d) 2 µm.	77
Figura 30. Micrografias obtidas por FE-MEV da amostra PSZC33a com as escalas de (a) 20 µm, (b) 5 µm, (c) 2 µm e (d) 2 µm.	79
Figura 31. Micrografias obtidas por FE-MEV da amostra PSZR33a com as escalas de (a) 20 µm, (b) 5 µm, (c) 2 µm e (d) 2 µm.	80
Figura 32. Curva de distribuição granulométrica da amostra PAZC50b após tratamento térmico a 1200 °C.....	81
Figura 33. Curva de distribuição granulométrica da amostra PAZR50b após tratamento térmico a 1200 °C.....	82

Figura 34. Curva de distribuição granulométrica da amostra PAZC33b após tratamento térmico a 1200 °C.....	83
Figura 35. Curva de distribuição granulométrica da amostra PAZR33b após tratamento térmico a 1200 °C.....	83
Figura 36. Curva de distribuição granulométrica da amostra PSZC50b após tratamento térmico a 1200 °C.....	85
Figura 37. Curva de distribuição granulométrica da amostra PSZR50b após tratamento térmico a 1200 °C.....	85
Figura 38. Curva de distribuição granulométrica da amostra PSZC33b após tratamento térmico a 1200 °C.....	86
Figura 39. Curva de distribuição granulométrica da amostra PSZR33b após tratamento térmico a 1200 °C.....	87
Figura 40. Curvas de reflectância difusa das amostras PAZC50a, PAZC50b e PAZC50c após tratamento térmico a 1200 °C.....	88
Figura 41. Curvas de reflectância difusa das amostras PAZR50a, PAZR50b e PAZR50c após tratamento térmico a 1200 °C.....	89
Figura 42. Curvas de reflectância difusa das amostras PAZC33a, PAZC33b e PAZC33c após tratamento térmico a 1200 °C.....	90
Figura 43. Curvas de reflectância difusa da amostra PAZR33a, PAZR33b e PAZR33c após tratamento térmico a 1200 °C.....	91
Figura 44. Curvas de reflectância difusa das amostras PSZC50a, PSZC50b, PSZC50c após tratamento térmico a 1200 °C.....	93
Figura 45. Curvas de reflectância difusa da amostra PSZR50a, PSZR50b, PSZR50c após tratamento térmico a 1200 °C.....	93
Figura 46. Curvas de reflectância difusa da amostra PSZC33a, PSZC33b e PSZC33c após tratamento térmico a 1200 °C.....	95
Figura 47. Curvas de reflectância difusa da amostra PSZR33a, PSZR33b, PSZR33c após tratamento térmico a 1200 °C.....	95
Figura 48. Curvas de reflectância difusa da amostra PAZC50a antes e após os ensaios de estabilidade química em meio ácido e básico.	97
Figura 49. Curvas de reflectância difusa da amostra PAZR50a antes e após os ensaios de estabilidade química em meio ácido e básico.	98
Figura 50. Curvas de reflectância difusa da amostra PAZC33a antes e após os ensaios de estabilidade química em meio ácido e básico.	99

Figura 51. Curvas de reflectância difusa da amostra PAZR33a antes e após os ensaios de estabilidade química.....	99
Figura 52. Curvas de reflectância difusa da amostra PSZC50a após ensaios de estabilidade química.....	101
Figura 53. Curvas de reflectância difusa da amostra PSZR50a após ensaios de estabilidade química.....	101
Figura 54. Curvas de reflectância difusa da amostra PSZC33a após ensaios de estabilidade química.....	102
Figura 55. Curvas de reflectância difusa da amostra PSZR33a após ensaios de estabilidade química.....	103
Figura 56. Curvas de termogravimetria das amostras PAZC50a e PAZR50a	104
Figura 57. Curvas de termogravimetria das amostras PAZC33a e PAZR33a.	105
Figura 58. Curvas de termogravimetria das amostras PSZC50a e PSZR50a.	105
Figura 59. Curvas de termogravimetria das amostras PSZC33a e PSZR33a	106
Figura 60. Lâminas de vidro recobertas com as misturas de tinta e pigmentos (a) PAZC50a, (b) PAZC50b, (c) PAZC50c, (d) PAZR50a, (e) PAZR50b e (f) PAZR50c e (g) tinta branca.....	107
Figura 61. Curvas de reflectância difusa das lâminas recobertas com as misturas de tinta obtidas a partir das amostras PAZC50a e PAZC33a.....	108
Figura 62. Lâminas de vidro recobertas com as misturas de tinta e pigmentos (a) PAZC33a, (b) PAZC33b, (c) PAZC33c, (d) PAZR33a, (e) PAZR33b e (f) PAZR33c e (g) tinta branca.....	108
Figura 63. Comparação entre as tintas (a) PAZC50a, (b) PAZR50a, (c) PAZC33a, (d) PAZR33a, (e) Ar puro (comercial) e (f) Nó de marinho (comercial).....	109
Figura 64. Curvas de reflectância difusa das lâminas recobertas com as misturas de tinta obtidas a partir das amostras PAZR50a e PAZR33a.....	110
Figura 65. Lâminas de vidro recobertas com as misturas de tinta e pigmentos (a) PSZC50a, (b) PSZC50b, (c) PSZC50c, (d) PSZR50a, (e) PSZR50b e (f) PSZR50c e (g) tinta branca.....	110

Figura 66. Curvas de reflectância difusa das lâminas recobertas com as misturas de tinta obtidas a partir das amostras PSZC50a e PSZR50a.	111
Figura 67. Lâminas de vidro recobertas com as misturas de tinta e pigmentos (a) PSZC33a, (b) PSZC33b, (c) PSZC33c, (d) PSZR33a, (e) PSZR33b e (f) PSZR33c e (g) tinta branca.	112
Figura 68. Curvas de reflectância difusa das lâminas recobertas com as misturas de tinta obtidas a partir das amostras PSZC33a e PSZR33a.	112
Figura 69. Pastilhas resultantes da aplicação dos pigmentos (a) PAZC50a, (b) PAZC50b e (c) PAZC50c, (d) PAZR50a, (e) PAZR50b e (f) PAZR50c na coloração de PMMA.	113
Figura 70. Curvas de reflectância difusa das pastilhas obtidas a partir das amostras PAZC50a e PAZR50a.	114
Figura 71. Pastilhas resultantes da aplicação dos pigmentos (a) PAZC33a, (b) PAZC33b e (c) PAZC33c, (d) PAZR33a, (e) PAZR33b e (f) PAZR33c na coloração de PMMA.	114
Figura 72. Curvas de reflectância difusa das pastilhas obtidas a partir das amostras PAZC33a e PAZR33a.	115
Figura 73. Pastilhas resultantes da aplicação dos pigmentos (a) PSZC50a, (b) PSZC50b e (c) PSZC50c, (d) PSZR50a, (e) PSZR50b e (f) PSZR50c na coloração de PMMA.	116
Figura 74. Curvas de reflectância difusa das pastilhas obtidas a partir das amostras PSZC50a e PSZR50a.	116
Figura 75. Pastilhas resultantes da aplicação dos pigmentos (a) PSZC33a, (b) PSZC33b e (c) PSZC33c, (d) PSZR33a, (e) PSZR33b e (f) PSZR33c na coloração de PMMA.	117
Figura 76. Curvas de reflectância difusa das pastilhas obtidas a partir das amostras PSZC33a e PSZR33a.	118
Figura 77. Aplicação dos pigmentos (a) PAZC50a, (b) PAZC50b e (c) PAZC50c em peças cerâmicas.	118
Figura 78. Aplicação dos pigmentos (a) PAZR50a, (b) PAZR50b e (c) PAZR50c em peças cerâmicas.	119

Figura 79. Curvas de reflectância difusa dos esmaltes cerâmicos obtidos a partir das amostras PAZC50a e PAZR50a.	119
Figura 80. Aplicação dos pigmentos (a) PAZC33a, (b) PAZC33b e (c) PAZC33c em peças cerâmicas.	120
Figura 81. Aplicação dos pigmentos (a) PAZR33a, (b) PAZR33b e (c) PAZR33c em peças cerâmicas.	120
Figura 82. Curvas de reflectância difusa dos esmaltes cerâmicos obtidos a partir das amostras PAZC33a e PAZR33a.	121
Figura 83. Aplicação dos pigmentos (a) PSZC50a, (b) PSZC50b e (c) PSZC50c em peças cerâmicas.	121
Figura 84. Aplicação dos pigmentos (a) PSZR50a, (b) PSZR50b e (c) PSZR50c em peças cerâmicas.	122
Figura 85. Curvas de reflectância difusa dos esmaltes cerâmicos obtidos a partir das amostras PSZC50a e PSZC33a.	122
Figura 86. Aplicação dos pigmentos (a) PSZC33a, (b) PSZC33b e (c) PSZC33c em peças cerâmicas.	123
Figura 87. Aplicação dos pigmentos (a) PSZR33a, (b) PSZR33b e (c) PSZR33c em peças cerâmicas.	123
Figura 88. Curvas de reflectância difusa dos esmaltes cerâmicos obtidos a partir das amostras PSZR50a e PSZR33a.	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação de pigmentos inorgânicos de acordo com a ISO.....	23
Tabela 2. Comprimentos de onda máximos de absorção, cor absorvida e cor observada.....	27
Tabela 3. Variações colorimétricas (ΔE_{ab}) tendo em vista a sensibilidade média do olho humano.....	30
Tabela 4. Siglas e composições dos pigmentos obtidos a partir dos eletrólitos de pilhas alcalinas.	44
Tabela 5. Siglas e composições dos pigmentos obtidos a partir da pasta eletrolítica de pilhas zinco-carbono.	45
Tabela 6. Composição química elementar, em % massa, do catodo de pilhas alcalinas antes e após o processo de moagem com água destilada.	50
Tabela 7. Composição química elementar, em % massa, da pasta eletrolítica de pilhas secas antes e após o processo de moagem com água destilada.	51
Tabela 8. Composição química elementar, em % massa, da amostra PESC após tratamento térmico a 800 °C.	52
Tabela 9. Composição química elementar, em % massa, do óxido de zinco recuperado do anodo de pilhas alcalinas.	53
Tabela 10. Rendimentos das sínteses dos pigmentos obtidos a partir do catodo de pilhas alcalinas.	62
Tabela 11. Rendimento das sínteses dos pigmentos obtidos a partir do eletrólito de pilhas zinco-carbono.	64
Tabela 12. Distribuição de tamanho médio de partícula para as amostras PAZC50b e PAZR50b após tratamento térmico a 1200 °C.	82
Tabela 13. Distribuição de tamanho de partícula para as amostras PAZR50b e PAZR33b após tratamento térmico a 1200 °C.....	84
Tabela 14. Distribuição de tamanho de partícula para as amostras PSZC50b e PSZR50b após tratamento térmico a 1200 °C.....	86
Tabela 15. Distribuição de tamanho de partícula para as amostras PSZR50b e PSZR33b após tratamento térmico a 1200 °C.....	87
Tabela 16. Coordenadas colorimétricas CIEL*a*b* das amostras PAZC50 e PAZR50 e suas respectivas repetições.....	89

Tabela 17. Diferenças colorimétricas e classificação das amostras PAZC50 e PAZR50 e suas respectivas repetições.....	90
Tabela 18. Coordenadas colorimétricas CIEL *a*b* das amostras PAZC33 e PAZR33 e suas respectivas repetições.....	91
Tabela 19. Diferenças colorimétricas e classificação das amostras PAZC33 e PAZR33 e suas respectivas repetições.....	92
Tabela 20. Coordenadas colorimétricas CIEL *a*b* das amostras PSZC50 e PSZR50 e suas respectivas repetições.....	94
Tabela 21. Diferenças colorimétricas e classificação das amostras PSZC50 e PSZR50 e suas respectivas repetições.....	94
Tabela 22. Coordenadas colorimétricas CIEL *a*b* das amostras PSZC33 e PSZR33 e suas respectivas repetições.....	96
Tabela 23. Diferenças colorimétricas e classificação das amostras PSZC33 e PSZR33 e suas respectivas repetições.....	96
Tabela 24. Diferenças colorimétricas entre as amostras PAZC50a e PAZR50a puras e suas respectivas amostras após os ensaios de estabilidade química.....	98
Tabela 25. Diferenças colorimétricas entre as amostras PAZC33a e PAZR33a puras e suas respectivas amostras após os ensaios de estabilidade química.....	100
Tabela 26. Diferenças colorimétricas entre as amostras PSZC50a e PSZR50a puras e suas respectivas amostras após os ensaios de estabilidade química.....	102
Tabela 27. Diferenças colorimétricas entre as amostras PSZC33a e PSZR33a puras e suas respectivas amostras após os ensaios de estabilidade química.....	103

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

CAT	Catodo de pilhas alcalinas
C-LABMU	Complexo de laboratórios multiusuários
CIE	<i>Commission Internationale l'Eclairge ou International Commission on Illumination</i> ou Comissão Internacional de Iluminação
CIE L*a*b*	Sistema de coordenadas colorimétricas proposto pela CIE
DRX	Difratometria de raios X
ERD UV-Vis	Espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível
FE-MEV	Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo
PAZC33	Amostra de pilha alcalina com adição de 33,3 % em mol de óxido de zinco comercial
PAZC50	Amostra de pilha alcalina com adição de 50 % em mol de óxido de zinco comercial
PAZR33	Amostra de pilha alcalina com adição de 33,3 % em mol de óxido de zinco recuperado
PAZR50	Amostra de pilha alcalina com adição de 50 % em mol de óxido de zinco recuperado
PESC	Pasta eletrolítica de pilhas zinco-carbono
PMMA	Polimetacrilato de metila
PSZC33	Amostra de pilha seca com adição de 33,3 % em mol de óxido de zinco comercial
PSZC50	Amostra de pilha seca com adição de 50 % em mol de óxido de zinco comercial
PSZR33	Amostra de pilha seca com adição de 33,3 % em mol de óxido de zinco recuperado
PSZR50	Amostra de pilha seca com adição de 33,3 % em mol de óxido de zinco recuperado
RES	Reação no estado sólido
TG	Termogravimetria
WD-FRX	Fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	PIGMENTOS	21
2.1.1	Histórico	21
2.1.2	Definição	22
2.1.3	Classificação	22
2.1.3.1	Pigmentos Inorgânicos	23
2.1.3.2	Pigmentos Orgânicos	24
2.1.4	Aplicação	24
2.1.4.1	Pigmentos cerâmicos	24
2.1.4.2	Pigmentos para polímeros e tintas	24
2.2	COR	25
2.2.3	Definição	25
2.2.4	Elementos de cor.....	26
2.2.4.1	Fonte de luz.....	26
2.2.4.2	Objeto.....	26
2.2.4.3	Observador.....	27
2.2.4	Parâmetros Colorimétricos	28
2.2.5	Espaço de cor.....	28
2.2.5.1	Espaço L*a*b.....	28
2.3	ORIGEM DA COR EM SÓLIDOS CERÂMICOS	30
2.4	ESTRUTURA CRISTALINA	31
2.4.1	Espinélios	31
2.5	MÉTODOS DE SÍNTESE	32
2.5.1	Método de Reação no Estado Sólido	32
2.6	RESÍDUOS SÓLIDOS.....	33
2.7	PILHAS.....	34
2.7.1	Definição	34
2.8	AS PILHAS E AS QUESTÕES AMBIENTAIS	37
2.8.1	Disposição final	37
2.8.2	Reciclagem.....	37
2.8.2.1	Síntese de pigmentos a partir de resíduos	38

3	OBJETIVOS	40
3.1	OBJETIVO GERAL.....	40
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	40
4	MATERIAL E MÉTODOS	41
4.1	SELEÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	41
4.2	RECUPERAÇÃO DOS COMPONENTES DAS PILHAS	41
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES DE PILHAS	42
4.3.1	Fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WD-FRX).....	42
4.3.2	Difratometria de raios X (DRX)	42
4.3.3	Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo(FE-MEV).....	43
4.3.4	Granulometria a laser	43
4.3	SÍNTESE DOS PIGMENTOS	43
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS PIGMENTOS	45
4.4.1	Difratometria de raios X (DRX)	45
4.4.2	Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (FE-MEV).....	45
4.4.3	Granulometria a laser	46
4.4.4	Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Visível (ERD-UV-Vis)	46
4.5	ENSAIOS DE ESTABILIDADE	47
4.6.1	Estabilidade Química.....	47
4.6.2	Estabilidade Térmica	47
4.6.2.1	Termogravimetria (TGA).....	47
4.7	APLICAÇÃO DOS PIGMENTOS.....	47
4.7.1	Tinta	47
4.7.2	Polímero	48
4.7.3	Esmalte vítreo.....	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES DE PILHAS	50
5.1.1	Fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WD-FRX).....	50
5.1.1.1	Catodo (CAT)	50
5.1.1.2	Pasta eletrolítica seca	51
5.1.1.3	Óxido de zinco recuperado.....	53

5.1.2	Difratometria de raios X (DRX)	53
5.1.2.1	Catodo	53
5.1.2.2	Pasta eletrolítica seca	54
5.1.2.3	Óxido de zinco recuperado	55
5.1.3	Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (FE-MEV)	56
5.1.3.1	Catodo	56
5.1.3.2	Pasta eletrolítica seca	58
5.1.4	Granulometria a laser	60
5.1.4.1	Catodo	60
5.1.4.2	Pasta eletrolítica seca	61
5.2	SÍNTESE DOS PIGMENTOS	62
5.2.1	Pilhas alcalinas	62
5.2.2	Pilhas Secas	63
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS PIGMENTOS	66
5.3.1	Difratometria de raios X (DRX)	66
5.3.1.1	Pilhas Alcalinas	66
5.3.1.2	Pilhas Secas	68
5.3.2	Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (FE-MEV)	69
5.3.2.1	Pilhas Alcalinas	69
5.3.2.2	Pilhas Secas	75
5.3.3	Granulometria a laser	81
5.3.3.1	Pilhas Alcalinas	81
5.3.3.2	Pilhas Secas	84
5.3.4	Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Visível (ERD UV-Vis)	88
5.3.4.1	Pilhas Alcalinas	88
5.3.4.2	Pilhas Secas	92
5.3.5	Estabilidade Química	97
5.3.5.1	Pilhas Alcalinas	97
5.3.5.2	Pilhas Secas	100
5.5.3	Estabilidade Térmica	104
5.5.3.1	Pilhas Alcalinas	104
5.5.3.2	Pilhas Secas	105
5.6	Aplicações	106

5.6.1	Tintas.....	107
5.6.1.1	Pilhas Alcalinas	107
5.6.1.2	Pilhas Secas.....	110
5.6.2	Polímeros	113
5.6.2.1	Pilhas Alcalinas	113
5.6.2.2	Pilhas Secas.....	115
5.6.2	Cerâmicas	118
5.6.2.1	Pilhas Alcalinas	118
5.6.2.2	Pilhas Secas.....	121
6	CONCLUSÃO	125
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	126
	REFERÊNCIAS.....	127

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento econômico, o crescimento populacional e o avanço tecnológico foram acompanhados por alterações no estilo de vida e no consumo da população. Como decorrência direta desses processos, houve um aumento significativo na geração de resíduos sólidos, principalmente de resíduos tecnológicos, como pilhas e baterias (GOUVEIA, 2012; JACOB; BENSON, 2011).

Estima-se que, somente no Brasil, são produzidas anualmente cerca de 1,2 bilhões de unidades de pilhas e baterias, materiais que infelizmente ainda são dispostas de forma irregular, contaminando o solo, a água, o ar e apresentando risco à saúde humana (SILVA; SILVA; AFONSO, 2010).

Além do crescimento na quantidade, os resíduos sólidos produzidos apresentam em sua composição metais tóxicos considerados perigosos à saúde humana e ao meio ambiente. Desse modo, o aproveitamento de resíduos surge como uma importante estratégia de proteção e conservação do meio ambiente, assim como da saúde pública. E é neste cenário que se enquadra o presente trabalho (GOUVEIA, 2012; RASCI; et. al., 2010).

O aproveitamento de resíduos através de estudos capazes de avaliar suas potencialidades e viabilizar sua seleção preliminar é encarado hoje com grande entusiasmo, uma vez que, permite a obtenção de matérias-primas alternativas, a diminuição de custos associados aos processos de síntese, além de permitir a diversificação de produtos e a redução de impactos ambientais (COIMBRA; LIBARDI; MORELLI, 2004).

Uma das alternativas para o reaproveitamento de resíduos é a síntese de pigmentos. Estruturalmente, um pigmento é uma substância orgânica ou inorgânica, constituída por uma matriz cerâmica de natureza cristalina e um elemento cromóforo responsável pela coloração, que pode ser um cátion de um metal de transição (SPINELLI; OLIVEIRA; PASKOCIMAS, 2003; COSTA; et al., 2016).

Os espinélios são uma das estruturas cristalinas mais interessantes no desenvolvimento de pigmentos estáveis e quimicamente inertes, principalmente devido a capacidade em acomodar diferentes cátions em sua estrutura (COSTA et al., 2011).

Os pigmentos podem ser obtidos por diversos métodos de síntese que incluem reações no estado sólido ou de preparação por via úmida. O método de reação no estado sólido consiste basicamente na moagem de óxidos e tratamento térmico, geralmente, em temperaturas entre 700 °C e 1200 °C. Esse método é relativamente simples, de baixo custo e por esses motivos é o método mais utilizado industrialmente (KAKIHANA, 1996; CASQUEIRA; SANTOS, 2008).

Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo a síntese de pigmentos inorgânicos, via reação no estado sólido, a partir da incorporação de componentes de pilhas alcalinas e pilhas zinco-carbono exauridas. Neste caso, a disponibilidade de metais tóxicos é reduzida pela fixação dos mesmos em uma matriz vítrea insolúvel.

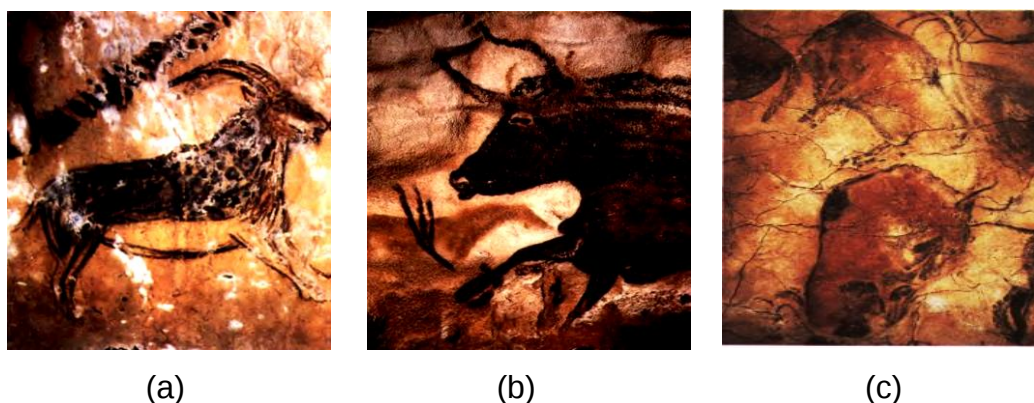
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PIGMENTOS

2.1.1 Histórico

Os primeiros pigmentos eram obtidos diretamente da natureza, tanto de origem mineral, terras e rochas, como de origem orgânica, vegetais e animais. Desenhos descobertos em cavernas e gravuras sobre rochas datam da última Era Glacial. Os registros pré-históricos mais conhecidos são os das cavernas de Lascaux e Niaux na França e Altamira na Espanha (HRADIL et al., 2003). A Figura 1 apresenta pinturas rupestres encontradas em cavernas na França e na Espanha.

Figura 1. Pinturas rupestres encontradas nas cavernas de (a) Niaux e (b) Lascaux na França e (c) Altamira na Espanha.



Fonte: (CABRAL, 1996).

Não é novidade que muitos dos pigmentos utilizados pelo homem pré-histórico, sobretudo os ocre (tanto amarelos como vermelhos) e o carvão, continuaram a ser utilizados após a descoberta da escrita. Com a arte dos Egípcios surgiram os primeiros pigmentos verdes e azuis, inicialmente obtidos de produtos naturais e, posteriormente de materiais sintéticos. Dos pigmentos que mais se tem registro, pode-se destacar o pigmento inorgânico azul, $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, denominado “Azul Egípcio”, amplamente utilizado no Egito e Império Romano (CABRAL, 1997; JOHNSON-MCDANIEL et al., 2013).

Do final do século XVII a inícios do XVIII assistiu-se a um enorme desenvolvimento das artes e da ciência, principalmente, no que diz respeito à pintura. Neste período, mais especificamente em 1704, o alemão Heinrich Diesbach sintetizou o hexacianidoferrato (II) de ferro (III), também conhecido como “Azul da Prússia”. Este pigmento junto ao corante orgânico Mauve impulsionou a busca e o desenvolvimento de novos materiais colorantes (CABRAL, 2016; BARNETT; MILLER; PEARCE, 2006).

Atualmente, o uso de pigmentos se estende por diversos setores produtivos, merecendo destaque as indústrias de materiais de construção, plásticos, tintas, vernizes, decoração e esmaltes para revestimentos cerâmicos (BUXBAUM, 2008; CASQUEIRA; SANTOS, 2008).

2.1.2 Definição

A palavra pigmento deriva do latim *pigmentum*, que significa aquele que denota cor. Define-se como pigmento o material particulado sólido, orgânico ou inorgânico, branco, preto ou colorido, que seja insolúvel no substrato no qual venha a ser incorporado e que não reage física ou quimicamente com este (BUXBAUM, 1998; BONDIOLI; MANFREDINI; OLIVEIRA, 1998).

Estruturalmente, um pigmento é uma substância constituída por uma matriz de natureza cristalina e um elemento cromóforo responsável pela coloração, que pode ser um cátion de um metal de transição e, os possíveis elementos modificadores, que estabilizam, conferem ou reafirmam as propriedades pigmentantes (SPINELLI; OLIVEIRA; PASKOCIMAS, 2003; COSTA; et al., 2016).

2.1.3 Classificação

Os pigmentos podem ser classificados de diversas formas, como por exemplo, com base na origem, composição química, cor, método de preparação e aplicação. Entretanto, a classificação mais geral os divide em: pigmentos orgânicos e pigmentos inorgânicos. Estes, por sua vez, se subdividem em: pigmentos naturais, encontrados na natureza e, pigmentos sintéticos, produzidos

pelo homem através de procedimentos químicos de síntese (BONDIOLI; MANFREDINI; OLIVEIRA, 1998; CASQUEIRA; SANTOS, 2008).

2.1.3.1 Pigmentos inorgânicos

O desenvolvimento de cor em diferentes tipos de materiais é facilitado pela existência de diversos tipos de pigmentos tais como os pigmentos orgânicos, inorgânicos, naturais, sintéticos etc. Os pigmentos inorgânicos são conhecidos por apresentarem uma excelente estabilidade térmica e química e, geralmente, uma menor toxicidade, tanto para o homem quanto para o ambiente. (BONDIOLI; MANFREDINI; OLIVEIRA, 1998; CASQUEIRA; SANTOS, 2008).

Os pigmentos inorgânicos podem ser classificados de diversas formas. A Tabela 1 apresenta a classificação de pigmentos inorgânicos de acordo com a cor seguindo a recomendação da ISO (Internacional Standard Organization - Organização Internacional para Padronização).

Tabela 1. Classificação de pigmentos inorgânicos de acordo com a ISO.

Classificação	Definição	Exemplos
Pigmentos Brancos	O efeito óptico é provocado pela dispersão não seletiva da luz	Dióxido de titânio, pigmentos de sulfeto de zinco
Pigmentos Pretos	O efeito óptico é provocado pela absorção não seletiva da luz	Negro de fumo
Pigmentos Coloridos	O efeito óptico é provocado pela absorção seletiva da luz e pela grande seletividade de dispersão da luz	Óxido de ferro, Pigmentos ultramarinhos, Cromo amarelo, Cobalto azul

Fonte: Adaptado de (Buxbaum e PFAFF, 2005).

Estes pigmentos conferem cor por meio de simples dispersão mecânica e encontram grande aplicação na indústria cerâmica. Neste caso, a produção de cor ocorre por ação de íons cromóforos que absorvem a radiação visível de forma seletiva, sendo estabilizados por mecanismos químicos apropriados que permitem a manutenção de sua ação pigmentante mesmo sob condições químicas e de temperatura desfavoráveis. (BONDIOLI; MANFREDINI; OLIVEIRA, 1998; CASQUEIRA; SANTOS, 2008).

2.1.3.2 Pigmentos orgânicos

Os pigmentos orgânicos se diferenciam dos inorgânicos, principalmente, pela variedade de tons muito brilhantes e pelo elevado poder de coloração. Entretanto, apresentam como inconveniente a baixa reprodutibilidade, especialmente se provenientes de locais diferentes, uma vez que podem apresentar características intrínsecas dos locais de origem e, portanto, serem pouco homogêneos, contendo diversos tipos e quantidades de impurezas (BONDIOLI; MANFREDINI; OLIVEIRA, 1998).

2.1.4 Aplicação

2.1.4.1 Pigmentos cerâmicos

De modo geral, pigmentos cerâmicos são substâncias inorgânicas coloridas que, ao serem dispersas em esmaltes cerâmicos, em proporções entre 1 e 5 % em massa, conferem coloração uniforme a matriz vítrea.

Dentre as principais características de um pigmento cerâmico estão a baixa solubilidade nos vidrados, resistência ao ataque físico e químico de abrasivos, como ácidos e álcalis, alta estabilidade térmica, distribuição granulométrica adequada (0,1-10 μm) e ausência de emissão de gases no seio dos vidrados cerâmicos (ALMEIDA, et al., 2007; DIAS, 2009; MONRÓS, et al., 2003; RANGEL; et al., 2014).

2.1.4.2 Pigmentos para polímeros e tintas

Os pigmentos orgânicos e inorgânicos são compostos capazes de conferir coloração a polímeros e tintas. As principais características de um pigmento para esta aplicação são a insolubilidade, granulometria adequada, normalmente entre 0,2 μm e 1 μm , cores intensas e opacidade (DROBNY, 2007; HARPER; PETRIE, 2003; HARRIS, 1999).

Além disso, o pigmento deve apresentar compatibilidade com a resina, solventes e demais aditivos presentes em seu processo de fabricação, diminuindo a presença de defeitos, como bolhas e rachaduras e, alterações nas

propriedades mecânicas dos polímeros aos quais venham a ser incorporados (SALAMONE, 1996; DROBNY, 2007).

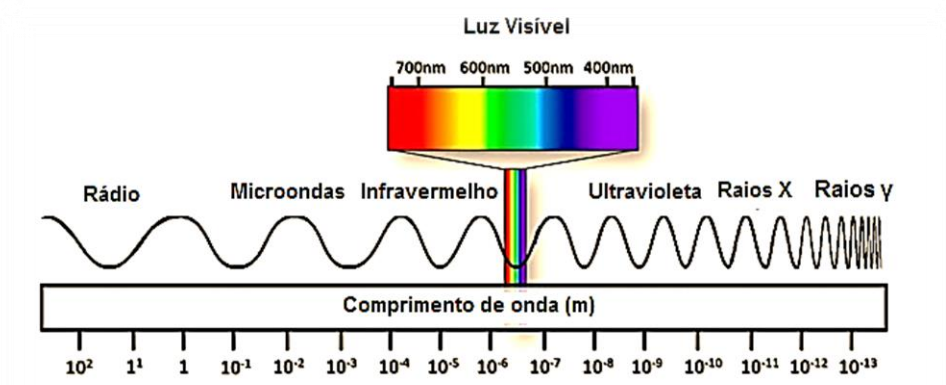
2.2 COR

2.2.3 Definição

A cor não é uma característica absoluta, mas sim uma percepção humana, ou seja, a cor de um objeto é uma sensação. Cada indivíduo tem uma percepção diferente da cor de um objeto e essa percepção depende da interação entre três elementos distintos: a fonte de luz, o objeto e o observador (MELCHIADES; BOSCHI, 1999; ZASSO, 1997; MONRÓS, et al. 2003).

A luz, as ondas de rádio e os raios X são todas formas de radiação eletromagnética. Cada radiação possui um espectro eletromagnético característico. O espectro eletromagnético da radiação abrange uma ampla faixa de comprimentos de onda que vão desde os raios γ com comprimentos da ordem de 10^{-12} m às ondas de rádio com comprimentos de onda da ordem de 10^5 m. A Figura 2 apresenta o espectro da radiação eletromagnética (CALLISTER; RETHWISCH, 2015; MELCHIADES; BOSCHI, 1999).

Figura 2. Espectro da radiação eletromagnética.



Fonte: Adaptado de (CLIMATE SCIENCE INVESTIGATIONS: SOUTH FLORIDA, 2015).

A luz visível está localizada em uma região muito estreita do espectro eletromagnético com comprimentos de onda que variam de 400 nm a 700 nm. Nessa região estão situadas as radiações correspondentes a todas as cores que o olho humano é capaz de identificar. Existem, pelo menos, sete cores básicas

com comprimentos de onda característicos que compõem toda a região visível do espectro. Dentre estas cores estão, em ordem decrescente de comprimento de onda: vermelho, laranja, amarelo, verde, azul, anil e violeta. A soma de todas estas cores resulta na cor branca (CALLISTER; RETHWISCH, 2015; MELCHIADES; BOSCHI, 1999; MONRÓS, et al., 2003).

2.2.4 Elementos de Cor

2.2.4.1 Fonte de luz

A cor de um objeto depende do espectro da fonte de luz. Se o espectro da luz incidente for alterado, as interações com o objeto e o produto dessas interações, a cor, também será alterada. Neste caso, pode ocorrer uma sensível variação na intensidade ou na tonalidade da cor. Dessa forma, um mesmo objeto observado sob a luz do dia ou sob uma lâmpada incandescente poderá apresentar cores distintas (MELCHIADES; BOSCHI, 1999; ZASSO, 1997).

2.2.4.2 Objeto

Quando uma fonte de luz interage com um objeto, três fenômenos diferentes podem ocorrer: reflexão, absorção e transmissão. Do ponto de vista da percepção da cor, os fenômenos de absorção e reflexão são os mais importantes (MELCHIADES; BOSCHI, 1999).

A capacidade de absorver (ou refletir) determinados comprimentos de onda é uma característica específica de cada material. Desse modo, a cor observada de um objeto é o resultado dos comprimentos de onda que este é capaz de absorver e conseqüentemente de refletir. A combinação dos comprimentos de onda refletidos é interpretada pelo cérebro e produz a sensação de cor (MELCHIADES; BOSCHI, 1999; MONRÓS, et al., 2003).

Um objeto branco é capaz de refletir todos os comprimentos de onda da região visível do espectro eletromagnético. Já um objeto preto absorve todos os comprimentos de onda, não refletindo nenhum comprimento de onda na região visível (MELCHIADES; BOSCHI, 1999).

A Tabela 2 apresenta os comprimentos máximos de absorção, as cores absorvidas e as respectivas cores observadas (ou refletidas).

Tabela 2. Comprimentos de onda máximos de absorção, cor absorvida e cor observada.

Comprimento de onda máximo de absorção (nm)	Cor absorvida	Cor observada
380-420	Violeta	Verde-Amarelo
420-440	Violeta-Azul	Amarelo
440-470	Azul	Laranja
470-500	Azul-Verde	Vermelho
500-520	Verde	Roxo
520-550	Amarelo-Verde	Violeta
550-580	Amarelo	Violeta-Azul
580-620	Laranja	Azul
620-680	Vermelho	Azul-Verde
680-780	Roxo	Verde

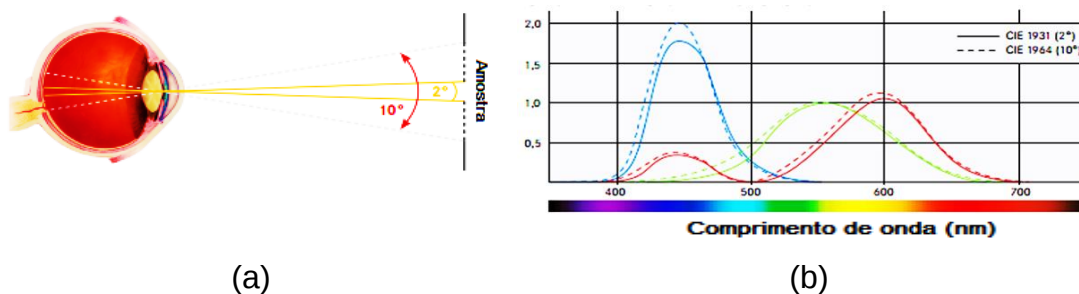
Fonte: Adaptado de (HARRIS, 1999).

2.2.4.3 Observador

O primeiro contato de um observador com a cor de um objeto ocorre através da recepção da energia luminosa pelo olho do observador que funciona como uma espécie de janela para a entrada da luz. Os estímulos da cor, registrados pela retina, vão depender da distribuição de energia e das propriedades espectrais da luz visível que é transmitida ou refletida pelo objeto. A sensação de cor se concretiza com o processamento dos estímulos recebidos pelo cérebro (MELCHIADES; BOSCHI, 1999; NASSAU, 1998).

A Figura 3 apresenta os campos de visão de um observador padrão, com diferença de estímulo dos cones e bastonetes, e a diferença de cor observada nos dois campos de visão.

Figura 3. (a) Campos de visão de observador padrão em 2° e 10° e (b) seus respectivos espectros de reflectância.



Fonte: Adaptado (HUNTERLAB, 2012).

Apesar de toda a complexidade da visão, o olho humano ainda apresenta algumas limitações na identificação de cores em objetos. São exemplos dessas

limitações, os casos conhecidos de daltonismo e outras deficiências visuais que podem prejudicar a percepção da cor (MELCHIADES; BOSCHI, 1999; MONRÓS, et al., 2003).

2.2.4 Parâmetros Colorimétricos

Ao longo dos anos ficou evidente a necessidade de se utilizar três parâmetros para caracterização de uma cor: tonalidade, luminosidade e saturação. A tonalidade corresponde ao comprimento de onda predominante, já a luminosidade, refere-se à intensidade da energia eletromagnética e a saturação depende das proporções ocupadas por cada comprimento de onda na radiação eletromagnética (MELCHIADES; BOSCHI, 1999).

2.2.5 Espaço de Cor

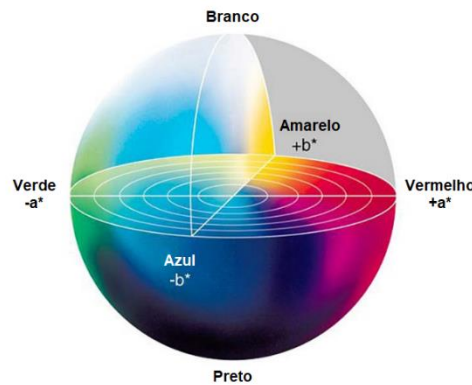
Para o estudo de pigmentos é fundamental o uso de ferramentas quantitativas que permitam a representação objetiva da cor. Este suporte é fornecido pela colorimetria. A fim de tornar a comunicação em relação a cor de um objeto mais fácil a CIE (Comissão Internacional de Iluminação) desenvolveu métodos para expressar a cor numericamente. Os dois métodos mais conhecidos são o espaço de cor Yxy e o espaço de cor $L^*a^*b^*$ (LÓPES; CASTELLÓ; CORDONCILLO, 2001).

2.2.5.1 Espaço $L^*a^*b^*$

O espaço de cor $L^*a^*b^*$, também conhecido como CIELAB, é um dos espaços de cor mais populares para medidas de cor de objetos, sendo utilizado em todos os campos visuais (LOPÉS et al., 2001).

No espaço de cor $L^*a^*b^*$, L^* indica a luminosidade e a^* e b^* são as coordenadas de cromaticidade que estão relacionadas a tonalidade e a saturação de um objeto. No diagrama de cromaticidade, demonstrado na Figura 4, L^* representa o percurso do espaço de cor do preto até o branco e, as coordenadas a^* e b^* indicam as direções da cor: $+a^*$ é a direção do vermelho, $-a^*$ é a direção do verde, $+b^*$ é a direção do amarelo e $-b^*$ é a direção do azul (LOPÉS et al., 2001).

Figura 4. Espaço CIEL*a*b* em representação tridimensional.



Fonte: Adaptado de (Fiuza, 2016).

O sistema CIEL*a*b*, além de caracterizar a cor, permite avaliar a diferença entre duas cores no espaço colorimétrico. O cálculo de ΔE era inicialmente realizado a partir da Equação 1.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

Onde ΔL^* , Δa^* e Δb^* eram as diferenças entre as coordenadas colorimétricas L^* , a^* e b^* , respectivamente. O sistema de cálculo de diferença de cor mais atual é o CIE ΔE 2000, tendo sido publicado pelo CIE em 2001. A fórmula de diferença de cor correspondente a CIE ΔE 2000 é apresentada pela Equação 2 (SHARMA; WU; DALAL, 2005; STAVRIDAKIS, 2004).

$$\Delta E_{00} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L'}{K_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{K_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{K_H S_H}\right)^2 + R_T \left(\frac{\Delta C'}{K_C S_C}\right) \left(\frac{\Delta H'}{K_H S_H}\right)} \quad (2)$$

A Equação 2 define um cálculo de acordo com o qual a diferença de cor de um objeto se aproxima aos limites de percepção do olho humano no espaço de cor CIEL*a*b*. Neste caso, funções de correção são aplicadas às diferenças de luminosidade (ΔL^*), saturação (ΔC^*) e tonalidade (ΔH^*) por meio dos coeficientes S_L , S_C e S_H , respectivamente. Estes coeficientes, por sua vez,

incluem os efeitos da luminosidade (L^*), da saturação (C^*) e do ângulo de tonalidade (H) (SHARMA; WU; DALAL, 2005; KLEIN, 2010).

A Tabela 3 relaciona a classificação para variação colorimétrica (ΔE_{ab}) de acordo com a sensibilidade média do olho humano.

Tabela 3. Variações colorimétricas (ΔE_{ab}) tendo em vista a sensibilidade média do olho humano.

Diferenças (ΔE^*_{ab})	Classificação
0,0 - 0,2	Imperceptível
0,2 - 0,5	Muito Pequena
0,5 - 1,5	Pequena
1,5 - 3,0	Distinguível
3,0 - 6,0	Facilmente Distinguível
Maior que 6,0	Muito Grande

Fonte: (SILVA; PETTER; SCHNEIDER, 2000).

2.3 ORIGEM DA COR EM SÓLIDOS CERÂMICOS

Por definição, um pigmento cerâmico é um composto obtido a partir de um ou mais óxidos metálicos que, ao serem adicionados a um vidrado cerâmico fornecem coloração uniforme através da formação de um esmalte vítreo colorido (ZASSO, 1997).

Os materiais cerâmicos, em geral, não apresentam um grande número de elétrons livres que absorvem a luz e que são diretamente responsáveis pelo desenvolvimento de cor (ZASSO, 1997).

Além disso, devido às altas temperaturas envolvidas no processamento desses materiais, existem apenas alguns poucos compostos suficientemente estáveis que permitem a sua aplicação como pigmentos cerâmicos. A maior parte desses compostos contém pelo menos um elemento da primeira fila de transição da tabela periódica (ZASSO, 1997).

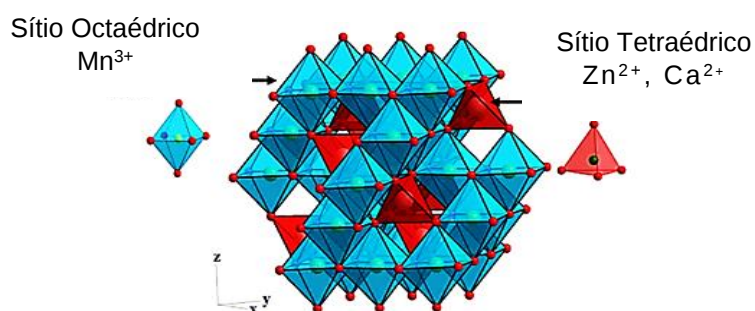
Esses elementos apresentam estado múltiplo de valência e agem como centros de absorção de luz. Daí o interesse pela aplicação de compostos de ferro, manganês, níquel, cromo, cobre e cobalto como íons cromóforos. Além desses compostos são utilizados outros elementos de transição e terras raras (ZASSO, 1997).

2.4 ESTRUTURA CRISTALINA

2.4.1 Espinélios

Os espinélios são uma das estruturas cristalinas mais interessantes no desenvolvimento de pigmentos estáveis e quimicamente inertes. Nesta estrutura, íons de diferentes estados de oxidação estão distribuídos tanto em sítios tetraédricos quanto em sítios octaédricos. A ocupação dos sítios dependerá da temperatura de calcinação em que os pigmentos foram preparados. A Figura 5 apresenta um composto com estrutura do tipo espinélio (COSTA et al., 2011).

Figura 5. Estrutura cristalina de um composto do tipo espinélio AB_2O_4 .



Fonte: Adaptado de (COSTA, 2015).

Normalmente, os espinélios são encontrados sob a forma de óxidos mistos, formados a partir da associação de um óxido bivalente (caráter ácido) e um óxido trivalente (caráter básico) (CANDEIA; et. al., 2006; COSTA; et al., 2013; MASLENNIKOVA, 2001).

Este tipo de estrutura apresenta fórmula geral AB_2O_4 , onde o elemento A representa um cátion de metal bivalente e o elemento B representa um cátion de metal trivalente ou tetravalente. Os cátions A podem ser representados por vários íons de metais bivalentes como o Zn, Mg, Fe e Mn e os cátions B por vários íons trivalentes como o Al, Fe, Mn e Cr (CANDEIA; et. al., 2006; MASLENNIKOVA, 2001).

2.5 MÉTODOS DE SÍNTESE

Há muitas décadas, os pigmentos eram obtidos basicamente por tratamento e purificação de minerais que produziam cor. No entanto, estes métodos não permitiam a obtenção de pigmentos com características adequadas à aplicação em materiais avançados. Sendo assim, novos métodos químicos foram desenvolvidos. Os métodos de síntese mais conhecidos são o de reação no estado sólido e de preparação por via úmida, que incluem os métodos Pechini, hidrotermal, sol-gel e de co-precipitação. (KAKIHANA, 1996; CASQUEIRA; SANTOS, 2008; CUNHA, 2004).

Embora os métodos de preparação por via úmida apresentem algumas vantagens como: maior homogeneidade, elevado grau de pureza e baixa temperatura de processamento, industrialmente, o processo de reação no estado sólido é o mais empregado por ser um método relativamente simples e de baixo custo. (CASQUEIRA; SANTOS, 2008; CUNHA, 2004).

2.5.1 Método de Reação no Estado Sólido

O método de reação no estado sólido (RES) consiste basicamente na moagem de óxidos e tratamento térmico, geralmente, em temperaturas entre 700 °C e 1400 °C. Esse processo é relativamente simples, de baixo custo e por esses motivos é o método mais utilizado industrialmente (KAKIHANA, 1996; CASQUEIRA; SANTOS, 2008).

A reação no estado sólido se baseia nos processos de difusão iônica, que são extremamente lentos e envolvem três etapas fundamentais: a nucleação, a difusão e o crescimento de grão. A primeira etapa é marcada pelo aparecimento dos núcleos de reação na interface entre os reagentes precursores. A formação destes núcleos será facilitada quanto maior for a superfície de contato entre os reagentes, a temperatura e o número de defeitos cristalinos, ou seja, locais que concentram maior energia de Gibbs. Aos núcleos formados se difundem os íons das partículas reagentes e após a difusão dos íons ocorre o crescimento de grão (MONRÓS; BADENES; GARCÍA, 2003).

Devido ao lento processo de difusão de íons são adicionadas comumente ao sistema substâncias em pequenas concentrações, cerca de 10% em massa,

denominadas mineralizadores. Estas substâncias diminuem a temperatura de calcinação e permitem a formação de uma fase fluida que diminui a barreira de energia de ativação encontrada no processo no estado sólido (CASQUEIRA; SANTOS, 2008; MUNOZ, 2004).

Embora a reação no estado sólido seja o método mais utilizado industrialmente este método apresenta algumas desvantagens, como a necessidade de ciclos de moagem, lavagem, elevadas temperaturas de calcinação e obtenção de materiais com caráter multifásico e de baixa homogeneidade (CASQUEIRA; SANTOS, 2008).

Atualmente, devido ao elevado valor aquisitivo das matérias-primas utilizadas para síntese de pigmentos existe uma busca crescente pela incorporação de resíduos a este processo industrial.

2.6 RESÍDUOS SÓLIDOS

O desenvolvimento econômico, o crescimento populacional e a urbanização foram acompanhados por alterações no estilo de vida e no consumo da população. Como decorrência direta desses processos, houve um aumento significativo na geração de resíduos sólidos, tanto em quantidade como em diversidade, principalmente nos grandes centros urbanos (GOUVEIA, 2012; JACOB; BENSEN, 2011).

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT, através da NBR 10004, são considerados resíduos sólidos:

“os resíduos no estado sólido ou semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d’água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível”.

Para os efeitos desta Norma, os resíduos são classificados em:

- Resíduos classe I – Perigosos;
- Resíduos classe II – Não perigosos;
- Resíduos classe II A – Não inertes;

- Resíduos classe II B – Inertes;

Considerando-se que pilhas e baterias possuem em sua composição metais tóxicos como cádmio, chumbo e mercúrio e que estes apresentam características de toxicidade, corrosividade e reatividade as pilhas e baterias são classificadas como "Resíduos Perigosos - Classe I" (MONTEIRO; et al., 2011).

2.7 PILHAS

A evolução das pilhas desde seus primeiros modelos até os modelos atuais se deu em um período de 200 anos. Ao longo desse tempo, alguns sistemas ganharam importância, como as pilhas zinco-carbono e pilhas alcalinas, seja por motivos históricos ou pelo uso consagrado em diversas aplicações no cotidiano (SILVA; et. al., 2011).

2.7.1 Definição

Pilhas são dispositivos eletroquímicos capazes de converter energia química em energia elétrica. Estes dispositivos apresentam em sua composição um anodo, que atua como eletrodo negativo, um catodo, que atua como eletrodo positivo e um eletrólito, que é um condutor iônico onde ocorrem as reações químicas geradoras de corrente elétrica (AFONSO; et. al., 2003; BERNARDES; ESPINOSA; TENÓRIO, 2004).

2.7.2 Classificação

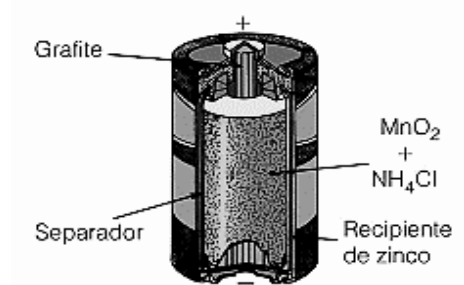
Há dois tipos básicos de pilhas: as pilhas primárias e as pilhas secundárias. As pilhas primárias são essencialmente não recarregáveis e suas reações químicas são irreversíveis. Dentre as inúmeras pilhas primárias comercializadas, as que mais se destacam são: zinco/dióxido de manganês e zinco/dióxido de manganês alcalina. Nas pilhas secundárias as reações químicas são reversíveis possibilitando assim, que as pilhas sejam recarregadas. Neste caso, uma fonte de energia externa deve ser repetidamente empregada para recarregar (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000).

2.7.1.1 Pilhas zinco-carbono

A pilha zinco-carbono foi inventada pelo químico francês George Leclanché, em 1866, e é a mais comum das pilhas primárias. A pilha zinco/dióxido de manganês (pilha seca) atual é muito parecida com a versão original. Nestas pilhas, o eletrólito é uma pasta formada pela mistura de cloreto de amônio (NH_4Cl) e cloreto de zinco (ZnCl_2). O catodo é um bastão de grafite, normalmente cilíndrico, envolto por uma mistura de dióxido de manganês (MnO_2) e carbono em pó. O anodo é feito de zinco metálico, utilizado, geralmente, sob a forma de uma chapa para confecção da caixa externa da pilha que serve como suporte para os demais constituintes (SILVA, et al., 2011; BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000).

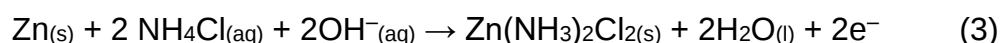
O recipiente de zinco metálico, por sua vez, é envolvido por um outro, de aço inoxidável. Por fim, um separador de plástico ou papelão poroso é inserido entre os eletrodos, evitando o contato elétrico entre eles, conforme Figura 6 (SILVA, et al., 2011; BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000).

Figura 6. Pilha de zinco/dióxido de manganês (Pilha de Leclanché).

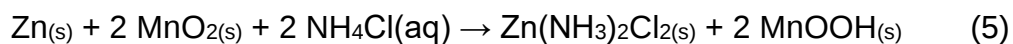


Fonte: Adaptado de (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000).

O processo de descarga nessas pilhas consiste basicamente na oxidação do zinco no anodo, Equação 3 e, na redução do manganês (IV) a Mn (III) no catodo, Equação 4:



A reação global pode ser representada pela Equação 5:



As pilhas zinco/dióxido de manganês apresentam uma relação custo/benefício interessante para aplicações que requerem valores baixos e médios de corrente elétrica (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000).

2.7.1.2 Pilhas Alcalinas

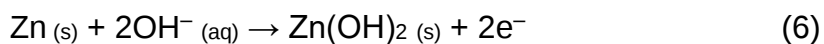
Esta pilha é uma versão modificada da pilha zinco/dióxido de manganês. As pilhas alcalinas utilizam os mesmos eletrodos (anodo e catodo) das pilhas secas, porém o eletrólito é formado por uma solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH) concentrada (~30% em massa) contendo uma determinada quantidade de óxido de zinco; por isso a denominação alcalina. A Figura 7 apresenta uma ilustração de uma pilha zinco/dióxido de manganês alcalina (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000).

Figura 7. Pilha zinco/dióxido de manganês (alcalina).

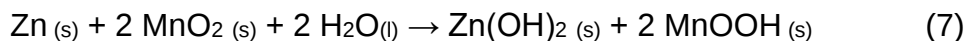


Fonte: Adaptado de (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000).

Nestas pilhas, a reação de descarga que ocorre no catodo é exatamente a mesma das pilhas de Leclanché. Porém, a reação de descarga no anodo ocorre de forma diferente, com oxidação do zinco em meio básico, resultando primeiramente em íons zincato. Quando a solução de hidróxido de potássio é saturada em íons zincato, o produto da reação passa a ser o hidróxido de zinco, conforme a Equação 6:



Desse modo, a reação global é (Equação 7):



As pilhas alcalinas são mais resistentes a altas temperaturas, oferecem maior segurança contra vazamentos e duram de quatro a dez vezes mais que as pilhas zinco-carbono dependendo do uso (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000; SILVA; et. al., 2011).

2.8 AS PILHAS E AS QUESTÕES AMBIENTAIS

2.8.1 Disposição Final

No Brasil são produzidas anualmente cerca de 3 bilhões de unidades de pilhas e baterias. Porém, infelizmente, a maior parte das pilhas e baterias ainda é descartada no lixo domiciliar ou enviada a aterros controlados. Estima-se que, somente no ano de 2013, 42% em massa, dos resíduos sólidos urbanos coletados eram dispostos de forma irregular, contaminando o solo, a água, o ar e apresentando risco à segurança e saúde pública (MARRA; et. al., 2016; CÂMARA; et. al., 2012; MANNARINO; FERREIRA; GANDOLLA, 2015).

Desse modo, o manejo adequado desses resíduos representa uma importante estratégia de proteção e preservação ambiental, assim como de promoção e proteção da saúde pública (GOUVEIA, 2012; ROA, 2009; BERNARDES; ESPINOSA; TENÓRIO, 2004).

2.8.2 Reciclagem

O aproveitamento de resíduos através de estudos capazes de avaliar suas potencialidades e viabilizar sua seleção preliminar é encarado hoje com grande entusiasmo. A reciclagem de resíduos gerados pelas indústrias permite a obtenção de matérias-primas alternativas, além de contribuir para a diversificação de produtos, diminuição de custos associados aos processos de

síntese e redução dos impactos ao meio ambiente (COIMBRA; LIBARDI; MORELLI, 2004).

A reciclagem de pilhas existe, pelo menos, desde o início do século XX. Entretanto, os incentivos mudam com o passar do tempo. No início, a reciclagem e a recuperação dos resíduos era a possibilidade para que as indústrias mantivessem o fornecimento de matéria-prima a um custo razoável, inclusive nos períodos de escassez (AFONSO; et. al., 2003).

Atualmente, a principal razão para a reciclagem, ou o tratamento final, é a proteção do meio ambiente. Resíduos sólidos como pilhas e baterias, mesmo dentro dos padrões de mercúrio, chumbo e cádmio podem conter quantidades consideráveis de Zn e Mn metais não contemplados pela legislação vigente (AFONSO; et. al., 2003; CÂMARA; et. al., 2012).

2.8.2.1 Síntese de pigmentos a partir de resíduos

Os pigmentos são materiais de grande importância para diversos setores produtivos, principalmente para a indústria de revestimento na qual a cor é um parâmetro fundamental para o desenvolvimento de novos produtos. Nestes setores, a busca por novos materiais colorantes é constante, com o foco na redução de custos, adequação ambiental e inovação em cores e processos (ALBUQUERQUE; et. al., 2016).

Nesse sentido, a literatura reporta diversos trabalhos nos quais resíduos foram utilizados como matérias-primas para síntese de pigmentos. O trabalho de Milanez (2003), por exemplo, relata a obtenção de pigmentos inorgânicos a base de ferro, zinco e manganês a partir da incorporação de resíduos de galvanoplastia. Marcello et al. (2008), por sua vez, apresentam bons resultados para a substituição parcial de um pigmento comercial a partir da incorporação do lodo proveniente do tratamento de resíduos gerados em minas de carvão.

Schlosser e colaboradores (2015) relatam a obtenção de pigmentos do tipo espinélio a partir da incorporação de componentes de pilhas exauridas. Seguindo essa mesma linha de raciocínio, Fiuza et al. (2018) apresentam resultados promissores para a obtenção de pigmentos do tipo espinélio a partir da adição de óxido de cromo (Cr_2O_3) à pasta eletrolítica de pilhas zinco-carbono.

Neste contexto, o presente trabalho teve por objetivo a síntese de pigmentos inorgânicos, via reação no estado sólido, a partir da incorporação de componentes de pilhas alcalinas e pilhas zinco-carbono esgotadas. Neste caso, a disponibilidade de elementos considerados tóxicos é limitada pela fixação dos mesmos em uma matriz vítrea insolúvel, reduzindo o impacto ambiental desses elementos.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver e estabilizar pigmentos inorgânicos a partir da incorporação de componentes de pilhas alcalinas e pilhas zinco-carbono exauridas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

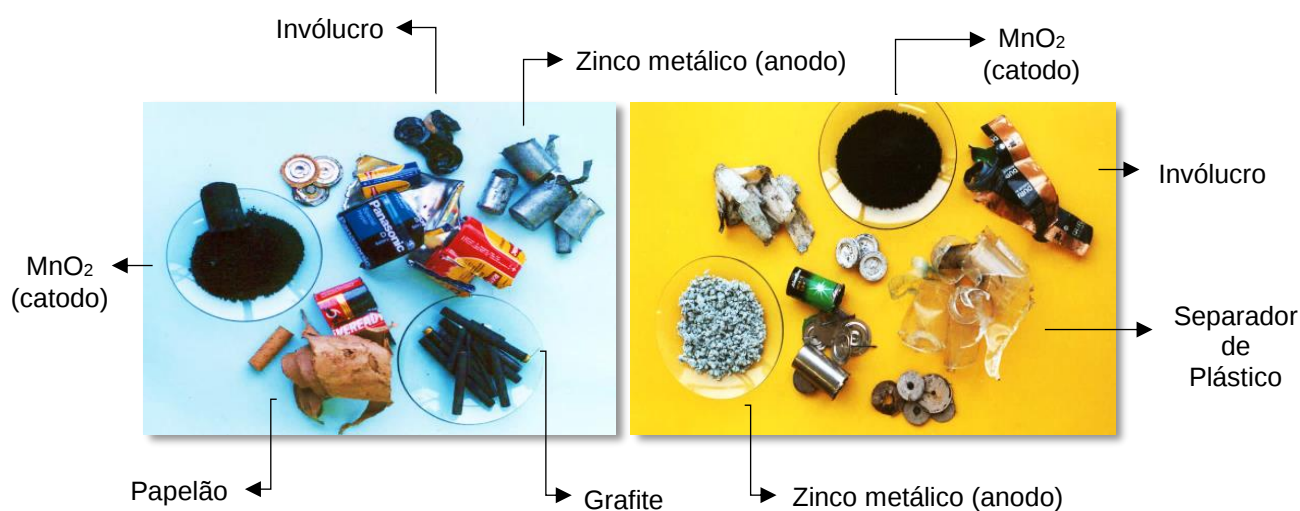
- Obter a fase ZnMn_2O_4 a partir do cátodo e da pasta eletrolítica de pilhas alcalinas e pilhas zinco-carbono, respectivamente;
- Estabilizar termicamente a fase ZnMn_2O_4 a partir da adição de óxidos metálicos;
- Avaliar as propriedades físicas, químicas e óticas dos pigmentos obtidos, assim como a viabilidade para aplicação em tintas, polímeros e cerâmicas;

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 SELEÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Primeiramente, pilhas exauridas foram desmontadas e tiveram seus constituintes separados manualmente, conforme a Figura 8. A pasta eletrolítica de pilhas secas e o catodo de pilhas alcalinas foram secos em estufa e peneirados para remoção de resíduos grosseiros, sendo denominados PESC e CAT, respectivamente. Essas amostras foram utilizadas como fontes de dióxido de manganês (MnO_2). O anodo de pilhas alcalinas, por sua vez, foi recuperado e utilizado como fonte de óxido de zinco (ZnO). Os componentes das pilhas que não foram utilizados neste trabalho foram reservados para descarte final adequado.

Figura 8. Separação de componentes de (a) pilhas alcalinas e (b) pilhas secas.



Fonte: Adaptado de (WOLFF; 2001).

4.2 RECUPERAÇÃO DOS COMPONENTES DAS PILHAS

Após a separação, a pasta eletrolítica de pilhas secas e o catodo de pilhas alcalinas foram submetidos a um pré-tratamento no qual foram moídos e homogeneizados em moinho de bolas com água destilada por 4 horas.

A moagem foi realizada em um frasco de polipropileno de 250 mL, sendo adicionadas aproximadamente 4 g dos componentes de pilhas, 70 esferas de

zircônia e 125 mL de água destilada. Após a lavagem, os materiais resultantes foram secos em estufa a 100 °C.

Estes componentes foram caracterizados por fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WD-FRX), difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (FE-MEV) e granulometria a laser.

O mesmo procedimento foi realizado para o anodo de pilhas alcalinas sendo este, no entanto, caracterizado apenas por fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WD-FRX) e difratometria de raios X (DRX).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES DE PILHAS

4.3.1 Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WD-FRX)

A análise dos elementos químicos e as quantidades presentes nos pós previamente tratados foram determinadas por um espectrômetro de fluorescência de raios X Rigaku Primus II, disponível no Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa. As análises foram realizadas em modo de varredura rápido (EZ ANALYZE) do Boro ao Urânio.

4.3.2 Difratometria de Raios X (DRX)

As fases cristalinas dos componentes de pilhas foram determinadas por difratometria de raios X em um difratômetro Shimadzu XRD 6000, alocado no Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa, com fonte de radiação de Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

As análises foram realizadas em modo de varredura contínua no intervalo de $3,0^\circ \leq 2\theta \leq 100,0^\circ$, com velocidade de varredura de $2,0^\circ/\text{min}$, operando a 40 kV e 30 mA. As fendas de divergência e espalhamento foram de $1,00^\circ$ e a fenda de recepção de 0,30 mm.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura por Efeito de Campo (FE-MEV)

As propriedades morfológicas dos componentes de pilhas termicamente tratados foram determinadas por um microscópio eletrônico de varredura por efeito de campo (FE-MEV) da TESCAN Modelo Mira 3 LM, disponível no Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Para tal, as amostras foram metalizadas com uma camada de ouro de aproximadamente 3 nm, sendo estabelecidas as ampliações de 2000x, 5000x, 10000x e 20000x.

4.3.4 Granulometria a Laser

A distribuição granulométrica dos componentes de pilhas foi determinada pela técnica de difração a laser em um granulômetro a laser CILAS 920 (faixa de 0,3 μm a 400 μm), alocado no Laboratório de Caracterização Físico-Química do departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Para as medidas, 0,2 g dos componentes de pilhas foram dispersos em água destilada sem a adição de agentes dispersantes. A dispersão das amostras foi realizada por um banho de ultrassom antes e durante as análises a fim de evitar a aglomeração das partículas.

4.3 SÍNTESE DOS PIGMENTOS

Após a recuperação dos componentes de pilhas, as amostras obtidas foram tratadas termicamente a 800 °C por 2 horas em um forno tipo mufla Jung em atmosfera de ar estático para obtenção da fase de interesse ZnMn_2O_4 . Os pós resultantes foram desaglomerados em peneira com abertura de 200 mesh (75 μm) a fim de que apresentassem maior superfície de contato, favorecendo a reação no estado sólido (RES). Estas amostras receberam a denominação de PESC 800 (pilhas secas) e CAT 800 (pilhas alcalinas).

Às pastas tratadas termicamente a 800 °C foram adicionados óxidos metálicos em concentrações de 33% e 50% em mol, sendo estes: óxido de zinco comercial (DINÂMICA, 99,0%) e óxido de zinco recuperado do anodo das pilhas.

Estes sistemas foram moídos e homogeneizados em um moinho de bolas por 2 horas com adição de 30 mL de álcool isopropílico (DINÂMICA, P.A). O álcool isopropílico foi utilizado devido ao seu baixo ponto de ebulição (81,5 °C - 83,0 °C) e por encontrar-se no estado anidro, não interagindo com compostos solúveis em água e consequentemente diminuindo a formação de aglomerados. Além disso, o álcool isopropílico permite a formação de uma mistura fluida (barbotina cerâmica) que facilita o processo de homogeneização.

Por fim, os pós foram secos em estufa e tratados termicamente a 1200 °C por 2 horas em um forno tipo mufla Jung em atmosfera de ar estático. Os materiais resultantes foram prensados em uma prensa hidráulica Vonder a uma pressão de 135 MPa e desaglomerados em peneira com abertura de 325 mesh (45 µm).

As siglas adotadas para os pigmentos de pilhas alcalinas e pilhas secas são apresentadas nas Tabela 4 e Tabela 5.

Tabela 4. Siglas e composições dos pigmentos obtidos a partir dos eletrólitos de pilhas alcalinas.

Amostras	Óxido (% mol)	Catodo (% mol)
PAZC50a	50,0	50,0
PAZC50b	50,0	50,0
PAZC50c	50,0	50,0
PAZC33a	33,3	66,7
PAZC33b	33,3	66,7
PAZC33c	33,3	66,7
PAZR50a	50,0	50,0
PAZR50b	50,0	50,0
PAZR50c	50,0	50,0
PAZR33a	33,3	66,7
PAZR33b	33,3	66,7
PAZR33c	33,3	66,7

Onde, **PA** = pilhas alcalinas, **ZC** = óxido de zinco comercial e **ZR** = óxido de zinco recuperado.

Fonte: O autor.

Tabela 5. Siglas e composições dos pigmentos obtidos a partir da pasta eletrolítica de pilhas zinco-carbono.

Amostras	Óxido (% mol)	Pasta eletrolítica (% mol)
PSZC50a	50,0	50,0
PSZC50b	50,0	50,0
PSZC50c	50,0	50,0
PSZC33a	33,3	66,7
PSZC33b	33,3	66,7
PSZC33c	33,3	66,7
PSZR50a	50,0	50,0
PSZR50b	50,0	50,0
PSZR50c	50,0	50,0
PSZR33a	33,3	66,7
PSZR33b	33,3	66,7
PSZR33c	33,3	66,7

Onde, **PS** = pilhas secas, **ZC** = óxido de zinco comercial e **ZR** = óxido de zinco recuperado.

Fonte: O autor.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PIGMENTOS

4.4.1 Difractometria de Raios X (DRX)

As fases cristalinas dos pós termicamente tratados foram determinadas por difratometria de raios X em um difratômetro Shimadzu XRD 6000, alocado no Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa, com fonte de radiação de Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

As análises foram realizadas em modo de varredura contínua no intervalo de $3,0^\circ \leq 2\theta \leq 100,0^\circ$, com velocidade de varredura de $2,0^\circ/\text{min}$, operando a 40 kV e 30 mA. As fendas de divergência e espalhamento foram de $1,00^\circ$ e a fenda de recepção de 0,30 mm.

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura por Efeito de Campo (FE-MEV)

As propriedades morfológicas dos pós termicamente tratados foram determinadas por um microscópio eletrônico de varredura por efeito de campo (FE-MEV) da TESCAN Modelo Mira 3 LM, disponível no Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa. As amostras foram previamente metalizadas com uma camada de ouro de

aproximadamente 3 nm, sendo estabelecidas as ampliações de 2000x, 5000x, 10000x e 20000x.

4.4.3 Granulometria a Laser

A distribuição granulométrica dos pigmentos foi determinada por difração a laser em um granulômetro a laser CILAS 920 (faixa de 0,3 μm a 400 μm), alocado no Laboratório de Caracterização Físico-Química do departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Para as medidas, 0,2 g dos pigmentos foram dispersos em água destilada sem a adição de agentes dispersantes. A dispersão das amostras foi realizada por um banho de ultrassom antes e durante as análises a fim de evitar a aglomeração das partículas.

4.4.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV-Visível (ERD-UV-Vis)

As propriedades ópticas dos pigmentos foram determinadas por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis no espectrofotômetro Cary® 50 Conc UV-Vis (Varian, Inc.) com sonda de reflectância difusa Barrelinio™ (Harrick Scientific, Inc.) disponível no Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa. O equipamento foi calibrado em 100% de reflectância com um padrão de sulfato de bário (BaSO_4).

As análises foram realizadas em triplicatas em três diferentes pontos por amostra, em modo varredura, na faixa de 350 nm a 850 nm, com intervalo de 1 nm, iluminante padrão CIE D65 e ângulo de observação padrão de 10°. As coordenadas colorimétricas CIEL*a*b* foram determinadas através do programa Varian Color. O mesmo procedimento foi realizado para determinação das propriedades ópticas das tintas, polímeros e esmaltes.

4.5 ENSAIOS DE ESTABILIDADE

4.6.1 Estabilidade Química

A estabilidade química dos pigmentos foi avaliada por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis sendo realizada sob as mesmas condições mencionadas anteriormente.

Para as análises, 0,5 g dos pigmentos foram adicionados em 25 mL de H₂SO₄ (Reatec, 95-97 %) 10 % (v/v) e 25 mL de NaOH (Synth, 99,0 %) 10 % (m/v). Para cada ensaio as soluções foram mantidas sob agitação por 30 minutos. Por fim, os pigmentos foram filtrados, lavados e reservados para análise.

4.6.2 Estabilidade Térmica

4.6.2.1 Termogravimetria (TGA)

A estabilidade térmica dos pigmentos foi avaliada através da técnica de termogravimetria em um sistema de análise térmica TG/DTA/DSC da Setaram Modelo LABSYS EVO DTA/DSC, disponível no Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa. As análises foram realizadas em atmosfera de ar sintético com um fluxo de 50 mL/min em uma faixa de temperatura de 50 °C a 1200 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

4.7 APLICAÇÃO DOS PIGMENTOS

4.7.1 Tinta

As amostras de tinta foram obtidas através de uma mistura 1:1 de tinta comercial branca (Suvinil, à base de água) e água destilada, com adição de 5% (m/m) dos pigmentos. O processo de dispersão e homogeneização foi realizada em béqueres com o auxílio de uma espátula.

Em seguida, as misturas foram aplicadas sobre a superfície de lâminas de vidro lisas (GlassTécnica) em três demãos com o auxílio de um pincel e secas

em estufa a 100 °C. Aplicou-se tinta branca sobre uma lâmina de vidro de modo semelhante como padrão para comparação.

As colorações das tintas produzidas foram caracterizadas por reflectância difusa na região do UV-Vis. O procedimento utilizado foi adaptado de (MÜLLER et. al., 2015).

4.7.2 Polímero

Os polímeros foram preparados a partir da coloração de polimetacrilato de metila (PMMA, VIPIFlash) com 5 % em massa dos pigmentos em relação à massa total das misturas. Neste caso, tanto o monômero quanto o pigmento foram pesados, ambos em pó e homogeneizados com o auxílio de uma espátula. Em seguida, foi adicionada quantidade suficiente de líquido auto-polimerizante (Arotec) a fim de permitir o processo de polimerização. Quando a mistura apresentou aspecto de borracha, esta foi transferida para um molde de aço sendo moldada sob a forma de pastilha em um pastilhador com 13 mm de diâmetro, conforme Figura 9.

Figura 9. Pastilhador de aço utilizado no processo de prensagem dos corpos poliméricos.



Fonte: (FIUZA, 2016).

A prensagem uniaxial das pastilhas foi realizada em uma prensa hidráulica Vonder sendo aplicada uma pressão de 75 MPa durante 2 minutos. Por fim, a coloração dos polímeros foi caracterizada por ERD UV-Vis.

4.7.3 Esmalte Vítreo

Os esmaltes foram preparados a partir de uma mistura de 5% (m/m) de pigmento, 95% (m/m) de frita de baixa temperatura (FBT) e aproximadamente 0,5 mL de água destilada. A frita utilizada era composta majoritariamente por

óxido de silício (SiO_2) e óxido de potássio (K_2O), não apresentando chumbo em sua composição, assim como baixos teores de óxido de zinco (ZnO). As misturas obtidas foram aplicadas sobre a superfície de peças cerâmicas com uma espessura de 0,05 mm, sendo utilizado um aplicador manual Binil ajustável (Servitech), conforme a Figura 10.

Figura 10. Aplicador manual binil ajustável.



Fonte: O autor.

Por fim, os esmaltes foram tratados termicamente a 850 °C em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min com um patamar de 20 minutos em um forno tipo mufla JUNG. As colorações das peças esmaltadas foram analisadas por ERD UV-Vis.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES DE PILHAS

5.1.1 Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WD-FRX)

5.1.1.1 Catodo (CAT)

A Tabela 6 apresenta a composição química elementar, em % massa, do catodo de pilhas alcalinas antes e após o processo de moagem com água destilada. Não foram apresentados elementos com percentual inferior a 1 % em massa.

Tabela 6. Composição química elementar, em % massa, do catodo de pilhas alcalinas antes e após o processo de moagem com água destilada.

Elementos	CAT sem lavagem (% massa)	CAT com lavagem (% massa)
C	16,3	13,5
K	1,49	1,00
Mn	22,9	30,4
Zn	4,15	5,78
O	54,3	48,6

Fonte: O autor.

A partir da análise dos resultados é possível observar que a amostra CAT é composta majoritariamente por zinco (4,15 %), manganês (22,9 %), carbono (16,3 %) e oxigênio (54,3 %), resultado que corrobora com o observado na literatura em trabalhos como o de Sayilgan et al. (2009), Silva, Silva e Afonso (2010) e Silva et al (2011).

A Tabela 7 apresenta a composição química elementar, em % massa, do catodo de pilhas alcalinas após tratamento térmico a 800 °C. Novamente, não foram apresentados os elementos com percentual inferior a 1 % em massa.

Tabela 7. Composição química elementar, em % massa, da amostra CAT 800 após tratamento térmico a 800 °C.

Elementos	% massa
C	1,02
K	1,91
Mn	56,6
Zn	13,7
O	25,9

Fonte: O autor.

A partir da análise da Tabela 7 é possível observar que a amostra CAT 800 é composta majoritariamente por zinco (13,7%), manganês (56,6%) e oxigênio (25,9%) e que por este motivo poderia ser utilizada como uma fonte viável de óxidos de zinco e manganês. Além disto, verificou-se uma redução considerável do percentual de carbono e de oxigênio, sendo esta redução associada a eliminação de matéria orgânica durante o tratamento térmico a 800 °C.

O cálculo das razões molares revelou que a estequiometria presente é $\text{Zn}_{1,00}\text{Mn}_{4,91}\text{O}_{7,70}$, razão esta que permitiria a formação da fase de interesse ZnMn_2O_4 , restando ainda um excesso de manganês e oxigênio em sua composição. O excesso desses elementos poderia estar associado a presença de fases secundárias como, por exemplo, do dióxido de manganês (MnO_2) ou ainda levar a formação de fases de manganês deficientes em oxigênio.

5.1.1.2 Pasta eletrolítica seca

A Tabela 7 apresenta a composição química elementar, em % massa, da pasta eletrolítica de pilhas secas antes e após o processo de moagem com água destilada. Não foram apresentados elementos com percentual inferior a 1 % em massa.

Tabela 7. Composição química elementar, em % massa, da pasta eletrolítica de pilhas secas antes e após o processo de moagem com água destilada.

Elementos	PESC sem lavagem (% massa)	PESC com lavagem (% massa)
C	19,0	19,8
Cl	2,73	2,15
Mn	14,2	13,3
Zn	6,05	5,16
O	57,3	58,9

Fonte: O autor.

Através da análise da Tabela 7 é possível observar que a amostra PESC é composta majoritariamente por zinco (6,05 %), manganês (14,2 %), carbono (19,0 %) e oxigênio (57,3 %), resultado que corrobora com o observado na literatura em trabalhos como o de Sayilgan et al. (2009), Silva, Silva e Afonso (2010) e Silva et al (2011).

Verificou-se também um pequeno percentual de cloro (2,73 %), proveniente da mistura de cloreto de amônio e cloreto de zinco, compostos comuns utilizados como eletrólitos em pilhas zinco-carbono (RODRIGUES, et al., 2018).

Com base nesses resultados, o processo de moagem foi importante por dois motivos. O primeiro foi a redução do percentual de cloro. O cloro, sob a forma de íons cloreto (Cl^-) se oxida durante o tratamento térmico, liberando gás cloro (Cl_2) que é prejudicial à saúde humana e ao meio ambiente. O segundo motivo foi a redução do tamanho médio das partículas, o que favorece a difusão dos íons na reação no estado sólido, reduzindo a formação de fases secundárias (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000; RODRIGUES; et. al., 2018).

A Tabela 8 apresenta a composição química elementar, em % massa, da amostra PESc após tratamento térmico a 800 °C. Não foram apresentados elementos com percentual inferior a 1 % em massa.

Tabela 8. Composição química elementar, em % massa, da amostra PESc após tratamento térmico a 800 °C.

Elementos	% massa
O	29,7
Al	2,10
Mn	48,7
Fe	3,30
Zn	12,9

Fonte: O autor.

A partir da análise da Tabela 8 é possível observar que a amostra PESc 800 é composta majoritariamente por zinco (12,9%), manganês (48,7%) e oxigênio (29,7%) e que assim como o catodo de pilhas alcalinas poderia ser utilizada como fonte de óxidos de zinco e manganês. Observou-se também uma redução significativa do percentual de carbono e oxigênio, sendo esta redução novamente associada a eliminação de matéria orgânica durante o tratamento térmico a 800 °C.

O cálculo das razões molares revelou que a estequiometria presente era $\text{ZnMn}_{4,49}\text{O}_{9,41}$, razão esta que permitiria a formação da fase de interesse ZnMn_2O_4 , restando ainda um excesso de manganês e oxigênio em sua composição. O excesso desses elementos poderia estar associado a presença

de fases secundárias como, por exemplo, do dióxido de manganês (MnO_2) ou ainda levar a formação de fases de manganês deficientes em oxigênio.

5.1.1.3 Óxido de zinco recuperado

A Tabela 9 apresenta a composição química elementar, em % massa, do óxido de zinco recuperado do anodo de pilhas alcalinas. Não foram apresentados elementos com percentual inferior a 1 % em massa.

Tabela 9. Composição química elementar, em % massa, do óxido de zinco recuperado do anodo de pilhas alcalinas.

Elementos	% massa
C	1,34
Zn	75,1
O	22,8

Fonte: O autor.

A partir da análise da Tabela 9 é possível observar que o óxido de zinco recuperado do anodo de pilhas alcalinas é composto majoritariamente por zinco (75,1 %) e oxigênio (22,8 %) e que por este motivo poderia ser utilizado como matéria-prima alternativa para síntese de pigmentos.

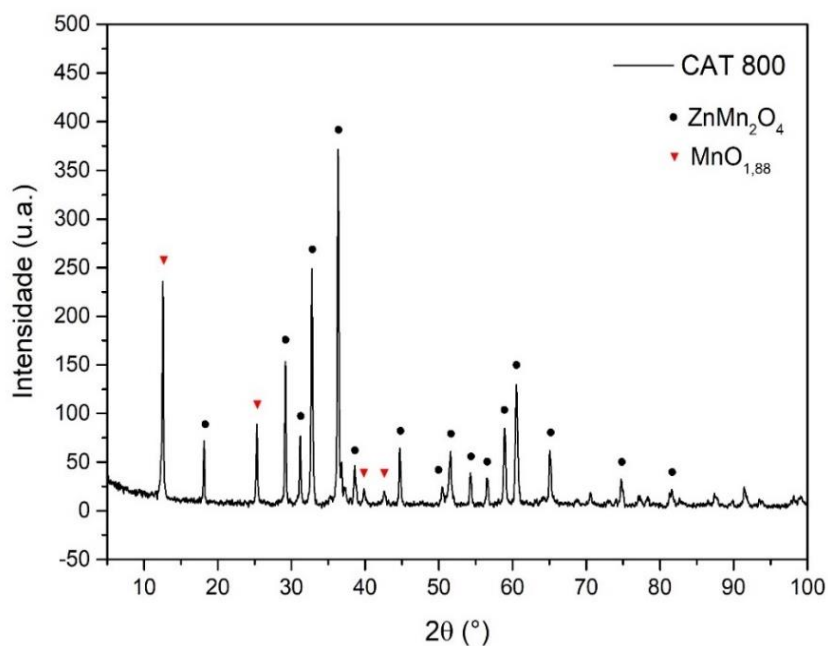
5.1.2 Difractometria de Raios X (DRX)

Após a análise química os componentes de pilhas foram caracterizados por difratometria de raios X sendo realizada a identificação das principais fases cristalinas por comparação com o banco de dados do *Crystallography Open Database*.

5.1.2.1 Catodo

A Figura 11 apresenta o difratograma de raios X da amostra CAT 800 após tratamento térmico a 800 °C.

Figura 11. Difractograma de raios X da amostra CAT 800 após tratamento térmico a 800 °C.



Fonte: O autor.

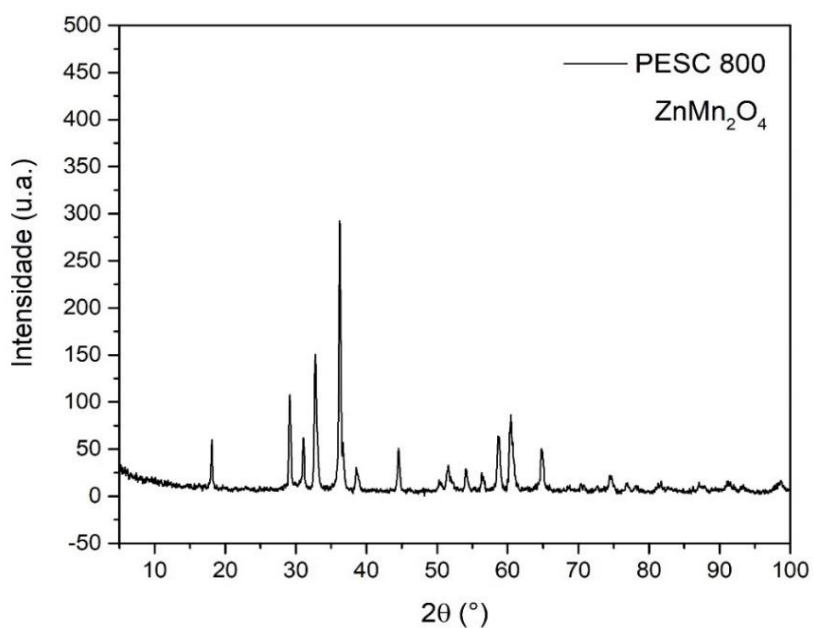
Os resultados de DRX indicaram que a amostra CAT 800, composta exclusivamente pelo catodo de pilhas alcalinas, apresentava picos referentes a fase tetragonal da hetaerolita (ZnMn_2O_4) com a presença de $\text{MnO}_{1.88}$ como fase secundária.

Neste caso, a presença do $\text{MnO}_{1.88}$ dificulta, porém não inviabiliza, a aplicação da amostra CAT 800 como pigmento cerâmico, uma vez que em altas temperaturas o $\text{MnO}_{1.88}$ pode sofrer redução a óxido de manganês III (Mn_2O_3), liberando gás carbônico. A emissão de gases no seio dos vidrados cerâmicos gera defeitos na superfície do esmalte e, por esse motivo, o catodo puro não é o material mais adequado para a esmaltação de peças cerâmicas.

5.1.2.2 Pasta eletrolítica seca

A Figura 12 apresenta o difratograma de raios X da amostra PESC 800 após tratamento térmico a 800 °C.

Figura 12. Difratoograma de raios X da amostra PESC 800 após tratamento térmico a 800 °C.



Fonte: O autor.

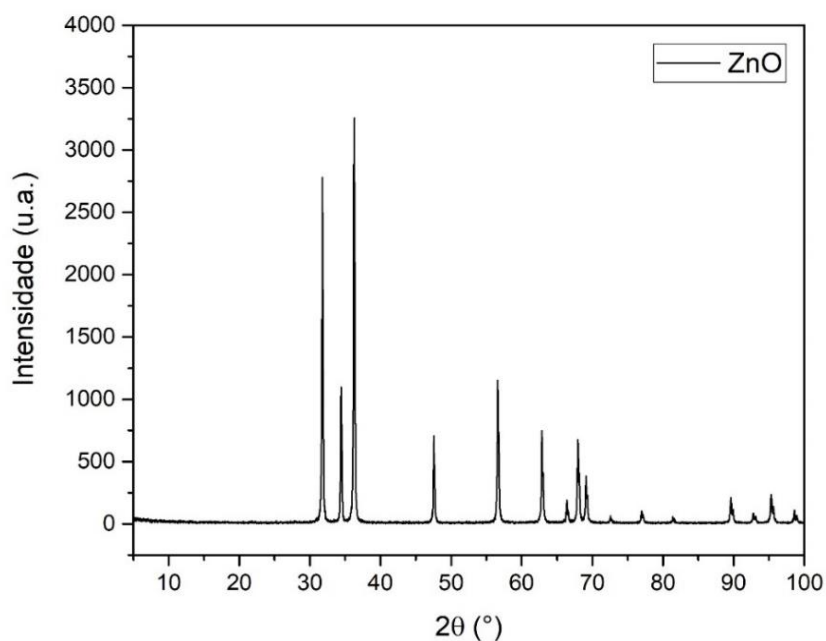
Através da análise do difratograma foi possível observar que a amostra PESC 800, composta exclusivamente pela pasta eletrolítica de pilhas secas, apresentava picos referentes a fase tetragonal da hetaerolita (ZnMn_2O_4).

Não foram identificadas fases secundárias devido as mesmas se apresentarem em baixa concentração, resultando em picos de baixa intensidade que poderiam ser sobrepostos pelos picos da fase principal ou serem confundidos com o ruído da linha base do DRX.

5.1.2.3 Óxido de zinco recuperado

A Figura 13 apresenta o difratograma de raios X do óxido de zinco recuperado do anodo de pilhas alcalinas.

Figura 13. Difratoograma de raios X do óxido de zinco recuperado do anodo de pilhas alcalinas.



Fonte: O autor.

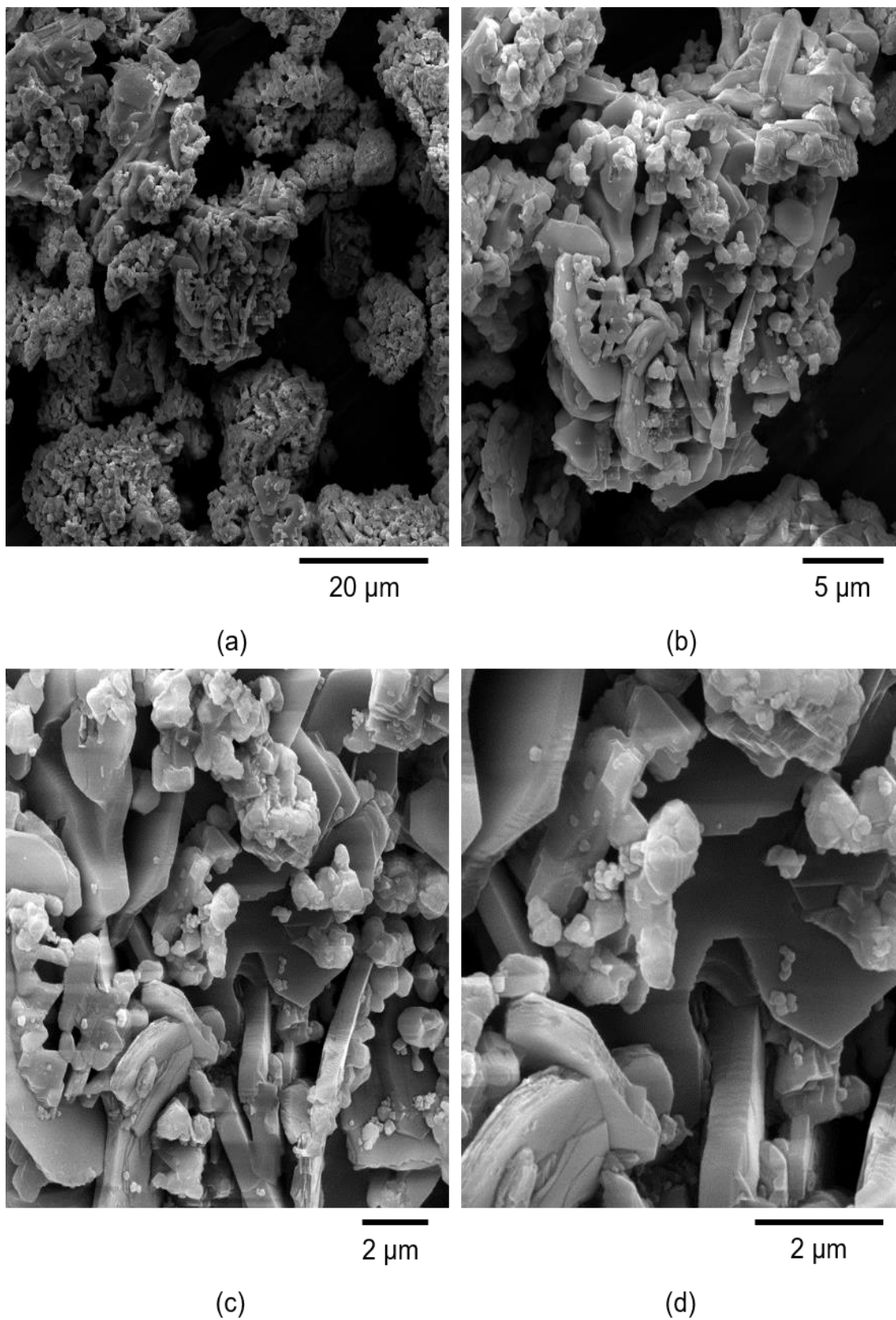
A análise do difratograma da Figura 13 revelou a presença de picos característicos de uma fase única de óxido de zinco (ZnO), resultado que corrobora com a análise de fluorescência de raios X (Tabela 9). A formação de picos intensos e definidos indicam a formação de um material cristalino.

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura por Efeito de Campo (FE-MEV)

5.1.3.1 Catodo

A Figura 14 apresenta as micrografias obtidas por FE-MEV da amostra CAT 800 após tratamento térmico a 800 °C.

Figura 14. Micrografias obtidas por FE-MEV da amostra CAT800 com as escalas de (a) 20 μm , (b) 5 μm , (c) 2 μm e (d) 2 μm .



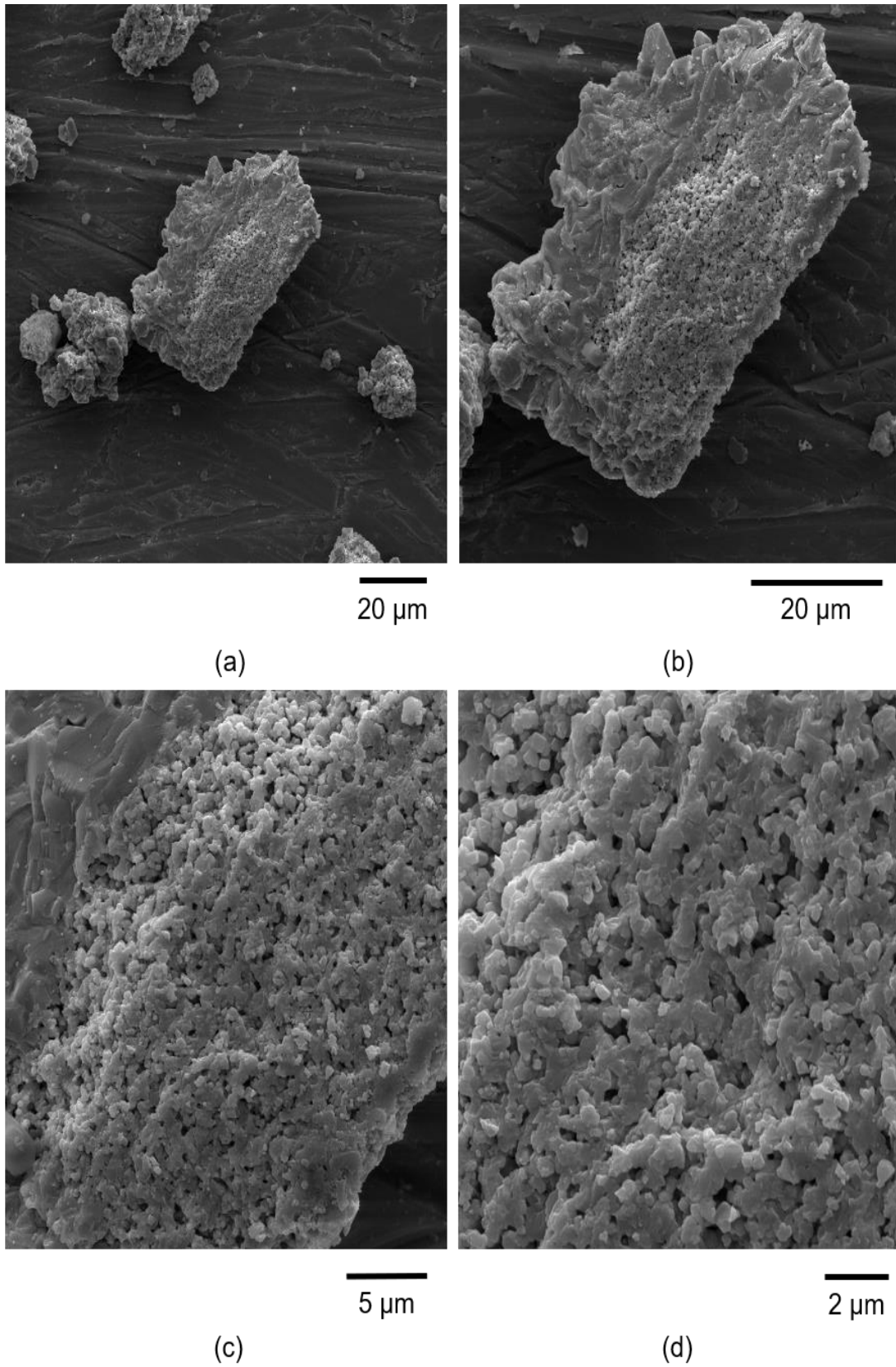
Fonte: O autor.

A partir da análise das micrografias é possível observar que a amostra CAT 800, composta exclusivamente pelo catodo de pilhas alcalinas, é formada por aglomerados de partículas com tamanhos diversos. Os aglomerados observados apresentam formas irregulares, resultado da aglomeração de partículas menores. Baseando-se na escala das micrografias foi possível observar que a amostra CAT 800 apresentava aglomerados de partículas da ordem de 20 μm .

5.1.3.2 Pasta eletrolítica seca

As micrografias obtidas por FE-MEV da amostra PESC 800 são apresentadas na Figura 15.

Figura 15. Micrografias obtidas por FE-MEV da amostra PESC 800 com as escalas de (a) 50 μm , (b) 20 μm , (c) 20 μm e (d) 5 μm .



Fonte: O autor.

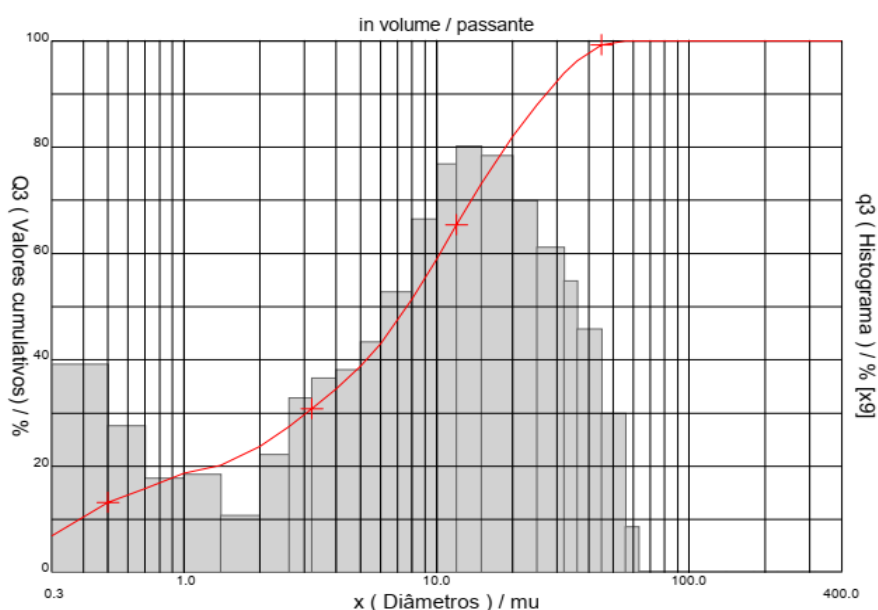
A partir da análise das micrografias foi possível observar que a amostra PESC 800, composta exclusivamente pela pasta eletrolítica de pilhas secas, é formada por agregados de partículas com tamanhos diversos. Os agregados observados apresentam formas irregulares, resultado da compactação de partículas menores.

5.1.4 Granulometria a Laser

5.1.4.1 Catodo

A Figura 16 apresenta a curva de distribuição granulométrica da amostra CAT 800 após tratamento térmico a 800 °C.

Figura 16. Curva de distribuição granulométrica da amostra CAT 800 após tratamento térmico a 800 °C.



Fonte: O autor.

A análise da Figura 16 revelou que a amostra CAT 800 é composta por partículas com diâmetros entre 0,3 μ m e 65 μ m, sendo o diâmetro médio de partícula de 7,62 μ m, resultado que corrobora com as imagens obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (Figura 14).

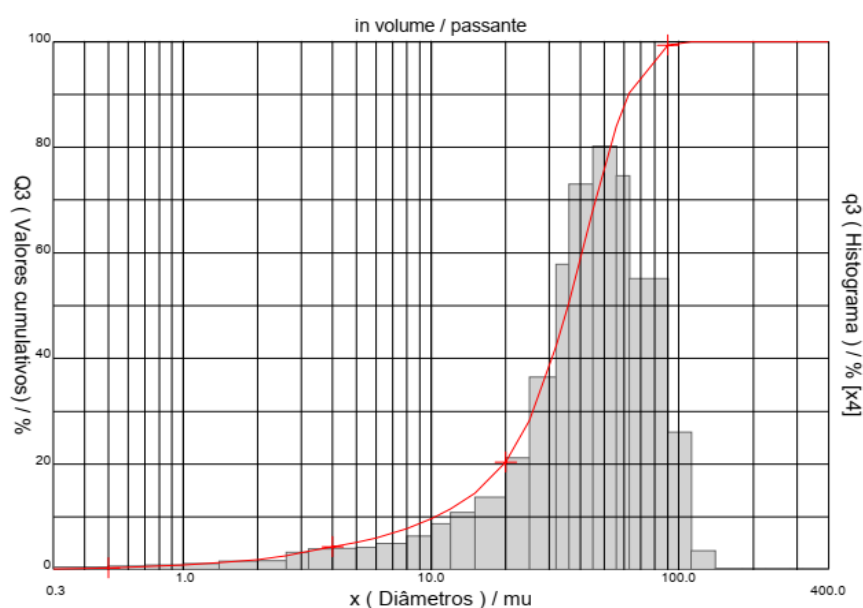
A presença de partículas com diâmetros superiores a 10 μ m, valor considerado adequado para aplicação como pigmentos cerâmicos, poderia ser explicada devido a ineficiência do banho de ultrassom, resultando na medida dos

diâmetros de aglomerados de partículas (BONDIOLI; MANFREDINI; OLIVEIRA, 1998).

5.1.4.2 Pasta eletrolítica seca

A Figura 17 apresenta a curva de distribuição granulométrica da amostra PESC 800 após tratamento térmico a 800 °C.

Figura 17. Curva de distribuição granulométrica da amostra PESC 800 após tratamento térmico a 800 °C.



Fonte: O autor.

A partir da análise da Figura 17 foi possível observar que a amostra PESC 800 é composta por partículas com diâmetros entre 0,3 μm e 150 μm , sendo o diâmetro médio de partícula (D_{50}) de 35,70 μm , resultado que corrobora com a análise de microscopia eletrônica de varredura (Figura 15).

A presença de partículas com diâmetros superiores a 10 μm , tamanho considerado adequado para aplicação como pigmento cerâmico poderia ser justificada pelos mesmos motivos mencionados anteriormente.

5.2 SÍNTESE DOS PIGMENTOS

5.2.1 Pilhas alcalinas

Os rendimentos obtidos para as sínteses, via reação no estado sólido, a partir de componentes de pilhas alcalinas são apresentados na Tabela 10.

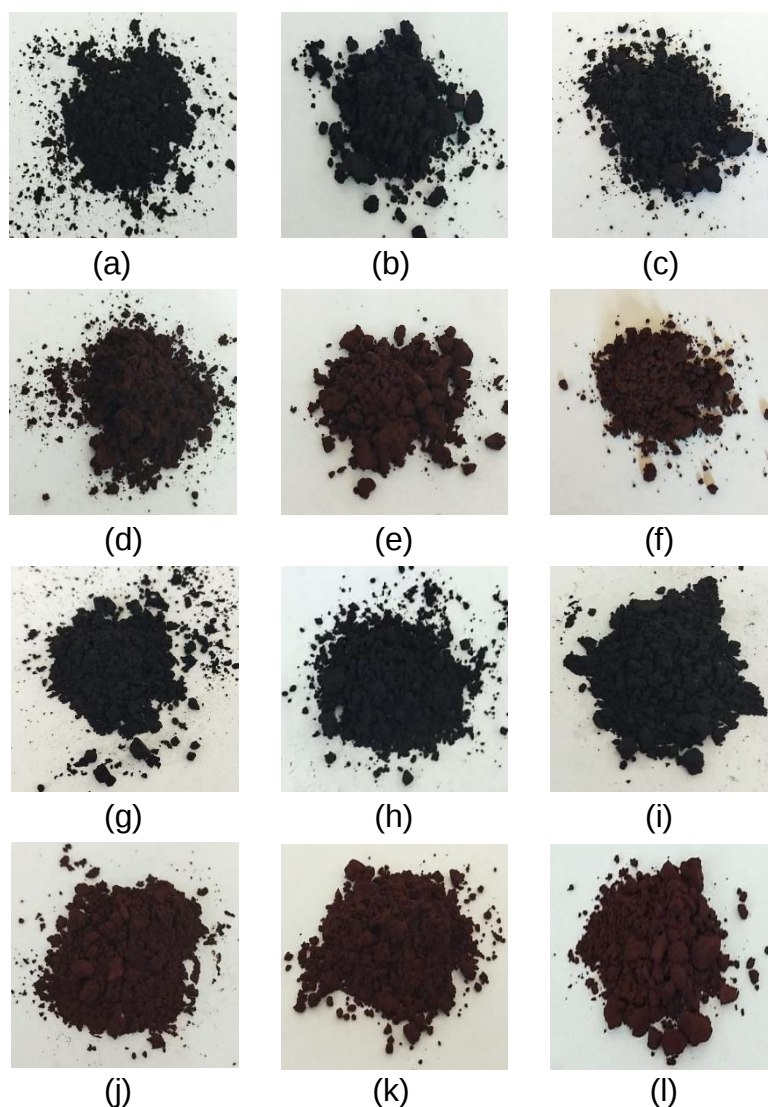
Tabela 10. Rendimentos das sínteses dos pigmentos obtidos a partir do catodo de pilhas alcalinas.

Amostras	m _{teórica} (g)	m _{experimental} (g)	Rendimento (%)
PAZC50a	4,000	3,474	86,85
PAZC50b	4,000	3,271	81,76
PAZC50c	4,000	3,322	83,05
PAZC33a	4,000	3,472	86,80
PAZC33b	4,000	3,541	88,53
PAZC33c	4,000	3,481	87,03
PAZR50a	4,000	3,553	88,83
PAZR50b	4,000	3,552	88,80
PAZR50c	4,000	3,457	86,43
PAZR33a	4,000	3,446	86,15
PAZR33b	4,000	3,419	85,48
PAZR33c	4,000	3,335	83,38

Fonte: O autor.

No que diz respeito aos rendimentos, observou-se que, de modo geral, todas as sínteses apresentaram bons resultados com rendimentos, em média, superiores a 80 %. A Figura 18 apresenta as fotografias dos pigmentos obtidos a partir de componentes de pilhas alcalinas.

Figura 18. Fotografia dos pigmentos (a) PAZC50a, (b) PAZC50b, (c) PAZC50c, (d) PAZC33a, (e) PAZC33b, (f) PAZC33c, (g) PAZR50a, (h) PAZR50b, (i) PAZR50c, (j) PAZR33a, (k) PAZR33 e (l) PAZR33c.



Fonte: O autor.

Através da análise visual dos pigmentos apresentados na Figura 18 foi possível observar que a síntese de pigmentos inorgânicos a partir de componentes de pilhas alcalinas resultou na obtenção de pigmentos em tons escuros entre o preto e o marrom.

5.2.2 Pilhas Secas

Os rendimentos obtidos para as sínteses, via reação no estado sólido, a partir de componentes de pilhas secas são apresentados na Tabela 11.

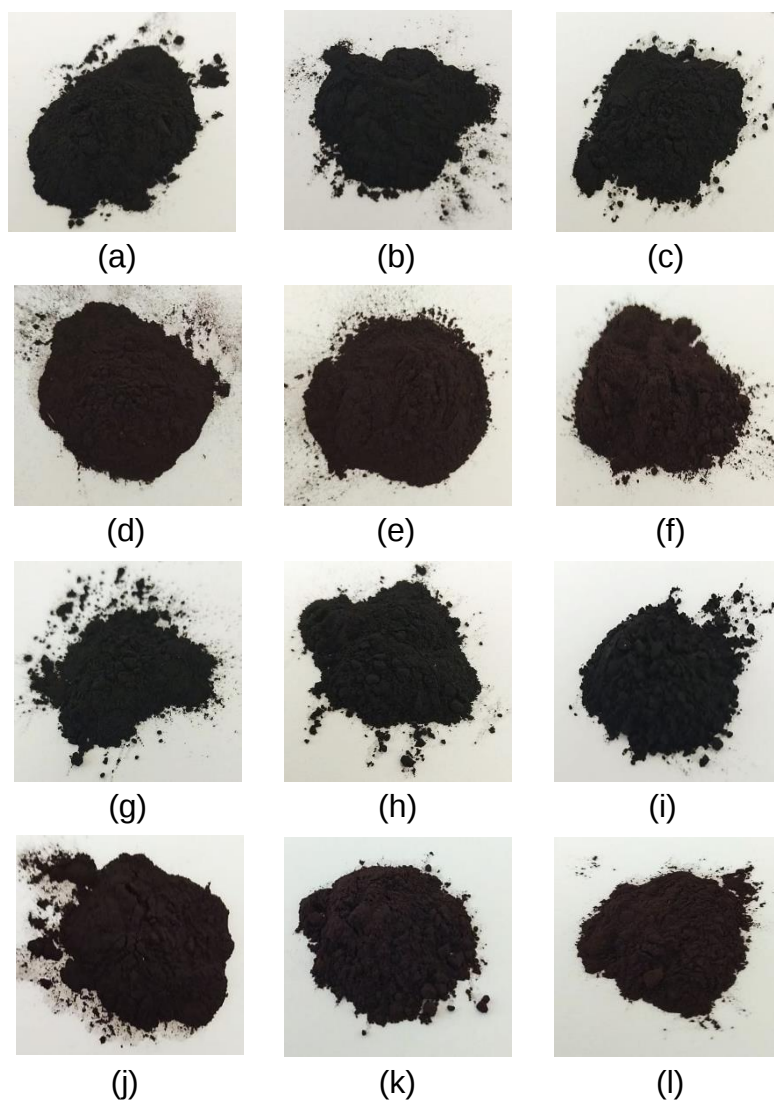
Tabela 11. Rendimento das sínteses dos pigmentos obtidos a partir do eletrólito de pilhas zinco-carbono.

Amostras	m _{teórica} (g)	m _{experimental} (g)	Rendimento (%)
PSZC50a	4,000	3,565	89,13
PSZC50b	4,000	3,704	92,60
PSZC50c	4,000	3,653	91,33
PSZC33a	4,000	3,490	87,25
PSZC33b	4,000	3,641	91,03
PSZC33c	4,000	3,628	90,70
PSZR50a	4,000	3,642	91,05
PSZR50b	4,000	3,652	91,30
PSZR50c	4,000	3,622	90,55
PSZR33a	4,000	3,566	89,15
PSZR33b	4,000	3,591	89,76
PSZR33c	4,000	3,555	88,88

Fonte: O autor.

A análise dos resultados revelou que, de modo geral, todas as sínteses apresentaram bons resultados com rendimentos, em média, superiores a 80 %. A Figura 19 apresenta as fotografias dos pigmentos obtidos a partir de componentes de pilhas zinco-carbono.

Figura 19. Fotografia dos pigmentos (a) PSZC50a, (b) PSZC50b, (c) PSZC50c, (d) PSZC33a, (e) PSZC33b, (f) PSZC33c, (g) PSZR50a, (h) PSZR50b, (i) PSZR50c, (j) PSZR33a, (k) PSZR33b e (l) PSZR33c.



Fonte: O autor.

A partir da análise visual dos pigmentos mostrados na Figura 19 é possível observar que, de modo semelhante as amostras de pilhas alcalinas, a síntese de pigmentos inorgânicos a partir de componentes de pilhas secas resultou na obtenção de pigmentos em tons escuros entre o preto e o marrom.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PIGMENTOS

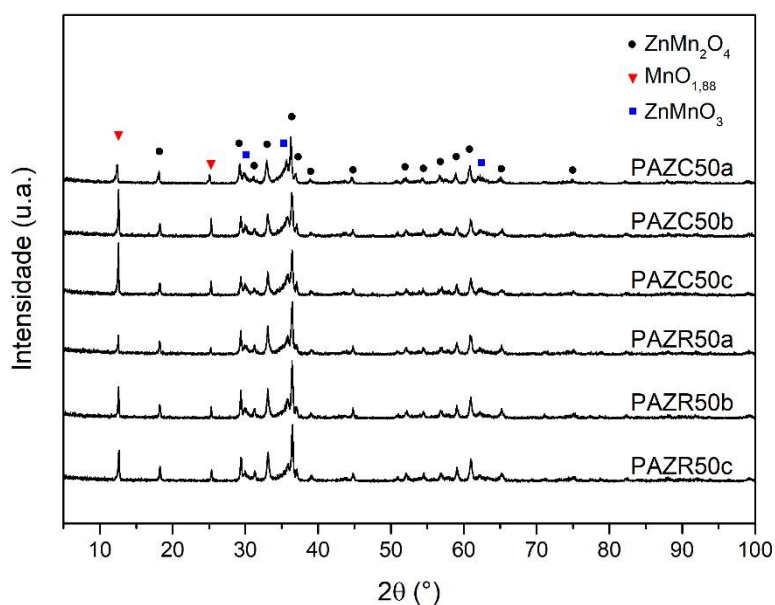
5.3.1 Difractometria de Raios X (DRX)

Após as sínteses os pigmentos foram caracterizados por difratometria de raios X, sendo realizada a identificação das principais fases por comparação com o banco de dados do *Crystallography Open Database*.

5.3.1.1 Pilhas alcalinas

A Figura 20 apresenta os difratogramas de raios X das amostras PAZC50 e PAZR50.

Figura 20. Difratomogramas de raios X das amostras PAZC50 e PAZR50 após tratamento térmico a 1200 °C.



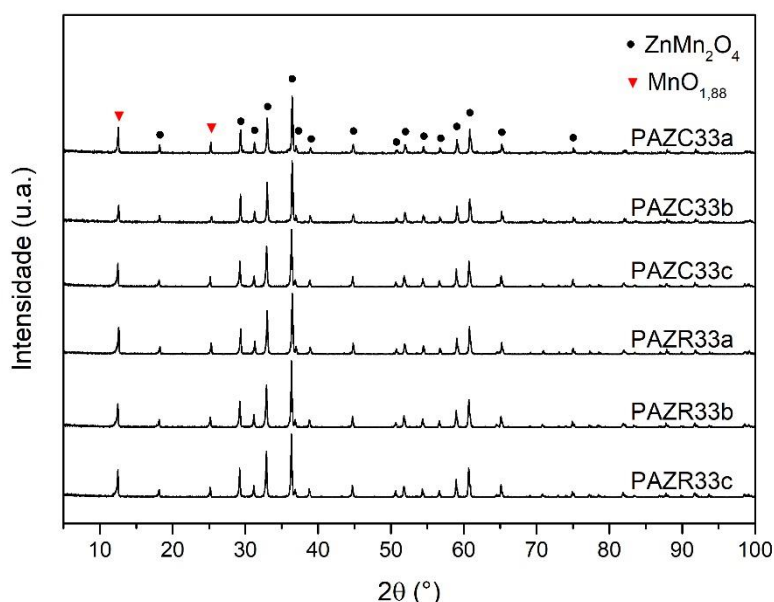
Fonte: O autor.

A partir da análise do difratograma foi possível observar a permanência da fase tetragonal da hetaerolita (ZnMn_2O_4), composto com estrutura do tipo espinélio em que os íons Zn^{2+} se encontram coordenados tetraedricamente e os íons Mn^{3+} coordenados octaedricamente. Também foram identificados picos referentes as fases secundárias $\text{MnO}_{1,88}$ e ZnMnO_3 .

Neste caso, a adição de 50 % em mol de óxido de zinco, seja ele comercial ou recuperado, resultou no alargamento dos picos de difração, que embora seja um bom indicativo da escala micrométrica dos cristais, favoreceu a formação de uma nova fase secundária (ZnMnO_3) que em termos técnicos pode dificultar a reprodutibilidade das sínteses.

A Figura 21 apresenta os difratogramas de raios X das amostras PAZC33 e PAZR33.

Figura 21. Difratogramas de raios X das amostras PAZC33 e PAZR33 após tratamento térmico a 1200 °C.



Fonte: O autor.

Através da análise do difratograma foi possível observar a presença da fase tetragonal da hetaerolita (ZnMn_2O_4) composto que como foi mencionado anteriormente apresenta estrutura do tipo espinélio, sendo observada a permanência da fase secundária $\text{MnO}_{1,88}$.

Além disso, houve uma redução da intensidade relativa dos picos referentes a fase secundária ($\text{MnO}_{1,88}$) que, embora seja um bom indicativo da redução da quantidade da mesma, requer uma análise quantitativa que poderia ser realizada pela técnica de Refinamento Rietveld.

A formação de picos intensos e definidos indicam que a adição de 33 % em mol dos diferentes óxidos de zinco levou a formação de uma fase de ZnMn_2O_4 de maior cristalinidade, resultado que pode ser confirmado pela

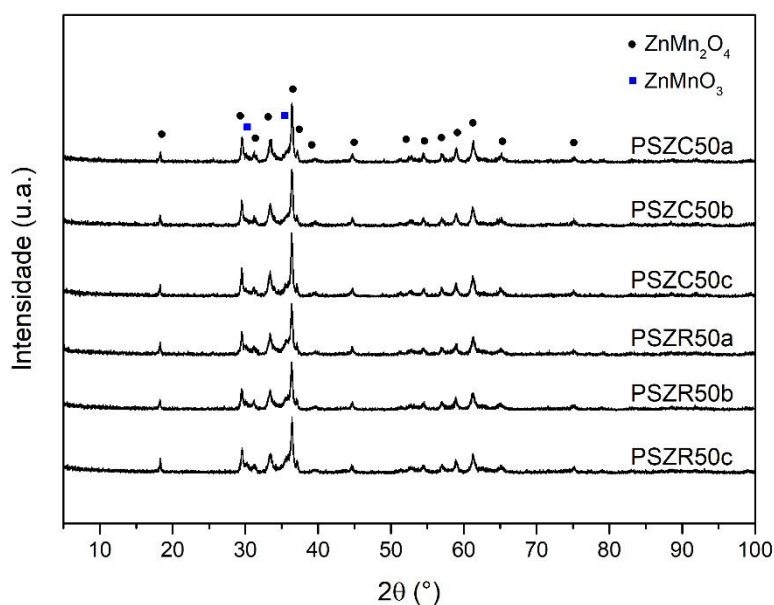
comparação entre as micrografias do material puro (Figura 14) e das amostras PAZC33a e PAZR33a (Figura 26 e Figura 27).

No que diz respeito à reprodutibilidade, foi possível observar que todas as amostras apresentaram perfis de difração muito semelhantes entre si confirmando a viabilidade da síntese de pigmentos inorgânicos exclusivamente a partir de componentes de pilhas exauridas.

5.3.1.2 Pilhas secas

A Figura 22 apresenta o difratograma de raios X das amostras PSZC50 e PSZR50.

Figura 22. Difratogramas de raios X das amostras PSZC50 e PSZR50 após tratamento térmico a 1200 °C.



Fonte: O autor.

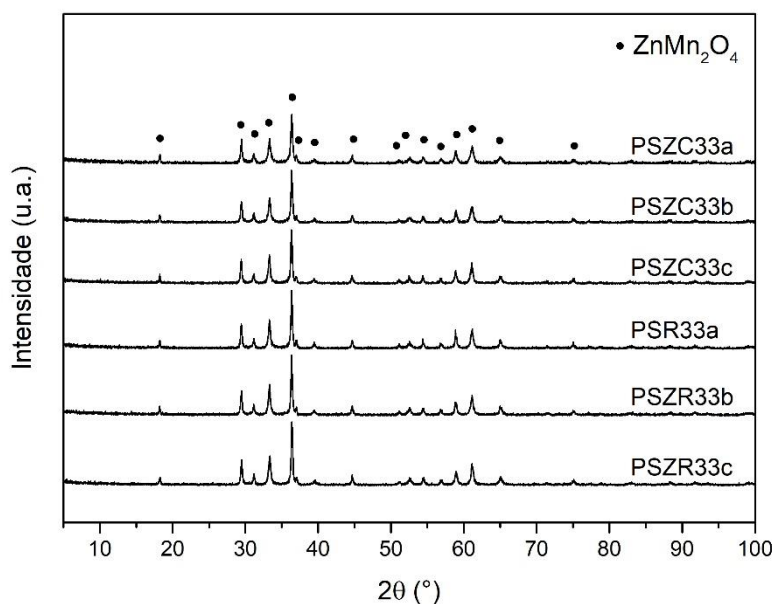
A partir da análise do difratograma de raios X foi possível observar novamente a presença da fase tetragonal da hetaerolita (ZnMn_2O_4), assim como a formação da fase secundária ZnMnO_3 .

Neste caso, a adição de 50 % em mol de óxido de zinco, tanto o comercial quanto o recuperado, também resultou no alargamento dos picos de difração que, embora seja um bom indicativo da escala micrométrica dos cristais,

levou a formação de uma fase secundária que em termos técnicos pode dificultar a reprodutibilidade das sínteses.

A Figura 23 apresenta o difratograma de raios X das amostras PSZC33 e PSZR33.

Figura 23. Difratogramas de raios X das amostras PSZC33a, PSZC33b, PSZC33c, PSZR33a, PSZR33b e PSZR33c após tratamento térmico a 1200 °C.



Fonte: O autor.

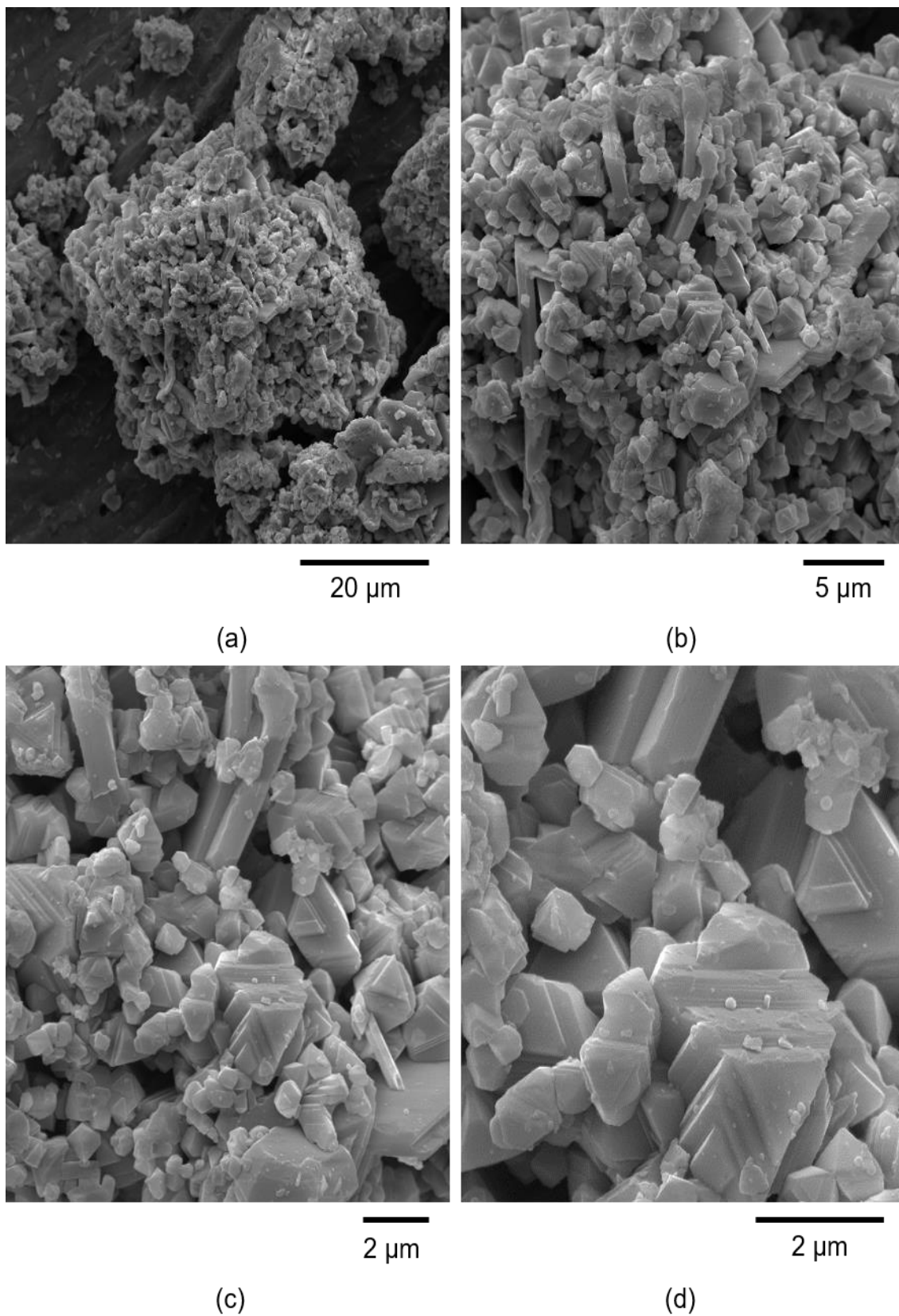
A partir da análise do difratograma foi possível observar a permanência da fase tetragonal da hetaerolita (ZnMn₂O₄), composto que como mencionado anteriormente apresenta estrutura do tipo espinélio. O aumento da intensidade relativa dos picos referentes a fase ZnMn₂O₄ evidencia a formação de um material de maior cristalinidade.

5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura por Efeito de Campo (FE-MEV)

5.3.2.1 Pilhas alcalinas

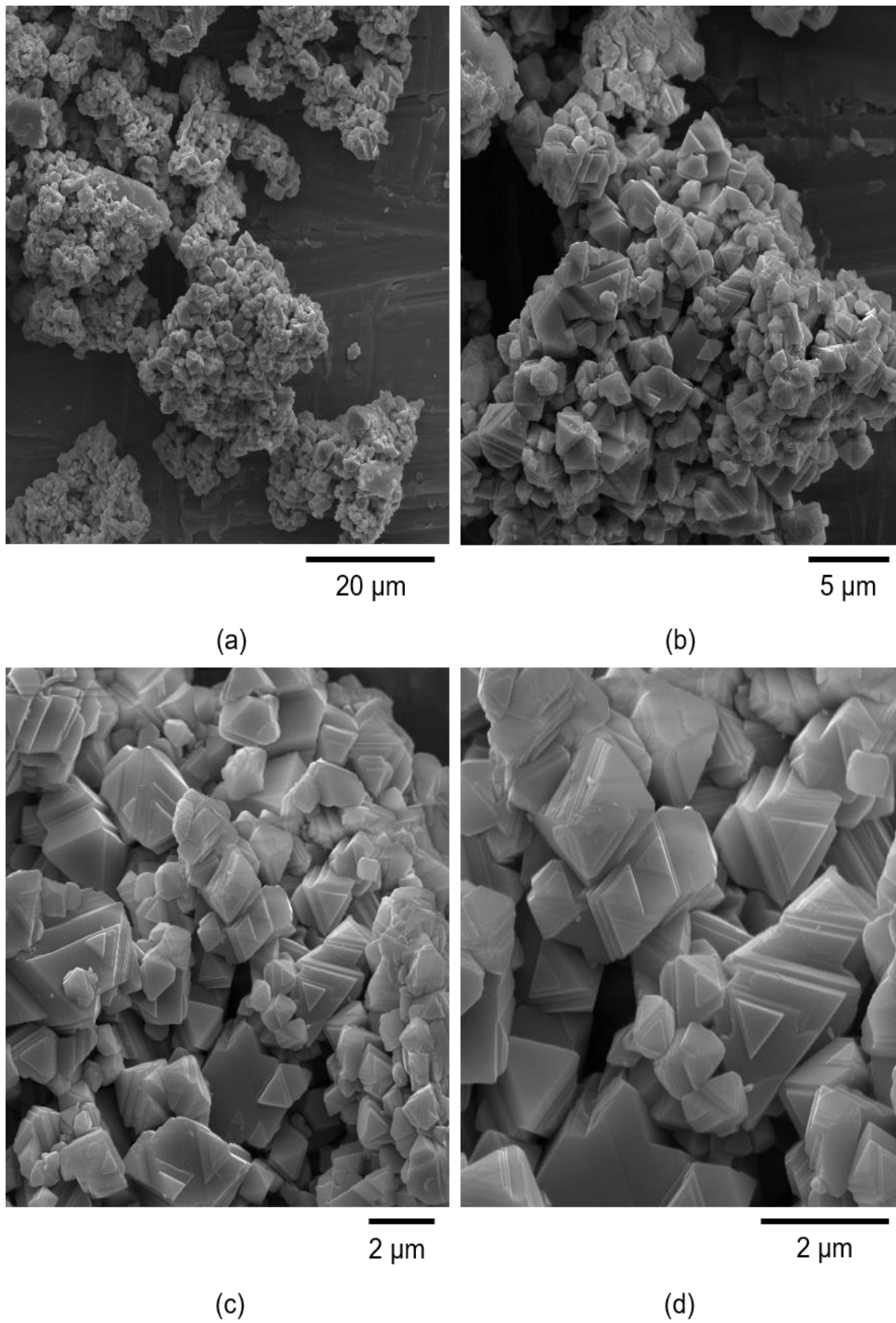
As micrografias obtidas por FE-MEV das amostras PAZC50a e PAZR50a são apresentadas na Figura 24 e Figura 25.

Figura 24. Micrografias obtidas por FE-MEV da amostra PAZC50a com as escalas de (a) 20 μm , (b) 5 μm , (c) 2 μm e (d) 2 μm .



Fonte: O autor.

Figura 25. Micrografias obtidas por FE-MEV da amostra PAZR50a com as escalas de (a) 20 μm , (b) 5 μm , (c) 2 μm e (d) 2 μm .



Fonte: O autor.

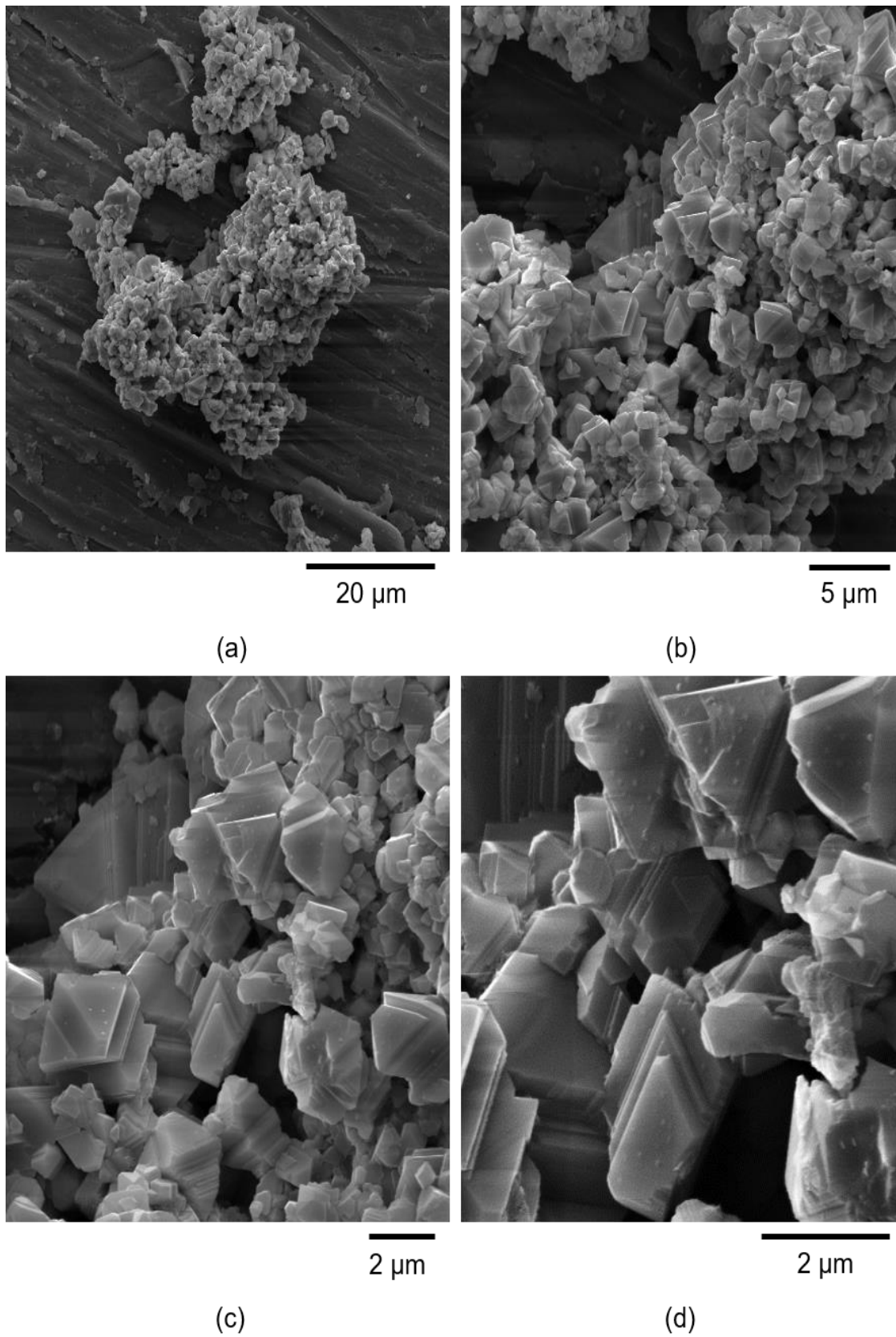
Através da análise das micrografias foi possível observar que a adição de 50 % em mol de óxido de zinco, tanto comercial quanto recuperado, alterou significativamente a morfologia das amostras, levando a formação de partículas menores, mais homogêneas e com cristais de formas triangulares.

Baseando-se na escala de 20 μm foi possível observar que as amostras PAZC50a e PAZR50a apresentam partículas com tamanho médio inferior a 10 μm , valor considerado adequado para aplicação como pigmento cerâmico (BONDIOLI; MANFREDINI; OLIVEIRA, 1998).

No que diz respeito à aplicação em tintas e polímeros, como o limite máximo de tamanho de partícula é menor, entre 0,02 μm e 1 μm , o desempenho esperado para essas amostras é reduzido (DROBNY, 2007; HARPER; PETRIE, 2003; HARRIS, 1999).

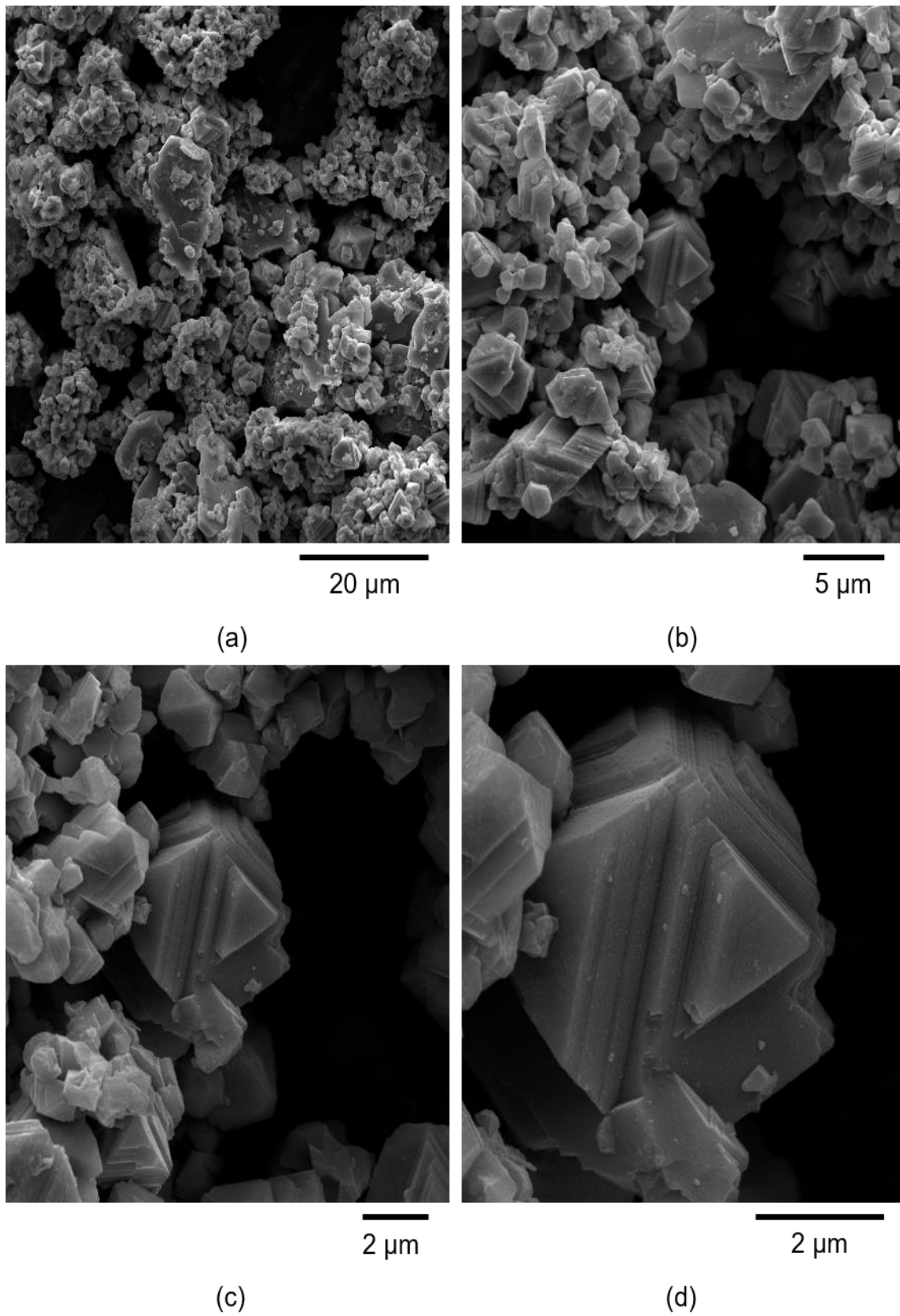
As micrografias obtidas por FE-MEV das amostras PAZC33a e PAZR33a são apresentadas na Figura 26 e Figura 27.

Figura 26. Micrografias obtidas por FE-MEV da amostra PAZC33a com as escalas de (a) 20 μm , (b) 5 μm , (c) 2 μm e (d) 2 μm .



Fonte: O autor.

Figura 27. Micrografias obtidas por FE-MEV da amostra PAZR33a com as escalas de (a) 20 μm , (b) 5 μm , (c) 2 μm e (d) 2 μm .



Fonte: O autor.

Através da análise das micrografias foi possível observar que a adição de 33 % em mol de óxido de zinco, tanto comercial quanto recuperado, também alterou significativamente a morfologia das amostras levando a formação de partículas menores, mais homogêneas e com cristais de formas triangulares, sendo este efeito mais evidente nas amostras PAZC33a e PAZR33a cujos difratogramas indicam a formação de um material de maior cristalinidade.

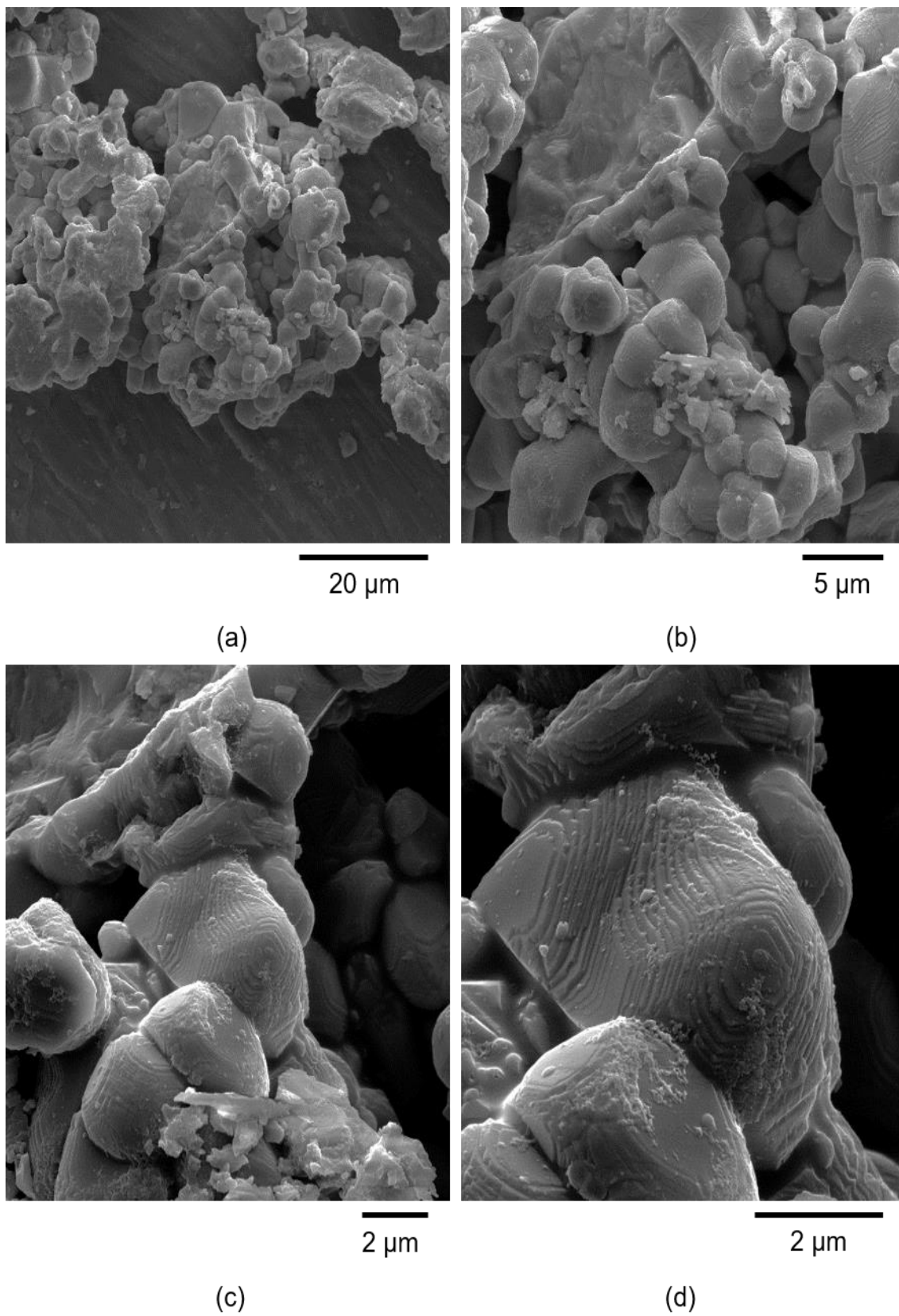
Baseando-se na escala de 20 μm foi possível observar que as amostras PAZC33a e PAZR33a apresentaram partículas com tamanho médio inferior a 10 μm , valor comumente utilizado para aplicação como pigmento cerâmico.

No que diz respeito à aplicação em tintas e polímeros, como o limite máximo de tamanho de partícula é menor, entre 0,02 μm e 1 μm , o desempenho esperado para essas amostras foi reduzido (DROBNY, 2007; HARPER; PETRIE, 2003; HARRIS, 1999).

5.3.2.2 Pilhas secas

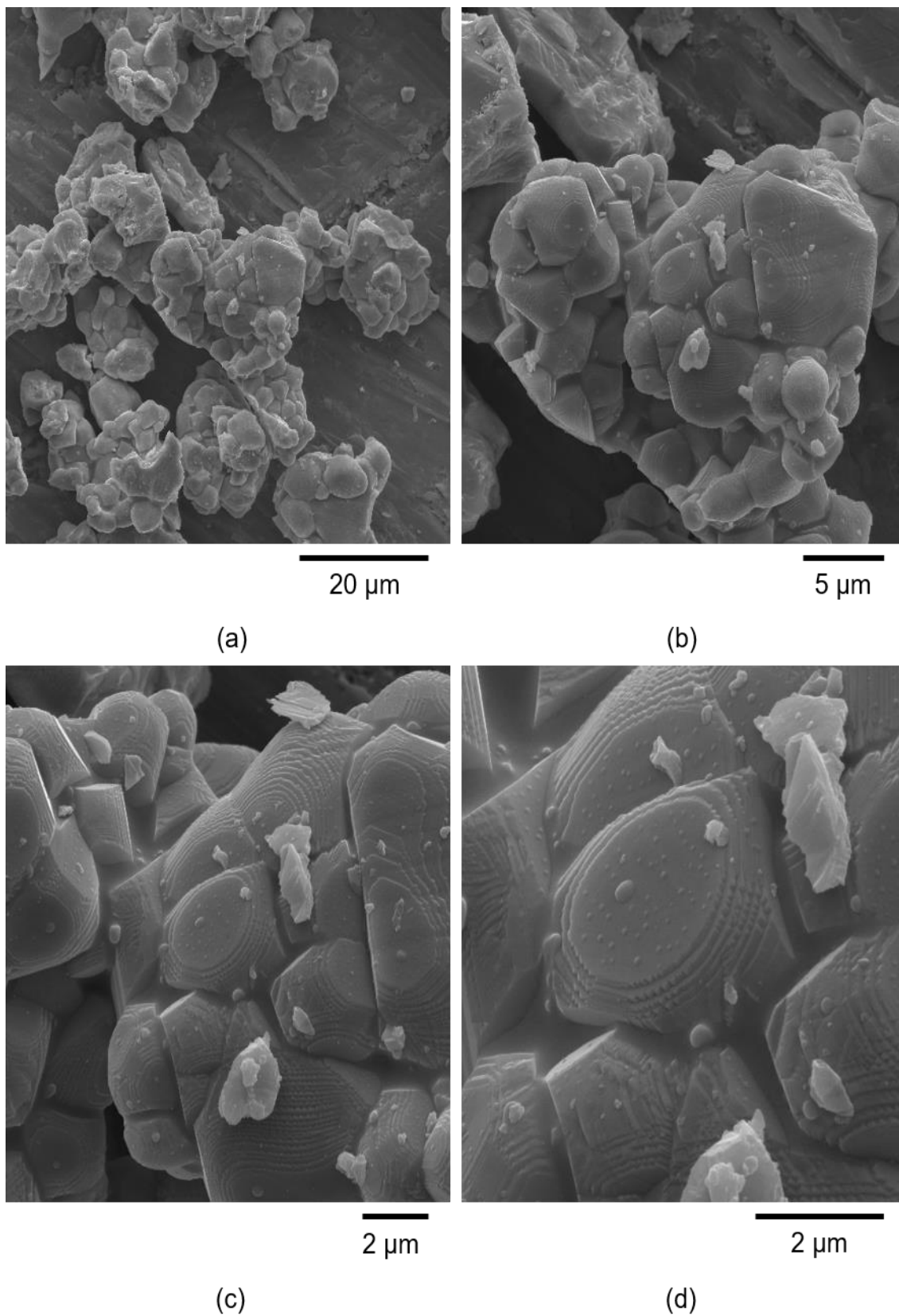
As micrografias obtidas por FE-MEV das amostras PSZC50a e PSZR50a são apresentadas na Figura 28 e Figura 29.

Figura 28. Micrografias obtidas por FE-MEV da amostra PSZC50a com as escalas de (a) 20 μm , (b) 5 μm , (c) 2 μm e (d) 2 μm .



Fonte: O autor.

Figura 29. Micrografias obtidas por FE-MEV da amostra PSZR50a com as escalas de (a) 20 μm , (b) 5 μm , (c) 2 μm e (d) 2 μm .



Fonte: O autor.

Através da análise das micrografias foi possível observar que a adição de óxido de zinco, tanto comercial quanto recuperado, levou a formação de agregados de partículas menores, porém, de maior tenacidade, sendo também observada a formação de estrias e gotículas como uma espécie de padrão ao redor de todas as partículas

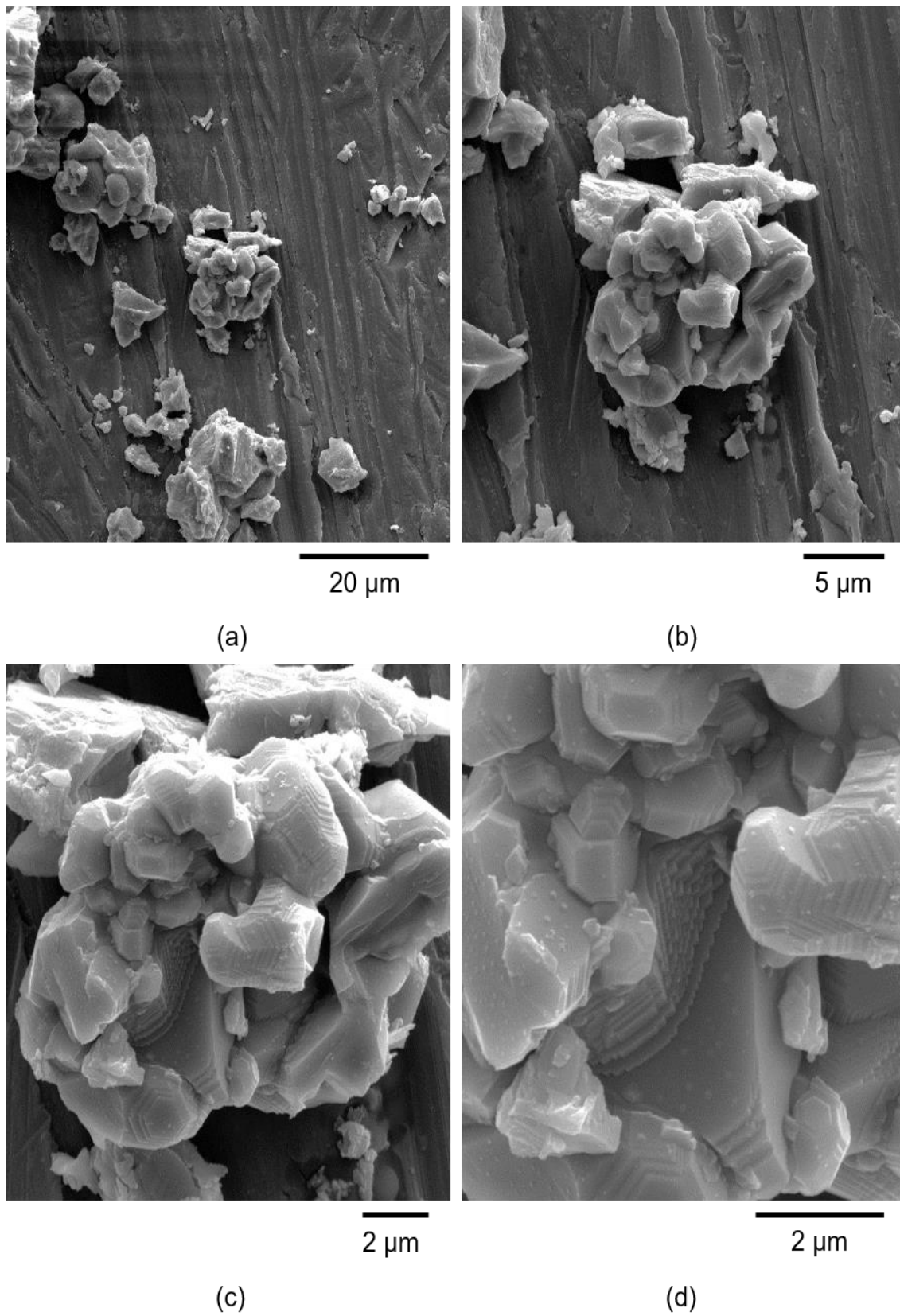
Acredita-se que, de algum modo, a associação entre o eletrólito de pilhas secas e o óxido de zinco, tanto comercial quanto recuperado, tenha resultado no início do processo de sinterização, dificultando a moagem dos pós.

Neste momento, fica evidente que embora tenham sido obtidas as mesmas fases cristalinas, os óxidos de manganês de pilhas alcalinas e pilhas zinco-carbono resultam em pigmentos com morfologias totalmente diferentes. Essa diferença poderia ser explicada devido as diversas formas alotrópicas do MnO_2 que são utilizadas para produção de pilhas comerciais (KIM, et. al., 2006).

Baseando-se nas escalas das micrografias foi possível observar que as amostras PSZC50a e PSZR50a apresentaam agregados de partículas com tamanhos diversos.

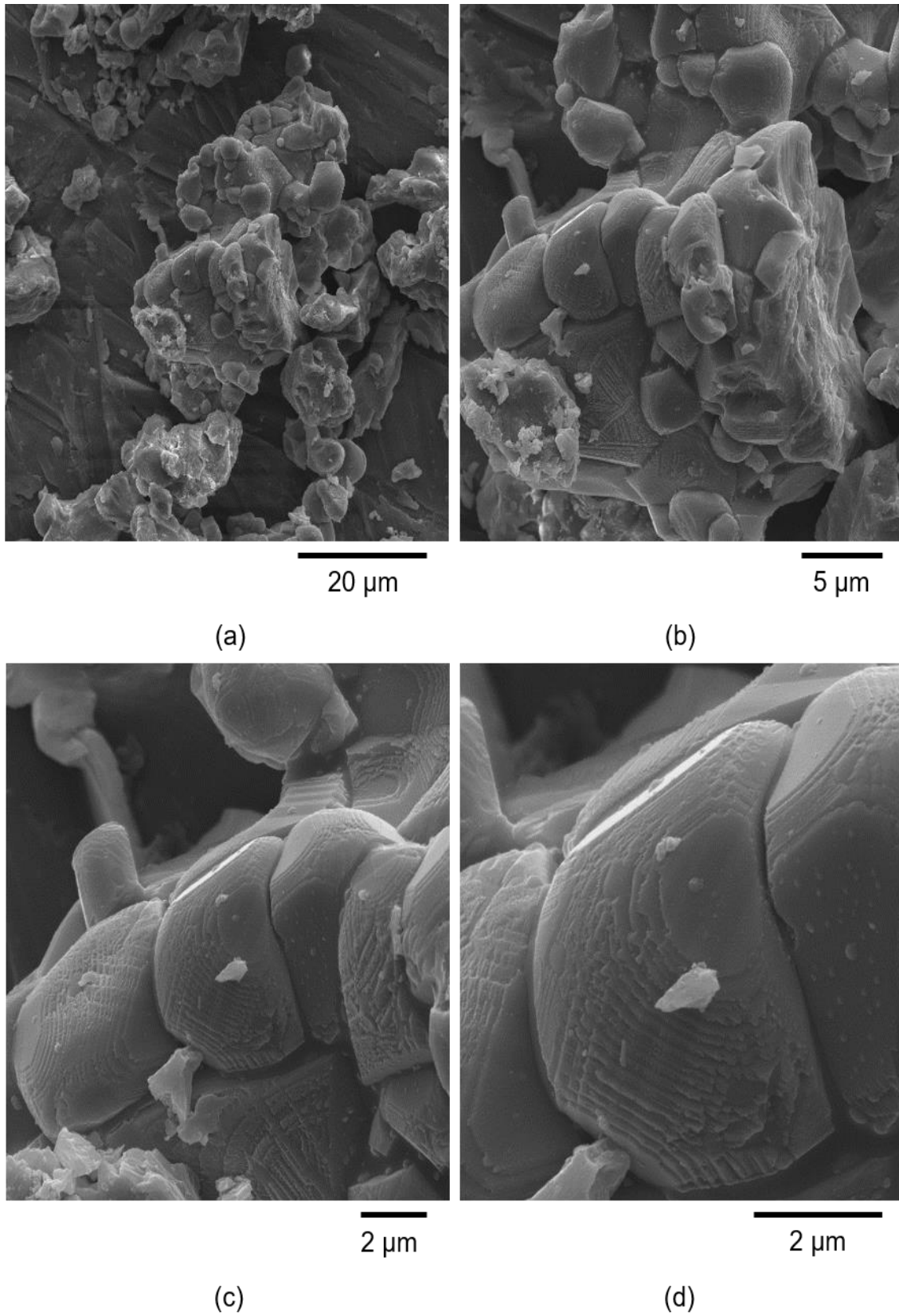
As micrografias obtidas por FE-MEV das amostras PSZC33a e PSZR33a são apresentadas na Figura 30 e Figura 31.

Figura 30. Micrografias obtidas por FE-MEV da amostra PSZC33a com as escalas de (a) 20 μm , (b) 5 μm , (c) 2 μm e (d) 2 μm .



Fonte: O autor.

Figura 31. Micrografias obtidas por FE-MEV da amostra PSZR33a com as escalas de (a) 20 μm , (b) 5 μm , (c) 2 μm e (d) 2 μm .



Fonte: O autor.

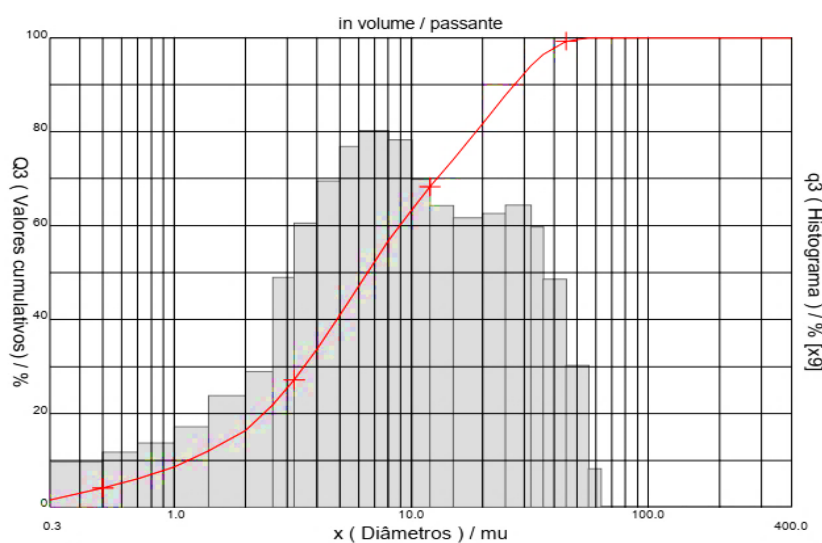
Através da análise das micrografias foi possível observar que de modo semelhante às amostras PSZC50 e PSZR50 a adição de 33 % em mol óxido de zinco, tanto comercial quanto recuperado, resultou na formação de agregados de partículas menores, porém de maior tenacidade, sendo este efeito justificado pelos mesmos motivos mencionados anteriormente. Além disso, observou-se novamente a formação de estrias e gotículas como uma espécie de padrão ao redor de todas as partículas.

5.3.3 Granulometria a Laser

5.3.3.1 Pilhas alcalinas

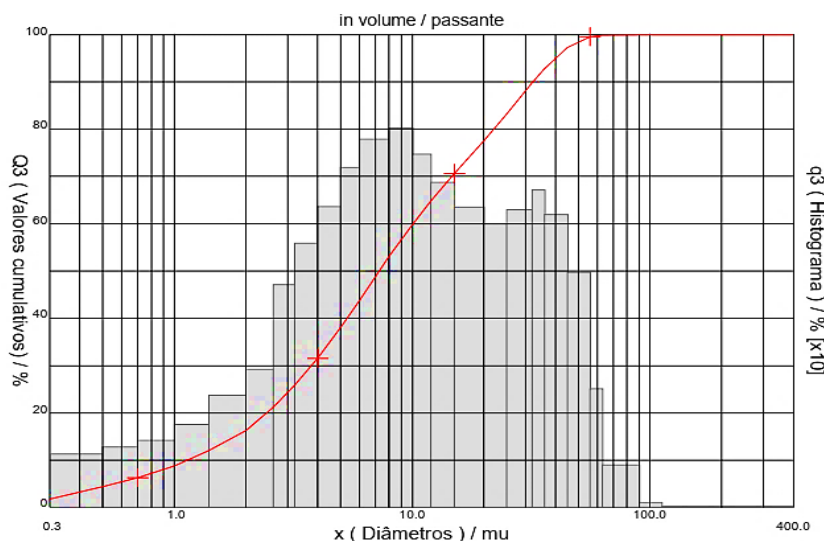
As curvas de distribuição granulométrica dos pigmentos PAZC50b e PAZR50b são apresentadas na Figura 32 e Figura 33.

Figura 32. Curva de distribuição granulométrica da amostra PAZC50b após tratamento térmico a 1200 °C.



Fonte: O autor.

Figura 33. Curva de distribuição granulométrica da amostra PAZR50b após tratamento térmico a 1200 °C.



Fonte: O autor.

A partir da análise dos resultados foi possível observar que os pigmentos PAZC50b e PAZR50b são compostos por partículas com diâmetros entre 0,3 μm e 65 μm , sendo os diâmetros médios de partícula de 6,54 μm e 7,28 μm , respectivamente.

Neste caso, a presença de partículas com diâmetros superiores a 10 μm , valor adequado para aplicação como pigmentos cerâmicos, pode ser explicada devido a ineficiência do banho de ultrassom, o que resultou na medida dos diâmetros de aglomerados de partículas (BONDIOLI; MANFREDINI; OLIVEIRA, 1998).

Para um melhor entendimento das curvas granulométricas os índices de distribuição de tamanho de partícula D_{10} , D_{50} e D_{90} dos pigmentos PAZC50b e PAZR50b foram agrupados na Tabela 12.

Tabela 12. Distribuição de tamanho médio de partícula para as amostras PAZC50b e PAZR50b após tratamento térmico a 1200 °C.

Amostras	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
PAZC50b	1,14	6,54	27,33
PAZR50b	1,13	7,28	32,21

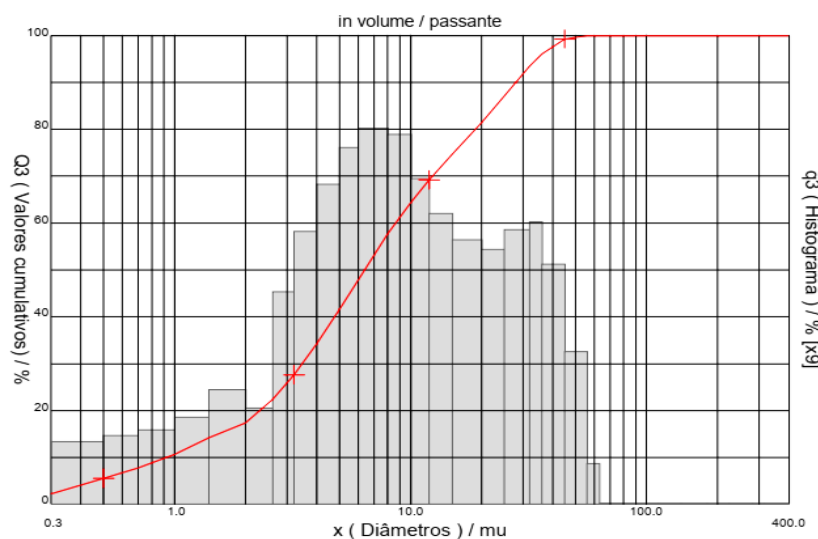
Fonte: O autor.

Os dados da Tabela 12 indicam que os pigmentos PAZC50b e PAZR50b apresentam diâmetros médios de partícula (D_{50}) dentro da faixa recomendada para aplicação como pigmentos cerâmicos, resultado que corrobora com a análise de microscopia eletrônica de varredura.

Além disso, a análise da Tabela 12 revelou que a adição de 50 % em mol de óxido de zinco, tanto comercial quanto recuperado, não alterou significativamente o diâmetro médio das partículas, porém levou a uma redução do diâmetro médio quando comparado ao material puro (7,52 μm).

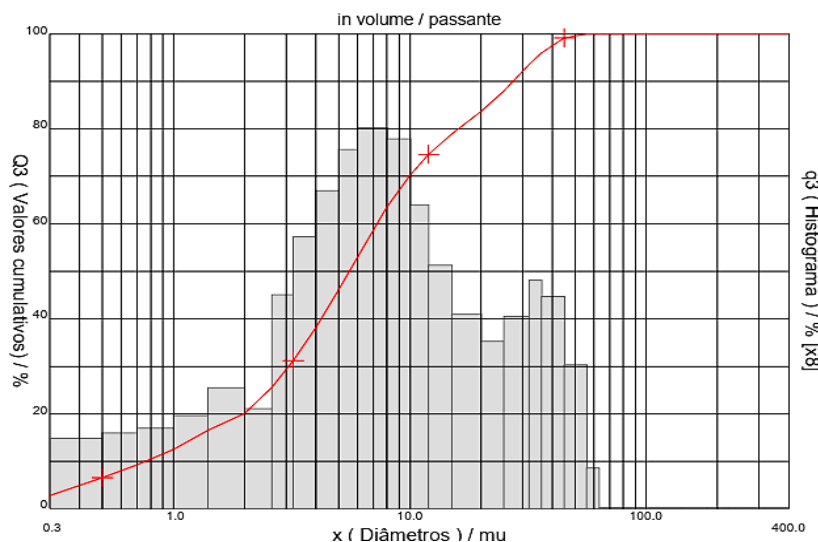
As distribuições granulométricas dos pigmentos PAZC33b e PAZR33b são apresentadas na Figura 34 e Figura 35.

Figura 34. Curva de distribuição granulométrica da amostra PAZC33b após tratamento térmico a 1200 °C.



Fonte: O autor.

Figura 35. Curva de distribuição granulométrica da amostra PAZR33b após tratamento térmico a 1200 °C.



Fonte: O autor.

A análise das curvas granulométricas revelou que, de modo semelhante ao observado para as amostras anteriores, os pigmentos PAZC33b e PAZR33b

apresentam partículas com diâmetros entre 0,3 μm e 65 μm , sendo os diâmetros médios de partícula de 6,39 μm e 5,54 μm , respectivamente.

A presença de partículas com diâmetros superiores a 10 μm , valor considerado adequado para aplicação como pigmentos cerâmicos poderia ser explicada pelos mesmos motivos mencionados anteriormente.

Para um melhor entendimento dos gráficos de distribuição granulométrica os índices de tamanho de partícula D_{10} , D_{50} e D_{90} dos pigmentos PAZC33b e PAZR33b foram agrupados na Tabela 13.

Tabela 13. Distribuição de tamanho de partícula para as amostras PAZR50b e PAZR33b após tratamento térmico a 1200 °C.

Amostras	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
PAZC33b	0,92	6,39	28,01
PAZR33b	0,76	5,54	27,42

Fonte: O autor.

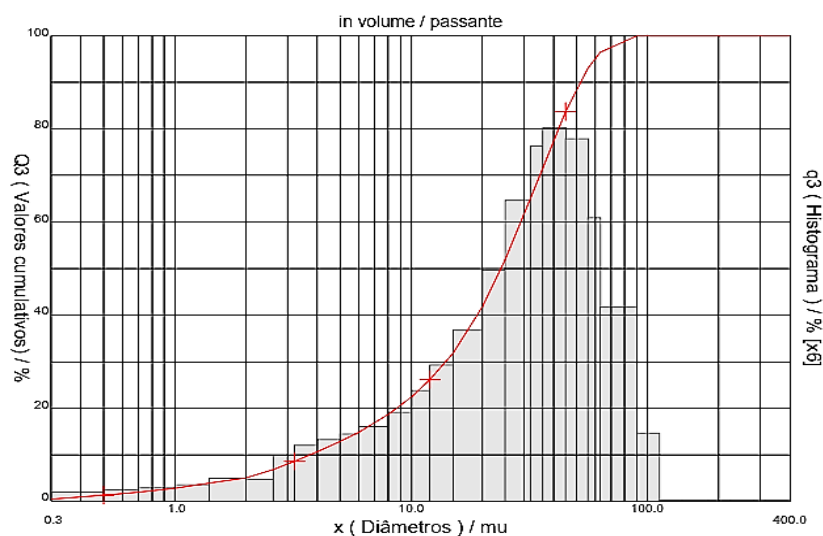
A análise da Tabela 13 revelou que assim como as amostras PAZC50b e PAZR50b, os pigmentos PAZC33b e PAZR33b apresentam diâmetros médios de partícula (D_{50}) dentro da faixa recomendada para aplicação como pigmentos cerâmicos, resultado que, mais uma vez, corrobora com a técnica de microscopia eletrônica de varredura.

Além disso, a análise da Tabela 12 revelou que a adição de 50 % em mol de óxido de zinco, seja ele comercial ou recuperado, não alterou significativamente o diâmetro médio das partículas, porém levou a uma redução do diâmetro médio das partículas quando comparado ao material puro (7,52 μm).

5.3.3.2 Pilhas secas

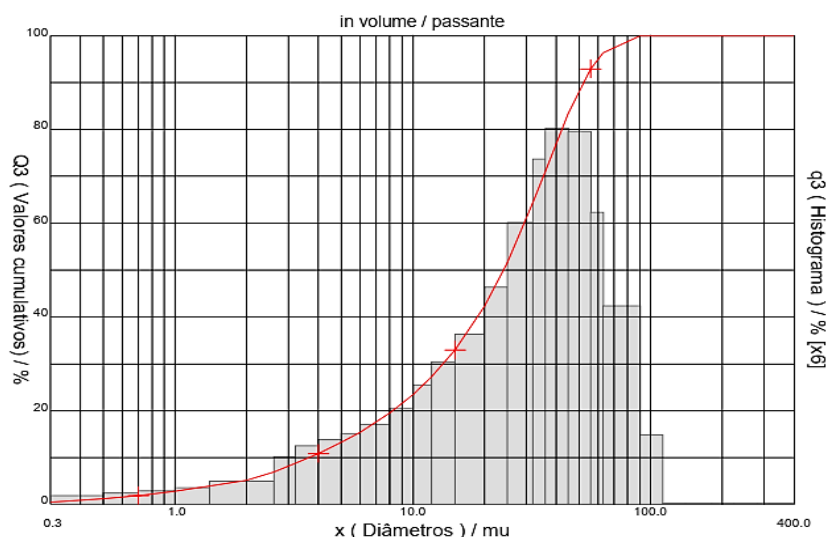
As curvas de distribuição granulométrica das amostras PSZC50b e PSZR50b são mostradas na Figura 36 e Figura 37.

Figura 36. Curva de distribuição granulométrica da amostra PSZC50b após tratamento térmico a 1200 °C.



Fonte: O autor.

Figura 37. Curva de distribuição granulométrica da amostra PSZR50b após tratamento térmico a 1200 °C.



Fonte: O autor.

Através da análise das curvas granulométricas foi possível observar que as amostras PSZC50b e PSZR50b são formadas por partículas com diâmetros entre 0,3 μm e 115 μm , sendo os diâmetros médios de partícula (D_{50}) de 24,01 μm e 24,05 μm , respectivamente.

Neste caso, a presença de partículas com diâmetros superiores a 10 μm , poderia ser explicada tanto pela ineficiência no processo de desaglomeração das partículas quanto às características do material puro (Figura 17), cuja granulometria inicial (35,70 μm) era bem superior ao limite máximo aceitável.

Para um melhor entendimento dos gráficos de distribuição de tamanho de partícula os valores de D_{10} , D_{50} e D_{90} das amostras PSZC50b e PSZR50b foram agrupados na Tabela 14.

Tabela 14. Distribuição de tamanho de partícula para as amostras PSZC50b e PSZR50b após tratamento térmico a 1200 °C.

Amostras	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
PSZC50b	3,73	24,01	52,23
PSZR50b	3,64	24,05	52,44

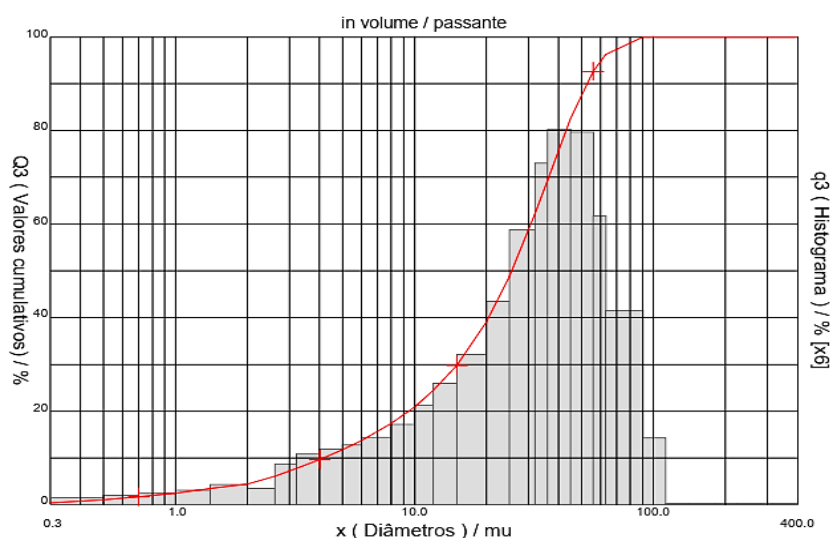
Fonte: O autor.

Os dados da Tabela 14 indicam que os pigmentos PSZC50b e PSZR50b apresentam diâmetros médios de partícula (D_{50}) fora da faixa recomendada para aplicação como pigmentos cerâmicos, resultado que, embora negativo corrobora com a formação de agregados observados pela técnica de microscopia eletrônica de varredura.

Além disso, foi possível observar que a adição de 50 % em mol de óxido de zinco, tanto comercial quanto recuperado, levou a uma redução significativa do diâmetro médio das partículas de 35,70 μm (material puro) para aproximadamente 24 μm , conforme a Tabela 14.

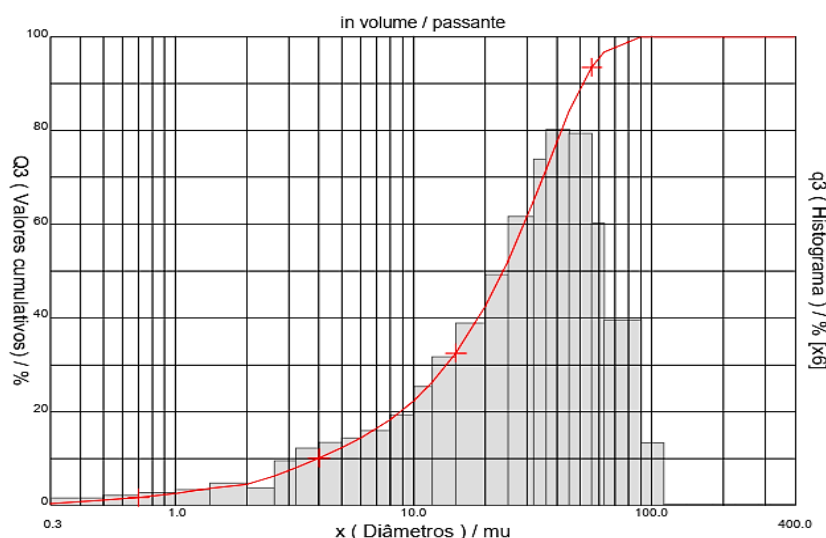
As curvas de distribuição granulométrica das amostras PSZC33b e PSZR33b são apresentadas na Figura 38 e Figura 39.

Figura 38. Curva de distribuição granulométrica da amostra PSZC33b após tratamento térmico a 1200 °C.



Fonte: O autor.

Figura 39. Curva de distribuição granulométrica da amostra PSZR33b após tratamento térmico a 1200 °C.



Fonte: O autor.

A análise das distribuições granulométricas indicou que, de modo semelhante as amostras PSZC50b e PSZR50b, os pigmentos PSZC33b e PSZR33b apresentam partículas com diâmetros entre 0,3 μm e 115 μm , sendo os diâmetros médios de partícula (D_{50}) de 25,55 μm e 23,81 μm , respectivamente.

Novamente, a presença de partículas com diâmetros superiores a 10 μm , poderia ser explicada tanto pela ineficiência do banho de ultrassom quanto pelas características do material puro (Figura 17), cuja granulometria inicial era 35,70 μm , valor bem superior ao limite máximo aceitável.

Para um melhor entendimento dos gráficos de distribuição de tamanho de partícula os valores de D_{10} , D_{50} e D_{90} das amostras PSZC33b e PSZR33b foram agrupados na Tabela 15.

Tabela 15. Distribuição de tamanho de partícula para as amostras PSZR50b e PSZR33b após tratamento térmico a 1200 °C.

Amostras	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
PSZC33b	4,13	25,55	52,93
PSZR33b	3,94	23,81	51,70

Fonte: O autor.

Os dados da Tabela 15 indicam que os pigmentos PSZC33b e PSZR33b apresentam diâmetros médios de partícula (D_{50}) acima do valor recomendado para aplicação como pigmentos cerâmicos, resultado que embora negativo

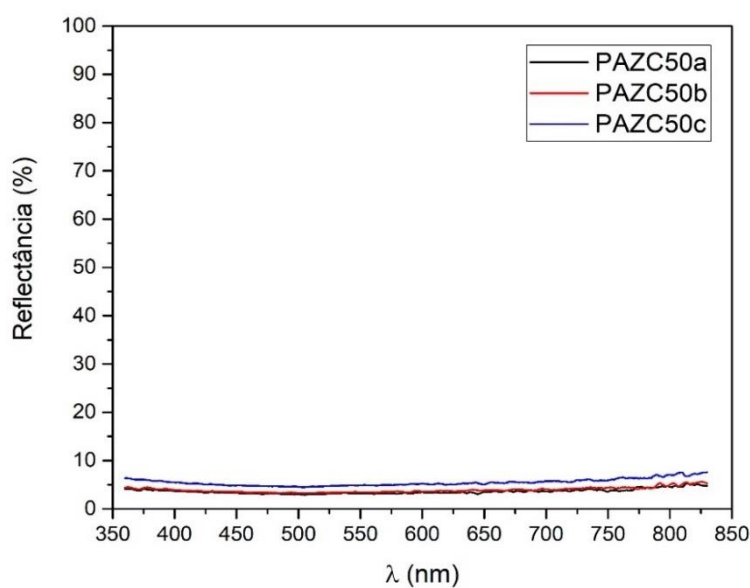
corroborar com a formação de agregados observada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura. Do mesmo modo, observou-se uma redução significativa do diâmetro médio das partículas de 35,70 μm (material puro) para 25,55 μm e 23,81 μm , conforme a Tabela 15.

5.3.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV-Visível (ERD UV-Vis)

5.3.4.1 Pilhas alcalinas

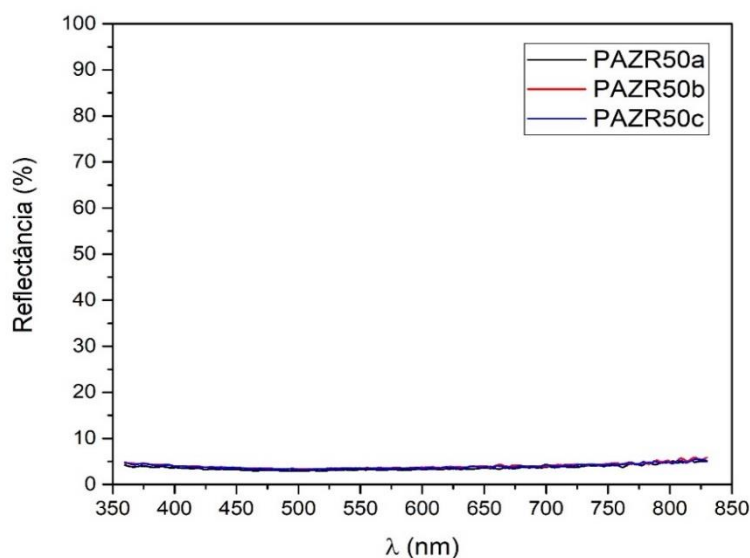
As curvas de reflectância difusa das amostras PAZC50 e PAZR50 são apresentadas na Figura 40 e Figura 41.

Figura 40. Curvas de reflectância difusa das amostras PAZC50a, PAZC50b e PAZC50c após tratamento térmico a 1200 °C.



Fonte: O autor.

Figura 41. Curvas de reflectância difusa das amostras PAZR50a, PAZR50b e PAZR50c após tratamento térmico a 1200 °C.



Fonte: O autor.

A análise das curvas de reflectância revelou que as amostras PAZR50 e PAZR50 não absorviam em comprimentos de onda específicos, indicando a contribuição de diversas cores na tonalidade final dos pós.

No que diz respeito à reprodutibilidade, foi possível observar que todas as amostras seguem o mesmo perfil de reflectância, apresentando pequenas variações ao longo de todo o espectro.

A contribuição das diferentes cores na coloração final dos pós pode ser confirmada através do estudo de suas coordenadas colorimétricas. A Tabela 16 apresenta as coordenadas CIEL*a*b* das amostras PAZR50 e PAZR50.

Tabela 16. Coordenadas colorimétricas CIEL*a*b* das amostras PAZR50 e PAZR50 e suas respectivas repetições.

Amostras	L*	a*	b*
PAZR50a	20,881	1,3228	-0,31767
PAZR50b	21,942	1,5919	-0,063167
PAZR50c	26,434	1,6372	0,22510
PAZR50a	20,770	1,2807	0,054133
PAZR50b	22,220	1,4755	-0,23393
PAZR50c	21,921	1,3877	-0,27070

Fonte: O autor.

A análise da Tabela 16 revelou que as amostras PAZR50 e PAZR50 apresentam baixos valores para as coordenadas L*, a* e b*, o que justifica a

obtenção de pigmentos pretos uma vez que estes se encontram próximos ao centro do diagrama colorimétrico.

A fim de avaliar a variação de cor entre os pós e suas repetições foram efetuados cálculos de ΔE_{ab} de acordo com a CIE $\Delta 2000$, sendo utilizado o programa Color Difference Calculator (LINDBLOOM, 2016). Os dados de ΔE_{ab} e suas classificações estão apresentados na Tabela 17.

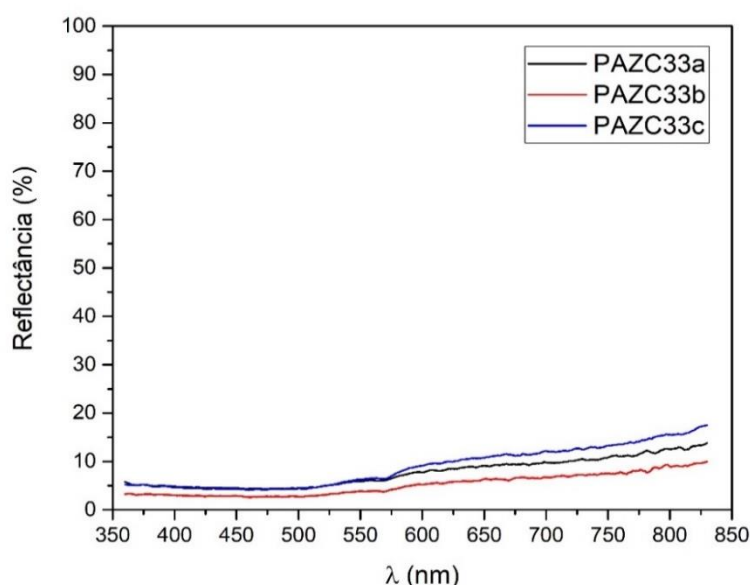
Tabela 17. Diferenças colorimétricas e classificação das amostras PAZC50 e PAZR50 e suas respectivas repetições.

Amostras	ΔE	Classificação
PAZC50a-PAZC50b	0,69565	Pequena
PAZC50a-PAZC50c	4,2871	Facilmente distinguível
PAZC50b-PAZC50c	3,5921	Facilmente distinguível
PAZR50a-PAZR50b	1,3987	Pequena
PAZR50a-PAZR50c	0,69565	Pequena
PAZR50b-PAZR50c	0,70307	Pequena

Fonte: (SILVA; PETTER; SCHNEIDER, 2000).

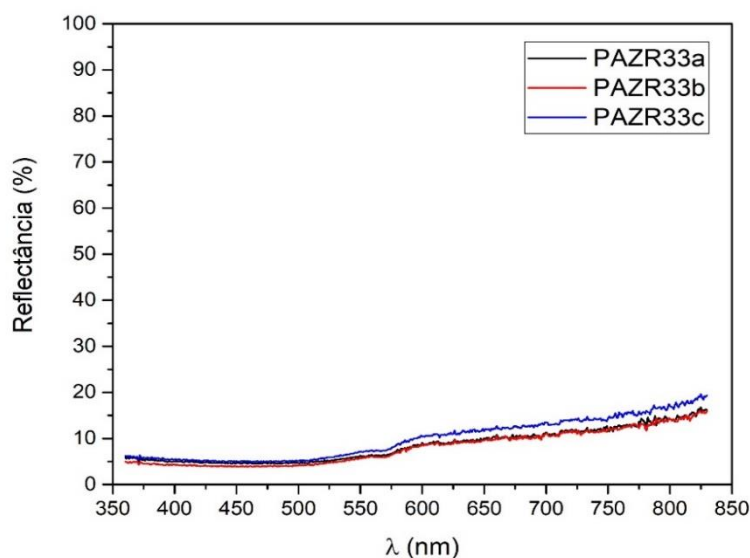
De acordo com os dados de ΔE_{ab} os pigmentos PAZC50 e PAZR50 apresentam, de modo geral, diferenças colorimétricas consideradas pequenas entre si. Estes resultados são importantes pois confirmam tanto a reprodutibilidade das sínteses quanto a sua viabilidade, exclusivamente, a partir de componentes de pilhas alcalinas. As curvas de reflectância difusa das amostras PAZC33 e PAZR33 são apresentadas na Figura 42 e Figura 43.

Figura 42. Curvas de reflectância difusa das amostras PAZC33a, PAZC33b e PAZC33c após tratamento térmico a 1200 °C.



Fonte: O autor.

Figura 43. Curvas de reflectância difusa da amostra PAZR33a, PAZR33b e PAZR33c após tratamento térmico a 1200 °C.



Fonte: O autor.

Através da análise das curvas de reflectância foi possível observar que os pigmentos PAZC33 e PAZR33 não absorviam em comprimentos de onda específicos, indicando a contribuição de diversas cores na tonalidade final dos pós. As amostras PAZC33 e PAZR33 apresentaram, no entanto, uma região de maior reflectância entre 575 nm e 800 nm, indicando uma maior contribuição das cores amarelo, laranja e vermelho.

Quanto à reprodutibilidade, foi possível observar que todas as amostras seguem o mesmo perfil de reflectância, apresentando pequenas variações ao longo de todo o espectro.

A contribuição das diferentes cores na tonalidade final dos pós pode ser confirmada através do estudo de suas coordenadas colorimétricas. A Tabela 18 apresenta as coordenadas CIEL*a*b* das amostras PAZC33 e PAZR33.

Tabela 18. Coordenadas colorimétricas CIEL*a*b* das amostras PAZC33 e PAZR33 e suas respectivas repetições.

Amostras	L*	a*	b*
PAZC33a	29,914	6,7211	8,1990
PAZC33b	23,730	6,7581	7,7100
PAZC33c	31,165	9,2361	11,132
PAZR33a	30,405	8,2391	8,0354
PAZR33b	29,405	8,9150	9,9257
PAZR33c	32,726	9,5514	10,002

Fonte: O autor.

De acordo com os resultados da Tabela 18 foi possível observar que a adição de 33 % em mol de óxido de zinco, tanto comercial quanto recuperado, levou a um aumento em média das coordenadas L^* , a^* e b^* , resultando na obtenção de pigmentos marrons.

A fim de avaliar a variação de cor entre os pós e suas respectivas repetições foram efetuados cálculos de ΔE_{ab} de acordo com a CIE $\Delta 2000$, sendo utilizado o programa Color Difference Calculator (LINDBLOOM, 2016). Os dados de ΔE_{ab} e suas classificações estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19. Diferenças colorimétricas e classificação das amostras PAZC33 e PAZR33 e suas respectivas repetições.

Amostras	ΔE	Classificação
PAZC33a-PAZC33b	4,5034	Facilmente distinguível
PAZC33a-PAZC33c	3,5867	Facilmente distinguível
PAZC33b-PAZC33c	6,9925	Muito grande
PAZR33a-PAZR33b	1,0970	Pequena
PAZR33a-PAZR33c	2,1950	Distinguível
PAZR33b-PAZR33c	2,5550	Distinguível

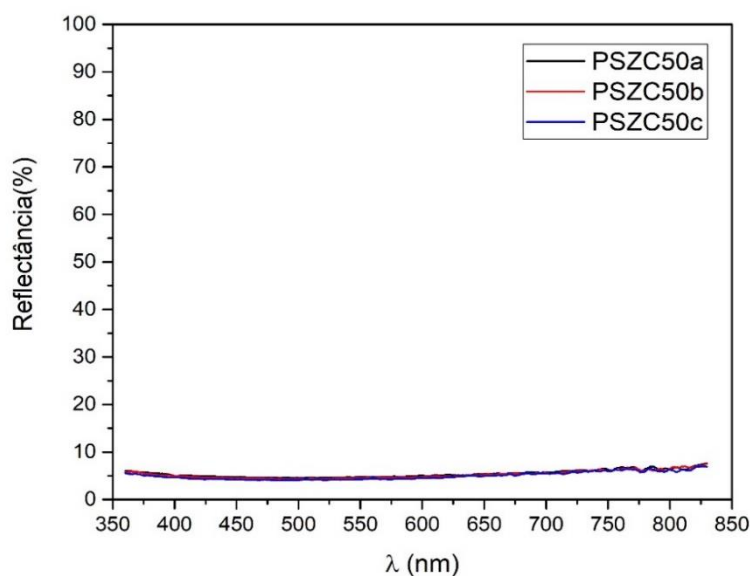
Fonte: (SILVA; PETTER; SCHNEIDER, 2000).

A análise da Tabela 19 revelou que os pigmentos PAZC33 e PAZR33 apresentaram, de modo geral, diferenças colorimétricas com diferentes classificações. Neste caso, vale ressaltar que estes valores são definidos de acordo com a precisão de um equipamento especializado na medida de cor e que desconsidera diversas limitações do olho humano que podem influenciar diretamente na percepção da cor e de suas diferenças.

5.3.4.2 Pilhas secas

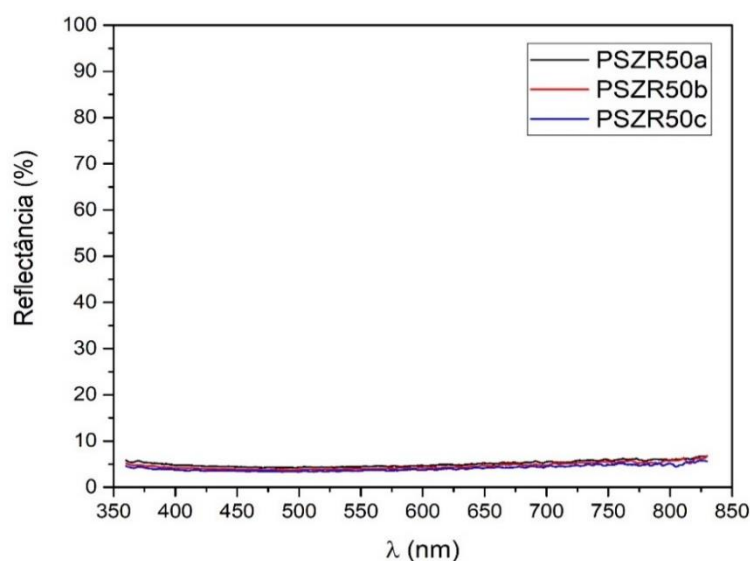
As curvas de reflectância difusa das amostras PSZC50 e PSZR50 são apresentadas na Figura 44 e Figura 45.

Figura 44. Curvas de reflectância difusa das amostras PSZC50a, PSZC50b, PSZC50c após tratamento térmico a 1200 °C.



Fonte: O autor.

Figura 45. Curvas de reflectância difusa da amostra PSZR50a, PSZR50b, PSZR50c após tratamento térmico a 1200 °C.



Fonte: O autor.

Através da análise das curvas de reflectância foi possível observar que as amostras PSZC50 não absorviam em comprimentos de onda específicos, indicando a contribuição de diversas cores na tonalidade final dos pós. A contribuição das diferentes cores na tonalidade final dos pós pode ser confirmada através do estudo de suas coordenadas colorimétricas.

A Tabela 20 apresenta as coordenadas CIEL*a*b* das amostras PSZC50 e PSZR50.

Tabela 20. Coordenadas colorimétricas CIEL*a*b* das amostras PSZC50 e PSZR50 e suas respectivas repetições.

Amostras	L*	a*	b*
PSZC50a	26,043	1,6885	0,18550
PSZC50b	25,472	1,7084	0,32760
PSZC50c	24,680	1,6678	0,50550
PSZR50a	25,229	1,6183	0,39897
PSZR50b	23,615	1,6785	0,71460
PSZR50c	22,353	1,6852	0,58947

Fonte: O autor.

A partir da análise das coordenadas colorimétricas foi possível constatar que, assim como as amostras obtidas a partir de pilhas alcalinas, os pigmentos PSZC50 e PSZR50 apresentam baixos valores para as coordenadas L*, a* e b* resultando em pigmentos PSZC50 e PSZR50 praticamente pretos.

A fim de avaliar a variação de cor entre os pós e suas repetições foram efetuados cálculos de ΔE_{ab} de acordo com a CIE Δ 2000, sendo utilizado o programa Color Difference Calculator (LINDBLOOM, 2016). Os dados de ΔE_{ab} das amostras e suas classificações estão apresentados na Tabela 22.

Tabela 21. Diferenças colorimétricas e classificação das amostras PSZC50 e PSZR50 e suas respectivas repetições.

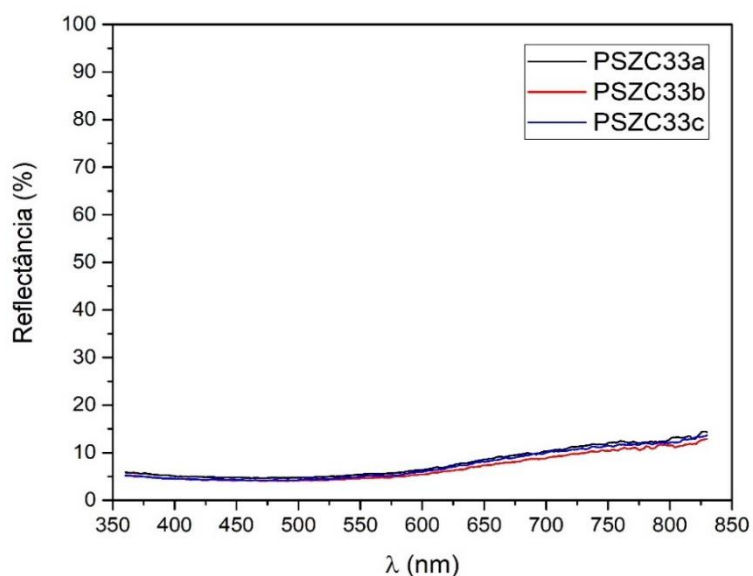
Amostras	ΔE	Classificação
PSZC50a-PSZC50b	0,73447	Pequena
PSZC50a-PSZC50c	1,4608	Pequena
PSZC50b-PSZC50c	0,72635	Pequena
PSZR50a-PSZR50b	1,4447	Pequena
PSZR50a-PSZR50c	2,1552	Distinguível
PSZR50b-PSZR50c	0,71066	Pequena

Fonte: (SILVA; PETTER; SCHNEIDER, 2000).

A análise da Tabela 22 revelou que os pigmentos PSZC50 e PSZR50 apresentam, de modo geral, diferenças colorimétricas consideradas pequenas entre si e que embora este resultado seja importante por confirmar a reprodutibilidade da síntese, estas amostras não apresentam granulometria adequada para aplicação em tintas, polímeros e cerâmicas. Este problema poderia, no entanto, ser resolvido através da adição de uma etapa de moagem.

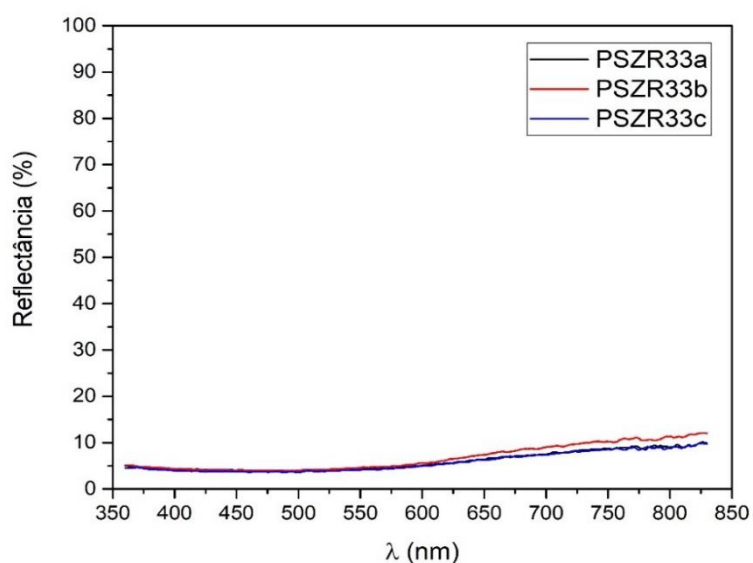
As curvas de reflectância difusa das amostras PSZC33 e PSZR33 são apresentadas na Figura 46 e Figura 47.

Figura 46. Curvas de reflectância difusa da amostra PSZC33a, PSZC33b e PSZC33c após tratamento térmico a 1200 °C.



Fonte: O autor.

Figura 47. Curvas de reflectância difusa da amostra PSZR33a, PSZR33b, PSZR33c após tratamento térmico a 1200 °C.



Fonte: O autor.

Através da análise das curvas de reflectância foi possível observar que, de modo semelhante as amostras de pilhas alcalinas, os pigmentos PSZC33 e PSZR33 não absorviam em comprimentos de onda específicos, indicando a contribuição de diversas cores na tonalidade final dos pós. Observou-se, no entanto, um aumento da reflectância na região entre 625 nm e 850 nm, indicando uma maior contribuição das cores laranja e vermelho.

A contribuição das diferentes cores na tonalidade final dos pós pode ser confirmada através do estudo de suas coordenadas colorimétricas. A Tabela 22 apresenta as coordenadas CIEL*a*b* das amostras PSZC33 e PSZR33.

Tabela 22. Coordenadas colorimétricas CIEL*a*b* das amostras PSZC33 e PSZR33 e suas respectivas repetições.

Amostras	L*	a*	b*
PSZC33a	28,318	5,2402	3,8784
PSZC33b	25,987	4,8827	3,0499
PSZC33c	27,114	5,6676	4,3426
PSZR33a	24,882	3,8082	2,1041
PSZR33b	25,982	5,3691	3,7721
PSZR33c	24,354	4,1994	2,9086

Fonte: O autor.

De acordo com os resultados da Tabela 22 foi possível observar que a adição de 33 % em mol de óxido de zinco, tanto comercial quanto recuperado, resultou em um aumento em média das coordenadas L*, a* e b* levando a obtenção de pigmentos marrons.

A fim de avaliar a variação de cor entre os pós e suas repetições foram efetuados cálculos de ΔE_{ab} de acordo com a CIE Δ 2000, sendo utilizado o programa Color Difference Calculator (LINDBLOOM, 2016). Os dados de ΔE_{ab} das amostras e suas classificações estão apresentados na Tabela 23.

Tabela 23. Diferenças colorimétricas e classificação das amostras PSZC33 e PSZR33 e suas respectivas repetições.

Amostras	ΔE	Classificação
PSZC33a-PSZC33b	2,5157	Distinguível
PSZC33a-PSZC33c	1,1522	Pequena
PSZC33b-PSZC33c	1,9985	Distinguível
PSZR33a-PSZR33b	2,5532	Distinguível
PSZR33a-PSZR33c	1,2231	Pequena
PSZR33b-PSZR33c	1,5567	Distinguível

Fonte: (SILVA; PETTER; SCHNEIDER, 2000).

De acordo com a Tabela 23, os pigmentos PSZC33 e PSZR33 apresentam, de modo geral, diferenças colorimétricas consideradas pequenas (ou distinguíveis) entre si.

Vale ressaltar que, embora esse resultado seja importante, as amostras PSZC33 e PSZR33 também apresentam granulometria fora da faixa considerada adequada para aplicação em tintas, polímeros e cerâmicas.

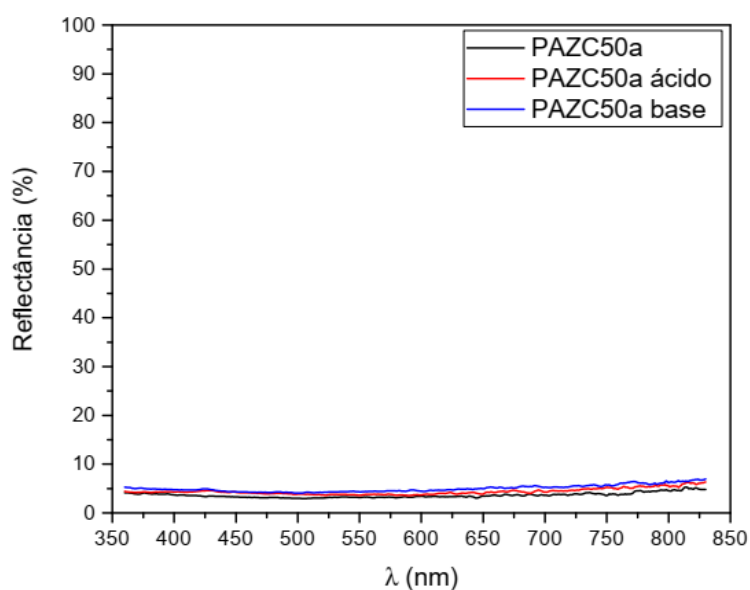
5.3.5 Estabilidade Química

Dentre os inúmeros fatores que devem ser levados em consideração para a seleção de um pigmento para aplicação industrial, pode-se destacar a estabilidade química. Nesse sentido, os pigmentos foram avaliados de acordo com a sua estabilidade frente a soluções aquosas de ácido sulfúrico 10 % (v/v) e hidróxido de sódio 10 % (m/v).

5.3.5.1 Pilhas alcalinas

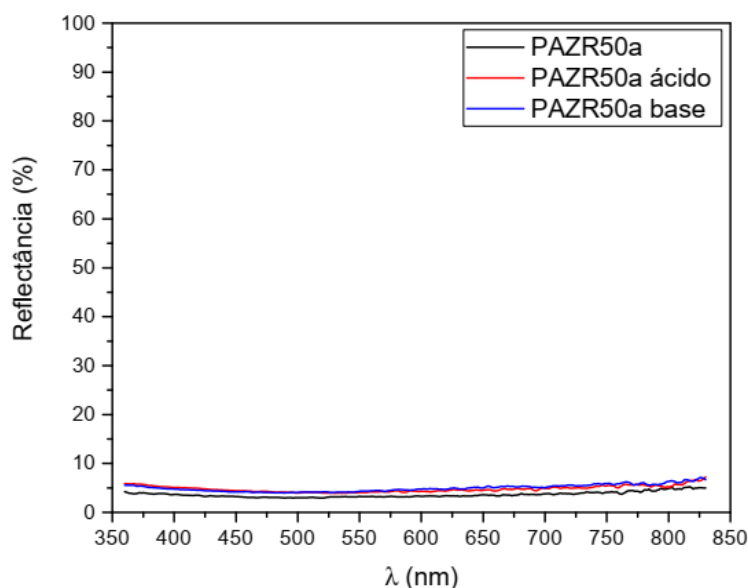
As curvas de reflectância difusa das amostras PAZC50a e PAZR50a antes e após os ensaios de estabilidade química são apresentadas na Figura 48 e Figura 49.

Figura 48. Curvas de reflectância difusa da amostra PAZC50a antes e após os ensaios de estabilidade química em meio ácido e básico.



Fonte: O autor.

Figura 49. Curvas de reflectância difusa da amostra PAZR50a antes e após os ensaios de estabilidade química em meio ácido e básico.



Fonte: O autor.

A análise das curvas de reflectância revelou que as amostras PAZC50a e PAZR50a mantiveram seu padrão de reflectância mesmo após os ensaios de estabilidade química, não sendo observadas diferenças visuais significativas para os pós ao final dos ensaios.

A fim de avaliar a variação de cor entre os pigmentos puros e os pós submetidos aos ensaios de estabilidade foram efetuados cálculos de ΔE_{ab} de acordo com a CIE Δ 2000, utilizando o programa Color Difference Calculator (LINDBLOOM, 2016). Os dados de ΔE_{ab} das amostras e suas classificações estão apresentados na Tabela 24.

Tabela 24. Diferenças colorimétricas entre as amostras PAZC50a e PAZR50a puras e suas respectivas amostras após os ensaios de estabilidade química.

Amostras	ΔE	Classificação
PAZC50a-PAZC50a (ácido)	2,8396	Facilmente distinguível
PAZC50a-PAZC50a (base)	3,6183	Facilmente distinguível
PAZR50a-PAZR50a (ácido)	3,2709	Facilmente distinguível
PAZR50a-PAZR50a (base)	3,1383	Facilmente distinguível

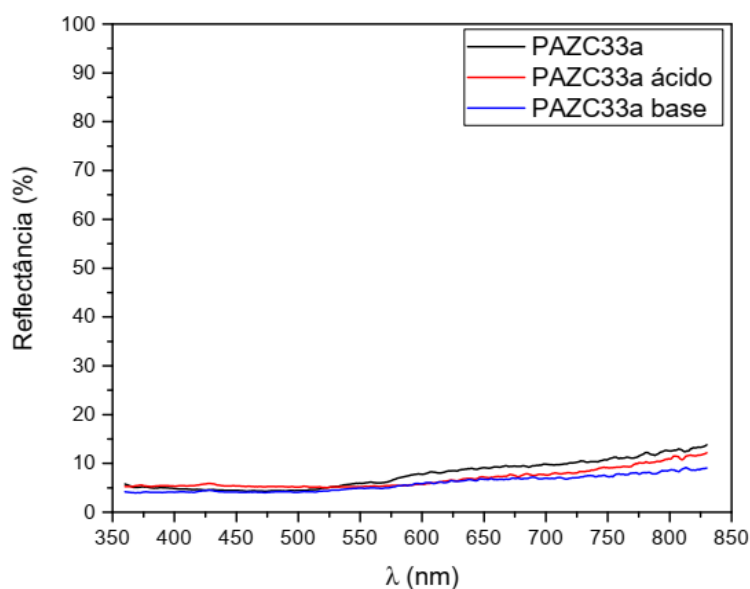
Fonte: (SILVA; PETTER; SCHNEIDER, 2000).

De acordo com os resultados de ΔE_{ab} todas as amostras, de modo geral, apresentaram diferenças colorimétricas consideradas facilmente distinguíveis entre si. Novamente, vale lembrar que estes valores desconsideram diversas

limitações do olho humano que podem alterar direta ou indiretamente a percepção de cor ou a diferença entre elas.

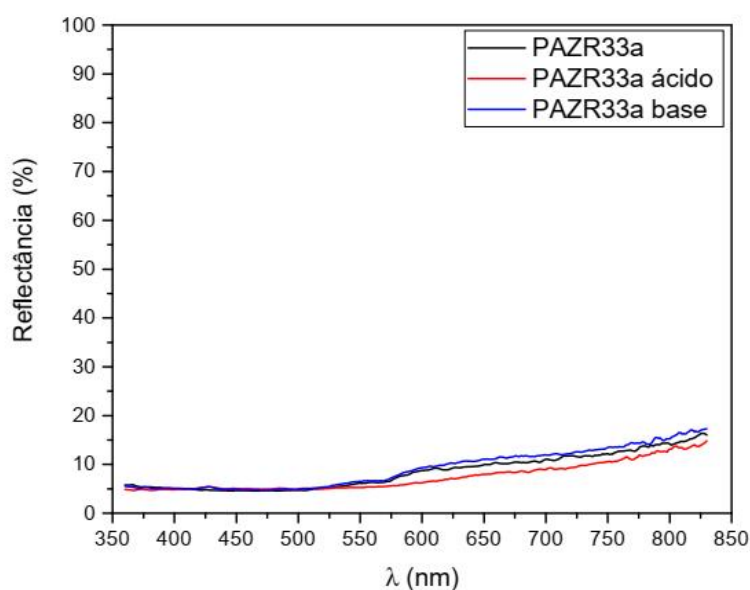
As curvas de reflectância difusa das amostras PAZC33a e PAZR33a são apresentadas na Figura 50 e Figura 51.

Figura 50. Curvas de reflectância difusa da amostra PAZC33a antes e após os ensaios de estabilidade química em meio ácido e básico.



Fonte: O autor.

Figura 51. Curvas de reflectância difusa da amostra PAZR33a antes e após os ensaios de estabilidade química.



Fonte: O autor.

A análise das curvas de reflectância revelou que, assim como as amostras PAZC50a e PAZR50a, não houve variações significativas no padrão de reflectância das amostras PAZC33a e PAZR33a mesmo após os ensaios de estabilidade química.

A fim de avaliar a variação de cor dos pigmentos puros e dos pós submetidos aos ensaios de estabilidade química foram efetuados cálculos de ΔE_{ab} de acordo com a CIE $\Delta 2000$, utilizando o programa Color Difference Calculator (LINDBLOOM, 2016). Os dados de ΔE_{ab} das amostras e suas classificações estão apresentados na Tabela 25.

Tabela 25. Diferenças colorimétricas entre as amostras PAZC33a e PAZR33a puras e suas respectivas amostras após os ensaios de estabilidade química.

Amostras	ΔE	Classificação
PAZC33a-PAZC33a (ácido)	7,3766	Muito grande
PAZC33a-PAZC33a (base)	4,2136	Facilmente distinguível
PAZR33a-PAZR33a (ácido)	6,1407	Muito grande
PAZR33a-PAZR33a (base)	0,7782	Pequena

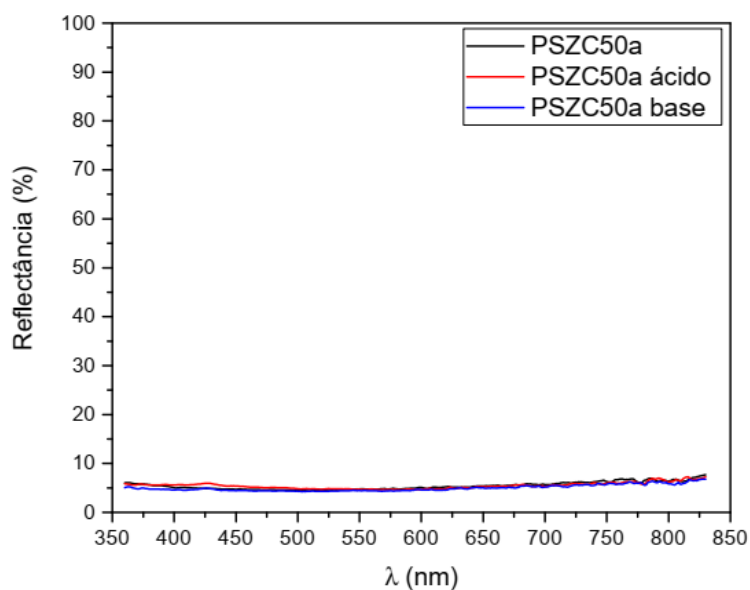
Fonte: (SILVA; PETTER; SCHNEIDER, 2000).

A partir dos resultados da Tabela 25 foi possível observar que os pigmentos PAZC33a e PAZR33a apresentaram diversas classificações colorimétricas, sendo estas diferenças justificadas pelos mesmos motivos mencionados anteriormente.

5.3.5.2 Pilhas secas

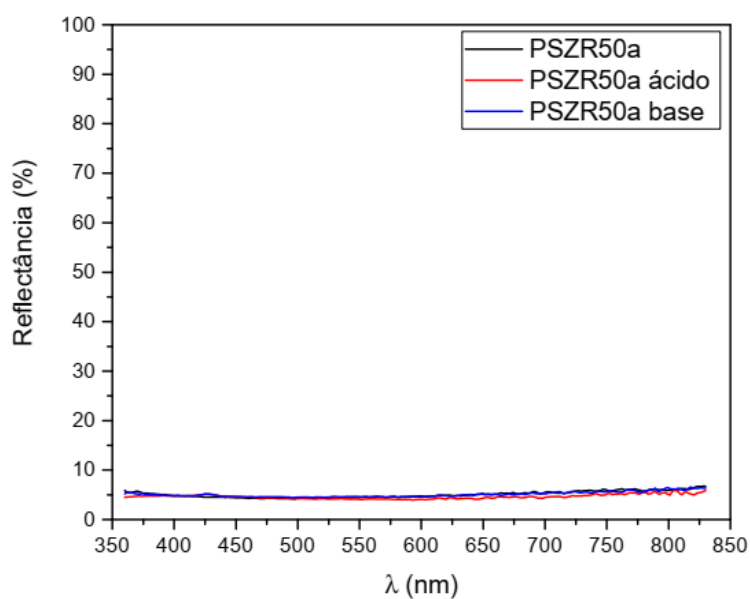
As curvas de reflectância difusa das amostras PSZC50a e PSZR50a são apresentadas na Figura 52 e Figura 53.

Figura 52. Curvas de reflectância difusa da amostra PSZC50a após ensaios de estabilidade química.



Fonte: O autor.

Figura 53. Curvas de reflectância difusa da amostra PSZR50a após ensaios de estabilidade química.



Fonte: O autor.

Através da análise das curvas de reflectância foi possível observar que, de modo semelhante ao observado para os pigmentos PAZC50a e PAZR50a, as amostras PSZC50a e PSZR50a mantiveram seu padrão de reflectância mesmo após os ensaios de estabilidade química.

A fim de avaliar a variação de cor dos pigmentos puros e dos pós submetidos aos ataques químicos foram efetuados cálculos de ΔE_{ab} de acordo com a CIE Δ 2000, utilizando o programa Color Difference Calculator (LINDBLOOM, 2016). Os dados de ΔE_{ab} das amostras e suas classificações estão apresentados na Tabela 26.

Tabela 26. Diferenças colorimétricas entre as amostras PSZC50a e PSZC50a puras e suas respectivas amostras após os ensaios de estabilidade química.

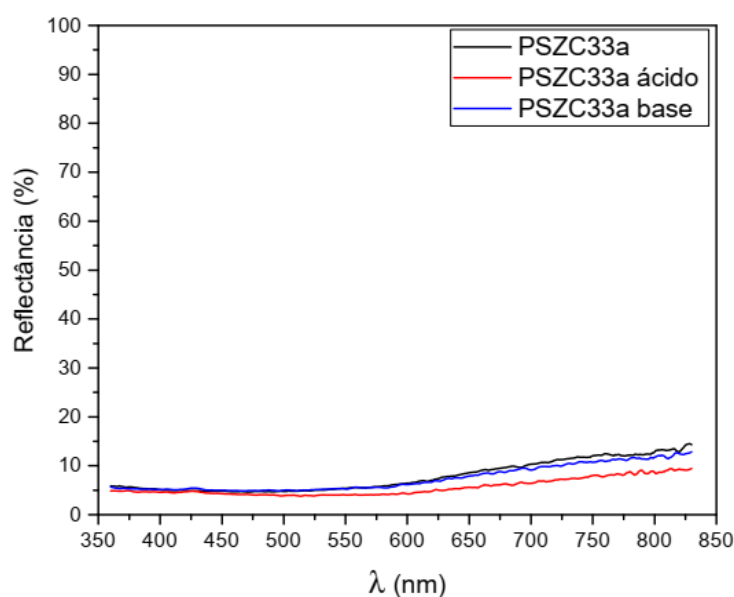
Amostras	ΔE	Classificação
PSZC50a-PSZC50a (ácido)	2,7843	Distinguível
PSZC50a-PSZC50a (base)	0,9378	Pequena
PSZR50a-PSZR50a (ácido)	2,9011	Distinguível
PSZR50a-PSZR50a (base)	1,1347	Pequena

Fonte: (SILVA; PETTER; SCHNEIDER, 2000).

De acordo com os resultados de ΔE_{ab} as amostras PAZC50a e PAZR50a apresentam variações colorimétricas consideradas pequenas (ou distinguíveis) entre si, sendo estas diferenças justificadas devido aos mesmos motivos mencionados anteriormente.

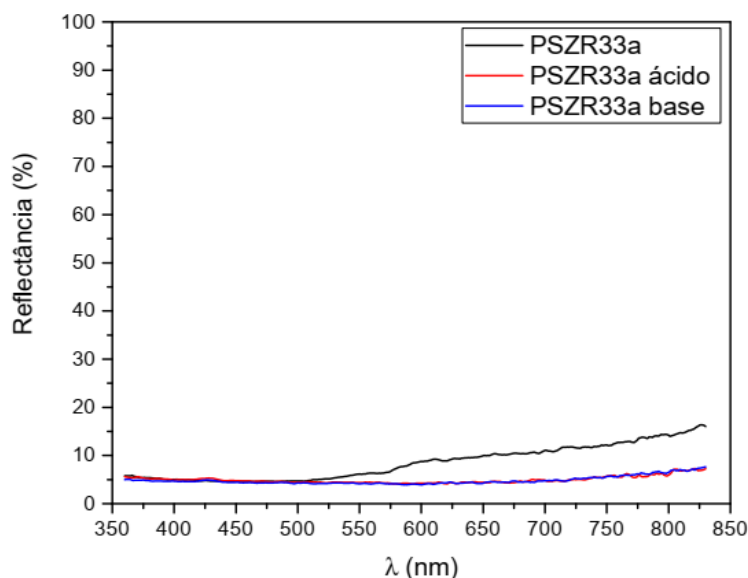
As curvas de reflectância difusa das amostras PSZC33a e PSZR33a são apresentadas na Figura 54 e Figura 55.

Figura 54. Curvas de reflectância difusa da amostra PSZC33a após ensaios de estabilidade química.



Fonte: O autor.

Figura 55. Curvas de reflectância difusa da amostra PSZR33a após ensaios de estabilidade química.



Fonte: O autor.

A partir da análise das curvas de reflectância foi possível observar que os pigmentos PSZC33a e PSZR33a apresentaram uma redução de sua reflectividade entre 550 nm e 850 nm, indicando uma possível perda de coloração dos pigmentos após os ensaios de estabilidade química.

A fim de avaliar a variação de cor dos pigmentos puros e dos pós submetidos aos ataques químicos foram efetuados cálculos de ΔE_{ab} de acordo com a CIE Δ 2000, utilizando o programa Color Difference Calculator (LINDBLOOM, 2016). Os dados de ΔE_{ab} das amostras e suas classificações estão apresentados na Tabela 27.

Tabela 27. Diferenças colorimétricas entre as amostras PSZC33a e PSZR33a puras e suas respectivas amostras após os ensaios de estabilidade química.

Amostras	ΔE	Classificação
PSZC33a-PSZC33a (ácido)	5,4828	Facilmente distinguível
PSZC33a-PSZC33a (base)	1,6561	Distinguível
PSZR33a-PSZR33a (ácido)	3,2776	Facilmente distinguível
PSZR33a-PSZR33a (base)	2,4372	Distinguível

Fonte: (SILVA; PETTER; SCHNEIDER, 2000).

De acordo com os resultados de ΔE_{ab} foi possível observar que as PSZC33a e PSZR33a apresentam variações colorimétricas consideradas distinguíveis (ou facilmente distinguíveis) entre si e que embora precisos estes

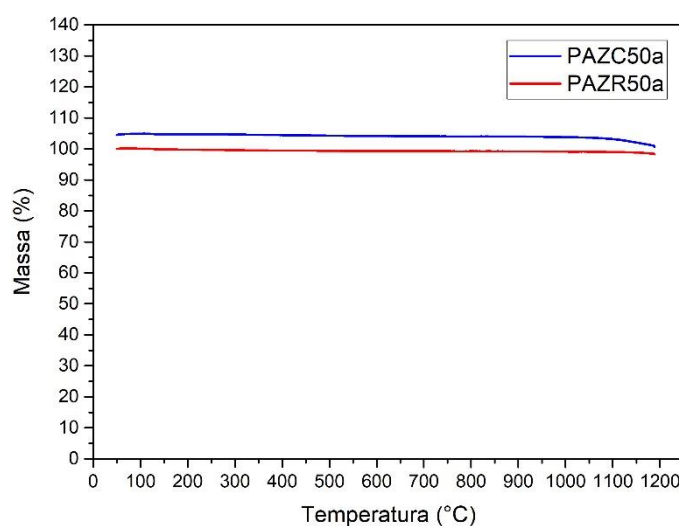
resultados desconsideram diversas limitações do olho humano que podem afetar a percepção de cor ou a diferença entre elas.

5.5.3 Estabilidade Térmica

5.5.3.1 Pilhas alcalinas

As curvas de termogravimetria das amostras PAZC50a e PAZR50a são apresentadas na Figura 56.

Figura 56. Curvas de termogravimetria das amostras PAZC50a e PAZR50a

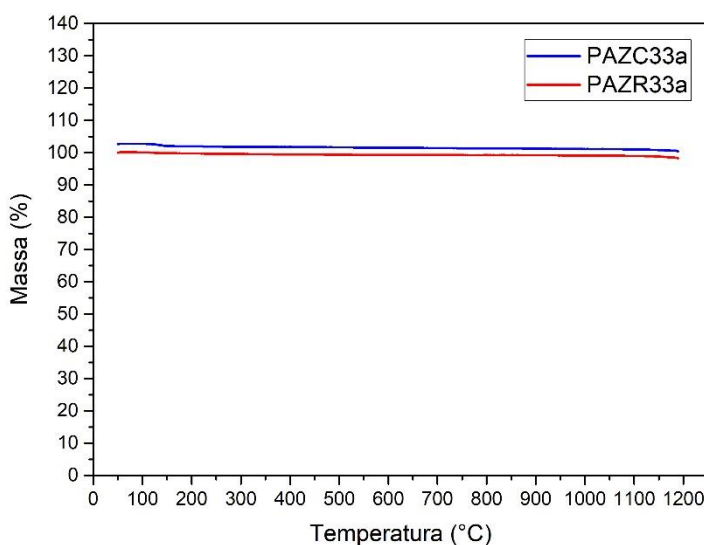


Fonte: O autor.

A partir da análise da Figura 56 foi possível observar que nenhuma das amostras apresentou perdas de massa significativas ao longo da faixa de temperatura estudada, evidenciando a formação de pigmentos termicamente estáveis.

As curvas de termogravimetria das amostras PAZC33a e PAZR33a são apresentadas na Figura 57.

Figura 57. Curvas de termogravimetria das amostras PAZC33a e PAZR33a.



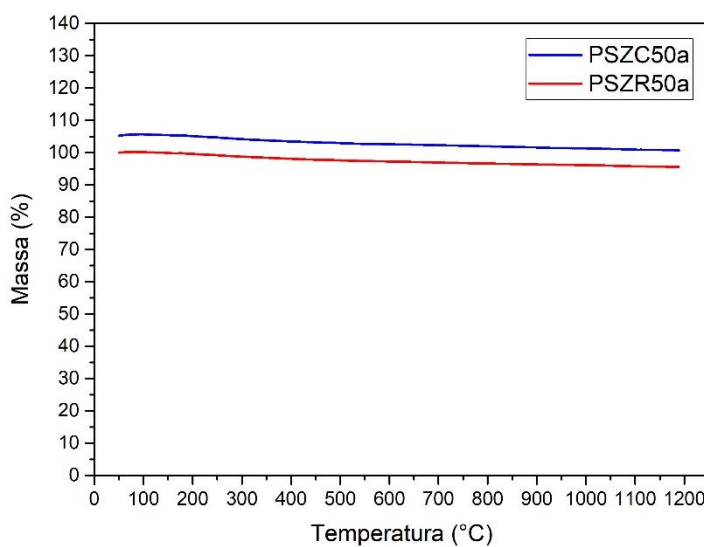
Fonte: O autor.

A análise das curvas de TG revelou que as amostras PAZC33a e PAZR33a são estáveis entre 50°C e 1200°C, não sendo observadas variações de massa significativas para nenhuma das amostras.

5.5.3.2 Pilhas secas

As curvas de termogravimetria das amostras PSZC50a e PSZR50a são apresentadas na Figura 58.

Figura 58. Curvas de termogravimetria das amostras PSZC50a e PSZR50a.

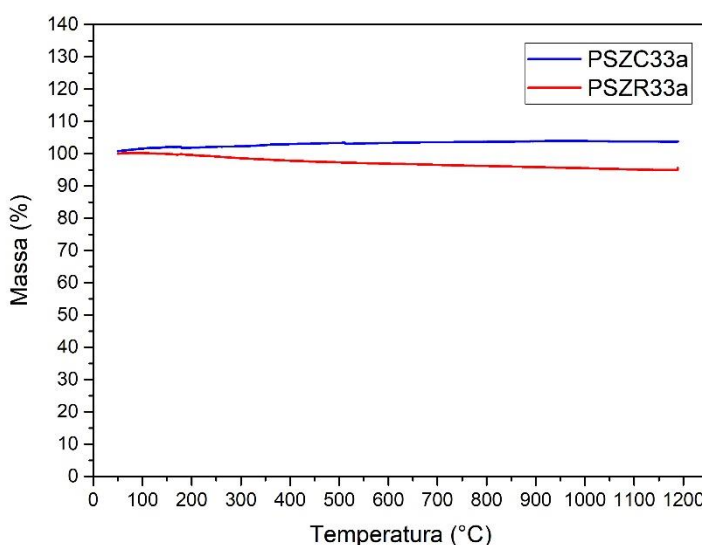


Fonte: O autor.

Analisando-se as curvas de TG foi possível observar que as amostras PSZC50a e PSZR50a não apresentaram perdas de massa significativas ao longo de toda rampa de aquecimento, evidenciando a formação de pigmentos termicamente estáveis.

As curvas de termogravimetria das amostras PSZC33a e PSZR33a são apresentadas na Figura 59.

Figura 59. Curvas de termogravimetria das amostras PSZC33a e PSZR33a



Fonte: O autor.

Através da análise da Figura 59 foi possível observar que a amostra PSZC33a apresentou um ganho de massa de aproximadamente 5 % ao longo de toda rampa de aquecimento, evidenciando a ocorrência de um possível processo de oxidação. A amostra PSZR33a, no entanto, não apresentou variações de massa significativas na faixa de temperatura estudada, evidenciando a formação de um pigmento termicamente estável.

5.6 Aplicações

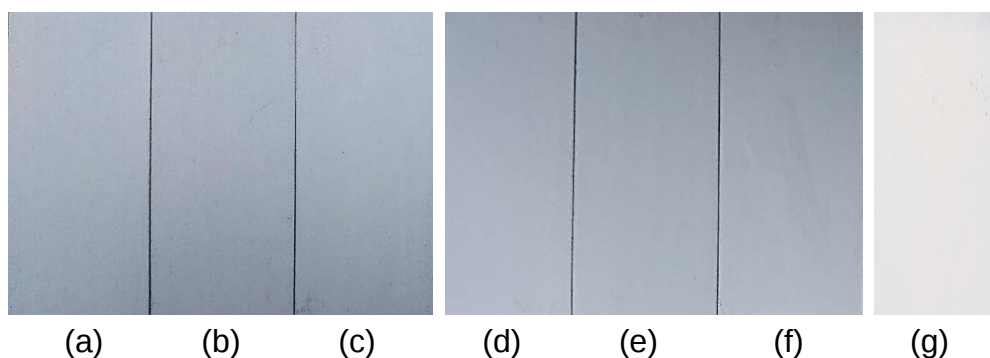
Dentre as propriedades apresentadas por um pigmento as mais importantes são, naturalmente, as propriedades óticas, principalmente a capacidade de fornecer: cor, cobertura e opacidade. Nesse sentido, foi avaliada a viabilidade de aplicação dos pigmentos em tintas, polímeros e cerâmicas. (CASQUEIRA; SANTOS, 2008).

5.6.1 Tintas

5.6.1.1 Pilhas alcalinas

A Figura 60 apresenta o resultado da aplicação dos pigmentos PAZC50 e PAZR50 em tinta comercial branca.

Figura 60. Lâminas de vidro recobertas com as misturas de tinta e pigmentos (a) PAZC50a, (b) PAZC50b, (c) PAZC50c, (d) PAZR50a, (e) PAZR50b e (f) PAZR50c e (g) tinta branca.

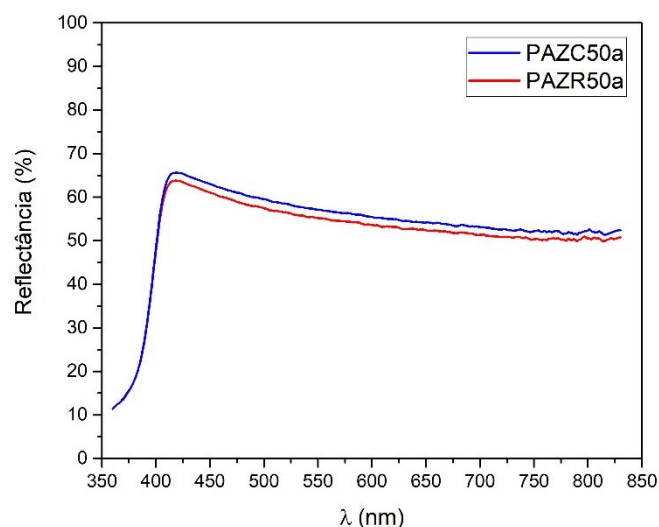


Fonte: O autor.

Através da análise da aplicação foi possível observar que as amostras PAZC50a e PAZR50a apresentaram boa dispersão nas tintas conferindo simultaneamente tingimento e cobertura. No que diz respeito à coloração, as tintas revelaram-se em tons de cinza muito semelhantes entre si, evidenciando a reprodutibilidade de cor.

A Figura 61 apresenta as curvas de reflectância difusa das lâminas recobertas com as tintas obtidas a partir das amostras PAZC50a e PAZR50a.

Figura 61. Curvas de reflectância difusa das lâminas recobertas com as misturas de tinta obtidas a partir das amostras PAZC50a e PAZR50a.

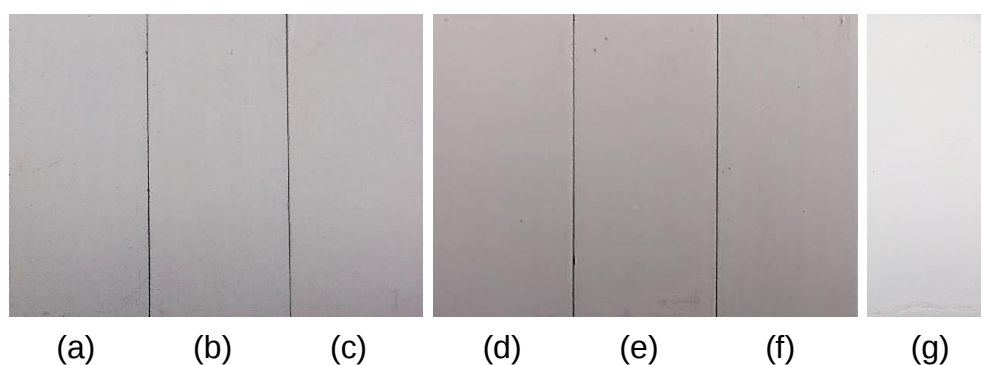


Fonte: O autor.

A análise das curvas de reflectância revelou a presença de uma borda de absorção próxima a 400 nm, característica do óxido de titânio (TiO_2), pigmento branco comum usado em tintas. Além disso, como o pigmento de TiO_2 é branco, houve um aumento da reflectividade dos pigmentos para valores acima de 60 %.

A Figura 62 apresenta o resultado da aplicação dos pigmentos PAZC33 e PAZR33 em tinta comercial branca.

Figura 62. Lâminas de vidro recobertas com as misturas de tinta e pigmentos (a) PAZC33a, (b) PAZC33b, (c) PAZC33c, (d) PAZR33a, (e) PAZR33b e (f) PAZR33c e (g) tinta branca.



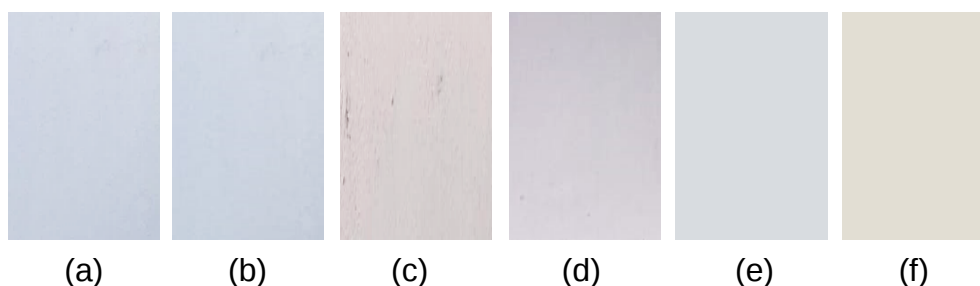
Fonte: O autor.

A análise da Figura 62 revelou que, de modo semelhante às amostras com adição de 50 % em mol de óxido de zinco, os pigmentos PAZC33 e PAZR33

apresentaram boa dispersão na tinta, conferindo simultaneamente tingimento e cobertura. No que diz respeito à coloração, as tintas também se revelaram em tons de cinza muito semelhantes entre si, evidenciando a reprodutibilidade da cor.

A Figura 63 apresenta a comparação entre as tintas experimentais e tintas comerciais similares, cujas cores são disponibilizadas no site da empresa Suvinil.

Figura 63. Comparação entre as tintas (a) PAZC50a, (b) PAZR50a, (c) PAZC33a, (d) PAZR33a, (e) Ar puro (comercial) e (f) Nó de marinho (comercial).

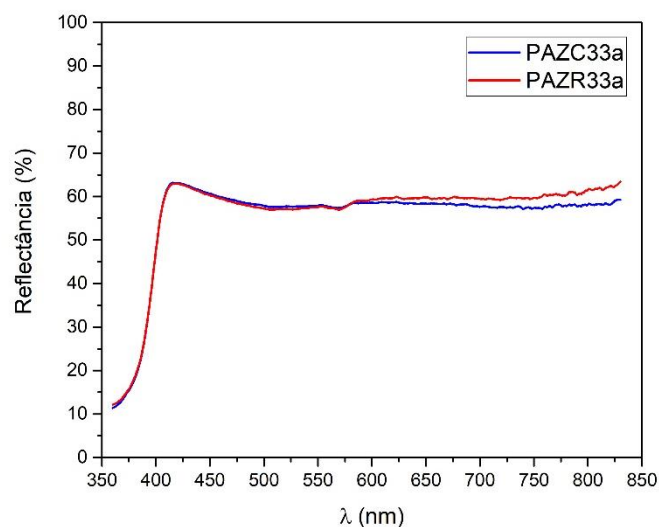


Fonte: <https://www.suvinil.com.br/cores/encontre-sua-cor/familias/marrons-e-cinzas/tonalidades>.

A análise da Figura 63 revelou que as tintas experimentais se aproximam de tonalidades encontradas comercialmente e que, embora o cinza seja naturalmente conhecido como uma cor enfadonha, esta funciona muito bem para decoração de ambientes internos e externos, uma vez que representa neutralidade. Sendo assim é possível afirmar que as tintas experimentais obtidas a partir de componentes de pilhas alcalinas apresentam potencial comercial.

A Figura 64 apresenta as curvas de reflectância difusa das lâminas recobertas com as tintas obtidas a partir das amostras PAZC33a e PAZR33a.

Figura 64. Curvas de reflectância difusa das lâminas recobertas com as misturas de tinta obtidas a partir das amostras PAZR50a e PAZR33a.



Fonte: O autor.

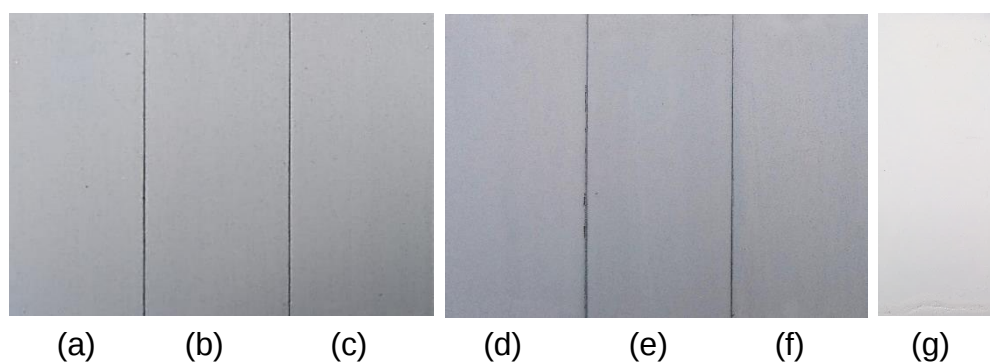
Assim como as amostras PAZC50 e PAZR50, as curvas de reflectância da Figura 64 revelaram a presença de uma borda de absorção próxima a 400 nm, característica do óxido de titânio (TiO_2), pigmento branco comum usado em tintas. Também foi observado um aumento da reflectividade dos pigmentos para valores acima de 60 %.

5.6.1.2 Pilhas secas

A Figura 65

Figura 65 apresenta o resultado da aplicação dos pigmentos PSZC50 e PSZR50 em tinta comercial branca.

Figura 65. Lâminas de vidro recobertas com as misturas de tinta e pigmentos (a) PSZC50a, (b) PSZC50b, (c) PSZC50c, (d) PSZR50a, (e) PSZR50b e (f) PSZR50c e (g) tinta branca.

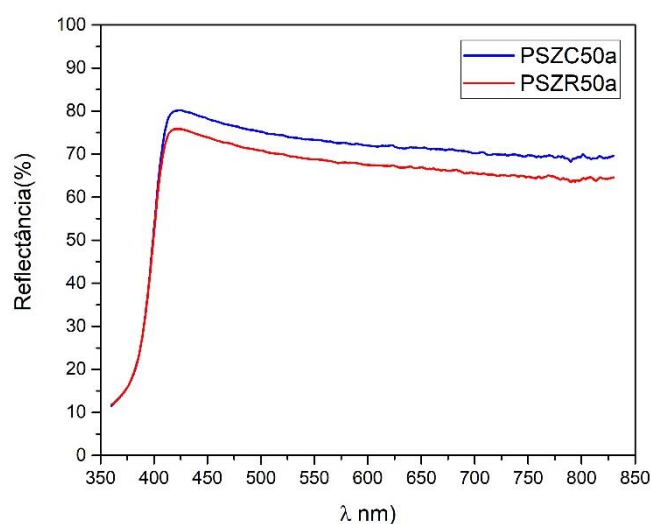


Fonte: O autor.

A análise das aplicações revelou que os pigmentos PSZC50 e PSZR50 não dispersaram adequadamente nas tintas, permitindo a visualização das partículas a olho nu. A redução do desempenho dessas amostras poderia ser explicada devido ao tamanho médio das partículas ser superior ao limite máximo de tamanho de partícula aceitável para esta aplicação que seria entre 0,1 μm e 2 μm . Este problema poderia ser resolvido através da adição de uma etapa de moagem.

Como as amostras PSZC50 e PSZR50 não apresentaram resultados satisfatórios para aplicação em tintas as mesmas não foram comparadas a tintas comerciais. A Figura 66 apresenta as curvas de reflectância difusa das tintas obtidas a partir das amostras PSZC50a e PSZR50a.

Figura 66. Curvas de reflectância difusa das lâminas recobertas com as misturas de tinta obtidas a partir das amostras PSZC50a e PSZR50a.

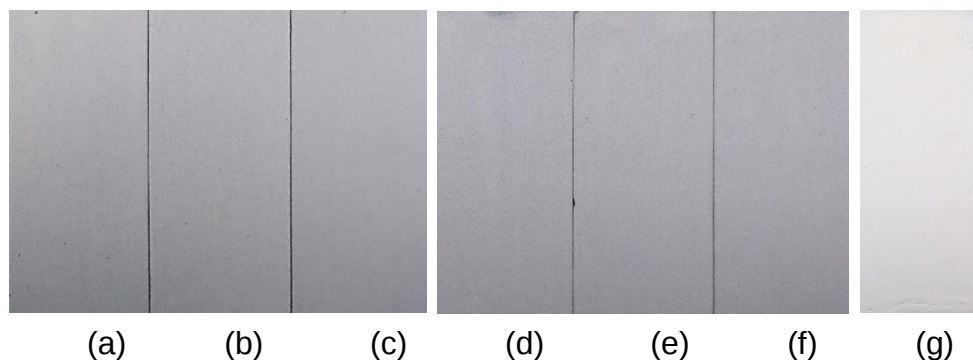


Fonte: O autor.

De modo semelhante às amostras de pilhas alcalinas, as curvas de reflectância revelaram a presença de uma borda de absorção próxima a 400 nm, característica do óxido de titânio (TiO_2), pigmento branco comum usado em tintas. Além disso, como o TiO_2 é branco e os pigmentos não dispersaram adequadamente houve um aumento da reflectividade dos pigmentos para valores acima de 70 %.

A Figura 67 apresenta o resultado da aplicação dos pigmentos PSZR50 e PSZR33 em tinta comercial branca.

Figura 67. Lâminas de vidro recobertas com as misturas de tinta e pigmentos (a) PSZC33a, (b) PSZC33b, (c) PSZC33c, (d) PSZR33a, (e) PSZR33b e (f) PSZR33c e (g) tinta branca.

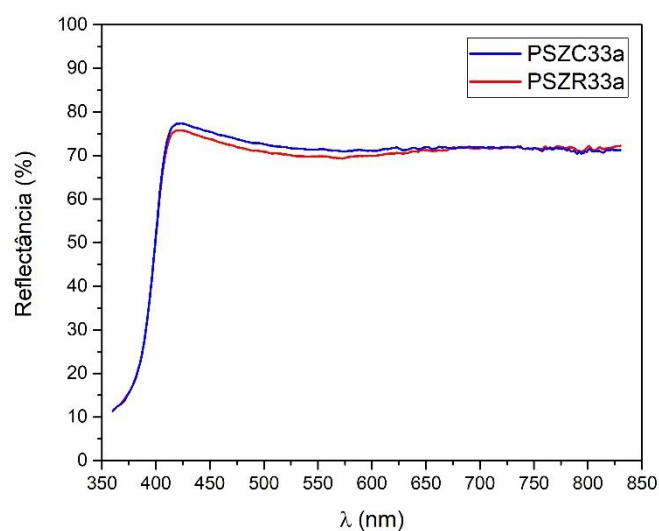


Fonte: O autor.

De modo semelhante ao que foi observado para as amostras PSZC50 e PSZR50, os pigmentos PSZC33 e PSZR33 não dispersaram adequadamente nas tintas, permitindo a visualização das partículas a olho nu. Sendo assim, não foram capazes de fornecer o tingimento e a cobertura necessários às lâminas. Novamente, este problema poderia ser resolvido a partir da adição de uma etapa de moagem.

A Figura 68 apresenta as curvas de reflectância difusa das lâminas recobertas com as misturas de tinta obtidas a partir das amostras PSZC33a e PSZR33a.

Figura 68. Curvas de reflectância difusa das lâminas recobertas com as misturas de tinta obtidas a partir das amostras PSZC33a e PSZR33a.



Fonte: O autor.

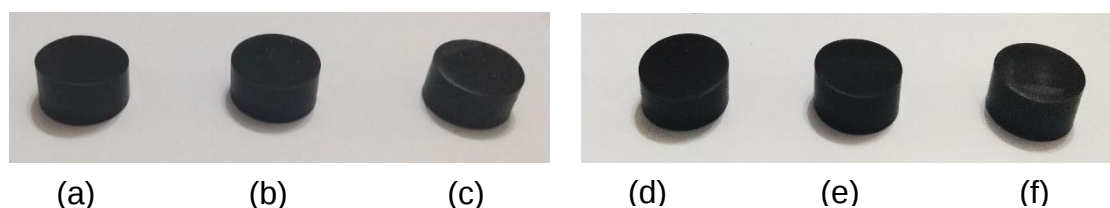
As curvas de reflectância revelaram a presença de uma borda de absorção próxima a 400 nm, característica do óxido de titânio (TiO_2), pigmento branco comum usado em tintas. Além disso, como o pigmento de TiO_2 é branco e os pigmentos não dispersaram de forma adequada houve um aumento da reflectividade dos pigmentos para valores acima de 70 %.

5.6.2 Polímeros

5.6.2.1 Pilhas alcalinas

A Figura 69 apresenta o resultado da aplicação dos pigmentos PAZC50 e PAZR50 na coloração de polimetacrilato de metila (PMMA).

Figura 69. Pastilhas resultantes da aplicação dos pigmentos (a) PAZC50a, (b) PAZC50b e (c) PAZC50c, (d) PAZR50a, (e) PAZR50b e (f) PAZR50c na coloração de PMMA.



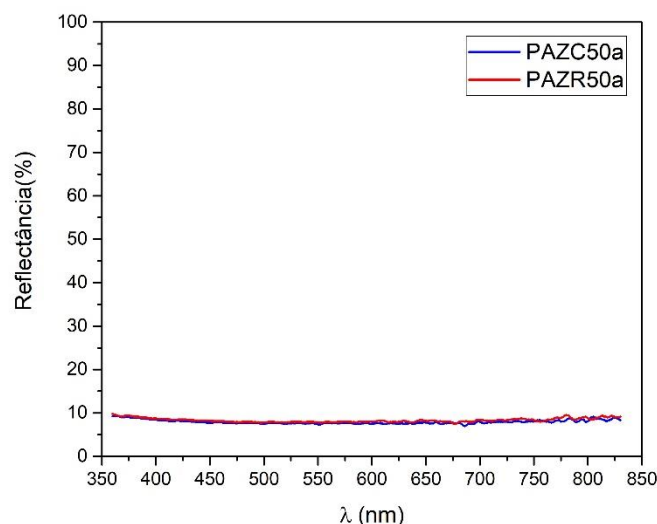
Fonte: O autor.

Através da análise da Figura 69 foi possível observar que os pigmentos PAZC50 e PAZR50 apresentam elevado poder pigmentante, rendendo opacidade à matriz. No que diz respeito à coloração, as pastilhas revelaram-se em tons escuros entre o preto e o marrom.

Não foram observados defeitos referentes à incompatibilidade entre nenhum dos componentes da mistura: polímero, resina e pigmento. Os pequenos defeitos encontrados nas pastilhas ocorreram exclusivamente por falhas no processo de prensagem, principalmente, relacionadas ao tempo de polimerização e retirada das pastilhas do molde.

A Figura 70 apresenta as curvas de reflectância difusa dos polímeros coloridos a partir das amostras PAZC50a e PAZR50a.

Figura 70. Curvas de reflectância difusa das pastilhas obtidas a partir das amostras PAZC50a e PAZR50a.

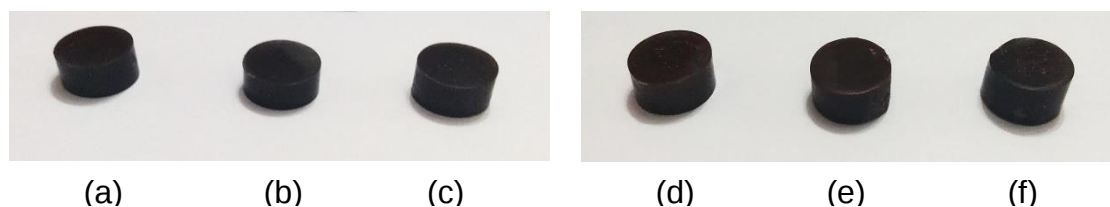


Fonte: O autor.

No que diz respeito às curvas de reflectância foi possível observar que de modo semelhante aos pós iniciais os polímeros não absorviam em comprimentos de ondas específicos, indicando a contribuição de diversas cores na tonalidade final das pastilhas. A baixa reflectividade associada à ausência de bandas de reflexão resultou na obtenção de polímeros em tons escuros entre o preto e o marrom.

A Figura 71 apresenta o resultado da aplicação dos pigmentos PAZC33 e PAZR33 na coloração de polimetacrilato de metila (PMMA).

Figura 71. Pastilhas resultantes da aplicação dos pigmentos (a) PAZC33a, (b) PAZC33b e (c) PAZC33c, (d) PAZR33a, (e) PAZR33b e (f) PAZR33c na coloração de PMMA.



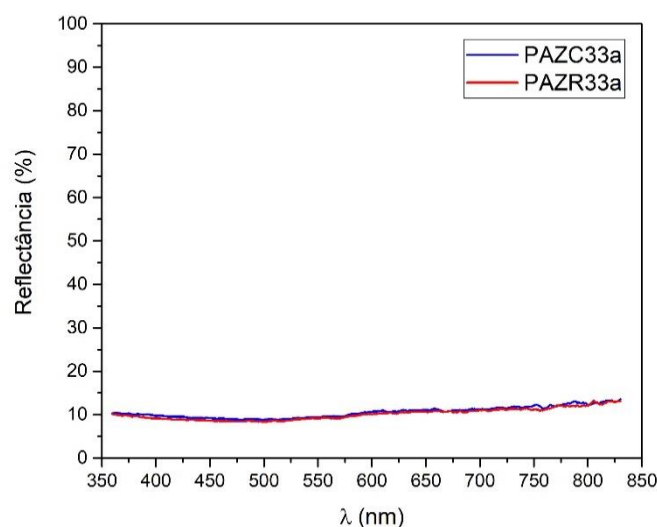
Fonte: O autor.

A partir da análise da Figura 71 foi possível observar que os pigmentos PAZC33 e PAZR33 também apresentam elevado poder pigmentante e que são capazes de render opacidade a matriz. Quanto à coloração, as pastilhas apresentam-se em tons de marrom muito semelhantes entre si, evidenciando a

reprodutibilidade da cor. Novamente, não foram observados defeitos referentes à incompatibilidade entre nenhum dos componentes da mistura, sendo os defeitos observados associados a falhas no processo de prensagem.

A Figura 72 apresenta as curvas de reflectância difusa dos polímeros coloridos a partir das amostras PAZC33a e PAZR33a.

Figura 72. Curvas de reflectância difusa das pastilhas obtidas a partir das amostras PAZC33a e PAZR33a.



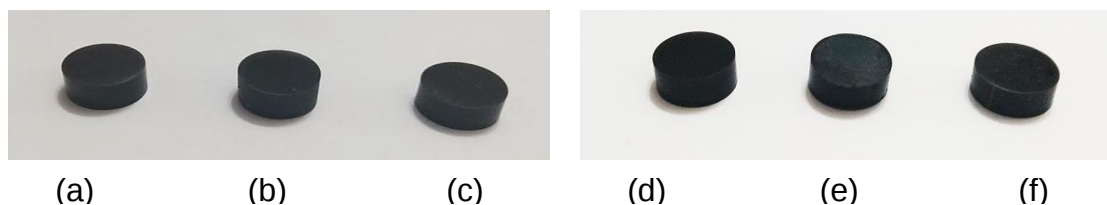
Fonte: O autor.

As curvas de reflectância revelaram que assim como os pós iniciais as amostras PAZC33a e PAZR33a não refletiam em comprimentos de ondas específicos, indicando a contribuição de diversas cores na tonalidade final dos polímeros. A baixa reflectividade associada à ausência de bandas de reflexão resultou na obtenção de polímeros em tons escuros entre o preto e o marrom.

5.6.2.2 Pilhas secas

A Figura 73 apresenta o resultado da aplicação dos pigmentos PSZC50 e PSZR50 na coloração de polimetacrilato de metila (PMMA).

Figura 73. Pastilhas resultantes da aplicação dos pigmentos (a) PSZC50a, (b) PSZC50b e (c) PSZC50c, (d) PSZR50a, (e) PSZR50b e (f) PSZR50c na coloração de PMMA.



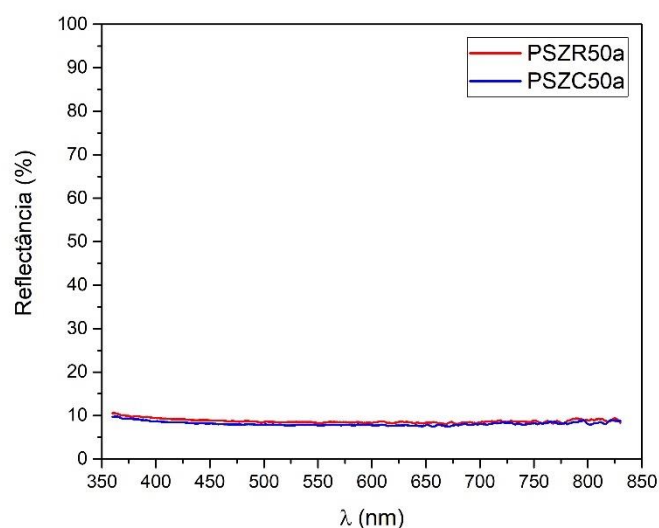
Fonte: O autor.

Através da análise das aplicações foi possível observar que os pigmentos PSZC50 e PSZR50 apresentaram elevado poder pigmentante e renderam opacidade a matriz. Quanto à coloração, as pastilhas apresentaram-se em tons escuros entre o preto e o marrom.

De modo semelhante às amostras de pilhas alcalinas, não foram observados defeitos referentes à incompatibilidade entre nenhum dos componentes da mistura. Os pequenos defeitos encontrados ocorreram exclusivamente por falhas no processo de prensagem, principalmente relacionadas ao tempo de polimerização e retirada das pastilhas do molde.

A Figura 74 apresenta as curvas de reflectância difusa dos polímeros coloridos a partir das amostras PSZC50a e PSZR50a.

Figura 74. Curvas de reflectância difusa das pastilhas obtidas a partir das amostras PSZC50a e PSZR50a.



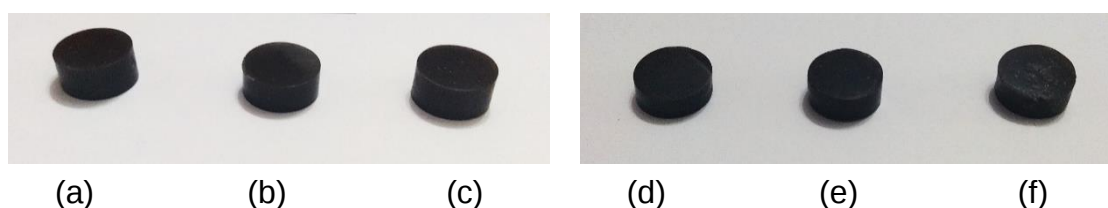
Fonte: O autor.

As curvas de reflectância da Figura 74 revelaram que assim como os pós iniciais as pastilhas PSZC50a e PSZR50a não absorviam em comprimentos de

ondas específicos, indicando a contribuição de diversas cores na tonalidade final dos polímeros. A baixa reflectividade associada à ausência de bandas de reflexão resultou, novamente, na obtenção de polímeros em tons escuros entre o preto e o marrom.

A Figura 75 apresenta o resultado da aplicação dos pigmentos PSZC33 e PSZR33 na coloração de polimetacrilato de metila (PMMA).

Figura 75. Pastilhas resultantes da aplicação dos pigmentos (a) PSZC33a, (b) PSZC33b e (c) PSZC33c, (d) PSZR33a, (e) PSZR33b e (f) PSZR33c na coloração de PMMA.

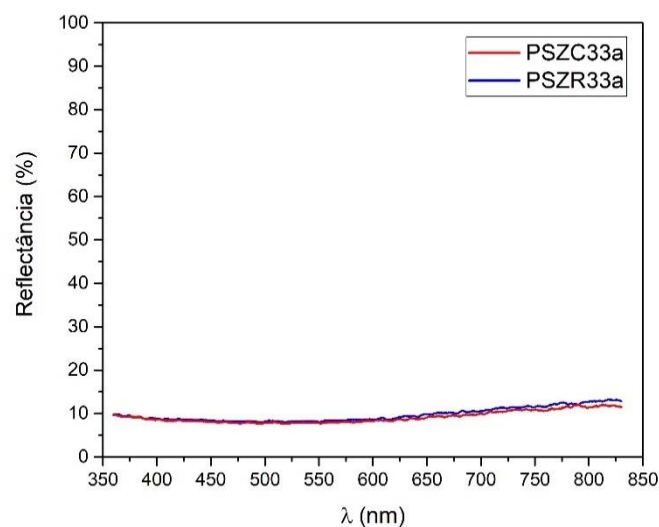


Fonte: O autor.

A análise das aplicações revelou que os pigmentos PSZC33 e PSZR33 apresentaram elevado poder pigmentante e renderam opacidade a matriz. Quanto à coloração, os polímeros apresentaram-se em tons escuros entre o preto e o marrom. Novamente, não foram observados defeitos referentes à incompatibilidade entre nenhum dos componentes da mistura, sendo os pequenos defeitos encontrados associados a falhas no processo de prensagem, principalmente referente ao tempo de polimerização.

A Figura 76 apresenta as curvas de reflectância difusa dos polímeros obtidos a partir das amostras PSZC33a e PSZR33a.

Figura 76. Curvas de reflectância difusa das pastilhas obtidas a partir das amostras PSZC33a e PSZR33a.



Fonte: O autor.

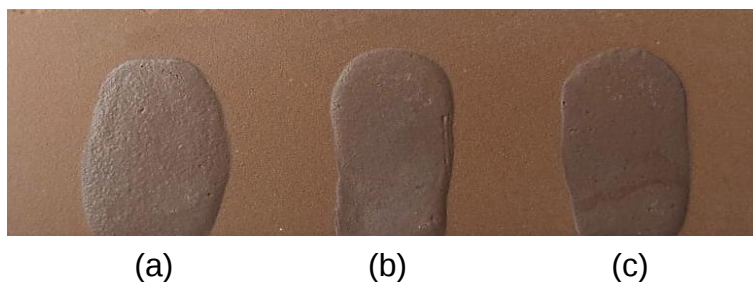
Através da análise das curvas de reflectância foi possível observar que assim como os pós iniciais os polímeros PSZR50a e PSZR33a não absorviam em comprimentos de ondas específicos, indicando a contribuição de diversas cores na tonalidade final dos polímeros. Novamente, a baixa reflectividade associada à ausência de bandas de reflexão resultou na obtenção de polímeros em tons escuros entre o preto e o marrom.

5.6.2 Cerâmicas

5.6.2.1 Pilhas alcalinas

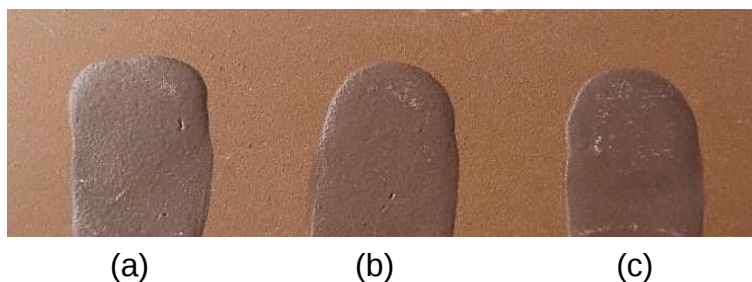
As peças cerâmicas esmaltadas com as amostras PAZC50 e PAZR50 são apresentadas na Figura 77 e Figura 78.

Figura 77. Aplicação dos pigmentos (a) PAZC50a, (b) PAZC50b e (c) PAZC50c em peças cerâmicas.



Fonte: O autor.

Figura 78. Aplicação dos pigmentos (a) PAZR50a, (b) PAZR50b e (c) PAZR50c em peças cerâmicas.



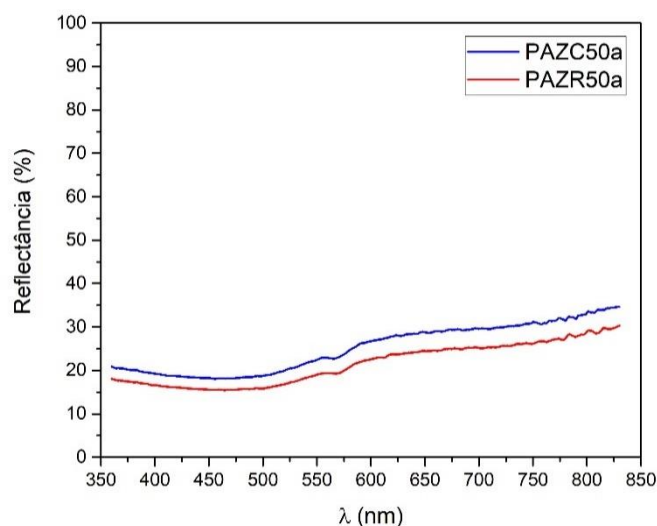
Fonte: O autor.

Através da análise das aplicações foi possível observar que as amostras PAZC50 e PAZR50 resultaram em esmaltes com superfícies opacas e de cobertura grosseira, indicando uma possível incompatibilidade entre os pigmentos e a frita.

Neste caso, a redução no desempenho destes pigmentos para a aplicação como pigmentos cerâmicos poderia ser justificada devido a presença de diversas fases secundárias que, em altas temperaturas, podem sofrer processos de redução.

A Figura 79 apresenta as curvas de reflectância difusa dos esmaltes cerâmicos obtidos a partir das amostras PAZC50a e PAZR50a.

Figura 79. Curvas de reflectância difusa dos esmaltes cerâmicos obtidos a partir das amostras PAZC50a e PAZR50a.

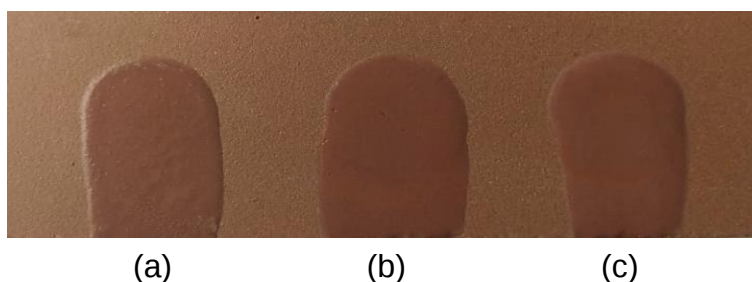


Fonte: O autor.

A partir da análise da Figura 79 foi possível observar que as amostras PAZC50a e PAZR50a não absorviam em comprimentos de onda específicos, indicando a contribuição de diversas cores na tonalidade final do esmalte. Observou-se, no entanto, uma região de maior reflectância entre 575 nm e 800 nm, indicando uma maior contribuição das cores amarelo, laranja e vermelho.

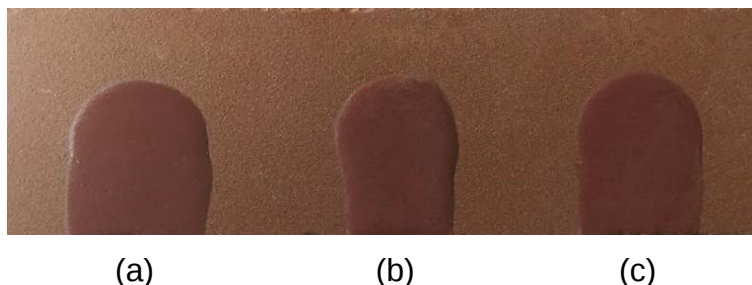
As peças cerâmicas esmaltadas com as amostras PAZC33 e PAZR33 são apresentadas na Figura 80 e Figura 81.

Figura 80. Aplicação dos pigmentos (a) PAZC33a, (b) PAZC33b e (c) PAZC33c em peças cerâmicas.



Fonte: O autor.

Figura 81. Aplicação dos pigmentos (a) PAZR33a, (b) PAZR33b e (c) PAZR33c em peças cerâmicas.



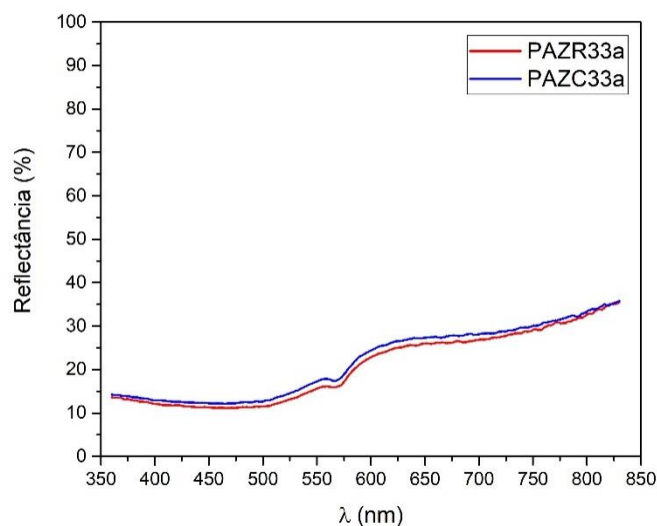
Fonte: O autor.

Através da análise da Figura 80 e Figura 81 foi possível observar que às amostras PAZC33 e PAZR33 resultaram em esmaltes com superfícies lisas, com brilho e na presença de poucos defeitos, indicando que estes não eram atacados pela frita.

No que diz respeito à coloração, os esmaltes revelaram-se em tons de marrom muito semelhantes entre si, evidenciando a reprodutibilidade de cor. Além disso, todos os esmaltes apresentaram elevada opacidade, escondendo a coloração do suporte cerâmico mesmo sem o uso de engobe (fundo branco).

A Figura 82 apresenta as curvas de reflectância difusa dos esmaltes cerâmicos obtidos a partir das amostras PAZC33a e PAZR33a.

Figura 82. Curvas de reflectância difusa dos esmaltes cerâmicos obtidos a partir das amostras PAZC33a e PAZR33a.



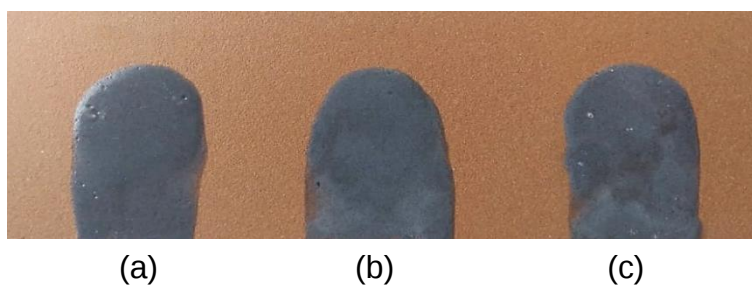
Fonte: O autor.

A análise da Figura 82 revelou que as amostras PAZC33a e PAZR33a não absorviam em comprimentos de onda específicos, indicando a contribuição de diversas cores na tonalidade final do esmalte. Observou-se, no entanto, uma região de maior reflectância entre 575 nm e 800 nm, indicando uma maior contribuição das cores amarelo, laranja e vermelho.

5.6.2.2 Pilhas secas

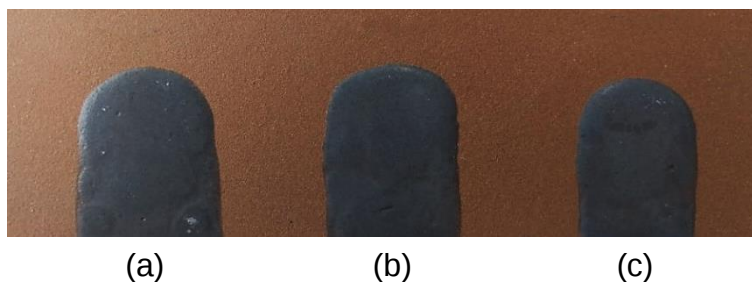
As peças cerâmicas esmaltadas com as amostras PSZC50 e PSZR50 são apresentadas na Figura 83 e Figura 86.

Figura 83. Aplicação dos pigmentos (a) PSZC50a, (b) PSZC50b e (c) PSZC50c em peças cerâmicas.



Fonte: O autor.

Figura 84. Aplicação dos pigmentos (a) PSZR50a, (b) PSZR50b e (c) PSZR50c em peças cerâmicas.

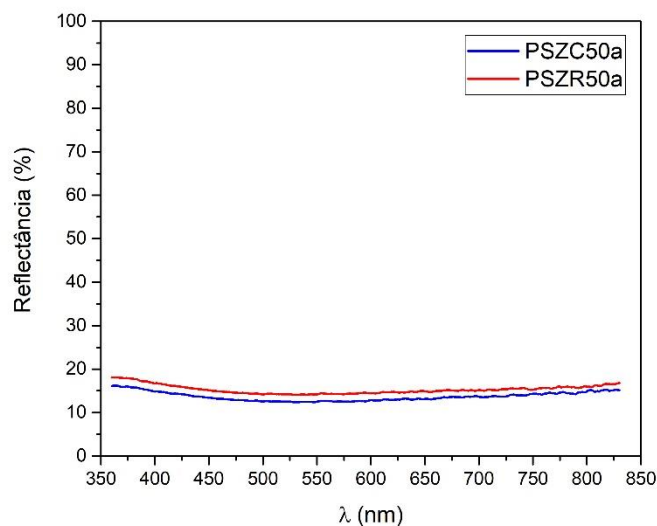


Fonte: O autor.

Através da análise das aplicações foi possível observar que as amostras PSZC50 e PSZR50 resultaram em esmaltes com superfícies lisas, com brilho e na presença de poucos defeitos, indicando que os pigmentos não eram atacados pela frita. No que diz respeito à coloração, os esmaltes revelaram-se em tons de cinza escuro muito semelhantes entre si, evidenciando a reprodutibilidade de cor das amostras.

A Figura 85 apresenta as curvas de reflectância difusa dos esmaltes cerâmicos obtidos a partir das amostras PSZC50a e PSZR50a.

Figura 85. Curvas de reflectância difusa dos esmaltes cerâmicos obtidos a partir das amostras PSZC50a e PSZC33a.



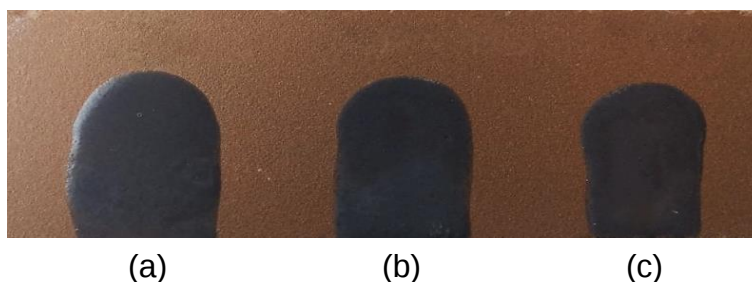
Fonte: O autor.

As curvas de reflectância revelaram que as amostras PSZC50a e PSZC33a não absorviam em comprimentos de onda específicos, indicando a contribuição de diversas cores na tonalidade final dos esmaltes. A ausência de

bandas de reflexão associada a baixa reflectância resultou no desenvolvimento de esmaltes com coloração cinza escura.

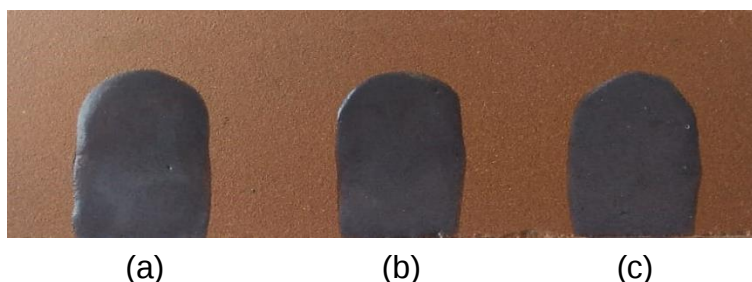
As peças cerâmicas esmaltadas com as amostras PSZC33 e PSZR33 são apresentadas na Figura 86 e Figura 87.

Figura 86. Aplicação dos pigmentos (a) PSZC33a, (b) PSZC33b e (c) PSZC33c em peças cerâmicas.



Fonte: O autor.

Figura 87. Aplicação dos pigmentos (a) PSZR33a, (b) PSZR33b e (c) PSZR33c em peças cerâmicas.

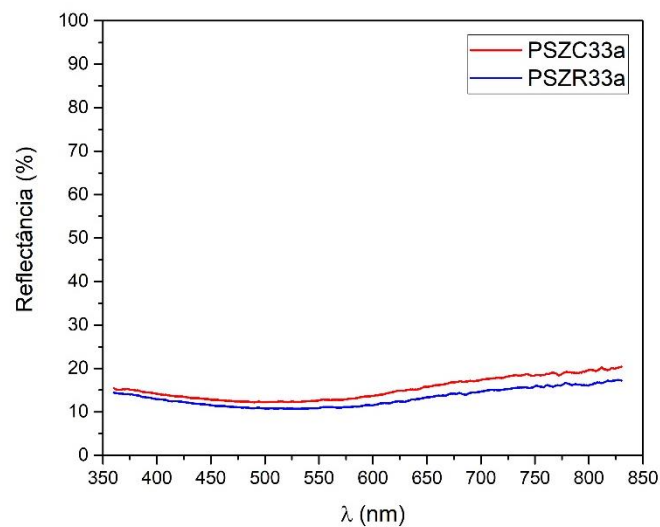


Fonte: O autor.

Através da análise das aplicações foi possível observar que os esmaltes apresentaram superfícies lisas, com brilho e na presença de poucos defeitos, indicando que os pigmentos PSZC33 e PSZR33 não eram atacados pela frita. No que diz respeito à coloração, os esmaltes revelaram-se em tons de cinza escuro muito semelhantes entre si, evidenciando a reprodutibilidade da cor.

A Figura 88 apresenta as curvas de reflectância difusa dos esmaltes cerâmicos obtidos a partir das amostras PSZC33a e PSZR33a.

Figura 88. Curvas de reflectância difusa dos esmaltes cerâmicos obtidos a partir das amostras PSZR50a e PSZR33a.



Fonte: O autor.

As curvas de reflectância revelaram que as amostras PSZC33a e PSZR33a não absorviam em comprimentos de onda específicos, indicando a contribuição de diversas cores na tonalidade final dos esmaltes. A ausência de bandas de reflexão associada a baixa reflectância resultou no desenvolvimento de esmaltes com coloração cinza escura.

6 CONCLUSÃO

A incorporação dos componentes de pilhas alcalinas e pilhas zinco-carbono permitiu a obtenção de pigmentos pretos e marrons com estrutura do tipo espinélio ZnMn_2O_4 , porém com a presença de fases secundárias.

Os pigmentos de pilhas alcalinas e pilhas zinco-carbono apresentaram, de modo geral, estabilidade térmica e química adequada para aplicação como pigmentos cerâmicos.

Os resultados obtidos para as amostras com óxido de zinco comercial e óxido de zinco recuperado foram muito semelhantes entre si, indicando que o óxido de zinco comercial poderia ser substituído pelo óxido de zinco recuperado, permitindo a síntese de pigmentos exclusivamente a partir de componentes de pilhas exauridas.

A adição de óxido de zinco resultou na diferenciação entre as fontes de óxido de manganês, sendo obtidas morfologias totalmente diferentes entre as amostras de pilhas alcalinas e pilhas zinco-carbono.

A adição de 50 % em mol de óxido de zinco resultou, em todos os casos, na formação de uma nova fase secundária (ZnMnO_3) que, em termos técnicos, dificulta a reprodutibilidade das sínteses, reduzindo seu potencial comercial.

Os pigmentos PAZC33 e PAZR33 apresentaram bons resultados para aplicação em tintas, polímeros e cerâmicas, sendo obtidos materiais com qualidade e potencial comercial superior.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar a possibilidade de ajustes nas composições, a fim de obter maior reprodutibilidade de cor;
- Realizar estudos quantitativos como o Refinamento Rietveld para avaliar a presença de fases secundárias.
- Otimizar o processo de prensagem das amostras;
- Analisar a viabilidade de aplicação dos pigmentos para fritas de alta temperatura.
- Realizar testes de estabilidade química nas cerâmicas esmaltadas;

REFERÊNCIAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR 10004. Resíduos Sólidos – Classificação, 2004.
- AFONSO, J. C., BARANDAS, A. P. M. G.; SILVA, G. A. P.; FONSECA, S. G. Processamento da pasta eletrolítica de pilhas usadas, **Química Nova**, v. 26, p. 573-577, 2003.
- ALBUQUERQUE, G. B. de; BALLMAN, T. J. S.; FOLGUERAS, M. V., PRIM, S. R. Síntese de pigmento cerâmico verde com base na estrutura cristalina da wollastonita. **Revista Matéria**. v.21, n.2, pp. 355 – 364, 2016.
- ALMEIDA, R. N.; SANTOS, S. F.; SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B. da.; OGASAWARA, T.; ANDRADE, M. C. de. Síntese de Pigmentos Cerâmicos por Precipitação Química. **Cerâmica**, v. 53, p. 57-61, 2007.
- BARBOSA, R.; BARROS, B. S.; PORTO, R. I.; GAMA, L. Síntese e Caracterização do Espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$ Dopado com Terras Raras. **Revista Matéria**. v. 10, p. 364, 2005.
- BARNETT, J. R.; MILLER, S.; PEARCE, E. Colour and art: A brief history of pigments. **Optics & Laser Technology**, v. 38, n. 4-6, p. 445–453, jun. 2006.
- BERNARDES, A. M.; ESPINOSA, D. C.R.; TENÓRIO, J. A. S. Recycling of Batteries: a Review of Current Processes and Technologies. **Journal of Power Sources**, v. 130, p. 291-298, 2004.
- BOCCHI, N., FERRACIN, L. C., BIAGGIO, S. R., Pilhas e Baterias: Funcionamento e Impacto Ambiental. **Química Nova na Escola**, nº. 11, 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.
- BUXBAUM, G; PFAFF, G. (ed.). **Industrial inorganic pigments**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2008.
- CABRAL, J. M. P. História breve dos pigmentos: 1 - Da arte do homem pré-histórico. **Química**, v. 62, p. 11-18, 1996.
- CABRAL, J. M. P. História breve dos pigmentos: 2 - Da arte Egípcia. **Química**, v. 66, p. 17-24, 1997.

CABRAL, J. M. P. História breve dos pigmentos: 6 – Época Barroca (2ª parte). **Química**, v. 142, p. 21-34, 2016.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. 5ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015.

CÂMARA, S. V.; AFONSO, J. C.; SILVA, L. I. D. da; DOMINGUES, N. N.; NETO, A. A. Simulação do Intemperismo Natural de Pilhas Zinco-Carbono e Alcalinas. **Química Nova**. Vol. 35, nº 1, p. 83, 2012.

CANDEIA, R. A.; SOUZA, M. A. F.; BERNARDI, M. B. I.; MAESTRELLI, S. C.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A.G.; LONGO, E. MgFe_2O_4 pigment obtained at low temperature. **Materials Research Bulletin**. v. 41, p.183-190, 2006.

CASQUEIRA, R. de G.; SANTOS, S. F. **Pigmentos inorgânicos: propriedades, métodos de síntese e aplicações**. Série Rochas ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

CLARK, R. N. Spectroscopy of Rocks and Minerals, and Principles of Spectroscopy. In: RENCZ, A. N. Manual of Remote Sensing, v. 3, John Wiley and Sons, New York, p. 3-58, 1999.

COIMBRA; M. A.; LIBARDI, W.; MORELLI; M. R. Utilização de rejeitos de pilha zinco-carvão em argamassas e concretos de cimento Portland. **Cerâmica**, v. 50, p. 300-307, 2004.

COSTA, A. F.; PIMENTEL, P. M.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; AQUINO, F. M. Síntese e caracterização de espinélios à base de ferritas com gelatina como agente direcionador. **Cerâmica**, v.57, p. 352-355, 2011.

COSTA, A. F.; PIMENTEL, P. M.; AQUINO, F. M.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; SANTOS, I. M. G. Gelatin synthesis of CuFe_2O_4 and CuFeCrO_4 ceramic pigments. **Materials Letters**. v. 112, p. 58-61, 2013.

COSTA, A. F.; PIMENTEL, P. M.; MELO, D. M. A.; CÂMARA, M. S. C.; CHANTELE, L.; MELO, M. A. F.; MEDEIROS, R. L. B. A. Preparação de pigmentos de aluminatos de cobalto para aplicação em vidrados cerâmicos. **Cerâmica**, v. 62, p. 179-185, 2016.

Crystallography Open Database. Open-access collection of crystal structures of organic, inorganic, metal-organic compounds and minerals, excluding biopolymers. Disponível em: <http://www.crystallography.net/cod/>. Acesso em 08 de fevereiro de 2018.

CULLITY, B. D. **Elements of X-RAY diffraction**. 2ª. ed. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1956.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DIAS, C. de. A. Produção de Pigmentos Inorgânicos a base de $ZrSiO_4$ com Incorporação de Pasta Eletrolítica de Pilhas. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2009.

FERRETTI, M. Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de Raios X (FRX) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais. **Revista CPC**, n. 7, p. 74-98, São Paulo, 2009.

FILHO, V. F. N. Apostila de Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (Ed-Xrf) e Por Reflexão Total (TXRF). Depto de Ciências Exatas/ESALQ. Lab. de Instrumentação Nuclear/CENA, 1999.

FIUZA, T. E. R. Obtenção de Pigmentos Inorgânicos a partir da Escuma gerada em um Reator de Tratamento de Efluentes Domésticos. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2016.

FIUZA, T. E. R.; GÖTTERT, D.; PEREIRA, L. J.; ANTUNES, S. R. M.; ANDRADE, A. V. C. de; ANTUNES, A. C.; SOUZA, E. C. F. de. Production of brown inorganic pigments with spinel structure using spent zinc-carbon batteries. *Processing and Application of Ceramics*. v. 4. pp. 319-325, 2018.

GOUVEIA, N. Resíduos sólidos urbanos: impactos socioambientais e perspectiva de manejo sustentável com inclusão social. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 17, n. 6, p. 1503-1510, Rio de Janeiro, 2012.

HARPER, C. A.; PETRIE, E. M. **Plastics materials and processes: a concise encyclopedia**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2003.

HARRIS, D. C. **Quantitative chemical analysis**. [s.l.] W. H. Freeman, 2007.

HARRIS, R. M. **Coloring technology for plastics**. [s.l.] William Andrew, 1999.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. Princípios de análise instrumental. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HRADIL, D.; GRYGAR, T.; HRADILOVÁ, J.; BEZDIČKA, P. Clay and iron oxide pigments in the history of painting. **Applied Clay Science**, v. 22, n. 5, p. 223–236, abr. 2003.

HUNTERLAB. CIE Standard Observers and Calculation of CIE X, Y, Z color values. Disponível em: < <https://support.hunterlab.com/hc/en-us> >. Acesso em 29 de janeiro de 2018.

IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. C. *Giólito: Fundamentos de Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial*. 2. ed. São Paulo: Giz Editorial, 2014.

JACOB, P. R.; BENSEN, G. R. Gestão de resíduos sólidos em São Paulo: desafios da sustentabilidade. **Estudos Avançados** 25, v. 71, p. 135-158, 2011.

JENKINS, R. *X-ray fluorescence spectrometry*. New York: John Wiley & Sons, 1999. 207 p..

JOHNSON-MCDANIEL, D.; BARRETT, C. A.; SHARAFI, A.; SALGUERO, T. T. Nanoscience of an ancient pigment. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 5, p. 1677–1679, 2013.

KAKIHANA, M. “Sol-Gel” preparation of high temperature superconducting oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 6, n. 1, p. 7-55, 1996.

KIM, C.; AKASEA, Z.; ZHANGA, L.; HEUERA, A. NEWMANB, A. E; HUGHES, P. J. The structure and ordering of ϵ -MnO₂. **Journal of Solid State Chemistry** **179**, p. 753-774, 2006.

KLEIN, G. A. **Industrial Color Physics**. Springer, 2010. p. 157-159.

LÓPES, P. E.; CASTELLÓ, J. B. C.; CORDONCILLO, E. C. *Esmalte y Pigmentos Cerámicos*. Castellón: Faenza Editrice Ibérica, Tomo I, 2001.

MANNARINO, C. F.; FERREIRA, J. A., GANDOLLA, M. Contribuições para a evolução do gerenciamento de resíduos sólidos urbanos no Brasil com base na experiência Européia. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 21, p. 1-7, 2015.

MARCELLO, R. R.; GALATO, S.; PETERSON, M.; RIELLA, H. G. BERNARDIN, M. Inorganic pigments made from the recycling of coal mine drainage treatment sludge. **Journal of Environmental Management**, v. 88, n. 4, p. 1280-1284, 2008.

MARRA, A. B.; ZAGONEL, D. G.; PUNTEL, H. G.; BERNARDES, A. M. Diagnóstico da disposição final de resíduos sólidos urbanos gerados no estado do Rio Grande do Sul - 2014 e 2015. Fórum Internacional de Resíduos Sólidos, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2016.

MASSLENNIKOVA, G. N. Pigments of the spinel type. **Glass and Ceramics**. v. 58, p. 226-220, 2001.

MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Cores e Tonalidades em Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 4, n. 1-6, p. 11–18, 1999.

MELO, D. M. A.; CUNHA, J. D.; FERNANDES, J. D. G.; BERNARDI, M. I.; MELO, M. A. F.; MARTINELLI, A. E. Evaluation of CoAl_2O_4 as ceramic pigments. **Materials Research Bulletin**. v. 38, p. 1559-1564, 2003.

MILANEZ, K. W.; KNISS, C.T.; BERNARDIN, A. M.; RIELLA, H.G.; KUHNEN, N. C. Caracterização de pigmentos inorgânicos à base de Fe, Zn e Cr utilizando resíduo de galvanoplastia como matéria-prima. **Cerâmica**, v. 51, pp. 107-110, 2005.

MONRÓS, G.; BADENES, J. A.; GARCÍA, A.; TENA, A. El color de la cerámica: nuevos mecanismos em pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica. Castelló de la Plana: Publicacions de la Universitat jaume I. D. L. 2003.

MONTEIRO, J. H. P.; FIGUEIREDO, C. E. M.; MAGALHÃES, A. F.; MELO, M. A. F. de; BRITO, J. C. X. de; ALMEIDA, T. P. F. de; MANSUR, G. L. Manual de Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro: IBAM, 200 p., 2011.

MÜLLER, M.; VILLALBA, J. C.; MARIANI, F. Q.; DALPASQUALE, M.; LEMOS, M. Z.; GONZALEZ HUILA, M. F.; ANAISSI, F. J. Synthesis and characterization of iron oxide pigments through the method of the forced hydrolysis of inorganic salts. **Dyes and Pigments**, v. 120, n. 3, p. 271–278, set. 2015.

MUNOZ, R.; MASÓ, N.; JULIÁN, B.; MÁRQUEZ, F.; BELTRÁN, H.; ESCRIBANO, P.; CORDONCILLO, E. Environmental study of Cr_2O_3 - Al_2O_3 green ceramic pigment synthesis. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 7, p. 2087–2094, jun. 2004.

NEVES, A. A. Quantificação de óxidos de ferro por espectroscopia de reflectância difusa. Tese (Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2001.

OHLWEILER, O. A. Fundamentos de análise instrumental. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos, 1981.

PEREIRA, A. R. P.; SILVA, M. J. de S. da; OLIVEIRA, J. A. dos S. Análise química de pigmentos minerais naturais de Itabirito (MG). **Cerâmica**, v. 53, p. 35, 2007.

PORTO, L. P. R. S. Estudo in vitro da Estabilidade de cor e Opacidade de cinco Sistemas Cerâmicos sob Influência do Envelhecimento Artificial Acelerado. Tese (Doutorado em Odontologia), Programa de Pós-Graduação em Odontologia, PORP, Ribeirão Preto, São Paulo, 2007.

RANGEL, J. H. G.; SILVA, J. S.; OLIVEIRA, M. M.; AZEVEDO, E.; COSTA, M. G. S.; LONGO, E. Síntese e caracterização de pigmentos cerâmicos a base de Zn_2SiO_4 obtidos por método químico. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. v.9, p. 162-167, 2014.

RASCIO, D. C.; SOUZA, R. F. B. de.; NETO, E. T.; SUFFREDINI, H. B., SANTOS, M. C; CALEGARO, M. L. Reaproveitamento de óxidos de manganês de pilhas descartadas para eletrocatálise da reação de redução de oxigênio em meio básico. **Química Nova**, vol. 33, pp. 730-733, 2010.

ROA, K.R.V; SILVA, G.; NEVES, L. B. U.; WARIGODA, M. S. Pilhas e baterias: usos e descartes x impactos ambientais. Caderno do professor. GEPEQ-USP: curso de formação continuada de professores, 2009. Disponível em: http://www.cienciamao.if.usp.br/dados/aas/_indefinidopilhasebateria.arquivo.pdf. Acesso em: 28 de janeiro de 2018.

SAYILGAN, E.; KUKRER, T.; CIVELEKOGLU, G.; FERELLA, F. AKCIL, A.; VEGLIO, F.; KITIS, M. A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries. **Hydrometallurgy**, v. 97, p. 158-166, 2009.

SCHLOSSER, A. P. ; FIUZA, T. E. R. ; SOUZA, E. C. F. ; ANTUNES, A. C. . Estudo de um Método Simplificado para a Obtenção de ZnMn_2O_4 a partir da Pasta Eletrolítica de Pilhas Exauridas. In: XXIV Encontro Anual de Iniciação Científica - EAIC, 2015, Ponta Grossa - PR. Anais do XXIV Encontro Anual de Iniciação Científica - EAIC. Ponta Grossa - PR: EDUEPG, 2015.

SHARMA, G.; WU, W.; DALAL, E. N. The CIEDE2000 color-difference formula: Implementation, notes, supplementary test data, and mathematical observations. **Color Research and Application**, v. 30, n.1, p. 21-30, 2005.

SILVA, B. O. da; CÂMARA, S. C.; AFONSO, J. C.; NEUMANN, R.; NETO, A. A. Série Histórica da Composição Química de Pilhas Alcalinas e Zinco-carbono Fabricadas entre 1991 e 2009. **Química Nova**, v. 34, p.812-818, 2011.

SILVA, R. D. A.; PETTER, C. O.; SCHNEIDER, I. A. H. Avaliação da Perda da Coloração Artificial de Ágatas. REM: Revista Escola de Minas, 2007.

SILVA, R. G. da; SILVA, C. N. da; AFONSO, J. C. Recovery of manganese and zinc from spent Zn-C and alkaline batteries in acidic medium. **Química Nova**, v. 33, n.9, p. 1957-1961, 2010.

SPADA, I. A. W. ; MARANHA, F. G. ; FIUZA, T. E. R. ; SOUZA, E. C. F. ; ANTUNES, A. C. . Estabilização da fase $\text{ZnMn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ para uso como

pigmento inorgânico. In: 23.º EAIC - Encontro Anual de Iniciação Científica, 2014, Londrina PR. Anais do 23.º EAIC - Encontro Anual de Iniciação Científica, 2014.

SPINELLI, A.; OLIVEIRA, A. P. N.; PASKOCIMAS, C. A. Síntese de Pigmento Cerâmico de Óxido de Ferro Encapsulado em Sílica Amorfa para Aplicações Cerâmicas a Altas Temperaturas (1100°-1200 °C). **Cerâmica Industrial**. 2003.

TLACZALA, T. BARTECKI, A. Electronic Spectroscopy and Trichromaticity Colorimetry of some Inorganic Pigments and their Mixtures. **Dyes and Pigments**, v.24, n.4, p. 47-56, 1995.

VOGEL, A. I. Análise química quantitativa. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

WOLFF, E. Reciclagem, tratamento e disposição segura das pilhas zinco-carbono e alcalinas de manganês. Dissertação - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2001.

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