

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

TANNA ELYN RODRIGUES FIUZA

OBTENÇÃO DE PIGMENTOS INORGÂNICOS A PARTIR DA ESCUMA GERADA
EM UM REATOR DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DOMÉSTICOS

PONTA GROSSA
2016

TANNA ELYN RODRIGUES FIUZA

OBTENÇÃO DE PIGMENTOS INORGÂNICOS A PARTIR DA ESCUMA GERADA
EM UM REATOR DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DOMÉSTICOS

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

Orientadores: Prof. Dr. Augusto Celso
Antunes e Eder Carlos Ferreira de Souza

PONTA GROSSA
2016

F565 Fiuza, Tanna Elyn Rodrigues
Obtenção de pigmentos inorgânicos a partir da espuma gerada em um reator de tratamento de efluentes domésticos/ Tanna Elyn Rodrigues Fiuza. Ponta Grossa, 2016.
92f.

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

Orientadores: Prof. Dr. Augusto Celso Antunes e
Prof. Dr. Eder Carlos Ferreira de Souza

1. Espuma. 2. Pigmento laranja/vermelho. 3. Ambientalmente amigável. 4. Esgoto. 5. Reutilização. I. Antunes, Augusto Celso. II. Souza, Eder Carlos Ferreira de. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Química Aplicada. IV. T.

CDD: 547

TERMO DE APROVAÇÃO

TANNA ELYN RODRIGUES FIUZA

“Obtenção de pigmento inorgânico a partir da espuma gerada em um reator de tratamento de efluentes domésticos.”

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. Dr. André Vitor Chaves de Andrade
UEPG/PR

Ponta Grossa, 17 de fevereiro de 2016.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Jorge e Rosana, por todo o apoio, esforço, amor e compreensão, que permitiram que eu pudesse me dedicar integralmente a este trabalho e à minha irmã, Verônica, pelos momentos de descontração, apoio, motivação e carinho, que deram um ânimo a mais nesta caminhada.

Ao professor Augusto Celso Antunes (*in Memoriam*) pela orientação ao longo deste trabalho, por ter aceitado este desafio, trabalhando comigo com um material até então pouco conhecido, sem qualquer certeza de que este trabalho renderia bons resultados.

Ao prof. Dr. Éder Souza não tenho palavras que expressem suficientemente minha gratidão. Sua ajuda no laboratório e na escrita deste trabalho foram fundamentais.

Às professoras Marilena V. Folgueras e Juliana R. Kloss Weber por todas as contribuições na versão final deste trabalho.

Ao prof. André Vitor, por todo o auxílio ao longo do desenvolvimento deste trabalho, pela ajuda na interpretação dos resultados e pelas contribuições para a versão final.

Ao Rodrigo, meu namorado, que sempre me deu amor e apoio em todos os momentos, que sempre teve paciência para ouvir as inúmeras reclamações.

Ao amigo Josnei Souza, pelo auxílio na coleta do material, pelas informações pertinentes ao trabalho.

Ao meu tio, Milton Fronczak, pela ajuda no corte das cerâmicas utilizadas no trabalho.

Ao prof. Wilson e às professoras Maria Elena e Sandra, por me incentivarem a prosseguir trabalhando com este material no mestrado.

Aos colegas/amigos, em especial Rafael, Daiane, Laura, Alan, Dhésmon e Ana pela amizade.

Ao pessoal do C-LABMU, Simone, Rachel, Vanessa, Mauricio e João, pelas análises utilizadas neste trabalho.

Ao pessoal do LNLS, em especial aos responsáveis pela linha XRD1, pelas dicas que facilitaram a interpretação dos resultados obtidos.

Aos funcionários do DEQUIM Valdeci, Ozires, José Luiz e Sandrinha, por toda a ajuda e amizade.

À CAPES pela bolsa de mestrado.

Principalmente, agradeço a Deus pela vida, inteligência e saúde, e por todas estas pessoas maravilhosas que passaram por minha vida e permitiram, com maior ou menor contribuição, que este trabalho fosse desenvolvido.

RESUMO

Diante da busca por pigmentos inorgânicos de menor custo, visando viabilizar sua aplicação em larga escala, a utilização de resíduos contendo elementos de interesse nas sínteses se mostrou uma alternativa interessante. Assim, o objetivo principal deste trabalho foi buscar uma aplicação para a espuma gerada em reator anaeróbico de tratamento de efluentes domésticos, resíduo este sem utilização até o momento. Para tanto, cinzas da espuma gerada em reator anaeróbico de tratamento de efluentes domésticos foram submetidas a tratamento ácido e térmico, visando a purificação e obtenção de um material com coloração mais intensa e mais apropriada para a utilização como pigmentos. A partir das análises realizadas foi verificado que o tratamento adotado foi eficaz, obtendo-se amostras com coloração laranja/vermelha intensa, compostas por Al_2O_3 , Fe_2O_3 e $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$. As amostras tratadas a 950 e 1000 °C apresentaram bons resultados na esmaltação de peças cerâmicas, na coloração de poli(metacrilato de metila) (PMMA) e como pigmento para tinta à base de água. As amostras obtidas a 1100 °C e a amostra sintética (preparada com composição similar às amostras obtidas a partir da espuma), apresentaram bons resultados na esmaltação de peças cerâmicas, mas necessitam de moagem para a aplicação no PMMA e na tinta. O resíduo do tratamento ácido é rico em cálcio e silício, apresentando potencial para futuras pesquisas.

Palavras-Chave: espuma, pigmento laranja/vermelho, ambientalmente amigável, esgoto, reutilização.

ABSTRACT

Due of search for lower cost inorganic pigments, aiming enable their application in large scale, the utilization of residues containing elements of interest in synthesis was viewed as an interesting alternative. Thus, the main aim of this research was find an application for scum generated from reactor of anaerobic treatment of domestic effluents, since this residue has no application until now. Therefore, ashes of scum generated from anaerobic treatment of domestic effluents were submitted to acid and thermal treatments, aiming pigments with more intense color. All the samples obtained are composed by Al_2O_3 , Fe_2O_3 e $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$. The samples treated thermally to 950 and 1000 °C presented excellent results for enamel ceramic pieces, for coloration of polymethylmethacrylate (PMMA) and as pigment for water-based paints. The samples obtained to 1100 °C and the synthetic samples presented good results for enamel ceramic pieces, but not for PMMA and paint, in this case milling is necessary. The residue of acid treatment is rich in Si and Ca, therefore, this sample presents potential to future researches.

Key-words: scum, orange/red pigment, environmentally friendly, sewage, reuse.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Pintura rupestre em caverna de Altamira, Espanha.	16
Figura 2 – Azul egípcio.....	17
Figura 3 – Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente e manta de lodo (UASB).	26
Figura 4 – Espectro da radiação eletromagnética.	28
Figura 5 – Formação das bandas de energia (a) e as bandas de valência e condução (b).....	30
Figura 6 – Cores observadas em função do valor do <i>band gap</i>	31
Figura 7 – Estrutura de bandas do CeO_2 e do $\text{Ce}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{O}_2$	32
Figura 8 – Campos de visão do observador padrão 2° e 10° (a) e os respectivos espectros de reflectância (b)	34
Figura 9 – Espaço CIELAB.....	35
Figura 10 – Curva obtida por análise termogravimétrica para a espuma coletada no ano de 2013.	38
Figura 11 – Fluxograma para obtenção dos pigmentos	42
Figura 12 – Aplicador manual Binil.....	45
Figura 13 – Pastilhador utilizado na prensagem dos corpos poliméricos	46
Figura 14 – Fotografias da espuma antes e depois da etapa de secagem	47
Figura 15 – Fotografias das amostras (a) CMa14; (b) CJa15; (c) CJu15, obtidas a 650°C	51
Figura 16 – Difractogramas de raios X das amostras CMa14, CJa15 e CJu15	51
Figura 17 – Imagens obtidas com magnificação de 500 x.	52
Figura 18 – Diagrama de Tanabe-Sugano para configuração d^5 de spin alto.	54
Figura 19 – Curvas de reflectância das amostras CAb14, CMa14 e CJa15.	56
Figura 20 – Alteração da coloração durante o tratamento ácido	57
Figura 21 – Característica do material em repouso após tratamento ácido.	58
Figura 22 – Amostra de (a) cinzas e a (b) FNS obtida após tratamento ácido	58
Figura 23 – Precipitado formado após a adição de amônia	59
Figura 24 – Precipitado, antes e depois da secagem em estufa	60
Figura 25 – Difractograma de raios X da FNS	61
Figura 26 – Micrografias da FNS com magnificação de 1000 vezes.....	62
Figura 27 – Difractogramas de raios X das amostras obtidas a 950 , 1000 e 1100°C	63

Figura 28 – Imagens obtidas por FE-MEV das amostras obtidas a partir da lixiviação das cinzas da espuma com magnificação de 5000 vezes	66
Figura 29 – Pigmentos obtidos a partir do tratamento ácido e térmico das cinzas da espuma.....	67
Figura 30 – Curvas de reflectância das amostras P 950 (a, b, c); P 1000 (d, e, f) e P 1100 (g, h, i)	68
Figura 31 – Difratoograma de raios X da amostra sintética AF20	71
Figura 32 – Imagens obtidas por MEV da amostra AF20 com diferentes magnificações.	72
Figura 33 – Fotografia digital da amostra sintética AF20	73
Figura 34 – Fotografia da esmaltação das peças cerâmicas com os pigmentos obtidos no trabalho.....	74
Figura 35 – PMMA pigmentado com os pigmentos obtidos a partir da espuma (a-i) e sintético (j)	77
Figura 36 – Lâminas de vidro coloridas com a mistura tinta:água:pigmentos.	79
Figura 37 – Comparação entre as tintas obtidas no trabalho e tintas comerciais	80
Figura A1 – Difratoogramas de raios X das amostras (a) P2 950; (b) P2 1000 e (c) P2 1100	91
Figura A2 – Difratoogramas de raios X das amostras (a) P3 950; (b) P3 1000 e (c) P3 1100	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Pigmentos comumente utilizados na Idade Média.	17
Tabela 2 - Classificação dos pigmentos inorgânicos de acordo com a recomendação da ISO.	19
Tabela 3 – Vantagens e desvantagens dos processos anaeróbicos de tratamento de efluentes.....	24
Tabela 4 - Vantagens e desvantagens do reator UASB.....	25
Tabela 5 - Cor absorvida, comprimento de onda corresponde à absorção e cor observada.....	28
Tabela 6 - Gemas e a origem das suas cores.....	32
Tabela 7 – Códigos das cinzas obtidas após o tratamento térmico.	39
Tabela 8 – Códigos das amostras obtidas após tratamento ácido	42
Tabela 9 – Dados da secagem das amostras de espuma.....	47
Tabela 10 – Dados do tratamento térmico a 650°C/5h das amostras de espuma previamente secas	48
Tabela 11 – Dados do tratamento térmico das amostras de espuma sem secagem prévia.	49
Tabela 12 – Composição das cinzas da espuma em % óxido.	53
Tabela 13 - Coordenadas colorimétricas CIE L*a*b* e <i>band gap</i> das cinzas.	56
Tabela 14 - Variação de cor entre as cinzas obtidas a 650 °C.....	56
Tabela 15 – Rendimento das amostras obtidas a 950 °C (P 950)	60
Tabela 28 – Composição da FNS, em % óxido.....	62
Tabela 16 – Composição média, em % óxido, dos pigmentos P 950, P 1000 e P 1100.	64
Tabela 17 – Composição, em termos de ferro e alumínio, dos pigmentos obtidos a partir da espuma.....	64
Tabela 18 - Coordenadas colorimétricas CIE L*a*b* dos pigmentos obtidos após o tratamento ácido.....	68
Tabela 19 – Variação de cor entre as amostras obtidas à mesma temperatura	69
Tabela 20 – Variação de cor entre as amostras obtidas a 950 °C e após tratadas a 1000 e 1100 °C	70
Tabela 21 – Comparação entre a amostra sintética (AF20) e as amostras P 950 e P 1000	73

Tabela 22 – Coordenadas colorimétricas CIE L*a*b* das peças esmaltadas	75
Tabela 23 - Variação de cor entre as peças esmaltadas com amostras obtidas à mesma temperatura	75
Tabela 24 – Coordenadas colorimétricas CIE L*a*b* do PMMA pigmentado	78
Tabela 25 - Variação de cor entre as amostras de PMMA pigmentadas com os pigmentos obtidos à mesma temperatura	78
Tabela 26 – Coordenadas colorimétricas CIE L*a*b* das lâminas coloridas com tinta:pigmento.....	80
Tabela 27 - Variação de cor entre as amostras de tinta preparadas com os pigmentos obtidos à mesma temperatura	81

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

a.C - antes de Cristo

A – Coeficiente de absorção óptica

C-LABMU – Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa

CIE - *Commision Internationale l'Eclairge* - Comissão Internacional de Iluminação

CIE L*a*b* - Sistema de coordenadas colorimétricas proposto pela CIE

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente

DAFA - Digestor Anaeróbio De Fluxo Ascendente

DRX - Difração de Raios X

E_g – *Band gap*

EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy* (Espectroscopia de Energia Dispersiva, neste caso optou-se por manter a sigla do nome em inglês, por ser mais usual)

ERD UV-Vis - Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do Ultravioleta-Visível

ETE - Estação de Tratamento de Efluentes/Estação de Tratamento de Esgoto

eV – elétron-Volt

FE-MEV - Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo

FNS - Fração Não Solúvel

FSP - Fração Solúvel Precipitada

ISO - *International Standard Organization* (Organização Internacional de Padrões)

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

MPa – Megapascal

MP - Método Pechini

MPM - Método Pechini Modificado

PMMA - Poli(metacrilato de metila)

RAFA - Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente

RAFAALL - Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente Através do Leito de Lodo

RALF - Reator Anaeróbico de Leito Fluidizado

RES - Reação no Estado Sólido

UASB - *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (Reator anaeróbico de fluxo ascendente e manta de lodo)

XRD1 – Linha de luz de Difração de raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron utilizada para obter os dados de difração dos pigmentos

ΔE_{00} - Variação de cor entre duas amostras

SUMÁRIO

1 JUSTIFICATIVA	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 PIGMENTOS.....	16
2.1.1 Histórico	16
2.1.2 Definição e classificação	18
2.1.2.1 Pigmentos inorgânicos	18
2.1.2.2 Pigmentos para polímeros e tintas.....	19
2.1.2.3 Pigmentos cerâmicos	19
2.1.3 Síntese de pigmentos inorgânicos baseados em óxidos mistos	20
2.1.4 Pigmentos utilizando resíduos como matérias primas	22
2.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES DOMÉSTICOS	23
2.3 COR	27
2.3.1 Origem de cor em sólidos	29
2.3.2 Percepção visual da cor	33
2.3.3 Sistema de medição de cor.....	33
2.3.3.1 Sistema CIE L*a*b*	35
3 DELIMITAÇÃO DO PROBLEMA E HIPÓTESES	36
4 OBJETIVOS	37
4.1 OBJETIVO GERAL	37
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	37
5 MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
5.1 OBTENÇÃO DAS CINZAS DA ESCUMA GERADA EM UM REATOR ANAERÓBICO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DOMÉSTICOS.....	38
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS OBTIDAS A 650 °C.....	39
5.2.1 Difração de raios X (DRX).....	39

5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (FE-MEV) com acessório de espectroscopia de energia dispersiva acoplado (EDS)	39
5.2.3 Espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível (ERD UV-Vis).....	40
5.3 TRATAMENTO ÁCIDO E TÉRMICO DAS CINZAS OBTIDAS A 650 °C	41
5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS OBTIDAS APÓS O TRATAMENTO ÁCIDO E TÉRMICO.....	42
5.5 OBTENÇÃO DE UM CORRESPONDENTE SINTÉTICO PELO MÉTODO PECHINI MODIFICADO.....	43
5.6 APLICAÇÃO DAS AMOSTRAS P 950, P 1000, P 1100 E AF20 COMO PIGMENTO	44
5.6.1 Esmaltação de peças cerâmicas.....	44
5.6.1.1 Esmalte utilizado	44
5.6.1.2 Aplicação dos pigmentos	44
5.6.2 Pigmentação de polímeros	45
5.6.3 Pigmentação de tintas.....	46
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
6.1 OBTENÇÃO DAS CINZAS A 650 °C	47
6.2 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS.....	51
6.2.1 Difração de raios X.....	51
6.2.2 Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo com espectroscopia de energia dispersiva (FE-MEV/EDS).....	52
6.2.3 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Visível	53
6.3 TRATAMENTO ÁCIDO DAS CINZAS OBTIDAS A 650 °C.....	57
6.4 CARACTERIZAÇÃO DA FNS	61
6.4.1 Difração de raios X.....	61
6.4.2 Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (FE-MEV).....	61
6.5 CARACTERIZAÇÃO DOS PIGMENTOS OBTIDOS A 950, 1000 E 1100 °C ..	62

6.5.1 Difração de raios X.....	62
6.5.2 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	64
6.5.3 Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (FE-MEV)	65
6.5.4 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Visível	67
6.6 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CORRESPONDENTE SINTÉTICO ..	70
6.7 APLICAÇÃO DOS PIGMENTOS P 950, P 1000, P 1100 E AF20 COMO PIGMENTOS	74
6.7.1 Aplicação como pigmento cerâmico.....	74
6.7.2 Aplicação dos pigmentos em polímeros.....	77
6.7.3 Aplicação dos pigmentos em tintas.....	79
6.8 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS PIGMENTOS	81
7 CONCLUSÃO.....	81
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
APÊNDICE A.....	91

1 JUSTIFICATIVA

No atual cenário de preocupação com o meio ambiente e com a saúde humana, a busca por produtos menos poluentes e menor geração de resíduos em diversos processos tem se acentuado. O presente trabalho trata de dois problemas amplamente discutidos: a utilização de elementos tóxicos (Cd, Pb, Cr, Mn, etc.) nos pigmentos inorgânicos e o aumento da geração de resíduos sólidos no tratamento de efluentes domésticos, ocasionado pela ampliação dos sistemas de coleta e tratamento.

Com relação aos pigmentos inorgânicos, o maior desafio da atualidade é desenvolver materiais com elementos menos tóxicos, mas que possuam boa estabilidade térmica e química, mantendo a mesma qualidade na pigmentação de cerâmicas, plásticos, tintas, dentre outros.

Tratando-se dos resíduos gerados no tratamento de efluentes domésticos, a espuma é um resíduo intrínseco ao processo que não possui aplicação, sendo descartada em aterros. Entretanto, com as metas de ampliação dos sistemas de coleta e tratamento de esgotos, o aumento da produção deste resíduo pode se tornar um problema econômico e ambiental.

Assim, o presente trabalho visa a utilização da espuma para a produção de pigmentos inorgânicos com elementos mais comuns e ambientalmente amigáveis, visando aplicação em cerâmicas e polímeros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

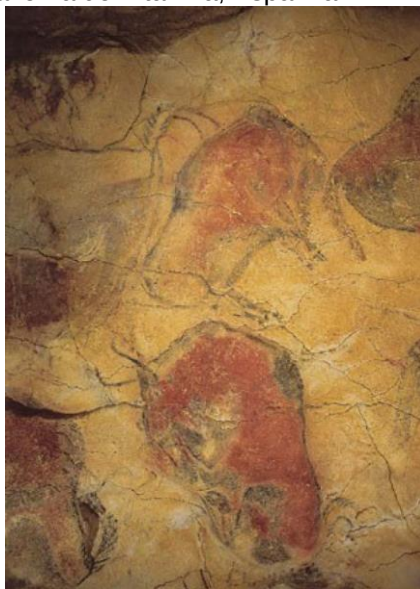
2.1 PIGMENTOS

Os pigmentos são utilizados desde os primórdios da vida humana, sendo aplicados ao longo da história nas artes e nas indústrias.

2.1.1 Histórico

O período Paleolítico Superior foi caracterizado pela existência de pinturas rupestres. O homem utilizava substâncias coloridas no ambiente para descrever seu cotidiano, sendo estas pinturas registros do simbolismo místico dos homens pré-históricos (BARNETT; MILLER; PEARCE, 2006). Os registros mais conhecidos são os das cavernas de Lascaux e Niaux, na França, e Altamira, na Espanha (HRADIL et al., 2003). A Figura 1 apresenta uma pintura rupestre em uma caverna de Altamira, Espanha.

Figura 1 – Pintura rupestre em caverna de Altamira, Espanha.



Fonte: (BARNETT; MILLER; PEARCE, 2006).

Do Egito, em torno do ano 3.000 a.C., tem-se registro de um pigmento inorgânico azul, $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, denominado “Azul Egípcio”, amplamente utilizado no Egito, Mesopotâmia, Grécia e Império Romano (JOHNSON-MCDANIEL et al., 2013). O azul egípcio é mostrado na Figura 2.

Figura 2 – Azul egípcio



Fonte: (AGNEW, 2010)

Os gregos, além do azul egípcio, utilizavam como pigmento o carbonato básico de chumbo – $(2 \text{ PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2)$, conhecido como “branco de chumbo”. Além da aplicação comum em artes e decoração, este pigmento era utilizado pelas mulheres gregas como pó facial branco. O mesmo foi utilizado em pinturas até o século XIX (BARNETT; MILLER; PEARCE, 2006).

Na Idade Média, a utilização de pigmentos inorgânicos foi muito pronunciada, em especial nas artes de cunho religioso. A Tabela 1 apresenta alguns pigmentos utilizados na idade média, com sua coloração, nome comum e composição.

Tabela 1 – Pigmentos comumente utilizados na Idade Média.

Coloração	Pigmento	Composição
Vermelha	Vermelhão	$\alpha\text{-HgS}$
	Vermelho-de-chumbo	Pb_3O_4
Amarela	Ouro musivo	SnS_2
	Amarelo-de-chumbo-estanho	Pb_2SnO_4
Branca	Branco-de-chumbo	$2 \text{ PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$

Fonte: Adaptado de (CABRAL, 2006, 2007).

Na Idade Moderna, mais especificamente em 1704, Heinrich Diesbach obteve hexacianoferrato(II) de ferro (III), $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, chamado “Azul da Prússia”. Este e o corante Mauve (também conhecido como Púrpura-de-Tiro, primeiro corante orgânico sintetizado em 1856 por William H. Perkin) impulsionaram a busca por novos pigmentos e corantes. Com isto, no fim do século XIX, indústrias de pigmentos se estabeleceram em diversos países da Europa, como Alemanha, França, Suíça e Inglaterra (BARNETT; MILLER; PEARCE, 2006).

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

2.1.2 Definição e classificação

Pigmentos são particulados sólidos praticamente insolúveis no meio de aplicação. A coloração é dada por dispersão mecânica no substrato, sem a ocorrência de reações químicas. Com isto, as propriedades estruturais e cristalinas do pigmento são preservadas (ZOLLINGER, 2003; BUXBAUM, 2008). Estas características são o que diferem os pigmentos dos corantes, que são solúveis no meio dispersante.

Os pigmentos são classificados de acordo com diversos aspectos, sendo que a mais geral é a divisão em orgânicos e inorgânicos. Os orgânicos apresentam elevado poder de coloração e tons brilhantes, enquanto os inorgânicos apresentam excelente estabilidade química e térmica (BONDIOLI; MANFREDINI; OLIVEIRA, 1998).

2.1.2.1 Pigmentos inorgânicos

Os pigmentos inorgânicos podem ser classificados em naturais e sintéticos. Os naturais são utilizados desde os primórdios, devido ao baixo custo, facilidade de obtenção e sua capacidade de fornecer coloração. Os mais comuns são os óxidos simples, como os óxidos de ferro, que fornecem colorações que vão do amarelo (ocre) ao vermelho, marrom e preto. Outro exemplo é o óxido de cromo, Cr_2O_3 , utilizado como pigmento verde (CASQUEIRA; SANTOS, 2008). Devido à baixa reprodutibilidade de coloração pela presença de diferentes impurezas, que variam de acordo com os locais de extração, os pigmentos naturais podem não apresentar resultado satisfatório. Assim, os pigmentos sintéticos são utilizados em substituição aos naturais. Os pigmentos sintéticos podem ser produzidos com elevado grau de pureza, possuindo colorações diferentes às dos naturais, além de apresentar estabilidades térmica e química superiores (BONDIOLI; MANFREDINI; OLIVEIRA, 1998). A desvantagem dos pigmentos sintéticos em relação aos naturais é o custo mais elevado. Sendo assim, os sintéticos são preferencialmente utilizados quando os efeitos estéticos e a estabilidade apresentam melhores resultados em relação ao baixo custo dos pigmentos naturais (BONDIOLI; MANFREDINI; OLIVEIRA, 1998).

Com relação à coloração, a classificação dos pigmentos inorgânicos é feita de acordo com o sistema recomendado pela ISO (*International Standard Organization* – Organização Internacional de Padrões), em pigmentos brancos, coloridos, pretos, de

brilho, luminescentes, dentre outros. A Tabela 2 apresenta alguns exemplos dos pigmentos brancos, coloridos e pretos. Existem ainda outras classificações relacionadas com a cor e a estrutura cristalina dos pigmentos, que são aplicadas quando pertinentes (MONRÓS et al., 2003).

Tabela 2 – Classificação dos pigmentos inorgânicos de acordo com a recomendação da ISO.

Tipos	Definição	Exemplo
Pigmentos brancos	O efeito óptico é causado pela dispersão não seletiva da luz	Dióxido de titânio
Pigmentos coloridos	O efeito óptico é causado pela absorção seletiva da luz e também, em grande seletividade da dispersão da luz.	Óxido de ferro, cobalto azul.
Pigmentos pretos	O efeito óptico é causado pela não seletividade da absorção de luz	Negro de fumo

Fonte: Adaptado de(BUXBAUM, 2008).

2.1.2.2 Pigmentos para polímeros e tintas

Os pigmentos orgânicos e inorgânicos são utilizados na coloração de polímeros e tintas (DROBNY, 2007). As principais características que os pigmentos devem possuir para tal aplicação são a insolubilidade, alta dispersão no polímero (comumente partículas com tamanho médio entre 0,2 e 1,0 μm), cores intensas, elevada capacidade de coloração (HARRIS, 1999; HARPER; PETRIE, 2003; DROBNY, 2007; GEORGE et al., 2008). Além disto, os pigmentos devem ser compatíveis com a resina, solventes e os demais aditivos presentes nas indústrias de polímeros, diminuindo a ocorrência de deformações superficiais e alterações nas propriedades mecânicas dos polímeros (SALAMONE, 1996; DROBNY, 2007).

Os pigmentos inorgânicos são muito utilizados, em relação aos pigmentos orgânicos, quando se deseja opacidade e maior estabilidade frente à luz e ao aquecimento. Além disto, os pigmentos inorgânicos apresentam maior estabilidade frente a produtos químicos e menor efeito de migração, se comparados aos pigmentos orgânicos (HARPER; PETRIE, 2003; DROBNY, 2007; WILEY, 2012).

2.1.2.3 Pigmentos cerâmicos

Os pigmentos inorgânicos são os mais utilizados na coloração de peças cerâmicas e esmaltações, devido a sua elevada estabilidade química quando tratados termicamente. De um modo geral, um pigmento cerâmico é um composto que confere coloração uniforme a uma peça cerâmica, mediante adição em um

vidrado (ZASSO, 1997). Os pigmentos cerâmicos devem apresentar insolubilidade nos vidrados, sendo que os tamanhos de partículas mais utilizados neste caso variam de 0,1 a 10 μm . Além disto, não devem reagir com componentes das fritas e devem suportar as temperaturas utilizadas no processo de esmaltação (BONDIOLI; MANFREDINI; OLIVEIRA, 1998; MONRÓS et al., 2003).

A estabilidade térmica de um pigmento é um fator determinante para a sua aplicação. Pigmentos utilizados nos suportes cerâmicos ou engobe devem ser estáveis entre 1200 °C e 1300 °C. Os pigmentos para esmaltes devem ser estáveis entre 1000 °C e 1200 °C e os pigmentos para a queima decorativa, como louças, azulejos decorados, além de serem estáveis frente às fritas e fundentes, devem ser estáveis em temperaturas entre 625 °C e 900 °C (BONDIOLI; MANFREDINI; OLIVEIRA, 1998; CARTER; NORTON, 2013).

2.1.3 Síntese de pigmentos inorgânicos baseados em óxidos mistos

Os pigmentos inorgânicos são obtidos por meio de métodos distintos. O método da mistura de óxidos (reação no estado sólido - RES) é um processo simples, que apresenta baixo custo e é amplamente utilizado na indústria de pigmentos (MUNOZ et al., 2004; CASQUEIRA; SANTOS, 2008). A síntese por este método é realizada em elevadas temperaturas e comumente são utilizados mineralizadores, compostos que facilitam a difusão das partículas e formação do composto de interesse (MUNOZ et al., 2004; WEST, 2014). Outros métodos muito utilizados são: método Pechini, precipitação e o método hidrotermal (KAKIHANA, 1996; CASQUEIRA; SANTOS, 2008; SONG et al., 2008). Estes, apesar de apresentarem custos mais elevados que o método de reação no estado sólido, possuem como vantagens o maior controle no tamanho das partículas e temperaturas mais baixas. Com isto, a síntese de pigmentos que possuem elementos voláteis (como o chumbo, Pb) é favorecida (KAKIHANA, 1996; MUNOZ et al., 2004; SONG et al., 2008). Sendo assim, o método de síntese utilizado depende das características desejadas para o pigmento, bem como dos custo-benefício da rota utilizada.

A síntese pelo método da reação no estado sólido consiste na moagem de, comumente, óxidos e/ou carbonatos dos cátions desejados. Esta etapa visa a redução do tamanho das partículas, aumentando a superfície de contato entre os

reagentes (KAKIHANA, 1996; WEST, 2014). Posteriormente, é realizado tratamento térmico em temperaturas elevadas, geralmente entre 1000 e 1500 °C, para promover a interdifusão dos íons, formando a fase de interesse (KAKIHANA, 1996; XU; PANG; HUO, 2011).

O método Pechini (MP) se baseia na formação de quelatos (compostos de coordenação com ligantes polidentados) dos cátions de interesse por um ácido orgânico hidroxicarboxílico (o ácido cítrico é comumente utilizado), seguido de polimerização utilizando-se um poliálcool (normalmente o etilenoglicol) (ROQUE-MALHERBE, 2009; HOYOS et al., 2013). O aquecimento promove a esterificação entre o álcool e o quelato metálico, levando à polimerização dos cátions (HOYOS et al., 2013). Após a esterificação, a resina polimérica é tratada termicamente entre 300 e 500 °C para remoção da matéria orgânica, obtendo-se o pó precursor que é tratado termicamente em temperaturas adequadas para a obtenção da fase de interesse (MACIEL; LONGO; LEITE, 2003; HOYOS et al., 2013). Normalmente, algumas alterações nesta metodologia são realizadas, sendo então este método de síntese denominado Método Pechini Modificado (MPM).

O método de precipitação, por sua vez, é muito utilizado quando se tem resíduos contendo os íons de interesse na forma de sais solúveis, em especial, quando se trata de resíduos industriais. É possível recuperar os íons de interesse e obter pigmentos com boas propriedades pigmentantes e custo reduzido (BUXBAUM, 2008). Um exemplo é a obtenção de pigmentos de óxido de ferro vermelho, amarelo, preto a partir da precipitação de resíduos de FeSO_4 da indústria do aço (BUXBAUM, 2008).

Além do método de síntese, outro ponto fundamental para a produção de um novo pigmento é a toxicidade. Busca-se cada vez mais pigmentos que apresentem baixa toxicidade ao ambiente e ao ser humano e que não utilizem compostos de alta toxicidade em sua síntese, como por exemplo solventes orgânicos tóxicos ou precursores que possuem elementos tóxicos (FAULKNER; SCHWARTZ, 2009; SCHABBACH; BONDIOLI; FREDEL, 2013). Em muitos países, como a Suécia, o uso de cádmio (Cd) é proibido, tornando crucial o desenvolvimento de novos pigmentos menos tóxicos que possam substituir os pigmentos vermelho, amarelo e laranja de cádmio, ainda amplamente utilizado em diversas aplicações (CLARK, 2011; CARTER; NORTON, 2013). Outros exemplos de pigmentos conhecidos por

sua potencial toxicidade são os de chumbo, com tonalidades variando de branco a amarelo, manganês com tonalidades azul, marrom e púrpura, e o pigmento vermelho de mercúrio (GREENBERG, 2003; CADORE; MATOSO; SANTOS, 2008). Assim, não só a metodologia, mas a escolha da composição dos pigmentos a serem produzidos se torna essencial para viabilizar a produção dos mesmos.

2.1.4 Pigmentos utilizando resíduos como matérias primas

Atualmente, devido aos custos elevados das matérias primas utilizadas nas sínteses de pigmentos, a aplicação de resíduos como matérias primas secundárias na síntese dos pigmentos e a aplicação direta de resíduos como pigmentos são alternativas cada vez mais estudadas (COSTA et al., 2007). Como exemplos da utilização de resíduos estão os lodos gerados nos tratamentos de resíduos industriais, os resíduos gerados em mineração e ainda, resíduos da agricultura (BONDIOLI et al., 2007; COSTA et al., 2007, 2008; MARCELLO et al., 2008; HAJJAJI; SEABRA; LABRINCHA, 2011; PRIM et al., 2011; ANDREOLA; BARBIERI; BONDIOLI, 2012; PEREIRA; BERNARDIN, 2012; HAJJAJI et al., 2013; LABRINCHA et al., 2013).

Na literatura são relatados diversos casos em que resíduos foram aplicados como fonte de elementos de interesse na produção de pigmentos inorgânicos. O trabalho de Milanez et al. (2005) relata a utilização de lodo de galvanoplastia na produção de pigmento inorgânico com estrutura do tipo espinélio, composto por zinco, ferro e cromo. Marcello e colaboradores (2008) obtiveram bons resultados na substituição parcial de um pigmento comercial por um obtido a partir do lodo de tratamento dos resíduos gerados em uma mina de carvão. Prim e colaboradores (2011) relatam o uso de resíduo da indústria de aço como fonte de Fe_2O_3 para a produção de pigmento inorgânico avermelhado com ferro em matriz de SiO_2 , tendo obtido bons resultados na coloração de porcelana. Ainda, mencionando os resíduos industriais de elevada toxicidade, Hajjaji, Seabra e Labrincha (2011) apresentaram a viabilidade da aplicação de lodos de galvanização ricos em níquel, cromo e ferro na produção de compostos com estrutura do tipo espinélio para aplicação como pigmentos pretos. Também é interessante mencionar o trabalho de Andreola, Barbieri e Bondioli (2012), que buscavam aplicação para as cascas de arroz, resíduo comum na agricultura, e identificaram que suas cinzas apresentavam potencial como

fonte de SiO_2 na produção de pigmentos vermelhos de Fe_2O_3 ocluídos em matriz de sílica.

A utilização de resíduos na produção ou na aplicação direta como pigmentos inorgânicos possibilita, além da redução dos custos dos pigmentos, dar uso a resíduos muitas vezes com potencial de contaminação. Apesar de alguns elementos apresentarem potencial de toxicidade devido à presença de elementos como cromo, níquel e manganês, a utilização como pigmentos em cerâmicas permite a imobilização dos mesmos nos vidrados, reduzindo a toxicidade em comparação ao descarte comum do resíduo rico nestes elementos.

No presente trabalho, buscou-se utilizar a espuma gerada em reatores de tratamento de efluentes domésticos, sendo as razões desta escolha mencionadas no item 2.2 a seguir.

2.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES DOMÉSTICOS

O investimento em tratamento de esgotos é muito importante, pois o despejo sem o devido tratamento ocasiona contaminação do ambiente superficial e das águas subterrâneas por infiltração. Com isso, os seres que entram em contato com este solo e água são prejudicados (IBGE, 2011).

O esgoto doméstico é aquele gerado em residências e quaisquer outras edificações que possuam instalações de banheiro, cozinha e lavanderia. É composto desde excretas a restos de comida e água de lavagem gerada na higiene pessoal e limpeza (BRASIL, 2004). De modo a minimizar todos os malefícios da liberação de esgoto em corpos de água, estes resíduos, quando coletados, são direcionados às estações de tratamento de esgoto (ETE), passando por diversos processos até apresentar características exigidas pela legislação vigente (VON SPERLING, 1996). O esgoto tratado só pode ser lançado em um corpo de água se atender às exigências descritas na Resolução CONAMA nº 430 do ano de 2011, na seção III, Art. 21 (CONAMA, 2011).

Em uma ETE, o esgoto passa inicialmente pelo gradeamento para remoção de materiais grosseiros que possam ocasionar entupimentos (METCALF & EDDY, 2003). A etapa seguinte é a desarenação. A remoção de areia através do processo de sedimentação serve para reduzir a abrasão em todos os sistemas de transporte e distribuição do efluente ao longo da estação (COPASA; METCALF & EDDY, 2003).

O esgoto segue então para o tratamento propriamente dito, em que é realizada a redução da quantidade de matéria orgânica e remoção de sólidos sedimentáveis e flutuantes.

Existem tratamentos aeróbicos e anaeróbicos para os esgotos domésticos, sendo que sua escolha é feita de acordo com exigências técnico-econômicas. É necessário que o sistema apresente baixo custo de implantação e operacional, elevada vida útil, possibilidade de recuperação de subprodutos úteis, baixos requisitos de área e reduzida possibilidade de geração de problemas às pessoas que vivem próximas ao sistema de tratamento (CHERNICHARO, 1997).

Com relação aos tratamentos anaeróbicos, estes possuem grande potencial de aplicação, pois apresentam pequeno tempo de retenção hidráulica e elevada retenção de sólidos. Com isso, estes tratamentos são passíveis de utilização em águas residuárias com reduzidas concentrações como o esgoto doméstico. As vantagens e desvantagens dos processos anaeróbicos se encontram na Tabela 3.

Tabela 3 – Vantagens e desvantagens dos processos anaeróbicos de tratamento de efluentes.

Vantagens	Desvantagens
Baixo consumo de energia	Bactérias inibidas por diversos compostos
Demanda de área reduzida	Lentidão no início do processo de crescimento dos microrganismos
Baixo custo de implantação	Normalmente necessita de pós-tratamento
Tolerância a elevadas cargas orgânicas	Possibilidade de geração de odor desagradável
Produção do metano (combustível)	Possibilidade de geração de efluente com aspecto desagradável
Produção de sólidos de 5 a 10 vezes menor que em processos aeróbicos	Baixa remoção de nitrogênio, fósforo e patógenos

Fonte: Adaptado de (CHERNICHARO, 1997).

Os tratamentos anaeróbicos para esgoto são classificados em convencionais e de alta taxa. Os sistemas convencionais não possuem mecanismos de retenção de sólidos no sistema e são aplicados para esgotos com baixa carga orgânica. Estes sistemas necessitam de elevado tempo de retenção hidráulica e operam com baixas cargas orgânicas. Os digestores de lodo, tanques sépticos e lagoas anaeróbicas são exemplos de sistemas convencionais (CHERNICHARO, 1997). Os sistemas de alta taxa são aplicados em esgotos com alta carga orgânica e operam com a retenção de biomassa e reduzido tempo de retenção hidráulica. Alguns exemplos são os reatores de leito fixo, leito rotatório, leito expandido/fluidificado, de dois estágios, de chicanas,

com leito granular espesso, com recirculação interna e o de manta de lodo (CHERNICHARO, 1997). Este último reator será enfatizado no presente trabalho.

O reator de manta de lodo, também denominado UASB (do inglês *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*), é vastamente utilizado em todo o mundo. No Brasil, este tipo de reator recebe outros nomes como RAFA (Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente), DAFA (Digestor Anaeróbico De Fluxo Ascendente), RAFAALL (Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente Através do Leito de Lodo) e RALF (Reator Anaeróbico de Leito Fluidizado), dependendo das alterações operacionais que são realizadas. As vantagens e desvantagens do reator UASB são mostradas na Tabela 4.

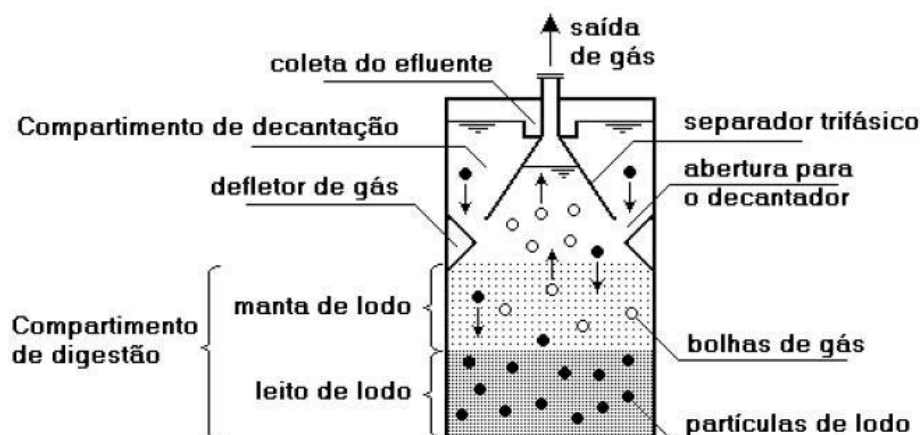
Tabela 4 – Vantagens e desvantagens do reator UASB

REATOR UASB	
Vantagens	Desvantagens
Razoável eficiência na remoção de DBO	Dificuldade de satisfazer padrões de lançamento restritivo (contornável com a inclusão de pós-tratamento)
Baixos requisitos de área	Baixa eficiência na remoção de coliformes
Baixos custos de implantação e operação	Remoção de N e P praticamente nula
Tolerância a efluentes bem concentrados em matéria orgânica	Possibilidade da geração de efluentes com aspecto desagradável
Reduzido consumo de energia	Possibilidade da geração de maus odores, porém controlável
Possibilidade do uso energético do biogás	A partida do processo é geralmente lenta, mas pode ser acelerada com a utilização de sementeira
Construção, manutenção e operação simples	Usualmente necessita de pós-tratamento por remover deficientemente espécies como NH_4^+ , PO_4^{3-} e S^{2-}
Baixíssima produção de lodo	-
Estabilização de lodo no próprio reator	-
Lodo com ótima desidratabilidade	-

Fonte: Adaptado de (VON SPERLING, 1996; CHONG et al., 2012).

A grande utilização deste tipo de reator se deve ao fato de apresentar mais vantagens do que desvantagens, como verificado na Tabela 4. A representação esquemática do reator UASB é mostrada na Figura 3.

Figura 3 – Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente e manta de lodo (UASB).



Fonte: (SAMAE POMERODE, 2015)

O esgoto a ser tratado entra pelo fundo do reator e percola pelo leito e manta de lodo, onde ocorre a degradação da matéria orgânica (CHONG *et al.*, 2012). Após permanecer tempo adequado no reator, o esgoto segue para etapas de pós-tratamento a fim de adquirir as características exigidas pela legislação. Por fim, o efluente é encaminhado aos corpos de água receptores (SAMAE POMERODE, 2015; SANEPAR, 2015).

Muitos resíduos sólidos são gerados ao longo do tratamento. No gradeamento são acumulados os sólidos grosseiros, como sacolas plásticas e pedras. Nos desarenadores, a areia e silte se depositam, devendo ser periodicamente removidos. Os resíduos grosseiros e a areia são levados a aterros utilizando-se caçambas. No reator, os resíduos gerados são o lodo e a espuma (ANDREOLI, 2006). O lodo é desidratado em leitos de secagem e tratado para a eliminação de patógenos. Este resíduo é utilizado na disposição em solos agrícolas e também pode ser incorporado em cerâmicas (ANDREOLI, 2006; SAMAE POMERODE, 2015; SANEPAR, 2015). A espuma é removida e encaminhada a aterros ou depositada em valas impermeabilizadas na área das ETES.

A espuma é uma camada grossa composta por lodo que se desprende do fundo do reator, cabelos, plásticos, óleos, graxas e pontas de cigarro. De um modo geral, a espuma é formada por quaisquer substâncias e materiais que possuam densidade inferior à do esgoto a ser tratado (RANKIN; SCHLENZ, 1947; CHERNICHARO, 1997; METCALF & EDDY INC. *et al.*, 2003). Ao se acumular em demasia, a espuma bloqueia a saída dos gases gerados na degradação da matéria

orgânica ocasionando a redução da eficiência do tratamento. Além disso, seu acúmulo reduz o volume útil do reator e também favorece a proliferação de insetos. Por estas razões a espuma deve ser constantemente removida e encaminhada a um aterro controlado ou aterro sanitário (CHERNICHARO, 1997; VESILIND, 2003).

A meta do governo brasileiro é atingir 100 % de coleta dos esgotos domésticos até 2033 e ampliar ao máximo o tratamento destes resíduos. Com isto, mais estações de tratamento serão construídas, aumentando consideravelmente a produção de espuma. Então, este resíduo se tornará um problema ainda maior para o funcionamento das ETES. Assim, é necessário buscar alternativas para a utilização deste material.

A fração inorgânica da espuma pode ser de grande interesse para diversos processos, uma vez que é rica em silício, alumínio, cálcio e ferro (FIUZA, 2013). A presença de ferro, em especial, pode ser uma alternativa interessante para a área de pigmentos.

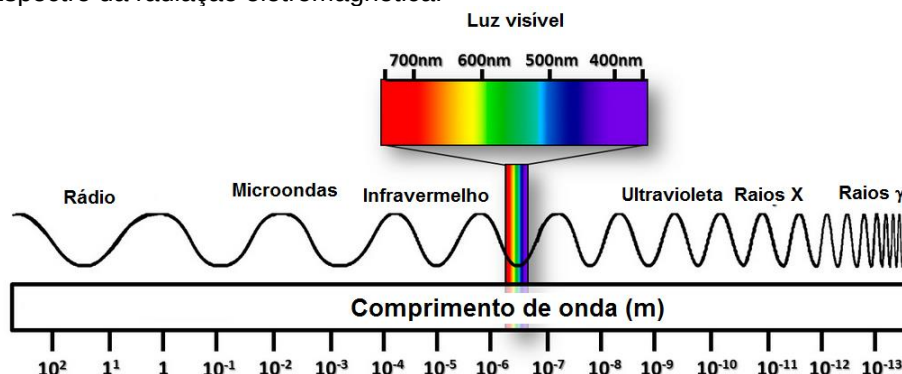
Os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} são importantes cromóforos, devido à sua elevada capacidade de coloração e baixa toxicidade, se comparados a outros cromóforos comuns, como o cromo, cobre, cobalto e manganês. Assim, uma possibilidade interessante seria a utilização das cinzas da espuma na obtenção de pigmentos inorgânicos contendo ferro (III).

2.3 COR

Cor é o resultado da interação entre uma fonte de luz e um objeto, gerando um estímulo que é interpretado pelo sistema visual (BERNS; BILLMEYER; SALTZMAN, 2000).

O espectro de radiação eletromagnética engloba uma gama de comprimentos de onda, sendo que enquanto alguns tipos de radiação apresentam valores que chegam a metros, outros são da ordem de 10^{-11} m. Além disto, cada comprimento de onda possui uma energia associada, de modo que o espectro de radiação eletromagnético corresponde, portanto, a uma ampla faixa de valores de energia (HARRIS, 2010). O espectro de radiação eletromagnética é mostrado na Figura 4.

Figura 4 – Espectro da radiação eletromagnética.



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

Existe no espectro eletromagnético uma pequena região que é visível ao olho humano. Este intervalo é denominado região da luz visível e compreende comprimentos de onda entre 400 e 700 nm (NASSAU, 1997; MELCHIADES; BOSCHI, 1999; HARRIS, 2010).

Quando a luz incide em uma substância ou superfície, a mesma pode ser absorvida, refletida ou transmitida. Quando se trata de avaliação de cor, a absorção e a reflexão são mais expressivas (MELCHIADES; BOSCHI, 1999). Dependendo da composição do material, ocorre a absorção de determinados comprimentos de onda, sendo os demais refletidos (WHITE, 2011). Sendo assim, a coloração observada é a cor complementar à absorvida pelo material, isto é, a cor refletida, como mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 – Cor absorvida, comprimento de onda corresponde à absorção e cor observada.

Cor da luz absorvida	Comprimento de onda absorvido (λ)	Cor observada
Violeta	400	Amarelo
Azul	450	Laranja
Azul-verde	500	Vermelho
Amarelo-verde	530	Vermelho-violeta
Amarelo	550	Violeta
Laranja-vermelho	600	Azul-verde
Vermelho	700	Verde

Fonte: Adaptado de (PAVIA et al., 2008).

De maneira simplificada, pode-se associar a existência de cor a 15 diferentes efeitos, sendo eles a incandescência, a excitação gasosa, vibrações e rotações, transições eletrônicas em compostos metálicos, transições eletrônicas em impurezas, compostos orgânicos, transferência de carga, metais, semicondutores

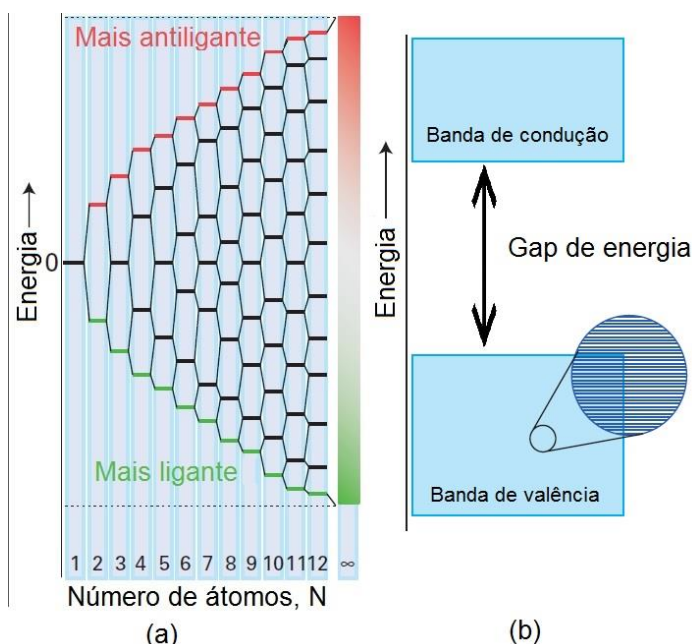
puros, semicondutores dopados, centros de cor, refração dispersiva, espalhamento, interferência e difração (NASSAU, 1983).

Basicamente, uma cor pode ser descrita a partir de três parâmetros: tonalidade, saturação e brilho. A tonalidade é a percepção de um estímulo associado a um comprimento de onda específico (CORNSEET, 2012; IBARZ; BARBOSA-CANOVAS, 2014). A saturação por sua vez é o parâmetro que avalia a pureza de uma tonalidade (CORNSEET, 2012; IBARZ; BARBOSA-CANOVAS, 2014). A saturação é o aspecto de percepção que varia com o aumento ou diminuição da incidência de luz branca sobre uma luz monocromática (CORNSEET, 2012). De maneira grosseira, a saturação pode ser descrita como a diluição de uma tonalidade com a inserção de branco, onde a tonalidade pura é isenta de adição de luz branca (IBARZ; BARBOSA-CANOVAS, 2014). O último parâmetro, brilho, trata da percepção da tonalidade com a presença ou ausência de luz, isto é, tendendo ao branco ou ao preto.

2.3.1 Origem de cor em sólidos

A coloração em sólidos é dada pela presença de um íon cromóforo que absorve determinados comprimentos de onda na região do visível, refletindo os demais comprimentos de onda e promovendo cor (WEST, 1984; WHITE, 2012). As transições eletrônicas que ocorrem em sólidos não ocorrem mais entre dois orbitais determinados, mas sim entre as bandas de energia. Em átomos isolados, os elétrons se encontram em orbitais degenerados (mesma energia), mas com a combinação linear de orbitais atômicos de dois elementos diferentes, orbitais moleculares se formam, ocorrendo a separação em orbitais ligantes e não ligantes. Com o aumento de átomos envolvidos na formação da estrutura cristalina, a quantidade de orbitais ligantes e antiligantes vai aumentando. Com isto, os orbitais ligantes se sobrepõem, assim como os antiligantes, formando níveis praticamente contínuos de energia, denominados bandas (SHRIVER; ATKINS, 2009). A formação das bandas de energia é mostrada na Figura 5.

Figura 5 – Formação das bandas de energia (a) e as bandas de valência e condução (b).

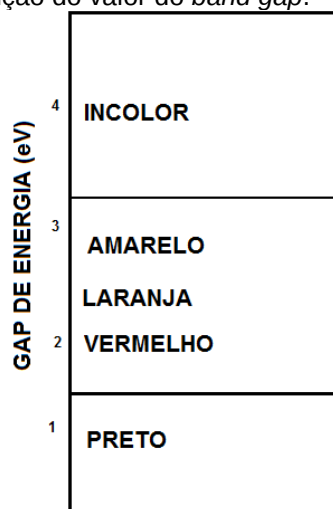


Fonte: Adaptado de (SHRIVER; ATKINS, 2009).

A banda de menor energia (mais ligante) é denominada banda de valência, enquanto a banda de maior energia (mais antiligante) é denominada banda de condução. A separação entre as bandas de valência e condução é denominado “*band gap*” (também chamado de *gap* de energia ou simplesmente *gap*) representado como E_g (NASSAU, 1997).

Quando o E_g de um material é inferior a 1,77 eV ou superior a 3,0 eV, a absorção ocorre fora do intervalo da luz visível. Com isso, os compostos apenas absorvem ou refletem todos os comprimentos de onda. Quando o $E_g < 1,77$ eV, ocorre a absorção de todos os comprimentos de onda da região do visível, não ocorrendo reflexão de comprimentos de onda na região em questão e, por isso, os compostos apresentam coloração preta. No caso contrário, de reflexão total, que ocorre acima de 3,0 eV, os compostos são incolores (TILLEY, 2010). Quando $1,77 \text{ eV} < E_g < 3,0 \text{ eV}$, ocorre a absorção de alguns comprimentos de onda específicos na região à luz visível, ocorrendo também a reflexão dos comprimentos de onda não absorvidos proporcionando coloração a um sólido. Dependendo do valor do *band gap*, a energia difere ocasionando alterações na coloração. A Figura 6 apresenta a variação da coloração com o valor do *band gap*.

Figura 6 – Cores observadas em função do valor do *band gap*.



Fonte: Adaptado de (NASSAU, 1997).

Todos os sólidos apresentam imperfeições em seus retículos cristalinos. Se as imperfeições (defeitos) forem em sólidos estequiométricos, os defeitos são ditos intrínsecos. Porém, se associados a impurezas são denominados defeitos extrínsecos (SHRIVER; ATKINS, 2009).

Com relação aos defeitos extrínsecos, estes podem ser gerados pela presença de impurezas indesejadas ou a partir da inserção intencional de outros íons no sistema, denominado solução sólida, ou dopagem, quando em pequenas concentrações (SHRIVER; ATKINS, 2009; WEST, 2014). A inserção de íons diferentes pode ocorrer de maneira substitucional, quando o íon adicionado ocupa o lugar de um íon existente no retículo ou ainda intersticial, quando o íon ocupa um espaço vazio (interstício) na rede (SHRIVER; ATKINS, 2009; WEST, 2014).

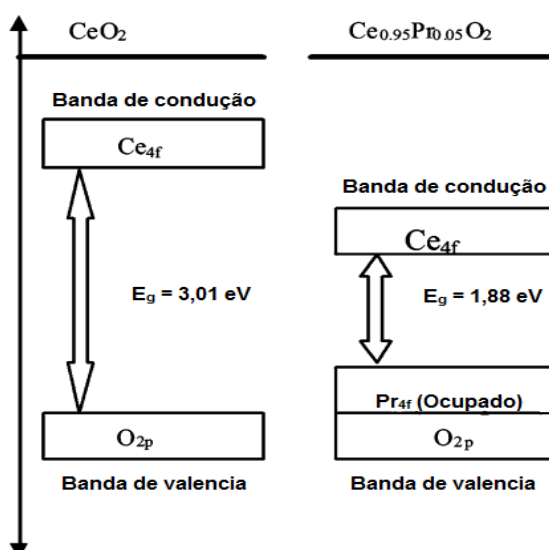
A presença de dopantes pode alterar a coloração de sólidos coloridos ou ainda fornecer coloração a sólidos incolores. Isto se dá pela criação de níveis intermediários de energia, localizados entre as bandas de valência e condução da rede matriz. Isto ocasiona a alteração no *band gap* modificando a coloração (SHRIVER; ATKINS, 2009). Um exemplo clássico da alteração de cor pela presença de íons diferentes em uma rede matriz é a coloração de gemas. A Tabela 6 apresenta os minerais (ou gemas), a coloração, a fórmula da rede matriz e os efeitos responsáveis pela cor.

Tabela 6 – Gemas e a origem das suas cores.

Gema	Cor	Fórmula da matriz	Origem da cor
Rubi	Vermelha	Al_2O_3	Cr^{3+} substitui Al^{3+} em sítios octaédricos
Esmeralda	Verde	$\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$	Cr^{3+} substitui Al^{3+} em sítios octaédricos
Turmalina	Verde ou rosa	$\text{Na}_3\text{Li}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3(\text{SiO}_3)_6\text{F}_4$	Cr^{3+} ou Mn^{2+} substituem, respectivamente, Li^+ e Al^{3+} em sítios octaédricos

Fonte: Adaptado de (SHRIVER; ATKINS, 2009).

Outro exemplo sobre a alteração do *band gap* de acordo com a dopagem de um material é a dopagem de óxido de cério (CeO_2) com praseodímio. Em princípio, a banda de valência do CeO_2 é composta por orbitais 2p do oxigênio e a banda de condução é composta pelos orbitais 4f do cério. O *gap* de energia entre as bandas de valência e condução no CeO_2 pode ser encontrado na literatura entre valores de 3,01 eV e 3,32 eV (KUMARI; RAO; KOSHY, 2010; OLEGÁRIO et al., 2013). A energia entre as bandas do CeO_2 se encontra, portanto, fora da região do visível (OLEGÁRIO et al., 2013). Com a inserção de praseodímio na rede do óxido de cério, ocorre a formação de um nível adicional de energia, intermediário às bandas pertencentes ao CeO_2 . Isto ocasiona a redução da energia necessária para a transição eletrônica, o valor do *gap* de energia passa a ter valor na região do visível e o composto passa a apresentar coloração (KUMARI; RAO; KOSHY, 2010). Na Figura 7 é mostrada a alteração na estrutura de bandas e *band gap* com a inserção do Pr^{4+} na rede do óxido de cério.

Figura 7 – Estrutura de bandas do CeO_2 e do $\text{Ce}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{O}_2$.

Fonte: Adaptado de (KUMARI; RAO; KOSHY, 2010).

2.3.2 Percepção visual da cor

Como citado anteriormente, a cor é resultado da interação da luz com um objeto e a subsequente interpretação dos estímulos pelo cérebro. Sendo assim, a cor é diretamente dependente da fonte de luz utilizada, das características do objeto e de como o estímulo visual é recebido no sistema visual (BERNS; BILLMEYER; SALTZMAN, 2000).

A fonte de luz é um agrupamento de comprimentos de onda e, com isso, os comprimentos de ondas absorvidos e refletidos por um material são diferentes dependendo da fonte de luz incidente. Sendo assim, o estímulo enviado ao sistema visual se altera, modificando consequentemente a percepção da cor.

Na retina humana existem dois tipos de células especializadas na recepção de luz, os cones e bastonetes. Estas células possuem naturezas químicas distintas, alterando o tipo de percepção de luz. Os bastonetes são mais sensíveis à luminosidade, detectando a luminosidade do ambiente, sem, entretanto, detectar a cor de objetos (DOME, 2001). Os cones, por sua vez, são sensíveis às cores, sendo que os cones respondem de maneira seletiva às cores, isto é, alguns são sensíveis a uma cor, outros a outra e assim por diante. Existem cones sensíveis à comprimentos de onda longos (chamados de L, do inglês *long*), outros sensíveis a comprimentos de onda médios (chamados de M, do inglês *medium*) e outros ainda sensíveis aos comprimentos de onda curtos (denominados S, do inglês *short*) (BERNS; BILLMEYER; SALTZMAN, 2000; KUEHNI, 2012).

2.3.3 Sistema de medição de cor

Os seres humanos apresentam alterações na visualização das cores, devido a fatores genéticos, que poderem alterar, mesmo que de maneira sutil, a recepção da luz e a interpretação dos estímulos recebidos. Com isto, a chamada “visão normal de cor” acaba tendo uma faixa ampla de variação (BERNS, 2000).

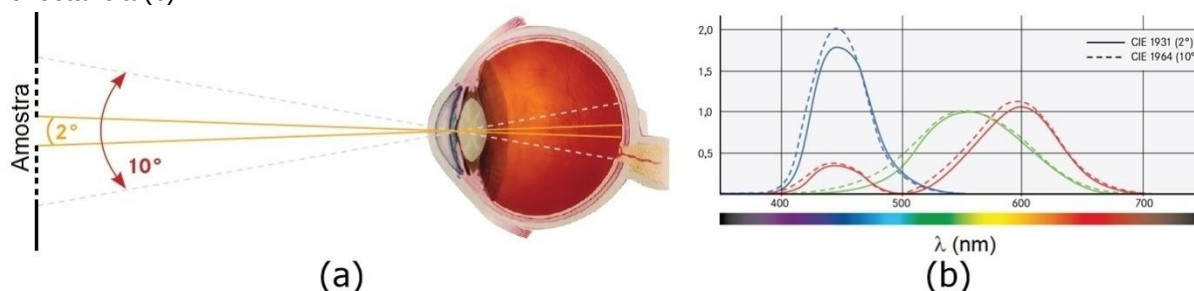
Devido à ampliação da faixa aceitável de cor foram criados sistemas de medição de cor baseados em variáveis cromáticas, de modo que suprissem o problema da diferença de percepção de cor.

De um modo geral, os sistemas de medição de cor são baseadas na representação de uma cor por meio de números, utilizando como parâmetros a tonalidade, a luminosidade e o grau de saturação. Após a determinação dos valores, os dados são representados graficamente de modo que cada ponto em um diagrama corresponda a uma cor (MELCHIADES; BOSCHI, 1999).

Para realizar a medida da coloração é necessário definir qual a fonte de luz a ser utilizada. A Comissão Internacional de Iluminação (CIE - *Commision Internationale l'Eclairge*) definiu três tipos de iluminantes padrão de modo a simular a luz natural ou de lâmpadas (IBARZ; BARBOSA-CANOVAS, 2014). O Iluminante “A” simula a luz produzida por uma lâmpada incandescente, sendo correspondente à luz emitida por um corpo negro a 2855 K; o iluminante “C” corresponde à luz do dia (sem incluir a região ultravioleta), correspondendo à emissão de um corpo negro à 6774 K; o iluminante “D65” corresponde à luz do dia, incluindo os comprimentos de onda na região do ultravioleta, cuja cor equivale à temperatura de 6500 K (IBARZ; BARBOSA-CANOVAS, 2014)

Outro importante fator a ser considerado é o observador. O conceito de observador se dá como a sensibilidade do olho humano quando há a mistura das três cores primárias (vermelho, azul, amarelo) (SOUZA; SANTOS; RENÓ, 2007). Como a percepção de cor variar com o observador, houve a necessidade de padronizar este parâmetro. Para tanto, a CIE criou em 1931 o observador padrão 2° e em 1964 criou o observador padrão 10° (SOUZA; SANTOS; RENÓ, 2007). Os campos de visão do observador padrão 2° e 10° e os respectivos espectros de reflectância associados são mostrados na Figura 8.

Figura 8 – Campos de visão do observador padrão 2° e 10° (a) e os respectivos espectros de reflectância (b)



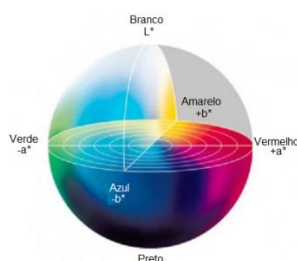
Fonte: Adaptado de (HUNTERLAB, 2012)

Pelos espectros na figura 8b é possível notar que o observador padrão 10° possui maior campo de visão e os espectros apresentam maior reflectância em comparação ao observador padrão 2°. Por isto, o observador padrão 10° é amplamente utilizado nas medidas de cor de pigmentos, juntamente com o iluminante D65.

2.3.3.1 Sistema CIE L*a*b*

O sistema CIE L*a*b* foi proposto pela CIE (Commission International de l'Eclairage, Comissão Internacional de Iluminação) para solucionar os problemas do diagrama Yxy (MELCHIADES; BOSCHI, 1999). O espaço L*a*b* foi instituído em 1976 pela CIE e a abreviação correta deste espaço colorimétrico é CIELAB (BERNS, 2000). A coordenada L* é referente à luminosidade, que varia de 0 (preto) a 100 (branco). A coordenada a* é referente ao eixo verde-vermelho, -a* e +a*, respectivamente. Por fim, a coordenada b* é referente ao eixo azul-amarelo, -b* e +b*, respectivamente (HUI *et al.*, 2004; MELCHIADES e BOSCHI, 1999). A partir das coordenadas L*a*b* é descrito um espaço colorimétrico, como mostrado na Figura 9.

Figura 9 – Espaço CIELAB.



Fonte: Adaptado de http://dba.med.sc.edu/price/irf/Adobe_tg/models/cielab.html

A partir das coordenadas colorimétricas L*a*b* é possível calcular a diferença (ΔE) entre duas cores no espaço colorimétrico. O cálculo do ΔE era inicialmente feito a partir da equação 1:

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

Em 1994 e em 2000 ocorreram duas revisões do sistema de cálculo de diferença de cor, sendo o mais atual (CIE ΔE 2000) detalhado por (SHARMA; WU; DALAL, 2005).

3 DELIMITAÇÃO DO PROBLEMA E HIPÓTESES

Atualmente, não existem aplicações para a espuma. Os poucos estudos relatados na literatura abrangem a questão operacional, avaliando a produção mensal deste resíduo e procedimentos que reduzam a formação do mesmo nos reatores anaeróbicos. Pelo fato de a mesma possuir óleos e graxas em sua composição, o uso como bio sólidos, que já é feito para o lodo, não é permitida pela possibilidade de impermeabilização do solo. Entretanto, com a ampliação dos sistemas de coleta e tratamento de esgotos municipais, conhecer melhor este resíduo e buscar uma utilização é fundamental em termos ambientais e econômicos.

Estudos da literatura apresentam o potencial de uso do lodo de reatores, mas não foram encontrados na literatura estudos similares utilizando com a espuma do reator. Por isto, as cinzas da espuma foram obtidas, caracterizadas e seu potencial como pigmento foi avaliado.

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

Obter pigmentos inorgânicos com elevada capacidade de pigmentação e boa dispersão nos meios de aplicação a partir do tratamento ácido e térmico das cinzas de espuma proveniente de um reator anaeróbico de tratamento de efluentes domésticos.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Obter as cinzas da espuma a partir do tratamento térmico das amostras de espuma coletadas em diferentes meses, maio de 2014, janeiro e junho de 2015.

Obter dados sobre composição e morfologia das cinzas obtidas utilizando as técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva.

Purificar as cinzas utilizando tratamento ácido e térmico.

Obter pigmentos inorgânicos com colorações variando de laranja a vermelho a partir de um resíduo com elementos menos tóxicos que os disponíveis no mercado.

Sintetizar um pigmento com a composição estimada para aqueles obtidos a partir do tratamento ácido e térmico das cinzas.

Avaliar a qualidade da coloração dos pigmentos obtidos a partir das cinzas em comparação à qualidade do pigmento sintético.

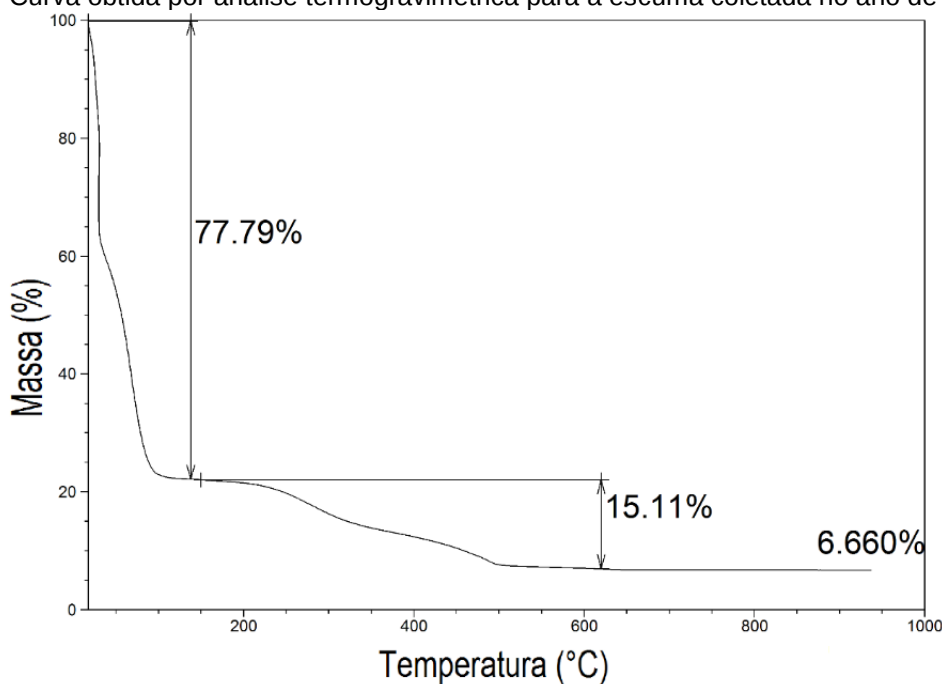
5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 OBTENÇÃO DAS CINZAS DA ESCUMA GERADA EM UM REATOR ANAERÓBICO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DOMÉSTICOS

Amostras de espuma foram coletadas em um reator anaeróbico de tratamento de esgotos domésticos do tipo UASB nos meses de maio (2014), janeiro e junho (2015). A escolha destes meses foi baseada no tempo de remoção da espuma. O resíduo gerado no reator é removido a cada um ou dois meses, dependendo da quantidade gerada. Então optou-se por realizar as coletas com intervalo de pelo menos 5 meses, tendo certeza de que as amostras coletadas seriam diferentes. As amostras de espuma coletadas foram armazenadas em frascos com tampa e mantidas em temperatura ambiente, abrigadas do sol e umidade.

Posteriormente, as amostras foram submetidas à secagem em estufa a 120 °C até massa constante e posterior tratamento térmico a 650 °C durante 5 horas em forno tipo mufla com exaustão dos gases gerados. A temperatura utilizada foi definida com base em resultados anteriores, como mostrado na Figura 10 (FIUZA, 2013).

Figura 10 – Curva obtida por análise termogravimétrica para a espuma coletada no ano de 2013.



(FIUZA, 2013).

No trabalho mencionado, foi determinado por análise térmica que a partir de 650 °C não há presença de matéria orgânica. Assim, foi utilizada a menor temperatura possível.

As cinzas obtidas foram cominuídas em almofariz de ágata e foram então denominadas como mostrado na Tabela 7.

Tabela 7 – Códigos das cinzas obtidas após o tratamento térmico.

Mês/ano	Código da amostra de espuma coletada	Código das cinzas obtidas a 650 °C
Maio/2014	EMa14	CMa14
Janeiro/2015	EJa15	CJa15
Junho/2015	EJu15	CJu15

Fonte: O autor.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS OBTIDAS A 650 °C

Em todos os casos, as amostras foram preparadas em grande quantidade e então foi retirada uma fração para as análises, de modo que os resultados fossem representativos.

5.2.1 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X foi utilizada para a identificação das fases cristalinas presentes e para avaliar alteração nas fases presentes após a purificação das cinzas com o tratamento ácido.

Para a análise de DRX utilizou-se o difratômetro de raios X Rigaku Ultima IV locado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa, com fonte de radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). As análises foram feitas no modo de varredura contínua no intervalo 2θ de 3,0 a 100,0°, com velocidade de varredura de 1,0° por minuto, operando-se a 40 kV e 30 mA. As fendas de divergência e espalhamento utilizadas foram de 1,00° e a fenda de recebimento de 0,30 mm.

5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (FE-MEV) com acessório de espectroscopia de energia dispersiva acoplado (EDS)

A morfologia das partículas foi analisada por meio da microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo, utilizando-se o microscópio eletrônico TESCAN MIRA3 LM, locado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da

Universidade Estadual de Ponta Grossa. As amostras foram metalizadas com evaporação de uma liga de ouro/paládio.

A análise da composição foi realizada utilizando a espectroscopia de energia dispersiva (EDS), sendo 3 pontos por amostra. A energia do feixe utilizada foi 20 kV e a ampliação utilizada foi 5000 vezes.

5.2.3 Espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível (ERD UV-Vis)

A análise de espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis foi utilizada para avaliar a coloração das cinzas obtidas a partir de diferentes coletas de espuma e também comparar a coloração das amostras precursoras e as respectivas frações obtidas após o tratamento ácido.

Para tanto foi utilizado o equipamento VARIAN Cary 50, com o software Color, locado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da instituição. Utilizou-se o acessório Barrelinho™ (Harrick Scientific, Inc.), no modo de varredura de 350 a 800 nm. As condições empregadas foram o iluminante D65 e ângulo de observador padrão de 10°, como sugerido pela CIE. Os dados obtidos a partir desta análise foram curvas de reflectância, coordenadas CIE L*a*b e também o *band gap* das amostras. Para calibrar o equipamento em 100 % de reflectância foi utilizado um padrão de sulfato de bário (BaSO₄), muito utilizado como padrão de reflectância (LINDBERG; SNYDER, 1972; SPRINGSTEEN, 1999).

A partir das curvas de reflectância das amostras foram obtidos os valores de coeficiente de absorção óptica, A, de acordo com a equação 2 (KUMAR et al., 1999).

$$A = \left[\ln \left(\frac{R_{\max} - R_{\min}}{R - R_{\min}} \right) \right]^2 \quad (2)$$

onde: R = reflectância, R_{max} = reflectância máxima; R_{min} = reflectância mínima.

Utilizando a extrapolação do ajuste linear do coeficiente de absorção óptica (A) como função da energia do fóton (eV; 1 eV = 1,602 x 10⁻¹⁹ J) foi obtido o valor do *band gap* (E_g) dos pigmentos.

5.3 TRATAMENTO ÁCIDO E TÉRMICO DAS CINZAS OBTIDAS A 650 °C

Inicialmente, foram adicionados 60 mL de solução 2:1 H₂O:H₂SO₄ (H₂SO₄ 98 % P.A., DINÂMICA) a 5 g de cinzas. A mistura foi mantida sob agitação durante 20 minutos para homogeneização. Em seguida, a mistura foi também aquecida em torno de 90 °C até que apresentasse descoloração. O tempo medido para o procedimento foi 30 minutos a partir do momento em que a coloração da mistura se tornou visualmente constante.

A mistura, após os 30 minutos, foi mantida em repouso por alguns minutos para decantação e foi filtrada ainda a quente para evitar que o resfriamento pudesse reduzir a solubilidade de compostos de interesse. O sólido retido no filtro foi lavado até pH próximo à neutralidade, seco, caracterizado e denominado genericamente de FNS (fração não solúvel). Esta fração foi caracterizada por DRX e FE-MEV/EDS, nas condições já mencionadas para as cinzas.

O filtrado foi alcalinizado com hidróxido de amônio 27 % (Synth, P.A – NH₃ em H₂O) e mantido em repouso durante 12 horas, visando a precipitação dos íons solubilizados na forma de hidróxidos pouco solúveis. Posteriormente, foi realizada uma nova filtração para recuperação do precipitado. Este foi lavado até pH 6-7 e o mesmo foi seco em estufa a 80 °C. O sólido seco obtido foi submetido à moagem em moinho de bolas, utilizando-se álcool isopropílico e esferas de zircônia-ítria, durante 24 horas, sendo o álcool posteriormente removido em estufa. As amostras obtidas nessa etapa foram denominadas genericamente de FSP (fração solúvel precipitada).

Para a obtenção dos pigmentos, as amostras FSP foram submetidas a tratamentos térmicos, como mostrado no fluxograma da Figura 11. Os códigos das amostras obtidas nas diferentes condições são descritos na tabela 8.

Figura 11 – Fluxograma para obtenção dos pigmentos

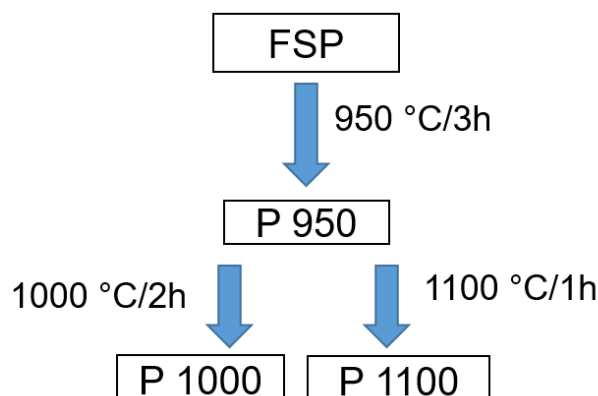


Tabela 8 – Códigos das amostras obtidas após tratamento ácido

Código das cinzas precursoras	Tratamento térmico (°C)	Códigos dos pigmentos obtidos
CMa14	950	P1 950
CMa14	950/1000	P1 1000
CMa14	950/1100	P1 1100
CJa15	950	P2 950
CJa15	950/1000	P2 1000
CJa15	950/1100	P2 1100
CJu15	950	P3 950
CJu15	950/1000	P3 1000
CJu15	950/1100	P3 1100

Os termos P 950, P 1000 ou P1100 correspondem às três amostras obtidas em mesma temperatura. Quando for mencionada alguma amostra específica, será mencionado o código da amostra mostrado na tabela 8.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS OBTIDAS APÓS O TRATAMENTO ÁCIDO E TÉRMICO

Os pigmentos foram caracterizados por DRX, FE-MEV e ERD UV-Vis, de maneira semelhante à realizada para as cinzas. Entretanto, a análise por difração de raios X foi realizada utilizando luz síncrotron. Os difratogramas de raios X obtidos utilizando o difratômetro com tubo de cobre não apresentaram qualidade satisfatória para identificação das fases cristalinas. Por isso, optou-se por uma fonte de raios X mais energética (síncrotron) para reduzir o tempo de coleta e obter-se difratogramas que permitissem uma boa avaliação dos pigmentos preparados.

A análise de difração de raios X por luz síncrotron foi realizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), na cidade de Campinas, São Paulo. Foi utilizada a linha de luz XRD1, com energia de 12 keV (de comprimento de onda igual a 1,03320 Å), com medidas no intervalo de 10 a 80° com passo de 0,004°. Capilares

de 0,7 mm de diâmetro foram utilizados como porta amostras. Para a coleta de dados foram realizadas 5 medidas para cada amostra, com tempo total de 5 minutos por amostra. Também foram coletados dados nas mesmas condições do capilar vazio.

Para a obtenção do difratograma das amostras foi descontado o sinal do porta amostra, utilizando a equação 3:

$$I_a = I_t - \left(I_c \times \frac{MC_a}{MC_c} \right) \quad (3)$$

onde I_a é a intensidade real da amostra, I_t é a intensidade total medida, I_c é a intensidade medida para o capilar vazio, MC_a é um parâmetro experimental obtido para a amostra e MC_c é um parâmetro experimental obtido para o capilar vazio.

5.5 OBTENÇÃO DE UM CORRESPONDENTE SINTÉTICO PELO MÉTODO PECHINI MODIFICADO

A composição estimada para os pigmentos foi utilizada para a síntese de um composto padrão, de modo a avaliar as semelhanças entre os mesmos e um padrão. Para tanto, foi utilizado o método Pechini modificado (MPM). Foram utilizados nitrato de alumínio nonahidratado (VETEC, 99,0 %) e nitrato de ferro nonahidratado (Synth, 99,0 %), sendo o pigmento denominado respectivamente de AF20. O ácido cítrico (VETEC, 99,0 %) e o etilenoglicol (VETEC, 99,5 %) foram adicionados na proporção molar de 4 e 16 vezes, respectivamente, em relação à quantidade de mols de íons presentes.

O ácido cítrico foi solubilizado em água destilada e posteriormente os sais precursores foram adicionados. A solução foi mantida sob agitação e aquecimento até atingir 100 °C, sendo então o etilenoglicol adicionado lentamente. A mistura foi mantida sob aquecimento e agitação até a obtenção de uma resina viscosa. Esta foi transferida para um cadinho de porcelana que foi submetido a tratamento térmico a 300, 500, 700, 900 e 1100 °C, com duas horas de patamar em cada temperatura. Entre cada rampa de aquecimento, as amostras foram desaglomeradas.

A caracterização e a aplicação como pigmento cerâmico foram realizadas de maneira semelhante à descrita para os demais pigmentos.

5.6 APLICAÇÃO DAS AMOSTRAS P 950, P 1000, P 1100 E AF20 COMO PIGMENTO

Todas as amostras obtidas a partir das cinzas da espuma, bem como o correspondente sintético, foram submetidos a testes visando avaliar a capacidade de coloração dos mesmos em diferentes materiais. Quanto mais possibilidades de aplicação dos pigmentos, mais versáteis os mesmos são, sendo mais interessante ao setor industrial. Para tanto foram realizados testes com diferentes concentrações de pigmento para avaliar qual o menor teor possível para uma coloração intensa e adequada. Os resultados descritos no presente trabalho correspondem às concentrações mais adequadas para cada aplicação. Além disto, as amostras foram apenas desaglomeradas em almofariz e peneira, sem moagem em moinho. Esta medida foi tomada para avaliar se as amostras são aplicáveis como pigmentos sem a necessidade de tratamentos adicionais para controle granulométrico.

5.6.1 Esmaltação de peças cerâmicas

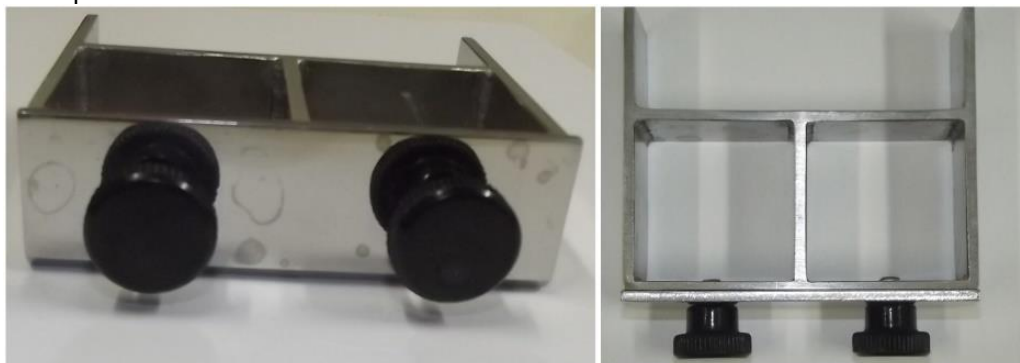
5.6.1.1 Esmalte utilizado

Foi utilizada uma frita fundente com baixo teor de ZnO, que apresenta coloração branca quando esmaltada e temperatura de esmaltação de 850 °C. A mesma foi previamente desaglomerada em peneira com abertura de 45 µm.

5.6.1.2 Aplicação dos pigmentos

Os pigmentos foram testados em peças cerâmicas previamente umedecidas para avaliar as alterações de cor e reatividade com o esmalte. As esmaltações foram realizadas utilizando 3 % em massa de pigmento em relação à massa de esmalte, nas temperaturas citadas no item 5.6.1.1, em forno mufla (JUNG) com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e patamar de 20 minutos. A aplicação foi realizada com o uso de um aplicador manual Binil ajustável (Servitech), utilizando-se a espessura de 0,5 mm em todas as aplicações, sendo esta espessura medida com paquímetro. O Binil utilizado é mostrado na Figura 12.

Figura 12 – Aplicador manual Binil



As colorações das peças esmaltadas foram analisadas por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Visível (ERD UV-Vis) nas condições citadas para as cinzas, avaliando a diferença de cor (ΔE_{00}) entre as peças esmaltadas e as amostras em pó.

5.6.2 Pigmentação de polímeros

Os pigmentos obtidos foram testados na coloração de poli(metacrilato de metila) (PMMA, VIPIFlash), sendo adicionado 1 % de massa de pigmento em relação à massa total da mistura monômero:pigmento. Para todos os pigmentos e para a amostra padrão (sem pigmento) as massas utilizadas foram as mesmas.

Inicialmente, foram pesados o pigmento e o monômero em pó, sendo realizada homogeneização com auxílio de uma espátula. Em seguida, foi adicionado o catalisador e mais uma vez foi realizada a homogeneização com a espátula. Quando a mistura apresentou aspecto de borracha (em torno de 10 minutos após a adição do catalisador) foi transferida para um molde de aço e os polímeros com e sem pigmentação foram moldados em forma de pastilha em um pastilhador com diâmetro igual a 13 mm, sendo este mostrado na Figura 13. Todo o procedimento foi realizado em temperatura ambiente (em torno de 25 °C).

Figura 13 – Pastilhador utilizado na prensagem dos corpos poliméricos



É importante mencionar que a textura do polímero em cura influencia na prensagem. Se a mistura não estiver no ponto descrito, durante a prensagem ocorre vazamento da resina pelas laterais do molde.

A prensagem uniaxial foi realizada utilizando uma prensa hidráulica Vonder, sendo aplicada pressão de 75 MPa durante 2 minutos. O procedimento adotado foi adaptado de VISHNU et al., 2009.

Por fim, as colorações dos polímeros foram caracterizadas por ERD UV-Vis e a variação de cor (ΔE_{00}) foi calculada.

5.6.3 Pigmentação de tintas

Para a avaliação da aplicabilidade dos pigmentos obtidos em tintas, a mistura 1:1 de tinta comercial branca (à base de água) e água destilada foi misturado 5 % (m/m) de pigmento. A homogeneização foi realizada com o auxílio de uma espátula, sendo suficiente para a dispersão dos pigmentos. A mistura foi aplicada em três demãos, com o auxílio de um pincel, em lâminas de vidro para microscópio. As camadas de tinta foram secas em estufa a 50 °C. A tinta branca foi aplicada de maneira semelhante como padrão para comparação. O procedimento adotado foi adaptado de (MÜLLER et al., 2015).

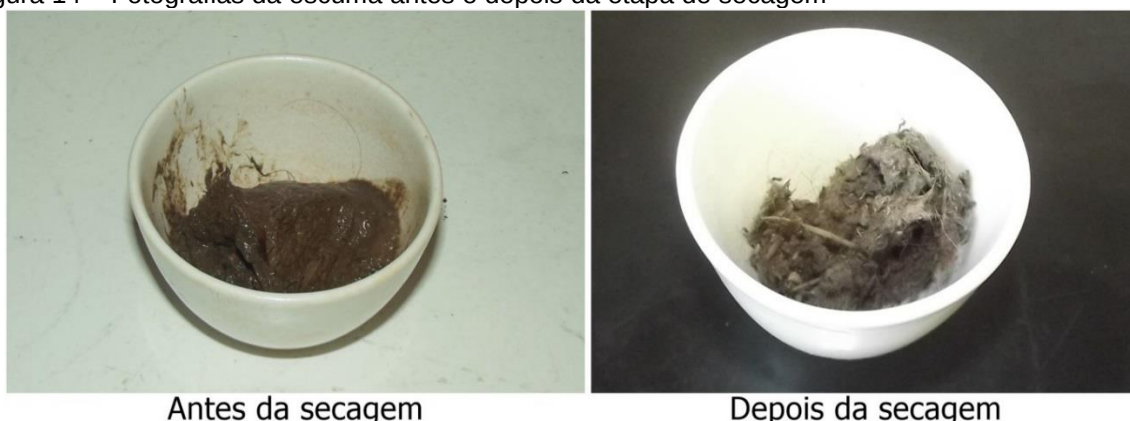
As colorações do padrão e das misturas com os pigmentos produzidos foram caracterizadas por reflectância difusa UV-Vis nas condições já mencionadas.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 OBTENÇÃO DAS CINZAS A 650 °C

As amostras de espuma foram secas a 120 °C até massa constante. A Figura 14 apresenta as fotografias de uma amostra de espuma antes e depois da secagem.

Figura 14 – Fotografias da espuma antes e depois da etapa de secagem



Nota: Foi representada apenas uma amostra, pois todas apresentam o mesmo aspecto visual.

Foram utilizadas três amostras para avaliação da perda média de massa durante a secagem e os valores obtidos encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 – Dados da secagem das amostras de espuma

Amostra de espuma	Massa inicial (g)	Massa após secagem (g)	Perda de massa (g)	Perda de massa (%)	Média
EMa14	5,59	1,21	4,38	78,35	79,24 ± 1,04
	4,95	1,02	3,93	78,99	
	6,32	1,23	5,09	80,38	
EJa15	19,85	3,47	16,38	82,52	81,62 ± 1,28
	20,45	4,06	16,39	80,15	
	10,27	1,83	8,44	82,18	
EJu15	10,54	1,88	8,66	82,16	81,98 ± 0,92
	8,60	1,48	7,12	82,79	
	9,36	1,78	8,58	80,98	

As amostras de espuma apresentam elevado teor de umidade, o que é coerente com o fato de a espuma se acumular na superfície do líquido contido no reator. Além disto, possivelmente foram eliminados compostos voláteis gerados no processo de tratamento do reator. Esta suposição é proveniente do fato que as amostras de espuma apresentam o odor característico da degradação anaeróbica e, após a secagem o odor não é mais identificado. Os gases gerados na degradação anaeróbica comumente são metano (CH₄), gás carbônico (CO₂), amônia (NH₃), gás

sulfídrico (H_2S), H_2 e N_2 (CAKIR; STENSTROM, 2005; SANEPAR, 2015). O H_2S é o gás que apresenta maior contribuição para a emissão de odores no sistema de tratamento (BARBOSA et al., 2006).

Com relação às medidas, verificou-se pequeno desvio em relação à média, sugerindo que o teor de umidade apresenta pouca variação em diferentes meses. Calculando-se a média total e o desvio padrão (de todas as nove medidas, três de cada coleta), obteve-se perda de massa média de $80,94 \pm 1,60$ %, comprovando a proximidade entre os valores. Isto quer dizer que a partir de 95,93 g de espuma bruta foram obtidos 17,96 g de espuma seca, o que equivale a 18,72 g de espuma seca a cada 100 g de espuma bruta, tendo este valor dentro do intervalo do desvio calculado de 1,60 %.

As amostras previamente secas foram submetidas a tratamento térmico a 650 °C durante 5 horas, em triplicata, como realizado para a secagem. A temperatura foi determinada com base na análise térmica realizada para amostras de espuma coletadas no ano de 2013. A temperatura de 650 °C é a temperatura mínima para obtenção de cinzas sem resíduos de matéria orgânica (FIUZA, 2013). O tempo de 5 horas de patamar de temperatura foi determinado para remover a matéria orgânica e permitir a saída dos gases gerados.

Foram realizadas três queimas para cada amostra buscando avaliar o rendimento e a reprodutibilidade dos resultados nesta etapa. Para tanto, amostras de espuma foram retiradas do frasco de maneira aleatória em diversas regiões, compondo uma única amostra que foi levada à mufla. Este procedimento foi realizado para que os resultados dos tratamentos térmicos fossem representativos. Os dados do tratamento térmico em questão se encontram na Tabela 10.

Tabela 10 – Dados do tratamento térmico a 650°C/5h das amostras de espuma previamente secas

Amostra	Massa inicial (g)	Massa após tratamento térmico (g)	Perda de massa (%)	Perda de massa média (%)	Rendimento de cinzas (%)	Rendimento médio de cinzas (%)
EMa14	1,21	0,29	76,03	$76,20 \pm 0,36$	23,97	$23,80 \pm 0,36$
	1,04	0,25	75,96		24,04	
	1,24	0,29	76,61		23,39	
EJa15	2,86	0,81	71,68	$72,57 \pm 0,93$	28,32	$27,43 \pm 0,93$
	3,09	0,85	72,49		27,51	
	3,06	0,81	73,53		26,47	
EJu15	1,88	0,43	77,13	$77,98 \pm 1,56$	22,87	$22,02 \pm 1,56$
	1,48	0,34	77,03		22,97	
	1,78	0,36	79,78		20,22	

Com relação à perda de massa, pode-se associar a mesma à eliminação da matéria orgânica presente, proveniente dos óleos e graxas, além da degradação térmica do lodo.

Diversos fatores podem influenciar o teor de cinzas na espuma, como o regime de chuvas, presença de infiltração na rede que pode carregar minerais do solo e o intervalo de remoção da espuma e do lodo do reator. Mesmo assim, os valores obtidos para o teor de cinzas das diferentes amostras de espuma foram próximos, sendo um resultado importante e favorável. A média global foi de 75,58 % de perda de massa e, conseqüentemente, o teor de cinzas de 24,42 %. O desvio padrão foi de 2,56 %. A partir de 17,64 g de espuma seca foram obtidos 4,43 g de cinzas, o que equivale a 25,11 g de cinzas a cada 100 g de espuma seca, tendo este valor dentro do intervalo do desvio calculado de 2,56 %.

Com isto, no caso da utilização deste material, com teores de cinzas próximos é possível ter uma produção de cinzas homogênea ao longo de todo o ano.

Para comparação também foi realizado o tratamento térmico a 650 °C sem a prévia secagem, também em triplicata. A obtenção das cinzas sem prévia secagem foi realizada para avaliar o uso do resíduo sem prévio tratamento. Isto se refere ao fato da espuma não ser desidratada em leitos de secagem como é feito com o lodo, sendo comumente coletada por caminhões com sucção. Os valores obtidos se encontram na Tabela 11.

Tabela 11 – Dados do tratamento térmico das amostras de espuma sem secagem prévia.

Amostra de espuma	Massa inicial (g)	Massa após tratamento térmico (g)	Perda de massa (%)	Média	Rendimento de cinzas (%)	Rendimento médio de cinzas (%)
EMa14	29,95	1,53	94,89	95,50 ± 0,53	5,11	4,50 ± 0,53
	28,82	1,19	95,87		4,13	
	35,40	1,51	95,73		4,27	
EJa15	8,20	0,45	94,51	94,12 ± 0,43	5,49	5,88 ± 0,43
	15,47	0,98	93,67		6,33	
	16,36	0,95	94,19		5,81	
EJu15	36,32	1,34	96,31	96,14 ± 0,25	3,69	3,86 ± 0,25
	53,71	2,01	96,26		3,74	
	44,17	1,83	95,86		4,14	

A perda de massa das amostras que não foram submetidas à etapa de secagem apresentaram valores próximos aos resultados obtidos na análise térmica realizada por (FIUZA, 2013). Além disto, o valor médio global para a perda de massa e rendimento de cinzas foram, respectivamente, 95,25 e 4,73, com desvio padrão

igual a 0,96 %, mais uma vez comprovando as semelhanças no que se refere ao tratamento térmico das amostras de espuma. A partir de 268,40 g de espuma bruta foram obtidos 11,79 g de cinzas, o que equivale a 4,39 g de cinzas a cada 100 g, tendo este valor dentro do intervalo do desvio calculado de 0,96 %.

De acordo com o funcionário responsável pelo reator no qual as amostras utilizadas no trabalho são coletadas, são removidos mensalmente em torno de 18 m³ de espuma bruta, isto é, sem qualquer tratamento, como desidratação em leitos de secagem. Para tanto, considerou-se que a densidade da espuma é de 920 kg m⁻³. O motivo desta consideração é que o valor corresponde à dos óleos comumente utilizados no cotidiano, como soja, girassol e canola, que possivelmente compõem a fase oleosa que forma a camada sobrenadante (LAWSON, 1995).

Inicialmente, pela densidade, foi determinado que 18 m³ de espuma equivalem a 16.560 kg. Como o teor global médio de perda de massa a 120 °C foi 80,94 %, a quantidade de umidade e voláteis em 18 m³ de espuma é de 13.403,7 kg e a massa seca equivale a 3.156,3 kg. A partir do valor obtido de massa seca e do teor global médio de cinzas (24,42 %) foi calculada que a quantidade de cinzas produzidas a partir dos 18 m³ de espuma corresponde a aproximadamente 770,00 kg. Se calculado para o tratamento térmico sem prévia secagem, em que o teor de cinzas médio global é 4,73 %, a quantidade de cinzas obtida a partir dos 18 m³ corresponde a 783,29 kg. Pela proximidade entre os valores obtidos também é possível sugerir que a estimativa de densidade da espuma foi próxima à realidade, uma vez que a diferença entre o rendimento com e sem secagem foi 13,29 kg, que corresponde a 1,70 % dos valores de rendimento. Além disto, é possível associar que a diferença entre as massas é decorrente das perdas durante a secagem.

Sendo assim, em termos de quantidade de cinzas, não há diferenças consideráveis entre utilizar ou não a etapa de secagem. Entretanto, no caso da viabilidade da aplicação deste material, a etapa de desidratação em leitos de secagem, como é feito com o lodo, pode ser crucial, por agilizar o processo, uma vez que elimina a etapa de secagem em estufa no laboratório.

6.2 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS

As cinzas obtidas a 650 °C, após cominuídas em almofariz de ágata, são mostradas na Figura 15.

Figura 15 – Fotografias das amostras (a) CMa14; (b) CJa15; (c) CJu15, obtidas a 650 °C



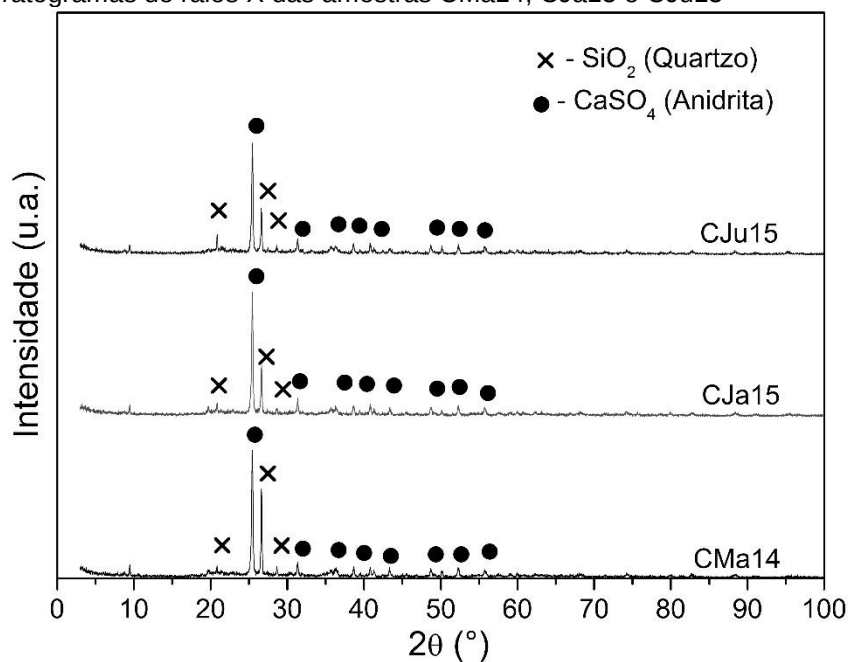
Nota: As cinzas foram colocadas contra um fundo branco (folha de papel A4).

Verificou-se que além do pó, as cinzas apresentam agregados maiores (da ordem de mm) característicos de areia. Possivelmente, a areia presente é a fração mais fina que passou pelo desarenador e chegou ao reator. Além disto, verifica-se que a coloração tende a alaranjado.

6.2.1 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X das cinzas são mostrados na Figura 16.

Figura 16 – Difratogramas de raios X das amostras CMa14, CJa15 e CJu15



De acordo com os dados de composição obtidos para a espuma por Fiuza (2013), as cinzas possuem majoritariamente silício, alumínio, cálcio, ferro, e enxofre, respectivamente. Assim, a presença de SiO_2 e CaSO_4 é coerente com a composição.

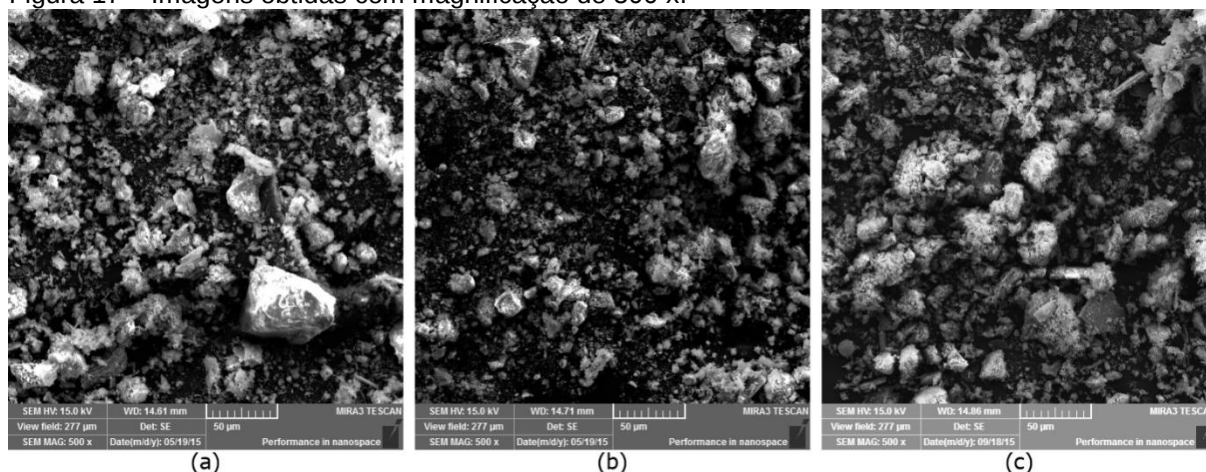
O quartzo pode ser proveniente da areia e demais componentes de solo que chegam ao reator, principalmente por infiltração na rede. O sulfato de cálcio é amplamente encontrado na forma hidratada (gipso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em lodos de ETES, e pode ser formado a partir da precipitação a partir dos íons presentes (YASAR; NASIR AHMAD; KHAN, 2007). A presença da anidrita se deve ao tratamento térmico realizado. A partir de 115°C , quando no meio há pouca pressão de vapor de H_2O , já é possível a obtenção do composto em questão (LOU; GUAN; WU, 2011). Newman (1941) obteve a anidrita a 600°C a partir de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ puro (NEWMAN, 1941).

Não foram identificadas fases cristalinas de ferro e alumínio, sugerindo que os mesmos se encontram em fases amorfas, fato possivelmente associado à baixa temperatura de tratamento térmico. Entretanto, a 900°C já é possível identificar hematita nas cinzas (FIUZA, 2013).

6.2.2 Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo com espectroscopia de energia dispersiva (FE-MEV/EDS)

As micrografias das cinzas obtidas a 650°C com magnificação de 500 vezes são mostradas na Figura 17.

Figura 17 – Imagens obtidas com magnificação de 500 x.



As cinzas apresentam partículas com formas e tamanhos variados. As cinzas possuem partículas grandes e aglomeradas, inadequadas para a dispersão no esmalte. Sendo assim, as cinzas sem tratamento para controle granulométrico não são adequadas para a utilização como pigmentos.

Pela análise por EDS foi possível identificar diferentes composições para partículas presentes. A Tabela 12 apresenta os dados obtidos para diferentes partículas. Foi representada apenas uma amostra, pois as demais apresentam semelhança.

Tabela 12 – Composição das cinzas da espuma em % óxido.

Óxido	% Óxido				Média	Desvio padrão
Na ₂ O	0,00	0,00	0,31	0,52	0,21	0,25
MgO	2,39	0,00	0,99	2,95	1,58	1,34
Al ₂ O ₃	31,74	36,15	40,72	19,48	32,02	9,13
SiO ₂	20,86	30,43	39,03	13,64	25,99	11,08
P ₂ O ₅	14,21	10,19	5,98	2,96	8,34	4,91
SO ₃	1,85	0,00	0,00	33,81	8,92	16,62
K ₂ O	2,11	0,00	1,63	0,70	1,11	0,94
CaO	0,00	0,00	0,51	19,96	5,12	9,90
TiO ₂	3,76	0,00	3,44	0,43	1,91	1,97
FeO	23,09	23,23	7,37	5,54	14,81	9,67

Fica evidente a heterogeneidade das cinzas, uma vez que as composições variam bastante se comparados os diferentes pontos. São identificados pontos ricos em silício e oxigênio, sugerindo o SiO₂ e ricos em cálcio, enxofre e oxigênio, sugerindo a presença de CaSO₄. Estes dados corroboram os resultados obtidos pela análise de difração de raios X. Outros pontos apresentam diversos elementos, entretanto não foram identificadas fases cristalinas para os mesmos, sugerindo estarem presentes na fase amorfa.

Dentre os elementos identificados encontra-se o ferro, que possui características adequadas para atuar como cromóforo, fornecendo coloração às cinzas.

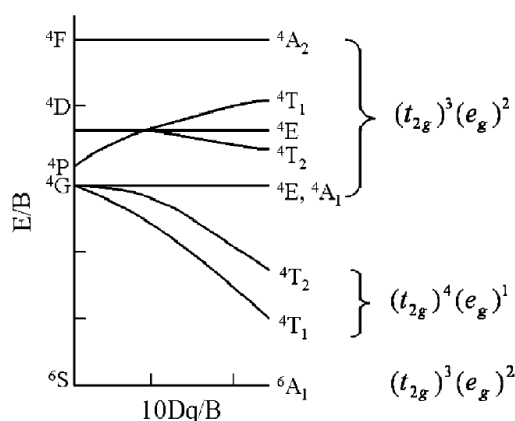
6.2.3 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Visível

Embora pela análise de difração de raios X não tenham sido identificadas fases cristalinas contendo ferro, a presença deste foi confirmada pela análise de

EDS. Como o ferro é um elemento do bloco d, as transições eletrônicas que ocorrem entre seus níveis de energia possuem energia dentro do intervalo da luz visível. Portanto, os compostos contendo íons ferroso e, principalmente, férrico apresentam coloração. Como a espuma permanece na superfície do reator, espera-se que prevaleça a presença de íons Fe^{3+} , pelo contato com o oxigênio do ar.

O Fe^{3+} possui configuração d^5 e em óxidos apresenta-se no estado de spin alto, isto é, sua configuração no estado fundamental, menos energética é $(t_{2g}^{\alpha})^3 (e_g^{\alpha})^2$ (CORNELL; SCHWERTMANN, 2006). Esta configuração significa 3 elétrons desemparelhados com spin $+1/2$ no nível t_{2g} e 2 elétrons desemparelhados com spin $+1/2$ no nível e_g . Além desta, existem diversas combinações de distribuição dos 5 elétrons nos níveis t_{2g} e e_g , sendo que estas possuem maior repulsão, sendo mais energéticas. Estas combinações possíveis são chamadas de microestados e os que possuem a mesma energia são agrupados, sendo estes grupos chamados termos espectroscópicos. O termo com maior multiplicidade é o mais estável, pois apresenta o maior número possível de elétrons desemparelhados e, conseqüentemente, menor repulsão eletrônica. A Figura 18 apresenta o diagrama de Tanabe-Sugano para a configuração d^5 de spin alto.

Figura 18 – Diagrama de Tanabe-Sugano para configuração d^5 de spin alto.



Fonte: SHERMAN e WAITE, 1985.

Nota: O termo espectroscópico correspondente aos microestados de menor energia é $6A_1$. Este termo é referente à configuração $(t_{2g}^{\alpha})^3 (e_g^{\alpha})^2$ em que cada um dos 5 elétrons pode ser colocado desemparelhado em um orbital, tendo-se várias possibilidades com 5 diferentes elétrons em 5 diferentes orbitais.

Para que transições eletrônicas ocorram, existem regras de seleção, sendo elas a regra de seleção de spin e a regra de seleção de Laporte. Na regra do Spin, só

são permitidas transições entre estados de mesma multiplicidade, como por exemplo, utilizando o diagrama da Figura 18, seriam permitidas transições de 4T_1 para 4T_2 , mas a transição 6A_1 para 4T_1 é proibida por spin. Segundo a regra de seleção de Laporte, só são permitidas as transições, no caso de moléculas com centro de simetria, com mudança na paridade, isto é, transições $s \rightarrow p$, $p \rightarrow d$ ou $d \rightarrow f$. As transições d-d são, a princípio, proibidas por Laporte, porém ocorrem pela ocorrência de vibrações assimétricas nas moléculas, que ao acabar com o centro de simetria, permitem as transições em questão (SHRIVER et al, 2009).

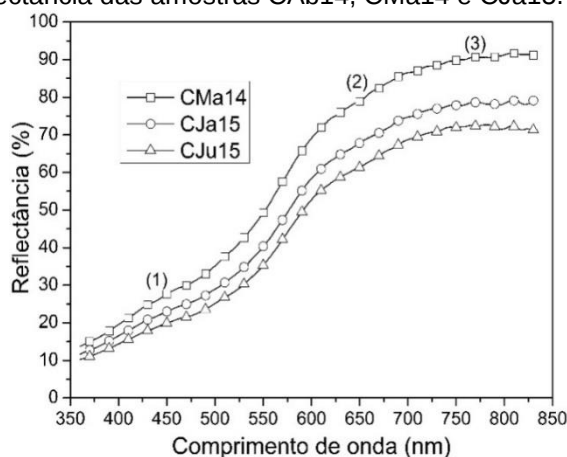
Sherman e Waite (1985) sugerem que a primeira possibilidade de estado excitado é $(t_{2g}^{\alpha})^3 (e_g^{\alpha})^1 (t_{2g}^{\beta})^1$, em que se tem o emparelhamento de um elétron do nível e_g no nível t_{2g} . Com o emparelhamento, tem-se maior repulsão intereletrônica. Os termos espectroscópicos correspondentes a esta configuração são 4T_1 e 4T_2 . As demais transições correspondem às configurações $(t_{2g}^{\alpha})^3 (e_g^{\alpha})^1 (e_g^{\beta})^1$ e $(t_{2g}^{\alpha})^2 (t_{2g}^{\beta})^1 (e_g^{\alpha})^2$, resultantes da inversão de spin de um elétron em, respectivamente, e_g e t_{2g} (SHERMAN e WAITE, 1985).

De acordo com o diagrama da figura 17, todas as transições partindo do estado fundamental (6A_1) são proibidas por spin e por Laporte. Apesar disso, estas transições são a provável origem da coloração intensa dos óxidos de ferro. Sherman e Waite (1985) ainda sugerem que em óxidos de ferro ocorre o acoplamento magnético de íons Fe^{3+} vizinhos e íons O^{2-} podem estar entre estes centros metálicos. Com isso, tem-se a sobreposição de orbitais 3d do Fe^{3+} e os orbitais 2p do O^{2-} . Isto relaxa as regras de seleção de spin e Laporte, permitindo a ocorrência de transições em estados de multiplicidade diferente e entre os níveis t_{2g} e e_g do centro metálico (SHERMAN e WAITE, 1985).

As transições mencionadas ocorrem com a absorção de radiação, sendo que cada uma absorve radiação com determinada energia, o que influencia na coloração obtida. As transições d-d ocorrem em aproximadamente 440, 650 e 900 nm, com a absorção das cores azul e vermelho, respectivamente. Com isto, são refletidas as cores laranja e verde. As transições decorrentes do acoplamento magnético de íons férricos adjacentes ocorrem entre 480 e 550 nm, absorvendo a cor azul e refletindo também o laranja. Estas transições eletrônicas mencionadas permitem explicar o motivo de compostos contendo ferro (III) apresentarem coloração laranja ou marrom, como o $LaFeO_3$ (LIU et al., 2015).

As curvas de reflectância obtidas para as amostras se encontram na Figura 19.

Figura 19 – Curvas de reflectância das amostras CAb14, CMa14 e CJa15.



A banda de reflectância (1), em 430 nm é característica da coloração verde, enquanto as bandas (2) e (3), entre 480-650 nm, são características da coloração alaranjado/vermelho (OLEGÁRIO et al., 2013).

Com relação à coloração das cinzas obtidas, as coordenadas colorimétricas CIE $L^*a^*b^*$ e o *band gap* das cinzas são descritas na Tabela 13.

Tabela 13 – Coordenadas colorimétricas CIE $L^*a^*b^*$ e *band gap* das cinzas.

Amostra	L^*	a^*	b^*	E_g
CMa14	70,43	13,80	28,89	2,12
CJa15	63,91	14,92	28,38	2,14
CJu15	67,65	14,65	27,44	2,14

As amostras apresentam coordenadas colorimétricas a^* e b^* positivas, indicando a contribuição das tonalidades amarela e vermelha, e juntamente com a coordenada L^* (luminosidade) em torno de 50 se obtém a coloração alaranjada. Para avaliar a variação entre as cores das cinzas obtidas foram calculados os valores de ΔE_{00} e as amostras foram comparadas duas a duas, como mostrado na Tabela 14.

Tabela 14 – Variação de cor entre as cinzas obtidas a 650 °C

Comparação de cor	ΔE_{00}	Classificação*
CMa14 x CJa15	5,31	Facilmente distinguível
CMa14 x CJu15	2,48	Distinguível
CJa15 x CJu15	3,08	Facilmente distinguível

*: (SILVA; PETTER; SCHNEIDER, 2007)

As cinzas coletadas em diferentes meses apresentaram variação de cor distinguível ao olho humano. Entretanto, todas apresentaram tonalidade alaranjada, sendo um resultado satisfatório, uma vez que diversos fatores podem influenciar na composição da espuma e, conseqüentemente, na coloração obtida para as cinzas.

6.3 TRATAMENTO ÁCIDO DAS CINZAS OBTIDAS A 650 °C

Com base nos resultados obtidos na caracterização das cinzas, foi verificado que as mesmas, apesar de possuírem coloração interessante, apresentam características inadequadas para a utilização direta como pigmentos inorgânicos. Primeiramente, embora se tenha um cromóforo, não foi possível identificar claramente qual o composto que fornece a coloração, dificultando a reprodução de resultados. Além disto, a granulometria heterogênea dificulta a dispersão e a aplicação como pigmento. Assim, foi identificada a necessidade de tratamento destes materiais, de modo a melhorar suas propriedades, isto é, obter coloração mais intensa, partículas menores e fases cristalinas que possam ser mais claramente identificadas, em especial a(s) que contém o cromóforo.

Para tanto, as cinzas foram submetidas a tratamento ácido visando remover impurezas, obtendo-se coloração mais intensa. Para tanto foi utilizado o ácido sulfúrico (H_2SO_4), que é um ácido forte e oxidante, utilizado na solubilização de diversos minérios, como os de ferro, cobre e zinco (GUPTA; MUKHERJEE, 1990; MENDES; MARTINS, 2003; XU et al., 2010). O ácido sulfúrico foi utilizado, pois além da solubilização, desejava-se a oxidação de íons Fe^{2+} que por ventura estivessem presentes a Fe^{3+} .

No início, quando a solução de ácido sulfúrico é adicionada, a coloração da mistura é intensa e se mantém enquanto não há aquecimento. Após o aquecimento, entretanto, a coloração enfraquece até que se torna bege, como mostrado na Figura 20. A descoloração é ocasionada pela solubilização do cromóforo.

Figura 20 – Alteração da coloração durante o tratamento ácido

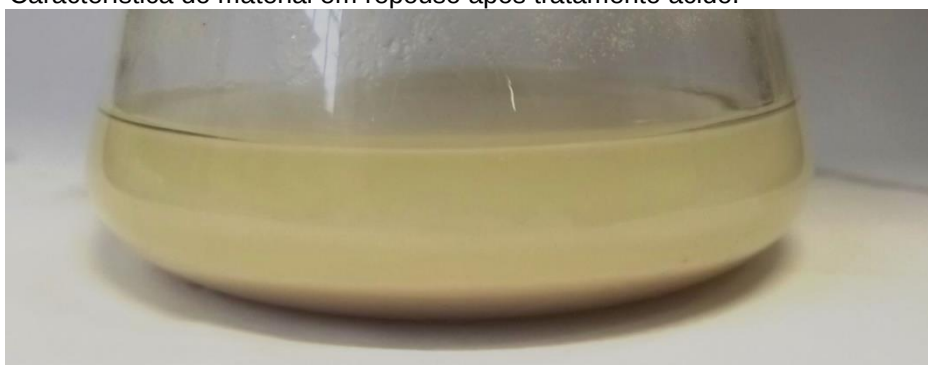


Nota: 30 minutos a partir do início da descoloração.

Nota: Foi representada apenas uma amostra, pois todas apresentam o mesmo aspecto visual.

Após o tempo de agitação e aquecimento, o conteúdo do erlenmeyer foi mantido em repouso e verificou-se a presença de um sedimento, sugerindo que existem compostos que não são solúveis em solução fortemente ácida, e de um sobrenadante de coloração levemente amarelada, sugerindo que ocorreu de fato a solubilização do Fe^{3+} . A Figura 21 apresenta a característica do material após tempo em repouso.

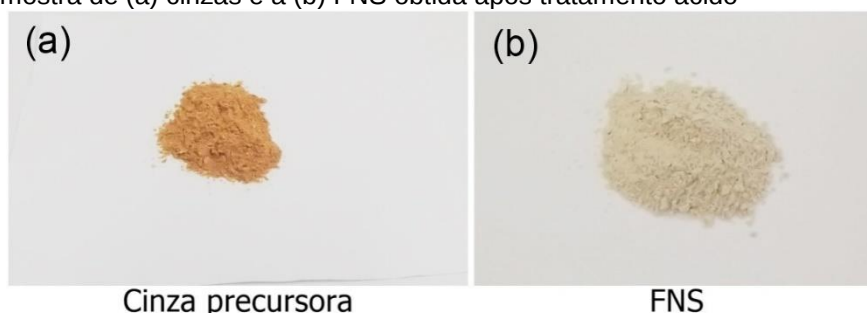
Figura 21 – Característica do material em repouso após tratamento ácido.



Nota: Foi representada apenas uma amostra, pois todas apresentam o mesmo aspecto visual.

Com uma filtração simples, a fração não solúvel (FNS) foi retida, lavada até pH neutro e seca em estufa. A fotografia da FNS após seca e cominuída em almofariz de ágata se encontra na Figura 22, comparada à respectiva amostra de cinza antes do tratamento ácido.

Figura 22 – Amostra de (a) cinzas e a (b) FNS obtida após tratamento ácido



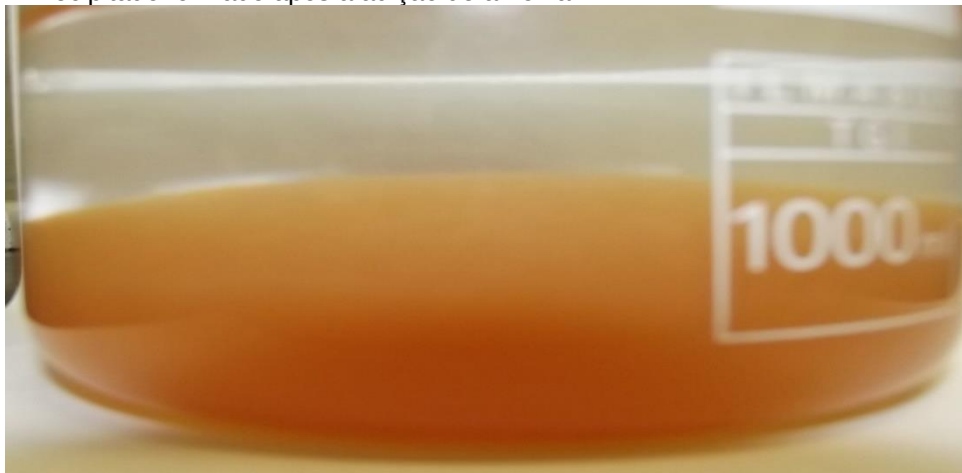
Nota¹: Foi representada apenas uma amostra, pois todas apresentam o mesmo aspecto visual.

Nota²: As amostras foram colocadas contra um fundo branco (folha de papel A4).

O aspecto visual sugere que o íon cromóforo foi eficientemente removido da amostra, visto que após o tratamento ácido a coloração da FNS tendeu à bege/branco. Sendo assim, o objetivo desta etapa foi alcançado com sucesso.

O filtrado foi alcalinizado com NH_4OH até pH 8, que levou à formação de um precipitado gelatinoso, como mostrado na Figura 23.

Figura 23 – Precipitado formado após a adição de amônia

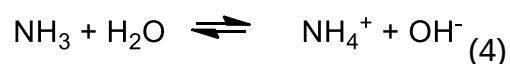


Nota: Foi representada apenas uma amostra, pois todas apresentam o mesmo aspecto visual.

O pH utilizado foi determinado de acordo com a estabilidade dos hidróxidos de alumínio e ferro em função do pH, uma vez que o $\text{Al}(\text{OH})_3$ é estável até pH 8 e o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ é estável até pH 10 (TOTTEN; MACKENZIE, 2003; PAILHÉ et al., 2008).

O precipitado marrom-alaranjado é um indicativo da formação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, enquanto o fato de o sobrenadante ser límpido, sugere a precipitação adequada de íons Fe^{3+} .

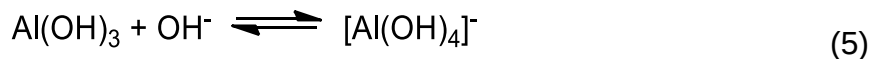
A utilização da amônia como agente precipitante se deu pelo fato de que a mesma é uma base fraca ($K_b = 1,8 \times 10^{-5}$), que promove o aumento do pH do meio mais lentamente, por meio da equação 4:



Este procedimento evita que o pH se eleve rapidamente, mesmo com adição de pequeno volume, como ocorreria se o hidróxido de sódio (NaOH) fosse utilizado, já que o mesmo é uma base forte. Com isto, reduz-se o risco da necessidade de correção de pH.

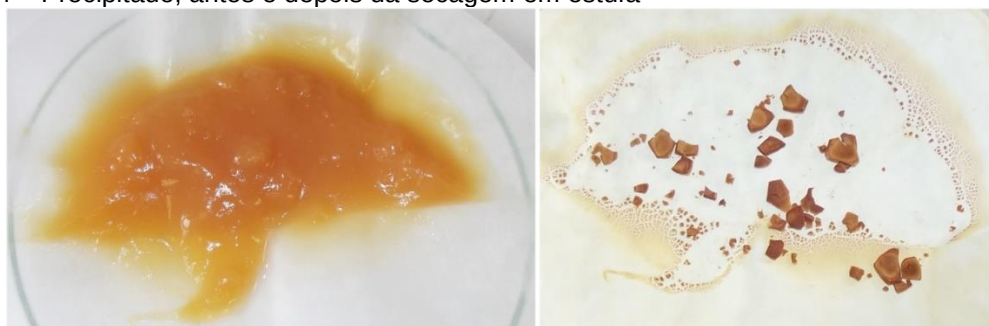
Outro fator que levou à utilização do NH_3 e não NaOH foi o fato de que pela análise de difração de raios X das cinzas não foram identificados picos referentes à Al_2O_3 ou outros compostos de alumínio, assim como ocorreu com o Fe (III). Com isto, supôs-se a possibilidade de o composto colorido ser composto por íons Fe^{3+} e Al^{3+} . Por isto, a utilização de NaOH poderia ocasionar a solubilização do hidróxido de

alumínio pela formação de um composto de coordenação solúvel, descrito na equação 5 (MOORE; STANITSKI; JURS, 2009):



O precipitado foi filtrado, lavado até pH próximo à neutralidade e seco em estufa, como mostrado na Figura 24.

Figura 24 – Precipitado, antes e depois da secagem em estufa



Antes da secagem

Depois da secagem

Nota: Foi representada apenas uma amostra, pois todas apresentam o mesmo aspecto visual.

O sólido obtido após secagem apresentou coloração marrom. O mesmo foi submetido à moagem e o rendimento do processo de tratamento das cinzas é descrito na Tabela 15.

Tabela 15 – Rendimento das amostras obtidas a 950 °C (P 950)

Amostras	Massa de cinzas (g)	Massa de FSP moída (g)	Massa de P 950 (g)	Rendimento de P 950 em relação às cinzas (%)
CMa14	20,00	8,93	5,36	26,80
CJa15	20,24	8,79	5,84	28,85
CJu15	20,19	10,69	5,92	29,32

O rendimento médio das amostras obtidas a 950 °C obtidas no processo de lixiviação ácida é $28,32 \pm 1,34$ %. Pela estimativa de que 18 m³ de espuma produzem em torno de 770 kg de cinzas, é possível prever que aproximadamente 218,10 kg de pigmento serão produzidos por remoção de espuma na estação de tratamento.

As amostras obtidas a 950 °C foram divididas em 3 partes, sendo a primeira para caracterização e as outras duas para diferentes tratamentos, sendo uma tratada termicamente a 1000 °C/2h e a outra a 1100 °C/1h.

Como as perdas de massa nos tratamentos térmicos foram pouco pronunciados, considerou-se que o rendimento das amostras obtidas a 950 °C se aplicam também a estas.

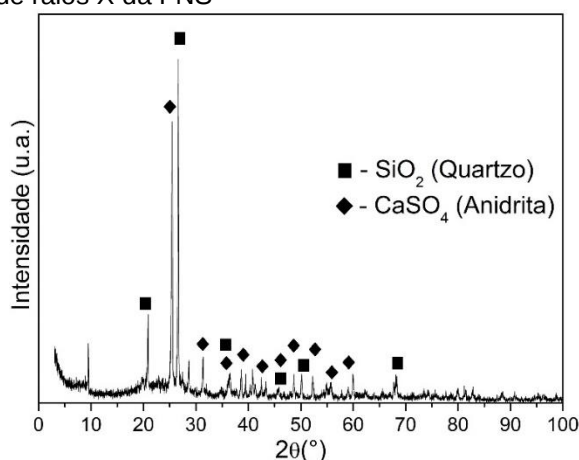
6.4 CARACTERIZAÇÃO DA FNS

A fração não solúvel obtida também foi caracterizada, visando avaliar sua composição e características, de modo a buscar uma aplicação ou descarte adequado. Como esta fração não era o foco do trabalho, todo o conteúdo produzido ao longo das lixiviações foi armazenado em um só frasco, tendo-se, portanto, uma amostra única, sem levar em conta a cinza precursora.

6.4.1 Difração de raios X

O difratograma de raios X da FNS é mostrado na Figura 25.

Figura 25 – Difratograma de raios X da FNS

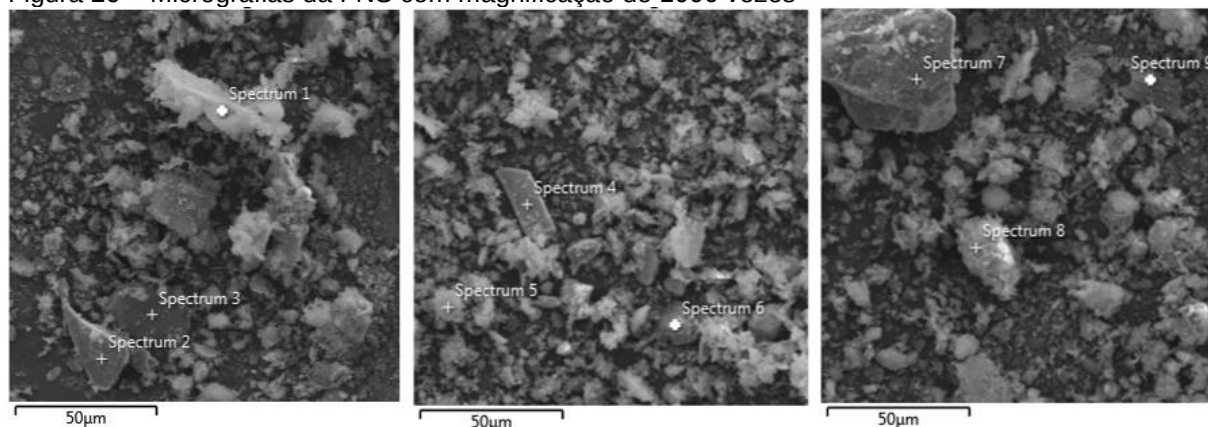


A fração que não se solubiliza em meio ácido e aquecimento possui as fases das cinzas precursoras, isto é, quartzo (SiO₂) e anidrita (CaSO₄). Isto corrobora a sugestão inicial de que o ferro e alumínio se encontravam em fases não cristalinas, sendo o SiO₂ e CaSO₄ responsáveis pelo difratograma obtido na análise das cinzas.

6.4.2 Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (FE-MEV)

A fração não solúvel se mostra como um material grosseiro, composto por grandes aglomerados, assim como as cinzas precursoras. As imagens obtidas no FE-MEV são mostradas na Figura 26.

Figura 26 – Micrografias da FNS com magnificação de 1000 vezes



Com relação à composição, a Tabela 16 apresenta os dados obtidos, em % de massa, pela análise por EDS.

Tabela 16 – Composição da FNS, em % óxido.

Óxido	% Óxido			
Al ₂ O ₃	0,00	7,13	38,88	0,00
SiO ₂	100,00	82,36	50,64	1,68
SO ₃	0,00	0,00	0,00	53,84
K ₂ O	0,00	0,00	10,48	0,00
CaO	0,00	0,00	0,00	44,48
TiO ₂	0,00	10,50	0,00	0,00

O primeiro ponto é essencialmente composto de SiO₂, enquanto o quarto indica a presença do CaSO₄, corroborando os dados obtidos por DRX. O segundo ponto apresenta uma mistura dos óxidos de silício e alumínio, mas pela difração de raios X não foram identificados compostos contendo estes elementos, sugerindo a presença de fase amorfa.

Um ponto muito importante identificado nesta análise foi a ausência de ferro. Isto comprova a eficiência do procedimento adotado.

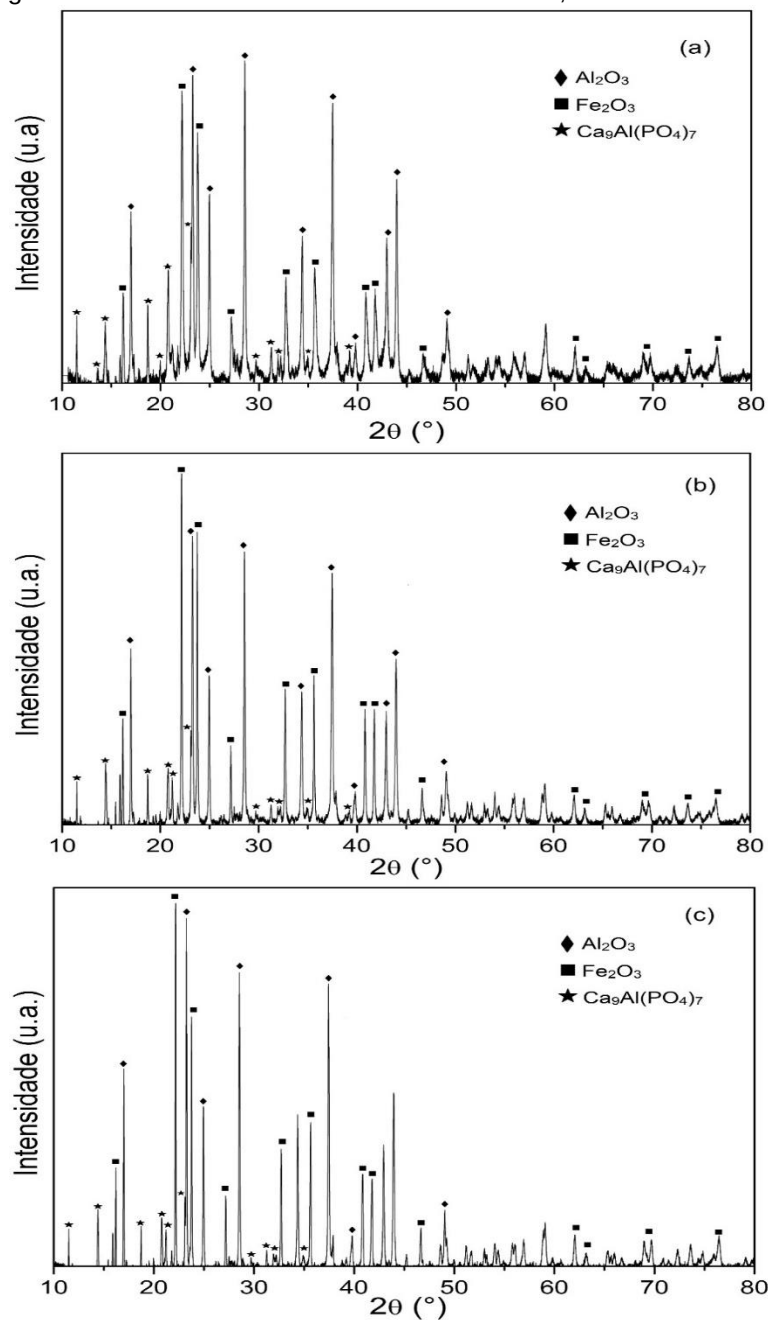
A partir dos dados obtidos para composição da FNS é possível notar que se trata de um resíduo que contém elementos de interesse em diversos processos industriais, como silício e cálcio.

6.5 CARACTERIZAÇÃO DOS PIGMENTOS OBTIDOS A 950, 1000 E 1100 °C

6.5.1 Difração de raios X

A Figura 27 apresenta o difratograma de raios X obtidas com radiação síncrotron das amostras P1 950, P1 1000 e P1 1100, com as principais fases identificadas assinaladas. Os demais difratogramas de raios X são mostrados no apêndice 1.

Figura 27 – Difratogramas de raios X das amostras obtidas a 950, 1000 e 1100 °C



(a) P1 950; (b) P1 1000 (c) P1 1100.

Não foram identificadas as fases de SiO_2 e CaSO_4 presentes nas cinzas, sugerindo que a remoção dos mesmos foi eficaz.

A presença de Al_2O_3 e Fe_2O_3 pode ser associada à calcinação dos hidróxidos de alumínio e ferro formados após a alcalinização do lixiviado ácido. Como o óxido de alumínio puro é branco e o óxido de ferro puro é vermelho, supõe-se que tenha ocorrido a formação de uma solução sólida $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Do contrário, seria obtido um pó com coloração coral (mistura do vermelho com o branco) e não laranja, como foi o ocorrido. Entretanto, estudos mais aprofundados são necessários para entender mais claramente como as fases obtidas promovem de fato a cor laranja obtida.

O fosfato de cálcio e alumínio identificado não contribui para a coloração dos pigmentos, pois não possui íons cromóforos em sua composição.

6.5.2 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A Tabela 17 apresenta os dados médios obtidos pela análise de EDS, em % de massa.

Tabela 17 – Composição média, em % óxido, dos pigmentos P 950, P 1000 e P 1100.

% Óxido									
Óxido	P1 950	P2 950	P3 950	P1 1000	P2 1000	P3 1000	P1 1100	P2 1100	P3 1100
Al_2O_3	56,08 ± 0,64	50,65 ± 2,14	58,05 ± 1,81	59,46 ± 0,20	57,60 ± 1,02	58,24 ± 3,16	58,95 ± 10,14	59,87 ± 1,63	66,74 ± 14,06
SiO_2	1,01 ± 0,36	1,04 ± 0,22	0,88 ± 0,67	0,25 ± 0,43	0,00	0,00	0,00	1,43 ± 0,29	0,00
P_2O_5	17,72 ± 1,40	19,32 ± 0,62	18,77 ± 1,43	12,85 ± 0,48	20,97 ± 1,90	13,76 ± 1,51	10,03 ± 0,53	14,65 ± 3,94	10,23 ± 9,016
CaO	3,82 ± 0,89	7,39 ± 1,49	2,55 ± 1,64	5,99 ± 1,07	2,82 ± 0,56	5,72 ± 1,38	4,29 ± 0,55	4,88 ± 3,42	3,14 ± 3,40
FeO	21,36 ± 1,59	21,59 ± 1,26	19,75 ± 2,09	21,45 ± 1,34	18,61 ± 0,64	22,28 ± 1,97	26,73 ± 9,32	19,17 ± 5,33	19,88 ± 5,04

A lixiviação ácida realizada reduziu consideravelmente o teor de silício, obtendo-se um material rico em alumínio e ferro. A presença do fósforo e de cálcio corrobora os dados obtidos na análise de difração de raios X, em que foi verificada a presença do $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$.

A partir dos valores obtidos foi calculada a porcentagem, em mol, de ferro e alumínio contido nas amostras. Isto foi realizado visando identificar a composição do composto que fornece coloração aos pigmentos. A Tabela 18 apresenta os valores obtidos, em % em mols.

Tabela 18 – Composição, em termos de ferro e alumínio, dos pigmentos obtidos a partir da espuma

P 950			P 1000			P 1100		
P1 950	P2 950	P3 950	P1 1000	P2 1000	P3 1000	P1 1100	P2 1100	P3 1100

Composição									
Fe (% mol)	21,17	23,16	18,64	20,33	19,25	21,4	24,36	18,55	17,54
Al (% mol)	78,83	76,84	81,36	79,67	80,75	78,6	75,64	81,45	82,46
Média	Fe (% mol)	20,99		Fe (% mol)	20,33		Fe (% mol)	20,15	
	Al (% mol)	79,01		Al (% mol)	79,67		Al (% mol)	79,85	

É possível notar que as composições, levando em conta apenas ferro e alumínio, são muito parecidas. Isto sugere que o procedimento utilizado para a obtenção dos pigmentos foi eficaz. Levando em conta que os pigmentos são provenientes de diferentes coletas de um material que pode ter a sua composição influenciada por diversos fatores, como a ocorrência de infiltração de solo na rede de coleta, pluviosidade, etc., os resultados obtidos são muito satisfatórios.

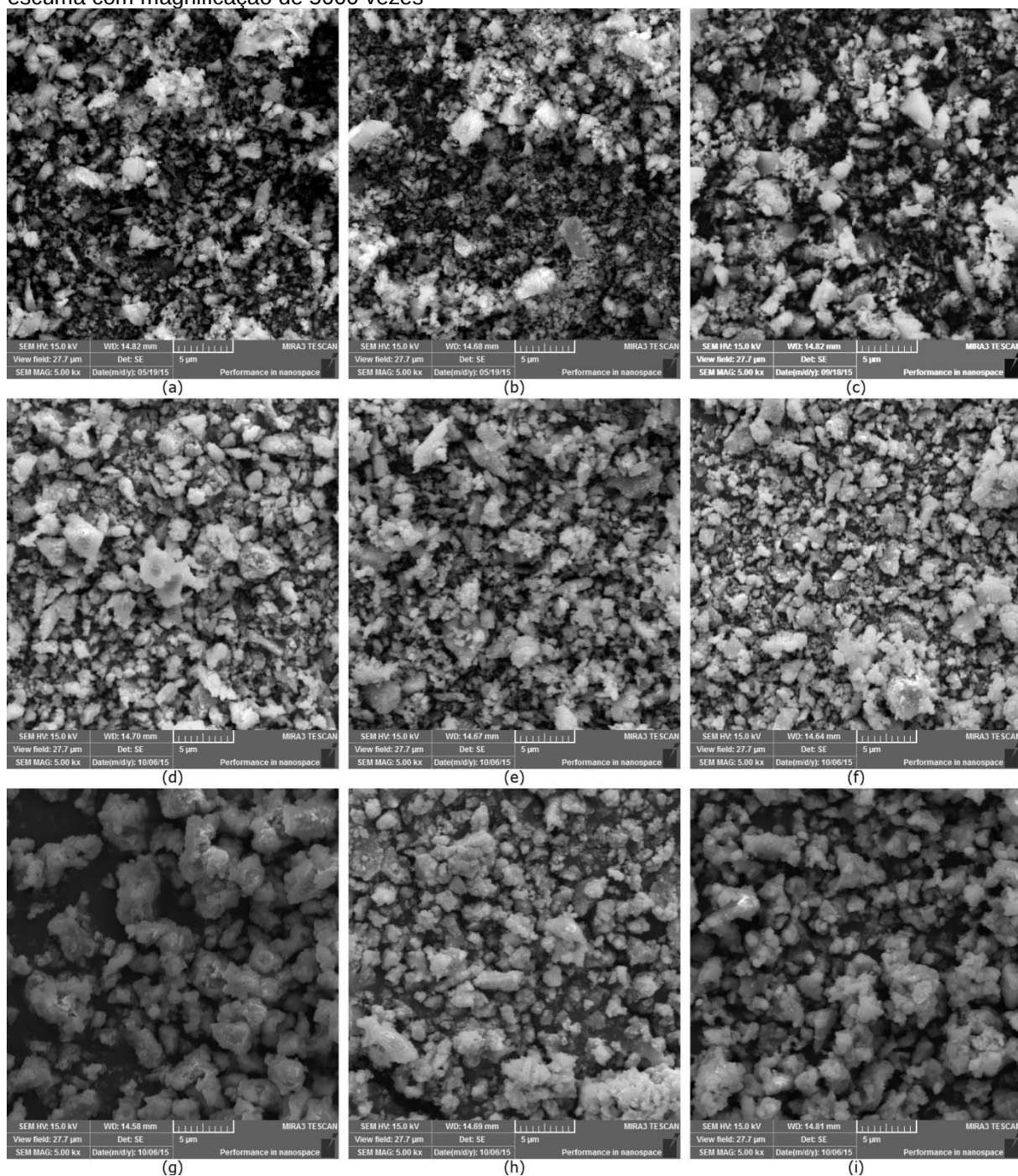
6.5.3 Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (FE-MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar como o tratamento térmico afetou as partículas nas diferentes amostras. Com isto, foi possível prever a viabilidade do uso das amostras para a coloração de polímeros, tintas ou ainda na esmaltação de peças cerâmicas.

De maneira geral, o ideal é obter produtos com o menor número possível de processos envolvidos. Obter pigmentos de maneira simples e sem a necessidade de tratamentos adicionais, como a moagem, é um fator importante na viabilização da utilização dos mesmos na indústria.

As imagens obtidas pelo FE-MEV para as amostras obtidas a 950, 1000 e 1100 °C são mostradas na Figura 28. Todas foram obtidas com magnificação de 5000 vezes.

Figura 28 – Imagens obtidas por FE-MEV das amostras obtidas a partir da lixiviação das cinzas da espuma com magnificação de 5000 vezes



(a) P1 950; (b) P2 950 (c) P3 950; (d) P1 1000 (e) P2 1000; (f) P3 1000 (g) P1 1100; (h) P2 1100 (i) P3 1100.

Todas as amostras obtidas após o tratamento ácido apresentam partículas menores e mais homogêneas, se comparadas às cinzas. Visualmente, é possível notar que o tratamento térmico em maior temperatura provocou o aumento das partículas.

Comparando com a escala de 2 μm da imagem, os tamanhos de partículas de todos os pigmentos obtidos a partir das cinzas se mostraram abaixo de 10 μm , sendo adequados à utilização como pigmento em cerâmicas. No caso dos polímeros e tintas, o limite máximo para o tamanho das partículas é inferior, como já mencionado, assim, é possível prever que os pigmentos P 1100 apresentem menor desempenho neste caso que os demais.

6.5.4 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Visível

As fotografias dos pigmentos são mostradas na Figura 29.

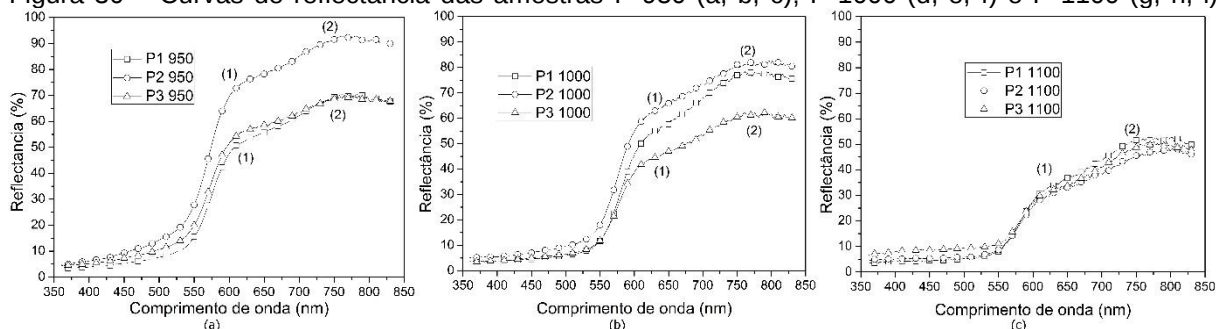
Figura 29 – Pigmentos obtidos a partir do tratamento ácido e térmico das cinzas da espuma



(a) P1 950; (b) P2 950 (c) P3 950; (d) P1 1000 (e) P2 1000; (f) P3 1000 (g) P1 1100; (h) P2 1100 (i) P3 1100.

As curvas de reflectância das frações obtidas após o tratamento ácido se encontram na Figura 30.

Figura 30 – Curvas de reflectância das amostras P 950 (a, b, c); P 1000 (d, e, f) e P 1100 (g, h, i)



Assim como verificado para as cinzas, as amostras obtidas após o tratamento apresentam as bandas de reflectância (1) e (2) correspondentes à coloração alaranjada.

As coordenadas colorimétricas dos pigmentos e os valores de *band gap* são descritos na Tabela 19.

Tabela 19 – Coordenadas colorimétricas CIE $L^*a^*b^*$ dos pigmentos obtidos após o tratamento ácido.

Amostra	L^*	a^*	b^*	E_g
P1 950	55,68	34,82	47,37	2,14
P2 950	67,45	32,81	50,78	2,15
P3 950	58,17	30,73	43,81	2,14
P1 1000	52,59	39,88	45,68	2,12
P2 1000	59,12	36,36	45,91	2,13
P3 1000	50,38	33,54	40,08	2,12
P1 1100	43,45	31,51	31,27	2,09
P2 1100	43,16	28,15	26,37	2,10
P3 1100	44,00	23,20	18,43	2,07

Pela fotografia e pelas coordenadas colorimétricas CIE $L^*a^*b^*$ é possível verificar a evolução da cor com o aumento da temperatura do tratamento térmico.

As amostras obtidas a 950 °C apresentam elevada luminosidade ($L^* > 50$) e contribuição das cores vermelha ($a^* > 0$) e amarela ($b^* > 0$) bem acentuadas, em especial o amarelo, caracterizando uma coloração alaranjada intensa e luminosa. As obtidas a 1000 °C apresentam contribuições de vermelho e amarelo próximas às anteriores, mas com menor luminosidade, apresentando coloração alaranjada escura. Por fim, as amostras obtidas a 1100 °C possuem menor luminosidade, e maior contribuição de vermelho do que amarelo, caracterizando a coloração marrom avermelhada.

Estas alterações de cor podem ser associadas ao aumento do tamanho médio das partículas ocasionado pelo tratamento térmico, como já mencionado. Este

fenômeno é amplamente conhecido para a hematita, amplamente utilizada como pigmento na indústria. Em temperaturas acima de 1000 °C ocorre o crescimento dos grãos e o pigmento passa de vermelho escuro para marrom, perdendo sua característica mais marcante (HASHIMOTO et al., 2012). Assim, muitas vezes, a hematita é ocluída em matrizes como SiO_2 e ZrSiO_4 , visando estabilizar a coloração em elevadas temperaturas (ZHANG et al., 2009; HOSSEINI-ZORI; TAHERI-NASSAJ, 2011; ANDREOLA; BARBIERI; BONDOLI, 2012).

Outra possibilidade para a alteração na coloração seria a segregação da solução sólida $\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ em Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Assim, como a alumina apresenta coloração branca, o pigmento que previamente apresentava coloração alaranjada passa a ter a cor característica da hematita.

Todas as amostras apresentam coloração muito mais intensa, se comparadas com as cinzas precursoras. Assim, o objetivo do tratamento ácido foi alcançado. Além disto, foi verificada a redução no valor do gap de energia. Isto se deve ao escurecimento das amostras. Quando menor o valor de L^* , menor o gap, até que o valor fique abaixo de 1,7 eV e a amostra passe a ter coloração preta, como mostrado previamente na Figura 6.

Visando avaliar a reprodutibilidade da obtenção de pigmentos a partir de diferentes coletas de espuma, as cores foram comparadas entre si, duas a duas, como mostrado na Tabela 20.

Tabela 20 – Variação de cor entre as amostras obtidas à mesma temperatura

Amostras comparadas	ΔE_{00}	Classificação*
P1 950 X P2 950	10,40	Muito grande
P1 950 X P3 950	2,89	Distinguível
P2 950 X P3 950	8,32	Muito grande
P1 1000 X P2 1000	6,27	Muito grande
P1 1000 X P3 1000	3,14	Facilmente distinguível
P2 1000 X P3 1000	8,56	Muito Grande
P1 1100 X P2 1100	2,21	Distinguível
P1 1100 X P3 1100	6,50	Muito Grande
P2 1100 X P3 1100	4,38	Facilmente distinguível

*: (SILVA; PETTER; SCHNEIDER, 2007)

Foram verificadas alterações significativas entre as cores das amostras obtidas a 950 °C. Isto pode ser associado a alterações na composição das cinzas, decorrentes dos diferentes meses de coleta. As variações entre as amostras obtidas a 1000 e também a 1100 °C eram esperadas, pois como as amostras iniciais

apresentaram cores visualmente diferentes, a tendência era que isto também ocorresse após o tratamento térmico.

De um modo geral, este resultado era esperado pelo fato de que lotes de amostras, mesmo quando sintéticas, tendem a variar de cor entre si. Entretanto, por se tratar de um resíduo, o fato de todas as amostras obtidas em mesma temperatura apresentarem a mesma tendência de cor já é um resultado muito importante na busca por um pigmento com coloração intensa a partir de um resíduo.

Para avaliar o efeito do tratamento térmico na coloração, as amostras obtidas a 1000 e 1100 °C foram comparadas com as respectivas amostras obtidas a 950 °C, como descrito na Tabela 21.

Tabela 21 – Variação de cor entre as amostras obtidas a 950 °C e após tratadas a 1000 e 1100 °C

Amostras comparadas	ΔE_{00}	Classificação*
P1 950 X P1 1000	4,37	Facilmente distinguível
P2 950 X P2 1000	7,92	Muito grande
P3 950 X P3 1000	8,04	Muito grande
P1 950 X P1 1100	13,99	Muito grande
P2 950 X P2 1100	25,16	Muito grande
P3 950 X P3 1100	18,26	Muito grande

*: (SILVA; PETTER; SCHNEIDER, 2007)

Com relação aos tratamentos térmicos adotados, é possível verificar que as cores se alteram com o tratamento térmico utilizado. Em todos os casos, o aquecimento promoveu o escurecimento (diminuição da coordenada L*) e tornou as amostras mais avermelhadas, uma vez que ocorreu redução na coordenada b* (amarela).

As alterações de cor ocorridas com o aumento da temperatura podem ser associadas ao aumento do tamanho médio das partículas, como já mencionado, ou ainda podem sugerir alterações nas fases presentes, como por exemplo, a segregação da solução sólida sugerida em hematita e alumina. Entretanto, para confirmar estas suposições mais estudos são necessários.

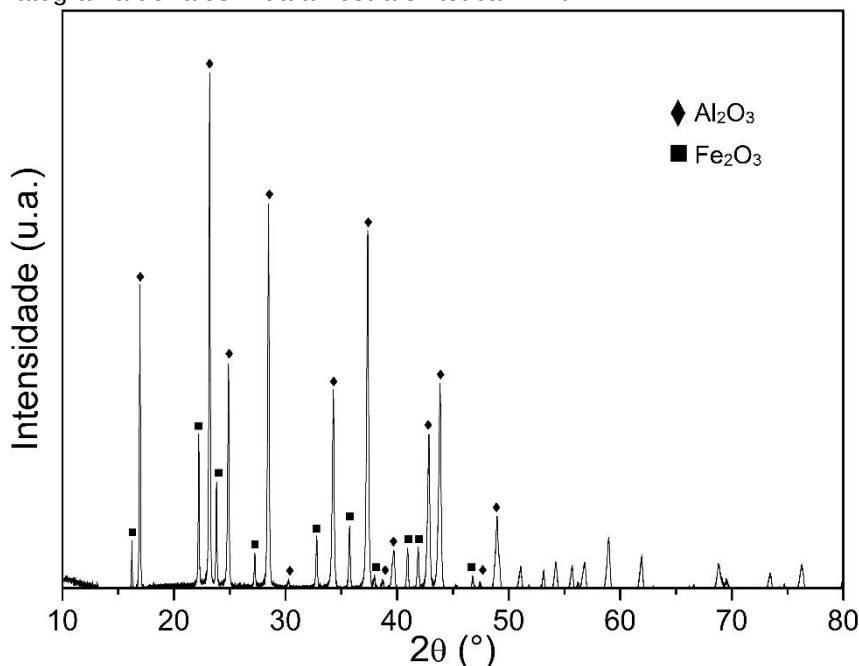
6.6 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CORRESPONDENTE SINTÉTICO

Após determinar a composição aproximada dos pigmentos obtidos a partir da lixiviação foi proposta a síntese de um composto com as razões estequiométricas médias de alumínio e ferro. Isto foi realizado para avaliar se de fato a coloração dos

pigmentos se deve ao composto proposto a partir das caracterizações. Para tanto, a síntese do composto de interesse foi realizada pelo método Pechini modificado.

O difratograma de raios X da amostra AF20 é mostrada na Figura 31.

Figura 31 – Difratograma de raios X da amostra sintética AF20

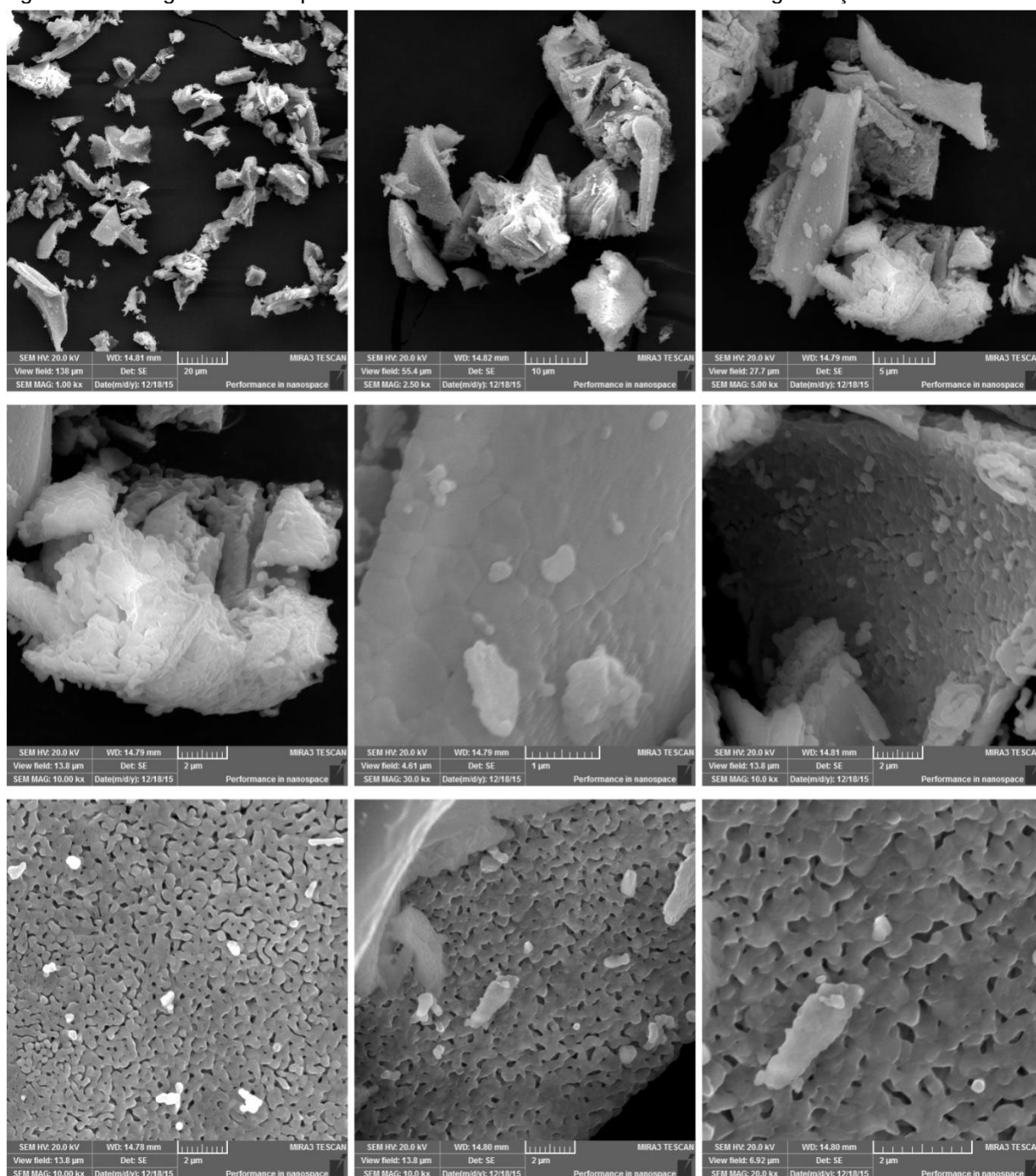


Pela difração de raios X foram identificadas as fases Al₂O₃ e Fe₂O₃, assim como nas amostras obtidas a partir da espuma. Como não foram identificadas fases contendo ferro e alumínio além das mencionadas, pode-se notar que a metodologia adotada foi eficaz para este sistema.

Como o Al₂O₃ e Fe₂O₃ possuem a mesma estrutura cristalina, é possível esperar que ocorra a substituição de Fe³⁺ por Al³⁺ na hematita e o oposto na alumina. É comum a coexistência destas fases em sistemas como este (HASHIMOTO et al., 2014). No trabalho de Hashimoto e colaboradores (2014), em que produziram pigmentos a partir da inserção de íons Al³⁺ em hematita, foi verificado que também pode ocorrer a presença de γ-Fe₂O₃ (maghemita) e FeAlO₃. Embora as razões molares sejam opostas ao sistema obtido no presente trabalho, é interessante mencionar que existe a possibilidade de coexistência de várias fases para o sistema proposto. Por isto, é possível dizer que a síntese realizada foi bem-sucedida.

Com relação à morfologia das partículas, as imagens obtidas na análise por FE-MEV são mostradas na Figura 32.

Figura 32 – Imagens obtidas por MEV da amostra AF20 com diferentes magnificações.



O pigmento sintético apresenta partículas maiores que os pigmentos provenientes da espuma, mesmo após serem desaglomerados em almofariz de ágata e em peneira 325 Mesh. Além disto, é possível ver contornos de grão, sugerindo que ocorreu sinterização das partículas, obtendo-se as partículas maiores.

Tratando da coloração, foi identificado que o pigmento sintético apresenta coloração laranja intensa, sendo as coordenadas colorimétricas $L^* = 54,73$, $a^* =$

25,96 e $b^* = 37,55$. Isto é comprovado pela fotografia do pigmento mostrada na Figura 33.

Figura 33 – Fotografia digital da amostra sintética AF20



As colorações das amostras obtidas a 950 e 1000 °C, que apresentam coloração laranja, foram comparadas com a cor da amostra AF20, como mostrado na Tabela 22.

Tabela 22 – Comparação entre a amostra sintética (AF20) e as amostras P 950 e P 1000

Amostras comparadas	ΔE_{00}	Classificação*
AF20 X P1 950	4,15	Facilmente distinguível
AF20 X P2 950	11,90	Muito grande
AF20 X P3 950	4,02	Facilmente distinguível
AF20 X P1 1000	6,26	Facilmente distinguível
AF20 X P2 1000	6,02	Muito grande
AF20 X P3 1000	5,64	Facilmente distinguível

As amostras obtidas a partir da espuma apresentaram diferença de cor facilmente perceptível ao olho humano, quando comparadas à amostra sintética. Pelas coordenadas colorimétricas é possível notar que as amostras P 950 e P 1000 apresentam luminosidade (L^*) próxima da obtida para a amostra AF20, enquanto as coordenadas a^* e b^* , em especial a^* , são mais acentuadas. Assim, é possível dizer que as amostras provenientes das cinzas da espuma são mais avermelhadas que a amostra sintética.

Uma possível explicação é a composição. Nas amostras obtidas pela lixiviação ácida das cinzas da espuma, foi identificada a fase $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$. Esta fase contém uma fração do alumínio total das amostras. Com isto, a composição sugerida para a síntese possui, na verdade, maior concentração de ferro em relação aos pigmentos obtidos a partir das cinzas da espuma.

Ainda assim, é possível dizer que a suposição da composição do composto que fornece a coloração ao pigmento obtido a partir do resíduo foi satisfatória.

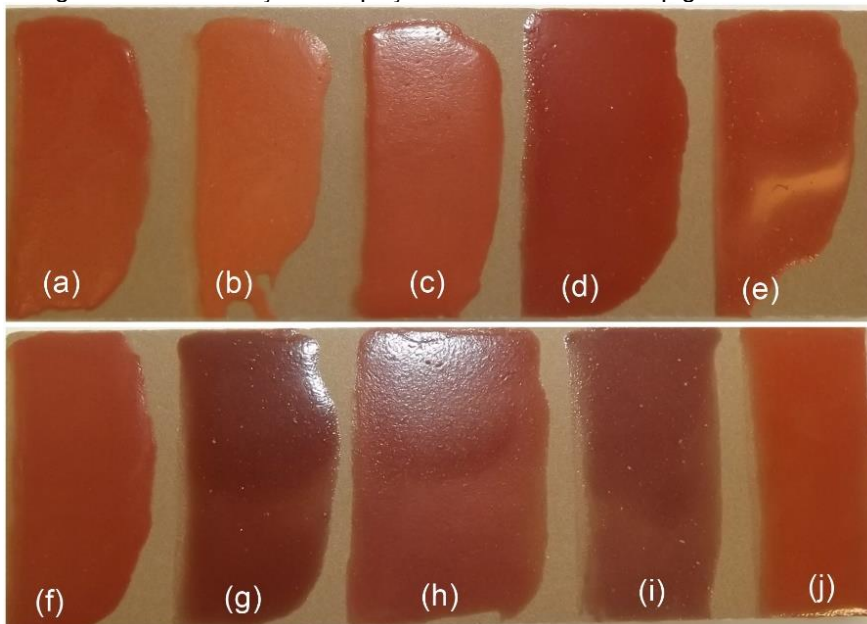
6.7 APLICAÇÃO DOS PIGMENTOS P 950, P 1000, P 1100 E AF20 COMO PIGMENTOS

A viabilidade da aplicação dos pigmentos obtidos no presente trabalho foi testada na esmaltação de peças cerâmicas, na coloração de polímeros e em tintas. É importante mencionar que foi testada a capacidade pigmentante sem a necessidade de etapas adicionais de redução granulométrica.

6.7.1 Aplicação como pigmento cerâmico

Os pigmentos obtidos foram testados na esmaltação de peças cerâmicas para avaliar a sua viabilidade como pigmento cerâmico a partir das características de cor e de qualidade. As peças cerâmicas esmaltadas utilizando os pigmentos obtidos neste trabalho são mostradas na Figura 34.

Figura 34 – Fotografia da esmaltação das peças cerâmicas com os pigmentos obtidos no trabalho.



(a) P1 950; (b) P2 950 (c) P3 950; (d) P1 1000 (e) P2 1000; (f) P3 1000 (g) P1 1100; (h) P2 1100 (i) P2 1100; (j) AF20.

Obs.: a mancha observada na amostra (e) é proveniente de resíduo de outra amostra no interior do aplicador Binil, não devendo ser considerada problema relacionado ao pigmento.

Todos os pigmentos apresentaram coloração intensa quando aplicadas na cerâmica. Além disto, foi obtida uma superfície lisa e com brilho, indicando que os pigmentos obtidos a partir da espuma, assim como o sintético, não são atacados pela frita. Assim, este resultado mostra que é possível obter pigmento a partir de

cinzas de espuma passíveis de serem aplicadas em, por exemplo, cerâmicas decorativas.

As coordenadas colorimétricas das peças esmaltadas se encontram na Tabela 23. Nesta tabela também está descrito o valor de ΔE_{00} entre a peça esmaltada e o respectivo pigmento em pó.

Tabela 23 – Coordenadas colorimétricas CIE L*a*b* das peças esmaltadas

Amostra	L*	a*	b*	ΔE_{00}
P1 950	43,48	25,65	25,63	14,93
P2 950	47,26	26,09	28,28	12,40
P3 950	42,74	26,09	25,27	17,43
P1 1000	36,94	24,60	21,20	17,86
P2 1000	37,35	22,20	21,32	23,79
P3 1000	37,61	20,93	17,95	15,48
P1 1100	31,39	18,28	14,86	13,36
P2 1100	33,57	17,59	13,40	11,04
P3 1100	35,33	16,02	11,45	9,06
AF20	41,98	25,70	25,17	14,21

Todas as esmaltações apresentam variação considerável de cor se comparada à coloração do pigmento utilizado, mesmo quando se trata do pigmento sintético. Pelas coordenadas colorimétricas CIE L*a*b* é possível verificar que após a esmaltação a tonalidade obtida é mais escura e mais avermelhada, se comparado com o pigmento em pó. Entretanto, a coloração intensa e boa qualidade indicam que os pigmentos obtidos a partir da espuma possuem potencial para a aplicação na esmaltação de peças cerâmicas.

A variação de cor entre as esmaltações realizadas com amostras obtidas a mesma temperatura foi calculada, como mostrado na Tabela 24.

Tabela 24 – Variação de cor entre as peças esmaltadas com amostras obtidas à mesma temperatura

Amostras comparadas	ΔE_{00}	Classificação*
P1 950 X P2 950	3,86	Facilmente distinguível
P1 950 X P3 950	0,80	Pequena
P2 950 X P3 950	4,62	Facilmente distinguível
P1 1000 X P2 1000	1,53	Distinguível
P1 1000 X P3 1000	2,19	Distinguível
P2 1000 X P3 1000	1,88	Distinguível
P1 1100 X P2 1100	1,96	Distinguível
P1 1100 X P3 1100	3,89	Facilmente distinguível
P2 1100 X P3 1100	1,99	Distinguível

Embora a reprodutibilidade da coloração dos pigmentos em pó não tenha sido adequada, quando aplicados na cerâmica, a variação de cor entre as amostras

obtidas em mesmo tratamento térmico reduz consideravelmente. Isto faz com que as amostras apresentem maior potencial para aplicação na esmaltação de peças cerâmicas.

Como os pigmentos estudados apresentam majoritariamente íons Al^{3+} e Fe^{3+} , é possível verificar que são uma alternativa aos pigmentos laranja/vermelho já existentes no mercado.

Atualmente, diversos estudos são realizados buscando substituir os pigmentos que possuem elementos tóxicos em sua composição, como o sulfosseleneto de cádmio, $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$, uma vez que o Cd^{2+} apresenta toxicidade nível A2, isto é, cancerígeno a animais e possivelmente ao ser humano. Os pigmentos vermelho e laranja de cádmio são soluções sólidas de CdS e CdSe , sendo que com teores de Se inferiores a 10 % tem-se a tonalidade laranja, enquanto que com teores de Se superiores a 10 % tem-se a tonalidade vermelha (KOLESKE, 1995; BROCK; GROTEKLAES; MISCHKE, 2000). Os pigmentos laranja e vermelho de cádmio são estáveis termicamente até em torno de 900 °C, mas quando ocluídos em uma matriz refratária (exemplo: ZrSiO_4), são protegido e passam a ter estabilidade térmica acima de 1100 °C (BONDIOLI et al., 2004; KAR; STEVENS; BOWEN, 2008).

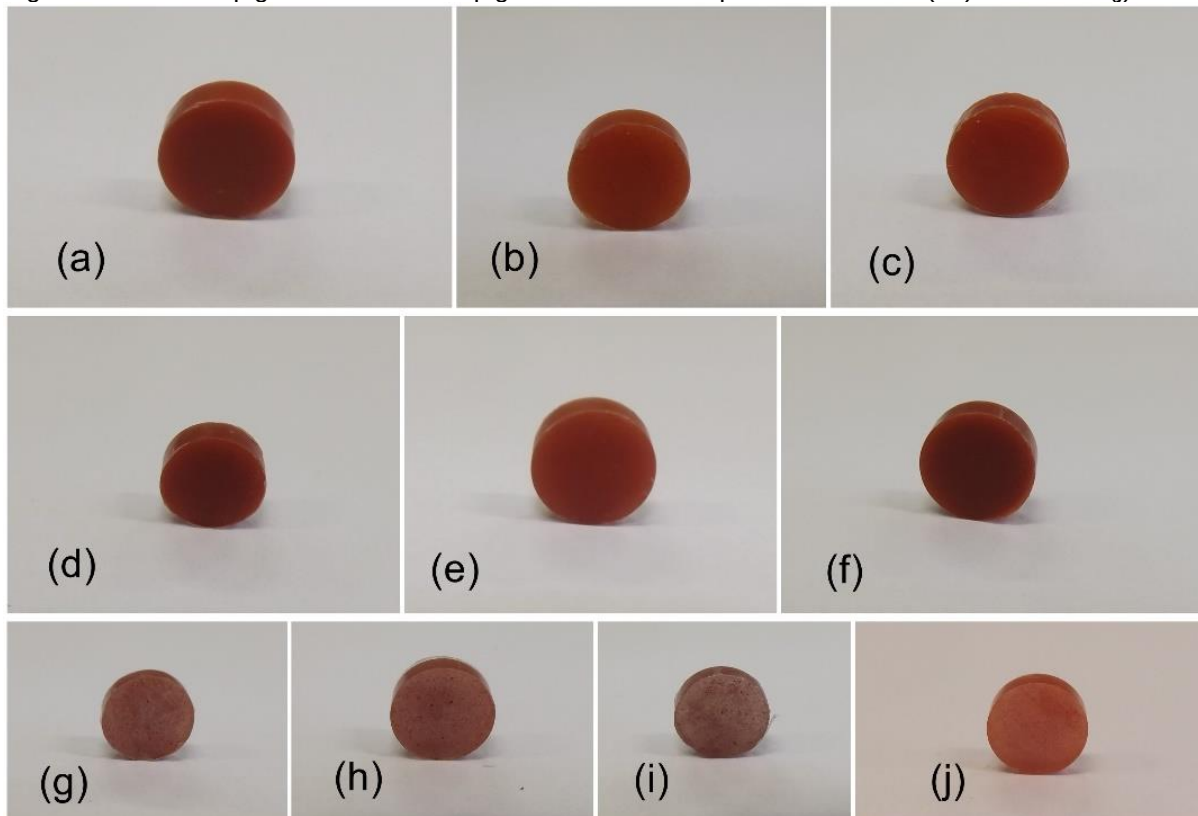
As amostras obtidas a partir do tratamento ácido e térmico das cinzas provenientes da espuma apresentam tonalidades laranja/vermelha intensas. Apesar de não serem tonalidades tão puras como aquelas obtidas com cádmio, a ausência de elementos tóxicos e a facilidade no preparo são fatores que podem viabilizar a utilização deste pigmento em relação ao pigmento comercial de cádmio.

Outro ponto importante é o custo. Diversos pigmentos possuem potencial para serem aplicados como substitutos aos pigmentos de cádmio, devido à sua coloração. Entretanto, como muitos apresentam íons como La^{3+} , Y^{3+} , $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$, a utilização destes íons ocasiona o aumento dos custos de produção, podendo inviabilizar a produção em larga escala de tais pigmentos (JANSEN; LETSCHERT, 2000; PRABHAKAR RAO; REDDY, 2007). No caso do pigmento do presente trabalho, utilizou-se as cinzas de um resíduo, ácido sulfúrico e hidróxido de amônio, tendo-se, portanto, custos apenas com reagentes comuns com baixo custo.

6.7.2 Aplicação dos pigmentos em polímeros

A Figura 35 apresenta a fotografia dos polímeros após pigmentação.

Figura 35 – PMMA pigmentado com os pigmentos obtidos a partir da espuma (a-i) e sintético (j)



(a) P1 950; (b) P2 950 (c) P3 950; (d) P1 1000 (e) P2 1000; (f) P3 1000 (g) P1 1100; (h) P2 1100 (i) P2 1100; (j) AF20

É possível observar que os pigmentos P 950 e P 1000 apresentam elevado poder de pigmentação e opacidade quando aplicados nos polímeros. Com 1 % em massa já é possível a obtenção de coloração intensa e opacidade, sendo um fator importante em termos econômicos, uma vez que é necessário pouco pigmento para a obtenção de um resultado satisfatório. Além disto, não são verificadas deformidades decorrentes de incompatibilidade, como bolhas ou rachaduras. Outro ponto importante foi a utilização destas amostras sem necessidade de moagem para redução granulométrica. Isto favorece a aplicação em larga escala, uma vez que reduz a quantidade de etapas necessárias para a aplicação final do pigmento.

As amostras P 1100, entretanto, não se dispersam adequadamente no polímero, ficando evidente a heterogeneidade na coloração das pastilhas

pigmentadas com estas amostras. Assim, foi verificado que embora os pigmentos P 1100 apresentem coloração intensa na forma de pó, quando aplicados na coloração de polímeros, não são eficazes. Isto reforça a importância do controle granulométrico dos pigmentos.

A amostra AF20 forneceu coloração ao PMMA. Entretanto, a opacidade da pastilha obtida é inferior à das pastilhas pigmentadas com as amostras P 950 e P 1000. Assim, verifica-se que as amostras P 1100 e AF20 necessitam de moagem antes de serem aplicadas na pigmentação do PMMA.

As coordenadas colorimétricas do PMMA pigmentado se encontram na Tabela 25, assim como a variação de cor em relação ao respectivo pigmento em pó.

Tabela 25 – Coordenadas colorimétricas CIE L*a*b* do PMMA pigmentado

Amostra	L*	a*	b*	ΔE_{00}
P1 950	43,09	24,32	23,03	15,98
P2 950	40,93	19,20	20,03	28,22
P3 950	41,83	20,99	21,38	18,86
P1 1000	38,78	19,74	15,27	18,73
P2 1000	40,01	18,33	16,12	23,01
P3 1000	39,34	21,25	17,25	14,66
P1 1100	38,47	14,45	10,70	12,29
P2 1100	38,42	14,65	10,85	10,23
P3 1100	36,84	11,47	7,80	10,60
AF20	42,36	18,37	15,89	16,08

A variação de cor entre as amostras de PMMA coloridos com os pigmentos obtidos no presente trabalho é descrita na Tabela 26. As amostras de PMMA colorido com os pigmentos P 1100 não foram utilizados devido aos resultados pouco satisfatórios decorrentes da má dispersão.

Tabela 26 – Variação de cor entre as amostras de PMMA pigmentadas com os pigmentos obtidos à mesma temperatura

Amostras comparadas	ΔE_{00}	Classificação*
P1 950 X P2 950	3,35	Facilmente distinguível
P1 950 X P3 950	2,08	Distinguível
P2 950 X P3 950	1,30	Pequena
P1 1000 X P2 1000	1,69	Distinguível
P1 1000 X P3 1000	1,31	Pequena
P2 1000 X P3 1000	1,78	Distinguível

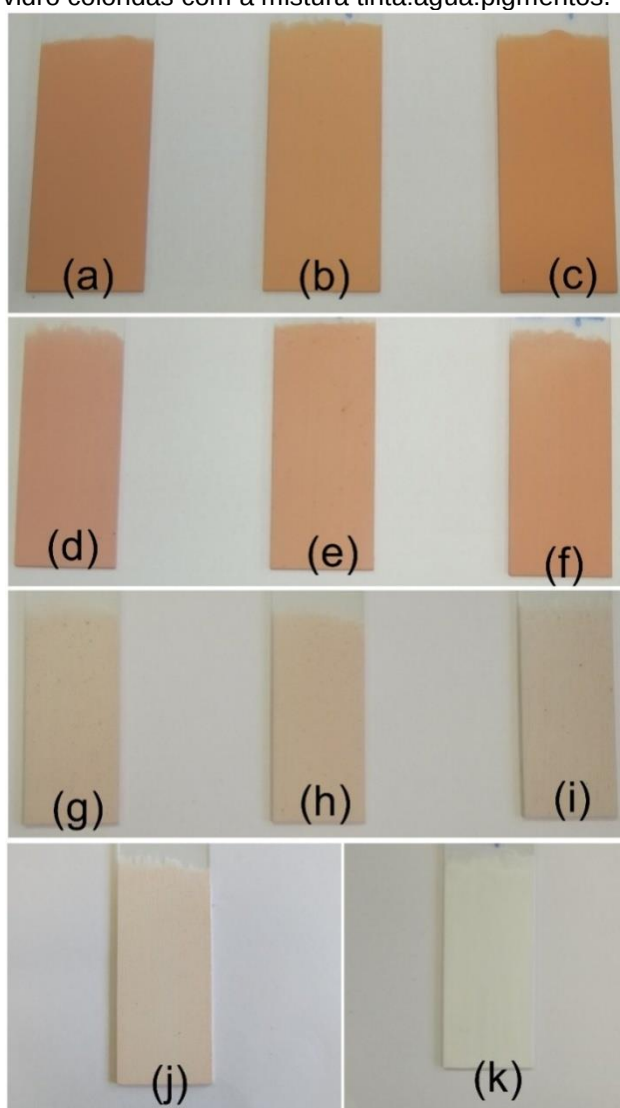
Embora as colorações das pastilhas pigmentadas tenham apresentado grandes variações em comparação ao pigmento em pó utilizado, quando comparadas entre si, a diferença é pouco pronunciada. Isto é mais um fator que

indica que os pigmentos provenientes da espuma possuem boas propriedades para a utilização na coloração de polímeros.

6.7.3 Aplicação dos pigmentos em tintas

A Figura 36 apresenta as fotografias das lâminas de vidro recobertas com a mistura de tinta e pigmentos. Todas as lâminas foram colocadas contra uma folha de papel A4 branca.

Figura 36 – Lâminas de vidro coloridas com a mistura tinta:água:pigmentos.



(a) P1 950; (b) P2 950 (c) P3 950; (d) P1 1000 (e) P2 1000; (f) P3 1000 (g) P1 1100; (h) P2 1100 (i) P3 1100; (j) AF20; (k) tinta branca.

As coordenadas colorimétricas CIE $L^*a^*b^*$ das lâminas recobertas com as tintas se encontram na Tabela 27.

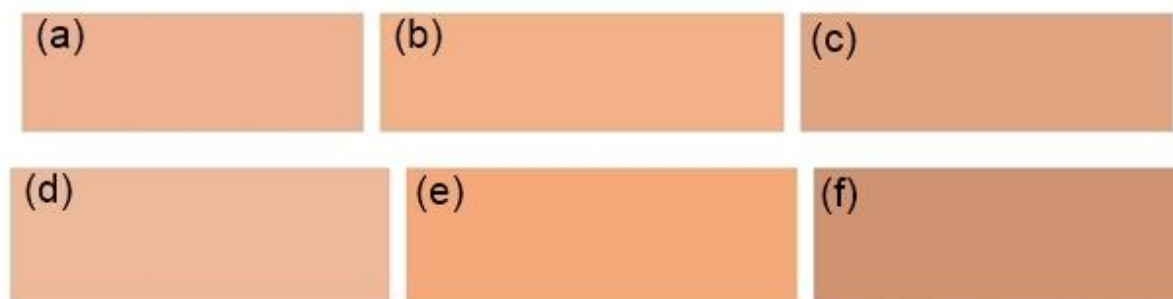
Tabela 27 – Coordenadas colorimétricas CIE L*a*b* das lâminas coloridas com tinta:pigmento

Amostra	L*	a*	b*
P1 950	77,58	19,85	22,10
P2 950	72,45	15,63	23,02
P3 950	77,02	19,42	25,51
P1 1000	77,11	15,87	11,63
P2 1000	77,43	16,85	17,83
P3 1000	72,61	15,53	15,16
P1 1100	85,86	5,79	1,90
P2 1100	85,65	6,23	2,51
P3 1100	85,46	4,15	0,01
AF20	88,39	3,55	1,55

Como a adição da tinta branca altera drasticamente a componente L* da cor, a variação de cor entre a amostra em pó e tinta obtida não foi calculada.

Os pigmentos P 950 e P 1000 apresentam boa dispersão na tinta, tendo coloração visualmente homogênea e intensa. Com relação às coordenadas colorimétricas CIE L*a*b, estas amostras apresentaram boa contribuição vermelho e amarelo. Um ponto interessante é que as tonalidades obtidas são muito interessantes em termos comerciais, já que se aproximam dos tons muito utilizados em ambientes internos de residências e de trabalho. Um exemplo é a comparação entre as tintas obtidas após mistura da tinta branca com pigmentos P 950 e tintas comerciais, cujas cores são disponibilizadas no site da empresa. A comparação é mostrada na Figura 37.

Figura 37 – Comparação entre as tintas obtidas no trabalho e tintas comerciais



(a) P1 950; (b) P2 950; (c) P3 950; (d) Suvinil® Torrada (C265); (e) Suvinil® Coquetel de frutas (D261); (f) Suvinil® Papaya (E262).

Fonte: <http://www.suvinil.com.br/pt/familias/2/laranjas.aspx>

Nota: As colorações das amostras obtidas no presente trabalho foram obtidas a partir das coordenadas colorimétricas CIE L*a*b* medidas, utilizando o programa gratuito TEMBO Color Express.

As amostras P 1100 apresentam partículas maiores que as demais, como visto no MEV, e isto influenciou de maneira considerável a aplicação com as tintas.

Neste caso, a dispersão foi inadequada, obtendo-se coloração com pouca intensidade e saturação, além da presença de particulados na superfície da tinta. O mesmo foi verificado para o pigmento sintético, sendo mais uma vez necessária a moagem para que tais amostras possam apresentar bons resultados.

A variação de cor entre as lâminas de vidro pintadas com as tintas é mostrada na Tabela 28.

Tabela 28 – Variação de cor entre as amostras de tinta preparadas com os pigmentos obtidos à mesma temperatura

Amostras comparadas	ΔE_{00}	Classificação*
P1 950 X P2 950	4,98	Facilmente distinguível
P1 950 X P3 950	2,22	Distinguível
P2 950 X P3 950	4,04	Facilmente distinguível
P1 1000 X P2 1000	4,01	Facilmente distinguível
P1 1000 X P3 1000	4,20	Facilmente distinguível
P2 1000 X P3 1000	3,86	Facilmente distinguível

Embora sejam notadas diferenças entre as cores, é possível dizer que os resultados obtidos foram satisfatórios.

Sendo assim, com base em todos os resultados obtidos neste item, é possível verificar que as amostras P 950 e P 1000 são as que possuem as melhores propriedades para a aplicação em tintas.

6.8 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS PIGMENTOS

O importante dos pigmentos não é sua coloração intensa enquanto pó, mas a capacidade de fornecer coloração aos materiais (MONRÓS et al., 2003). Partindo deste conceito, é possível dizer os objetivos do presente trabalho foram alcançados. Destaque para as amostras P 950 e P 1000, que apresentaram excelentes resultados em todos os testes sem a necessidade de etapa adicional de redução granulométrica, sendo um fator importante no ponto de vista industrial. As amostras P 1100 apresentaram bons resultados também na esmaltação de peças cerâmicas, mas necessitam de moagem adicional para viabilizar a aplicação na coloração de polímeros e tintas.

7 CONCLUSÃO

Os pigmentos P 950 e P 1000 possuem boas propriedades que permitem que sejam aplicados na coloração de polímeros, em tintas e ainda na esmaltação de

peças cerâmicas, sendo obtidos, em todos os casos, colorações intensas e de interesse comercial. Além disto, por possuírem elementos de baixa toxicidade e facilmente encontrados no ambiente, podem ser uma alternativa para a substituição de pigmentos laranja/vermelho tóxicos e/ou caros comercializados atualmente. As amostras P 1100 e AF20 apresentam potencial para utilização em cerâmicas, mas necessitam de tratamento adicional para redução granulométrica para a utilização em polímeros e tintas.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a possibilidade de ajustes nas composições, visando maior reprodutibilidade na cor
- Realizar estudos referentes à estabilidade da cor do pigmento quando aplicado em tintas e polímeros.
- Buscar alternativas para reduzir a fase de $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$
- Realizar estudos como Refinamento de Rietveld e mapas de densidade eletrônica, de modo a identificar mais claramente possíveis substituições de íons e alterações nas estruturas presentes
- Ampliar os estudos do pigmento composto por óxido de alumínio e ferro obtido pelo método Pechini modificado.
- Identificar possíveis aplicações para a FNS.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGNEW, N. (ed.). **Conservation of ancient sites on the silk road**. [s.l.] Getty Publications, 2010.
- ANDREOLA, F.; BARBIERI, L.; BONDIOLI, F. Agricultural waste in the synthesis of coral ceramic pigment. **Dyes and Pigments**, v. 94, n. 2, p. 207–211, ago. 2012.
- ANDREOLI, C. **Alternativas de uso de resíduos do saneamento: biossólidos**. Curitiba: SANEPAR, 2006.
- BARBOSA, V. L.; ATKINS, S. D.; BARBOSA, V. P.; BURGESS, J. E.; STUETZ, R. M. Characterization of Thiobacillus thioparus isolated from an activated sludge bioreactor used for hydrogen sulfide treatment. **Journal of Applied Microbiology**, v. 101, n. 6, p. 1269–1281, 2006.
- 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.
- BERNS, R. S.; BILLMEYER, F. W.; SALTZMAN, M. **Billmeyer and saltzman's principles of color technology**. 3. ed. [s.l.] Wiley, 2000.
- BONDIOLI, F.; ANDREOLA, F.; BARBIERI, L.; MANFREDINI, T.; FERRARI, A. M. Effect of rice husk ash (RHA) in the synthesis of (Pr,Zr)SiO₄ ceramic pigment. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 12, p. 3483–3488, jan. 2007.
- 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.
- BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; SILIGARDI, C.; FERRARI, A. M. A new glass–ceramic red pigment. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 14, p. 3593–3601, nov. 2004.
- BROCK, T.; GROTEKLAES, M.; MISCHKE, P. **European coatings handbook**. [s.l.] Vincentz Network GmbH & Co KG, 2000.
- BUXBAUM, G. (ed.). **Industrial inorganic pigments**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2008.
- CABRAL, J. M. P. História breve dos pigmentos : 4- das artes da Idade Média (2ª parte). **Química**, v. 103, p. 39–50, 2006.
- CABRAL, J. M. P. História breve dos pigmentos : 4- das artes da Idade Média (2ª parte). **Química**, v. 104, p. 39–50, 2007.
- CADORE, S.; MATOSO, É.; SANTOS, M. C. A espectrometria atômica e a determinação de elementos metálicos em material polimérico. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1533–1542, 2008.
- CAKIR, F. Y.; STENSTROM, M. K. Greenhouse gas production: A comparison between aerobic and anaerobic wastewater treatment technology. **Water Research**, v. 39, n. 17, p. 4197–4203, 2005.
- CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic materials: science and engineering**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2013.
- CASQUEIRA, R. de G.; SANTOS, S. F. **Pigmentos inorgânicos: propriedades, métodos de síntese e aplicações**. Série Roch ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT,

2008.

CHERNICHARO, C. A. de L. **Reatores anaeróbicos**. [s.l.] Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 1997.

CHONG, S.; SEN, T. K.; KAYAALP, A.; ANG, H. M. The performance enhancements of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors for domestic sludge treatment--a state-of-the-art review. **Water research**, v. 46, n. 11, p. 3434–70, jul. 2012.

CLARK, M. (ed.). **Handbook of textile and industrial dyeing: applications of dyes**. [s.l.] Elsevier Science, 2011.

CLIMATE SCIENCE INVESTIGATIONS: SOUTH FLORIDA. **Energy: The Driver of Climate**. Disponível em: <<http://www.ces.fau.edu/nasa/module-2/radiation-sun.php>>. Acesso em: 27 abr. 2015.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2006.

CORNSWEET, T. **Visual perception**. [s.l.] Elsevier Science, 2012.

COSTA, G.; RIBEIRO, M. J.; LABRINCHA, J. a.; DONDI, M.; MATTEUCCI, F.; CRUCIANI, G. Malayaite ceramic pigments prepared with galvanic sludge. **Dyes and Pigments**, v. 78, n. 2, p. 157–164, ago. 2008.

COSTA, G.; RIBEIRO, M. J.; TRINDADE, T.; LABRINCHA, J. A. Development of waste-based ceramic pigments. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 46, n. 1, p. 7–13, 2007.

DOMÉ, E. F. **Estudo do olho humano aplicado a optometria**. [s.l.] Senac, 2001.

DROBNY, J. G. **Handbook of thermoplastic elastomers**. [s.l.] William Andrew, 2007.

FAULKNER, E. B.; SCHWARTZ, R. J. (ed.). **High performance pigments**. 2. ed. [s.l.] Wiley-VCH, 2009.

FIUZA, T. E. R. **Obtenção de pigmento inorgânico a partir da espuma de um reator anaeróbico de tratamento de esgotos domésticos** Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química Tecnológica com ênfase em Química Ambiental), UEPG, 2013.

GEORGE, G.; SANDHYA KUMARI, L.; VISHNU, V. S.; ANANTHAKUMAR, S.; REDDY, M. L. P. Synthesis and characterization of environmentally benign calcium-doped $\text{Pr}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ pigments: Applications in coloring of plastics. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 3, p. 487–492, mar. 2008.

GREENBERG, M. I. **Occupational, industrial, and environmental toxicology**. 2. ed. [s.l.] Elsevier Health Sciences, 2003.

GUPTA, C. K.; MUKHERJEE, T. K. **Hydrometallurgy in extraction processes**. [s.l.] CRC Press, 1990.

HAJJAJI, W.; PULLAR, R. C.; ZANELLI, C.; SEABRA, M. P.; DONDI, M.; LABRINCHA, J. A. Compositional and chromatic properties of strontium hexaferrite as pigment for ceramic bodies and alternative synthesis from wiredrawing sludge. **Dyes and Pigments**, v. 96, n. 3, p. 659–664, mar. 2013.

- HAJJAJI, W.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. a. Evaluation of metal-ions containing sludges in the preparation of black inorganic pigments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2-3, p. 619–625, 30 jan. 2011.
- 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, 2010.
- HARRIS, R. M. **Coloring technology for plastics**. [s.l.] William Andrew, 1999.
- HASHIMOTO, H.; ASAOKA, H.; NAKANO, T.; KUSANO, Y.; ISHIHARA, H.; IKEDA, Y.; NAKANISHI, M.; FUJII, T.; YOKOYAMA, T.; HORIISHI, N.; NANBA, T.; TAKADA, J. Preparation, microstructure, and color tone of microtubule material composed of hematite/amorphous-silicate nanocomposite from iron oxide of bacterial origin. **Dyes and Pigments**, v. 95, n. 3, p. 639–643, dez. 2012.
- HASHIMOTO, H.; NAKANISHI, M.; ASAOKA, H.; MAEDA, T.; KUSANO, Y.; FUJII, T.; TAKADA, J. Preparation of Yellowish-Red Al-Substituted α -Fe₂O₃ Powders and Their Thermostability in Color. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 22, p. 20282–20289, 26 nov. 2014.
- HOSSEINI-ZORI, M.; TAHERI-NASSAJ, E. Nano encapsulation of hematite into silica matrix as a red inclusion ceramic pigment. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 510, n. 1, p. 83–86, jan. 2011.
- HOYOS, J. R. M.; ZABOTTO, F. L.; GARCIA, D.; KIMINAMI, R. H. G. A. Microwave sintering of nickel ferrite synthesized by the Pechini method. **Cerâmica**, v. 59, p. 360–365, 2013.
- 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: <<http://www.hunterlab.com/>>. Acesso em: 24 abr. 2015.
- IBARZ, A.; BARBOSA-CANOVAS, G. V. **Introduction to food process engineering**. [s.l.] CRC Press, 2014.
- JANSEN, M.; LETSCHERT, H. Inorganic yellow-red pigments without toxic metals. **Nature**, v. 404, n. 6781, p. 980–2, 27 abr. 2000.
- 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.
- KAR, J. K.; STEVENS, R.; BOWEN, C. R. Processing and characterisation of various mixed oxide and perovskite-based pigments for high temperature ceramic colouring application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 461, n. 1-2, p. 77–84, ago. 2008.
- KOLESKE, J. V. (ed.). **Paint and coating testing manual**. Philadelphia: American Society for Testing and Materials (ASTM), 1995.

KUEHNI, R. G. **Color: an introduction to practice and principles**. 3. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2012.

KUMAR, V.; KR. SHARMA, S.; SHARMA, T. .; SINGH, V. Band gap determination in thick films from reflectance measurements. **Optical Materials**, v. 12, n. 1, p. 115–119, maio 1999.

KUMARI, L. S.; RAO, P. P.; KOSHY, P. Red pigments based on CeO₂-MO₂-Pr₆O₁₁ (M=Zr and Sn): Solid solutions for the coloration of plastics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 5, p. 1402–1408, fev. 2010.

LABRINCHA, J. a.; MARQUES, J. I.; HAJJAJI, W.; SENFF, L.; ZANELLI, C.; DONDI, M.; ROCHA, F. Novel Inorganic Products Based on Industrial Wastes. **Waste and Biomass Valorization**, v. 5, n. 3, p. 385–392, 29 nov. 2013.

LAWSON, H. W. **Food oils and fats: technology, utilization and nutrition**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 1995.

LINDBERG, J. D.; SNYDER, D. G. Diffuse reflectance spectra of several clay minerals. **American Mineralogist**, v. 57, p. 485–493, 1972.

LIU, L.; HAN, A.; YE, M.; ZHAO, M. Synthesis and characterization of Al³⁺ doped LaFeO₃ compounds: A novel inorganic pigments with high near-infrared reflectance. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 132, p. 377–384, jan. 2015.

LOU, W.; GUAN, B.; WU, Z. Dehydration behavior of FGD gypsum by simultaneous TG and DSC analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 104, n. 2, p. 661–669, maio 2011.

MACIEL, A. P.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 855–862, dez. 2003.

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

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

MENDES, F. D.; MARTINS, A. H. A statistical approach to the experimental design of the sulfuric acid leaching of gold-copper ore **Brazilian Journal of Chemical Engineering** Associação Brasileira de Engenharia Química, , set. 2003. .

METCALF & EDDY INC.; TCHOBANANOGLOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4. ed. New York, USA.: McGraw-Hill, 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, n. 318, p. 107–110, 2005.

MONRÓS, G.; BADENES, J. A.; GARCÍA, A.; TENA, M. Á. **El color de la cerámica: nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria**

cerâmica. 3. ed. [s.l.] Universitat Jaume I, 2003.

MOORE, J.; STANITSKI, C.; JURIS, P. **Principles of chemistry: the molecular science**. [s.l.] Cengage Learning, 2009.

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 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ green ceramic pigment synthesis. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 7, p. 2087–2094, jun. 2004.

NASSAU, K. (ed.). **Color for science, art and technology**. [s.l.] Elsevier, 1997.

NEWMAN, E. S. Behavior of calcium sulfate at high temperatures. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 27, n. 2, p. 191, ago. 1941.

OLEGÁRIO, R. C.; FERREIRA DE SOUZA, E. C.; MARCELINO BORGES, J. F.; MARIMON DA CUNHA, J. B.; CHAVES DE ANDRADE, A. V.; MASETTO ANTUNES, S. R.; ANTUNES, A. C. Synthesis and characterization of Fe^{3+} doped cerium–praseodymium oxide pigments. **Dyes and Pigments**, v. 97, n. 1, p. 113–117, abr. 2013.

PAILHÉ, N.; WATTIAUX, A.; GAUDON, M.; DEMOURGUES, A. Impact of structural features on pigment properties of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ haematite. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 10, p. 2697–2704, out. 2008.

PAVIA, D.; LAMPMAN, G.; KRIZ, G.; VYVYAN, J. **Introduction to spectroscopy**. [s.l.] Cengage Learning, 2008.

PEREIRA, O. C.; BERNARDIN, A. M. Ceramic colorant from untreated iron ore residue. **Journal of Hazardous Materials**, v. 233-234, p. 103–111, 30 set. 2012.

PRABHAKAR RAO, P.; REDDY, M. L. P. $(\text{TiO}_2)_1 (\text{CeO}_2)_{1-x} (\text{RE}_2\text{O}_3)_x$ – novel environmental secure pigments. **Dyes and Pigments**, v. 73, n. 3, p. 292–297, jan. 2007.

PRIM, S. R.; FOLGUERAS, M. V.; DE LIMA, M. a.; HOTZA, D. Synthesis and characterization of hematite pigment obtained from a steel waste industry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 3, p. 1307–1313, 15 set. 2011.

RANKIN, R. S.; SCHLENZ, H. E. Scum control in digesters. **Sewage works journal**, v. 19, n. 3, p. 405–414, maio 1947.

ROQUE-MALHERBE, R. M. A. **The physical chemistry of materials: energy and environmental applications**. [s.l.] CRC Press, 2009.

SALAMONE, J. C. **Polymeric materials encyclopedia, twelve volume set**. [s.l.] CRC Press, 1996.

SAMAE POMERODE. **Estação de Tratamento de Esgoto (ETE)**. Disponível em: <<http://www.samaepomeroode.com.br/index.php?pg=1078>>. Acesso em: 26 abr. 2015.

SANEPAR. **PESQUISAS | Sanepar**. Disponível em: <<http://site.sanepar.com.br/a-sanepar/inovacao/pesquisas>>. Acesso em: 25 abr. 2015.

SCHABBACH, L. M.; BONDIOLI, F.; FREDEL, M. C. Color prediction with simplified Kubelka–Munk model in glazes containing Fe_2O_3 – ZrSiO_4 coral pink pigments. **Dyes and Pigments**, v. 99, n. 3, p. 1029–1035, dez. 2013.

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, fev. 2005. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/col.20070>>.

SHRIVER, D.; ATKINS, P. **Inorganic chemistry**. [s.l.] W. H. Freeman, 2009.

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. .

SONG, X. L.; PENG, L.; DING, Y.; QIU, G. Z. Synthesis and coloring properties of $\text{Cd}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)$ pigments by precipitate-hydrothermal method. **Journal of Central South University of Technology (English Edition)**, v. 15, n. 6, p. 748–752, 2008.

SOUZA, S. H. De; SANTOS, W. L. L. D. Dos; RENÓ, W. Z. **Dispositivo para reconhecimento de padrão de cores**. [s.l.] Clube de Autores, 2007.

SPRINGSTEEN, A. Standards for the measurement of diffuse reflectance – an overview of available materials and measurement laboratories. **Analytica Chimica Acta**, v. 380, n. 2-3, p. 379–390, fev. 1999.

TILLEY, R. J. D. **Colour and the optical properties of materials: an exploration of the relationship between light, the optical properties of materials and colour**. 2. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2010.

TOTTEN, G. E.; MACKENZIE, D. S. (ed.). **Handbook of aluminum: volume 2: alloy production and materials manufacturing**. [s.l.] CRC Press, 2003.

VESILIND, P. (ed.). **Wastewater treatment plant design, volume 1**. [s.l.] IWA Publishing, 2003.

VISHNU, V. S.; GEORGE, G.; DIVYA, V.; REDDY, M. L. P. Synthesis and characterization of new environmentally benign tantalum-doped $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ yellow pigments: Applications in coloring of plastics. **Dyes and Pigments**, v. 82, n. 1, p. 53–57, jul. 2009.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. [s.l.] Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.

WEST, A. R. **Solid state chemistry and its applications**. 2. ed. [s.l.] Wiley, 2014.

WHITE, M. A. **Physical properties of materials**. 2. ed. [s.l.] CRC Press, 2011.

WILEY. **Processing and finishing of polymeric materials**. 1. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2012.

XU, H.; WEI, C.; LI, C.; FAN, G.; DENG, Z.; LI, M.; LI, X. Sulfuric acid leaching of zinc silicate ore under pressure. **Hydrometallurgy**, v. 105, n. 1-2, p. 186–190, dez. 2010.

XU, R.; PANG, W.; HUO, Q. (ed.). **Modern inorganic synthetic chemistry**. [s.l.]

Elsevier, 2011.

YASAR, A.; NASIR AHMAD, M. N. C.; KHAN, A. A. A. Sludge granulation and efficiency of phase separator in UASB reactor treating combined industrial effluent. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, p. 553–558, 2007.

ZASSO, C. F. A Influência da Granulometria de Corantes e Esmaltes no Desenvolvimento das Cores Introdução. **Cerâmica Industrial**, v. 2, n. 3-4, p. 41–50, 1997.

ZHANG, Y.; RAO, P.; LÜ, M.; ZENG, D.; WU, J. Synthesis and color evolution of silica-coated hematite nanoparticles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 8, p. 1877–1880, ago. 2009.

ZOLLINGER, H. **Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments**. 3. ed. [s.l.] Wiley-VCH, 2003.

APÊNDICE A

Figura A1 – Difratogramas de raios X das amostras (a) P2 950; (b) P2 1000 e (c) P2 1100

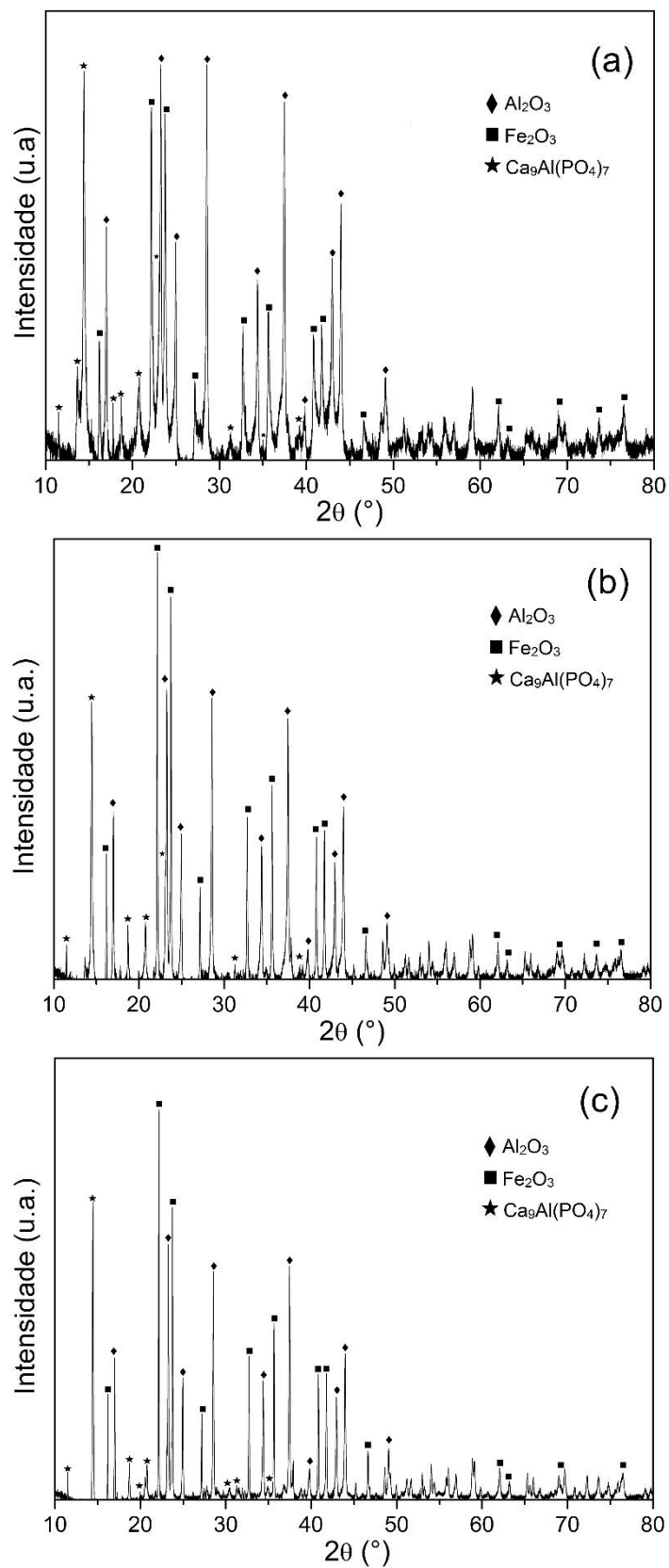


Figura A2 – Difratogramas de raios X das amostras (a) P3 950; (b) P3 1000 e (c) P3 1100

