

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

**CRISTIANE DE ABREU DIAS**

**PRODUÇÃO DE PIGMENTOS INORGÂNICOS A BASE DE  $\text{ZrSiO}_4$  COM  
INCORPORAÇÃO DE PASTA ELETROLÍTICA DE PILHAS**

**PONTA GROSSA**

**2009**

**CRISTIANE DE ABREU DIAS**

**PRODUÇÃO DE PIGMENTOS INORGÂNICOS A BASE DE  $\text{ZrSiO}_4$  COM  
INCORPORAÇÃO DE PASTA ELETROLÍTICA DE PILHAS**

**Orientador: Prof. Dr. Augusto Cels Antunes**

**Co-orientador: Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre**

**PONTA GROSSA**

**2009**

D541p      Dias, Cristiane de Abreu  
              Produção de pigmentos inorgânicos a base de  $ZrSiO_4$  com  
              incorporação de pasta eletrolítica de pilhas. / Cristiane de Abreu  
              Dias, 2009.  
              188f.  
              Dissertação (Mestrado em Química Aplicada), Universidade  
              Estadual de Ponta Grossa.  
              Orientador: Prof. Dr. Augusto Celso Antunes  
              Co-orientador : Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre  
  
              1. Pigmentos. 2. Pasta eletrolítica. 3. Pilhas  
              I. Antunes, Augusto Celso. II. Nobre, Marcos Augusto de Lima.  
              III. T.

CDD: 541

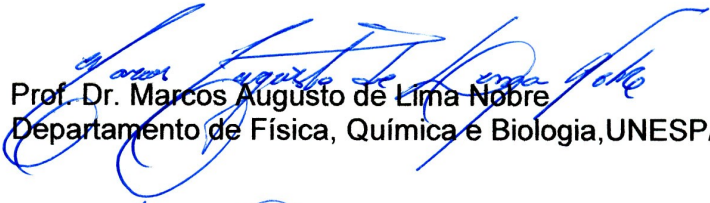
## **TERMO DE APROVAÇÃO**

**CRISTIANE DE ABREU DIAS**

### **"PRODUÇÃO DE PIGMENTOS INORGÂNICOS Á BASE DE $ZrSiO_4$ COM INCORPORAÇÃO DE PASTA ELETROLÍTICA DE PILHAS"**

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. Marcos Augusto de Lima Nobre  
Departamento de Física, Química e Biologia, UNESP/SP

  
Prof. Dr. Mauro Chierici Lopes  
Departamento de Química, UNICENTRO/PR

  
Prof. Dr. André Vitor Chaves de Andrade  
Departamento de Física, EPG/PR

**Ponta Grossa, 17 de fevereiro de 2009.**

## DEDICATÓRIA

Á Deus, pela vida e pela graça  
abundante.

Aos meus pais e irmãos, que me incentivam  
sempre...

Aos meus orientadores: Drs. Augusto Celso  
Antunes e Marcos Augusto de Lima Nobre,  
pelas idéias sensacionais...

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, por ter estado comigo sempre me proporcionado oportunidades maravilhosas, colocando pessoas estimáveis no meu caminho. Por ter me feito uma pessoa motivada e encorajadora.

Ao Professor Dr. Augusto Celso Antunes, que se empenhou comigo neste trabalho, me orientando, direcionando e dando contribuições valiosas para minha vida profissional. Obrigada pela confiança, apoio, e total dedicação.

Ao Professor Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre, que se uniu à nós para concluirmos este Grande trabalho. Obrigada pela atenção, pelo apoio, pela transmissão de conhecimentos.

À minha família preciosa. Obrigada mãe por ter acreditado nos meus sonhos. Obrigada pelos sacrifícios que a senhora fez. Obrigada pai pelos conselhos sábios. Obrigada mano pelo apoio financeiro, pela confiança. Obrigada Clau por sermos unidas e termos propósitos em comum.

Ao GRANDE HOMEM da Minha Vida: Gilberto Andre Thiesen. Obrigada por ser muito compreensivo. Por se inteirar sobre esse trabalho e fazer de tudo para que eu o desenvolvesse com êxito.

À Professora Dra. Sandra Regina Masetto Antunes pela ajuda prestada. Foi essencial o seu apoio.

À Professora Dra. Christiane P. F. Borges por ter me acompanhado durante o desenvolvimento desse trabalho.

Ao professor Dr. André Vitor Chaves de Andrade que contribuiu em muito com esse trabalho.

À Sandrinha do Departamento de Química que compartilhou muitos momentos do desenvolvimento desse trabalho.

As amigas: Jussany Maria de Bairros Moreira, Edinéia Paula Sartori e Edenes Loss, pelos conselhos...e pelas muitas viagens que fizemos juntas para frequentar as aulas do mestrado.

À Yolanda e à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada: Karen e Cristiana.

À CAPES que financeiramente viabilizou minha dedicação integral às atividades do mestrado.

À Endeka Ceramics que gentilmente forneceu-nos zirconita.

À IOTO INTERNATIONAL, em especial à Juliana Kloss, pela oportunidade de testar os pigmentos na empresa.

**“O conhecimento é o mais precioso dos tesouros porque jamais pode ser  
dado, nem roubado, nem consumido”.**

**Provérbio Sânscrito.**

# **PRODUÇÃO DE PIGMENTOS INORGÂNICOS A BASE DE $\text{ZrSiO}_4$ COM INCORPORAÇÃO DE PASTA ELETROLÍTICA DE PILHAS**

## **RESUMO**

Embora se tenha descoberto novos sistemas pigmentares, os pigmentos cerâmicos constituem um dos campos da Ciência dos Materiais onde existe um maior desconhecimento, tanto em nível de centros de pesquisa como industrial. A presente pesquisa pretende desenvolver e caracterizar pigmentos cerâmicos, à base de zirconita, com incorporação de pasta eletrolítica de pilhas Zinco-carbono, descarregadas energeticamente, explorando como agente cromóforo o manganês presente na pasta eletrolítica. Paralelamente, foram obtidas e caracterizadas amostras utilizando como dopante  $\text{MnO}_2$  P.A. Amostras com diferentes proporções em peso de pasta eletrolítica de pilhas foram homogeneizadas a úmido com álcool isopropílico em moinho de bolas por um período de 6 h, e posteriormente secas em estufa à 110°C até peso constante, levadas à calcinação, desagregadas e peneiradas. O tratamento térmico foi realizado em forno à 1150°C com um tempo de patamar de 4h, ao ar, aplicando uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, sendo o resfriamento das amostras a temperatura ambiente. Após o tratamento térmico as amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, UV-Vis e granulometria à laser e as microestruturas, as fases presentes, os parâmetros colorimétricos e as propriedades físicas dos pigmentos foram determinados. Cores mais intensas foram obtidas nas amostras com maior concentração de pasta eletrolítica adicionado. Os pigmentos mostraram ser resistentes química e termicamente à 800°C, quando aplicados em esmalte vítreo em placas cerâmicas. Em polietileno de baixa densidade os pigmentos apresentaram excelente dispersão e homogeneidade de cor.

Palavras-chave: Pigmentos. Pasta eletrolítica. Pilhas.

# **PREPARATION OF INORGANIC PIGMENTS BASED ON THE $\text{ZrSiO}_4$ OXIDE FROM A MIXTURE OF AN ELECTROLYTIC-PASTE WASTE OF ALKALINE BATTERIES AND $\text{ZrSiO}_4$**

## **ABSTRACT**

Throughout the times, new pigment systems have been gradually developed. In the nowadays, the development of ceramic pigments represents a part of the Materials Science, where there is a lack of concepts, roles and strategies, which in goal allows the developing of new roles of preparing or pigments, in both scientific and technological areas. This work deals with the development of an innovative processing route and characterization of ceramic pigments based on the formation of solid solution of zircon silicate via doping with manganese cations being the source of manganese cations a waste of alkaline battery. In fact, an electrolytic paste of zinc-carbon batteries was used as a starting precursor of the manganese oxide, major component of the electrolytic paste, as a precursor of the chromophore agent. As a standard, Mn doped  $\text{ZrSiO}_4$  pigments were prepared via mechanical mixture of oxides process using analytical  $\text{MnO}_2$  (P.A.) oxide as a starting precursor of manganese cations. Powder mixtures exhibiting different percentages in weight of electrolytic paste were homogenized in the isopropyl alcohol via ball milling during 6 h. In the sequence, precursors were dried in furnace type oven at  $110^\circ\text{C}$  until the weight stabilizing giving the precursor of the pigment. Then, the precursor was calcined, desagglomerated and sieved (350 mesh). The precursor calcination was carried out in an oven furnace at  $1150^\circ\text{C}$  with a soaking time of 4h, in air atmosphere, heating rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , cooling rate stemming from high temperature to the room temperature was carried out via natural rate of the furnace. After the calcination of precursor, powders were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, UV-Vis spectroscopy and laser granulometry, so the crystalline phases, microstructure, the colorimetric parameters and the some spectroscopic properties of pigments were determined. Pigment exhibiting the highest color intensity was obtained using higher fraction of electrolytic paste. As a whole, pigments proved to be chemically and thermally resistant at  $800^\circ\text{C}$ , when applied in vitreous enamels with industrial composition directed to ceramic plating. Pigments showed excellent dispersion degree in a low-density polyethylene and a homogeneous color.

**Keywords:** Pigments. Electrolytic paste. Batteries.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| FIGURA 1 - Classificação dos pigmentos inorgânicos.....                                                                                                            | 28  |
| FIGURA 2 - Classificação de pigmentos cerâmicos de Evans.....                                                                                                      | 29  |
| FIGURA 3 - Reação no estado sólido entre os óxidos gerais AO e BO <sub>2</sub><br>para formação de um composto ABO <sub>3</sub> .....                              | 33  |
| FIGURA 4 - Efeito do método de mistura no estado de aglomeração de<br>partículas.....                                                                              | 35  |
| FIGURA 5 - A luz visível no espectro eletromagnético.....                                                                                                          | 40  |
| FIGURA 6 - Gráfico de reflectância espectral de diferentes cores.....                                                                                              | 41  |
| FIGURA 7 - Diagrama cromático Yxy.....                                                                                                                             | 47  |
| FIGURA 8 - Espaço de cor L*a*b*.....                                                                                                                               | 48  |
| FIGURA 9 - Zirconita natural em forma de rocha.....                                                                                                                | 50  |
| FIGURA 10 - Diagrama de fases da zirconita.....                                                                                                                    | 51  |
| FIGURA 11 - Forma tetragonal bipiramidal dos cristalitos de zirconita.....                                                                                         | 52  |
| FIGURA 12 - Estrutura da zirconita.....                                                                                                                            | 53  |
| FIGURA 13 - Fluxograma do processo de obtenção de DME.....                                                                                                         | 59  |
| FIGURA 14 - Seção transversal da pilha cilíndrica Leclanché.....                                                                                                   | 65  |
| FIGURA 15 - Fluxograma do procedimento experimental executado.....                                                                                                 | 71  |
| FIGURA 16 - Fluxograma das etapas executadas para obtenção da pasta<br>eletrolítica de pilhas Zn/C.....                                                            | 73  |
| FIGURA 17 - Esquema de um difratômetro.....                                                                                                                        | 75  |
| FIGURA 18 - Princípio de determinação de distribuição de tamanho de<br>partículas por difração à laser.....                                                        | 79  |
| FIGURA 19 - Difratoograma de raios X da pasta eletrolítica das pilhas Zn/C<br>da marca “A” após tratamento térmico à 600°C.....                                    | 82  |
| FIGURA 20 - Difratoograma de raios X da pasta eletrolítica das pilhas Zn/C<br>da marca “P” após tratamento térmico à 600°C.....                                    | 82  |
| FIGURA 21 - Difratoograma de raios X da pasta eletrolítica das pilhas Zn/C<br>da marca “A” após tratamento térmico à 1000°C.....                                   | 83  |
| FIGURA 22 - Difratoograma de raios X da pasta eletrolítica das pilhas Zn/C<br>da marca “P” após tratamento térmico à 1000°C.....                                   | 83  |
| FIGURA 23 - Curva termo gravimétrica da pasta eletrolítica das pilhas Zn/<br>C da marca “A”.....                                                                   | 85  |
| FIGURA 24 - Curva termo gravimétrica da pasta eletrolítica das pilhas Zn/<br>C da marca “P”.....                                                                   | 86  |
| FIGURA 25 - Gráfico e histograma da distribuição das partículas da pasta<br>eletrolítica de pilhas da marca “A” com tamanho médio de partículas de<br>33,61µm..... | 88  |
| FIGURA 26 - Gráfico e histograma da distribuição das partículas da pasta<br>eletrolítica de pilhas da marca “P” com tamanho médio de partículas de<br>27,66µm..... | 88  |
| FIGURA 27 - Difratoograma de raios X da zirconita.....                                                                                                             | 90  |
| FIGURA 28 - Curva termogravimétrica da zirconita.....                                                                                                              | 91  |
| FIGURA 29 - Gráfico e histograma da distribuição das partículas da<br>zirconita com tamanho médio de partículas de 1,45µm.....                                     | 92  |
| FIGURA 30 - Fluxograma do procedimento experimental realizado para a<br>obtenção dos pigmentos.....                                                                | 96  |
| FIGURA 31 - Homogeneização em um <i>dryser</i> da mistura: pigmento (2%) e<br>polímero a colorir – teste “Pleno”.....                                              | 100 |
| FIGURA 32 - Mistura de PEBD e pigmento após homogeneização à                                                                                                       | 100 |

|                                                                                                                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 180°C.....                                                                                                                                                                                         |     |
| FIGURA 33 - Prensa para moldagem e resfriamento da mistura homogeneizada.....                                                                                                                      | 101 |
| FIGURA 34 - Homogeneização à 180°C em um <i>dryser</i> da mistura: pigmento (2%), TiO <sub>2</sub> (2%) e o polímero a colorir – teste “de corte”.....                                             | 101 |
| FIGURA 35 - Obtenção do filme extrusado de polietileno para avaliação da dispersão do pigmento em teste no PEBD.....                                                                               | 102 |
| FIGURA 36 - Micrografias obtidas por MEV da amostra de pigmento preparada com MnO <sub>2</sub> P.A: C1 (a), C5 (b), C10 (c), C20 (d), C30 (e), C40 (f), C50 (g) - com aumento de 2400x.....        | 105 |
| FIGURA 37 - Micrografia obtida por MEV da amostra de pigmento C50, ilustrando a região da amostra do pigmento aonde foi realizado EDX e o mapeamento.....                                          | 106 |
| FIGURA 38 - Localização das partículas de Zr (a), Si (b), O (c) e Mn (d) na amostra de pigmento C50.....                                                                                           | 107 |
| FIGURA 39 - EDX da amostra de pigmento C1.....                                                                                                                                                     | 172 |
| FIGURA 40 - EDX da amostra de pigmento C5.....                                                                                                                                                     | 172 |
| FIGURA 41 - EDX da amostra de pigmento C10.....                                                                                                                                                    | 173 |
| FIGURA 42 - EDX da amostra de pigmento C20.....                                                                                                                                                    | 173 |
| FIGURA 43 - EDX da amostra de pigmento C30.....                                                                                                                                                    | 174 |
| FIGURA 44 - EDX da amostra de pigmento C40.....                                                                                                                                                    | 174 |
| FIGURA 45 - EDX da amostra de pigmento C50.....                                                                                                                                                    | 175 |
| FIGURA 46 - Difratoogramas de raios X dos pigmentos preparados com MnO <sub>2</sub> P.A.....                                                                                                       | 108 |
| FIGURA 47 - Difratoogramas de raios X e dados referentes as fases identificadas na amostra de pigmento C10.....                                                                                    | 176 |
| FIGURA 48 - Difratoogramas de raios X e dados referentes as fases identificadas na amostra de pigmento C20.....                                                                                    | 176 |
| FIGURA 49 - Difratoogramas de raios X e dados referentes as fases identificadas na amostra de pigmento C30.....                                                                                    | 177 |
| FIGURA 50 - Difratoogramas de raios X e dados referentes as fases identificadas na amostra de pigmento C40.....                                                                                    | 177 |
| FIGURA 51 - Difratoogramas de raios X e dados referentes as fases identificadas na amostra de pigmento C50.....                                                                                    | 178 |
| FIGURA 52 - Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra C50.....                                                                                                                    | 110 |
| FIGURA 53 - Fotografias de pigmentos preparados com MnO <sub>2</sub> P.A: C10, C20, C30, C40 e C50.....                                                                                            | 112 |
| FIGURA 54 - Espectros de reflectâncias obtidos por UV-Vis da zirconita pura (C0) e dos pigmentos preparados com MnO <sub>2</sub> P.A.....                                                          | 113 |
| FIGURA 55 - Gráfico de colorimetria L* ilustrando o efeito da concentração de MnO <sub>2</sub> na tonalidade dos pigmentos preparados com MnO <sub>2</sub> P.A.....                                | 114 |
| FIGURA 56 - Gráfico de colorimetria a* ilustrando o efeito da concentração de MnO <sub>2</sub> na tonalidade dos pigmentos preparados com MnO <sub>2</sub> P.A.....                                | 115 |
| FIGURA 57 - Gráfico de colorimetria b* ilustrando o efeito da concentração de MnO <sub>2</sub> na tonalidade dos pigmentos preparados com MnO <sub>2</sub> P.A.....                                | 116 |
| FIGURA 58 - Micrografias obtidas por MEV dos pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “A”: A1 (a), A5 (b), A10 (c), A20 (d), A30 (e), A40 (f) e A50 (g) - com aumento de 2400 x..... | 118 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| FIGURA 59 - Micrografias obtidas por MEV dos pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “P”: P1 (a), P5 (b), P10 (c), P20 (d), P30 (e), P40 (f) e P50 (g) - com aumento de 2400 x.....                                                                                                | 119 |
| FIGURA 60 - Micrografia obtida por MEV do pigmento preparado com pasta eletrolítica das pilhas “A” (A5), ilustrando a região da amostra aonde foi realizado EDX e o mapeamento.....                                                                                                               | 120 |
| FIGURA 61 - Localização das partículas de Zr (a), Si (b), O (c) e Mn (d) na amostra de pigmento preparada com pasta eletrolítica das pilhas “A” (A5).....                                                                                                                                         | 121 |
| FIGURA 62 - Localização das partículas de Zr (a), Si (b), Zn (c) e Al (d) na amostra de pigmento preparada com pasta eletrolítica das pilhas “A” (A5).....                                                                                                                                        | 122 |
| FIGURA 63 - Micrografia obtida por MEV da amostra de pigmento P20, ilustrando a região da amostra do pigmento aonde foi realizado EDX e o mapeamento.....                                                                                                                                         | 123 |
| FIGURA 64 - Localização das partículas de Zr (a), Si (b), O (c) e Mn (d) na amostra de pigmento preparada com pasta eletrolítica das pilhas “P” (P20).....                                                                                                                                        | 123 |
| FIGURA 65 - Comparação das micrografias obtidas por MEV entre os pigmentos preparados com $\text{MnO}_2$ P.A (c) e os pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “A” (A) – percentagem em massa de $\text{MnO}_2$ : 1% (a), 5% (b) e 10 (c) – com aumento de 2400 x.....              | 125 |
| FIGURA 66 - Comparação das micrografias obtidas por MEV entre os pigmentos preparados com $\text{MnO}_2$ P.A (c) e os pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “A” (A) – percentagem em massa de $\text{MnO}_2$ : 20% (a), 30% (b), 40 % (c) e 50% (d) – com aumento de 2400 x..... | 126 |
| FIGURA 67 - Comparação das micrografias obtidas por MEV entre os pigmentos preparados com $\text{MnO}_2$ P.A (C) e os pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “P” (P) - percentagem em massa de $\text{MnO}_2$ : 1% (a), 5% (b) e 10% (c) – com aumento de 2400 x.....             | 127 |
| FIGURA 68 - Comparação das micrografias obtidas por MEV entre os pigmentos preparados com $\text{MnO}_2$ P.A (C) e os pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “P” (P) - percentagem em massa de $\text{MnO}_2$ : 20% (a), 30% (b), 40% (c) e 50% (d) - com aumento de 2400 x.....  | 128 |
| FIGURA 69 - EDX da amostra A1 preparada com pasta eletrolítica das pilhas “A” .....                                                                                                                                                                                                               | 179 |
| FIGURA 70 - EDX da amostra A5 preparada com pasta eletrolítica das pilhas “A” .....                                                                                                                                                                                                               | 179 |
| FIGURA 71 - EDX da amostra A10 preparada com pasta eletrolítica das pilhas “A” .....                                                                                                                                                                                                              | 180 |
| FIGURA 72 - EDX da amostra A20 preparada com pasta eletrolítica das pilhas “A” .....                                                                                                                                                                                                              | 180 |
| FIGURA 73 - EDX da amostra A30 preparada com pasta eletrolítica das pilhas “A” .....                                                                                                                                                                                                              | 181 |
| FIGURA 74 - EDX da amostra A40 preparada com pasta eletrolítica das pilhas “A” .....                                                                                                                                                                                                              | 181 |
| FIGURA 75 - EDX da amostra A50 preparada com pasta eletrolítica das pilhas “A” .....                                                                                                                                                                                                              | 182 |
| FIGURA 76 - Difrátogramas de raios X das amostras de pigmentos preparadas com pasta eletrolítica das pilhas da marca                                                                                                                                                                              | 130 |

|                                                                                                                                                                                                                                                         |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| “A” .....                                                                                                                                                                                                                                               |     |
| FIGURA 77 - Difrátogramas de raios X e dados referentes as fases identificadas na amostra A10.....                                                                                                                                                      | 183 |
| FIGURA 78 - Difrátogramas de raios X e dados referentes as fases identificadas na amostra A20.....                                                                                                                                                      | 183 |
| FIGURA 79 - Difrátogramas de raios X e dados referentes as fases identificadas na amostra A30.....                                                                                                                                                      | 184 |
| FIGURA 80 - Difrátogramas de raios X e dados referentes as fases identificadas na amostra A40.....                                                                                                                                                      | 184 |
| FIGURA 81 - Difrátogramas de raios X e dados referentes as fases identificadas na amostra A50.....                                                                                                                                                      | 185 |
| FIGURA 82 - Difrátogramas de raios X das amostras de pigmentos preparadas com pasta eletrolítica das pilhas da marca “P” .....                                                                                                                          | 132 |
| FIGURA 83 - Difrátogramas de raios X e dados referentes as fases identificadas na amostra P10.....                                                                                                                                                      | 185 |
| FIGURA 84 - Difrátogramas de raios X e dados referentes as fases identificadas na amostra P20.....                                                                                                                                                      | 186 |
| FIGURA 85 - Difrátogramas de raios X e dados referentes as fases identificadas na amostra P30.....                                                                                                                                                      | 186 |
| FIGURA 86 - Difrátogramas de raios X e dados referentes as fases identificadas na amostra P40.....                                                                                                                                                      | 187 |
| FIGURA 87 - Difrátogramas de raios X e dados referentes as fases identificadas na amostra P50.....                                                                                                                                                      | 188 |
| FIGURA 88 - Influência da concentração de MnO <sub>2</sub> proveniente da pasta eletrolítica “A” no diâmetro médio (µm) das partículas dos pigmentos.....                                                                                               | 135 |
| FIGURA 89 - Influência da concentração de MnO <sub>2</sub> proveniente da pasta eletrolítica “P” no diâmetro médio (µm) das partículas dos pigmentos.....                                                                                               | 136 |
| FIGURA 90 - Fotografias de amostras de pigmentos preparadas com pasta eletrolítica das pilhas da marca “A”: A10, A20, A30, A40 e A50.....                                                                                                               | 137 |
| FIGURA 91 - Fotografias de amostras de pigmentos preparadas com pasta eletrolítica das pilhas da marca “P”: P10, P20, P30, P40 e P50.....                                                                                                               | 138 |
| FIGURA 92 - Fotografias das amostras de pigmentos preparadas com MnO <sub>2</sub> P.A (C) em comparação com as preparadas com pasta eletrolítica das pilhas “A” (A) e as preparadas com pasta eletrolítica das pilhas “P” (P).....                      | 139 |
| FIGURA 93 - Espectros de reflectância obtidos por UV-Vis da zirconita pura (C0) e das amostras preparadas com pasta eletrolítica das pilhas “A” .....                                                                                                   | 140 |
| FIGURA 94 - Espectros de reflectância obtidos por UV-Vis da zirconita pura (C0) e das amostras preparadas com pasta eletrolítica das pilhas “P” .....                                                                                                   | 140 |
| FIGURA 95 - Comparação entre os espectros de reflectância obtidos por UV-Vis da amostra de zirconita pura (C0) com as amostras de pigmentos preparadas com pasta eletrolítica das pilhas “A” e as amostras preparadas com MnO <sub>2</sub> P.A (C)..... | 141 |
| FIGURA 96 - Comparação entre os espectros de reflectância obtidos por UV-Vis da amostra de zirconita pura (C0) com as amostras de pigmentos preparadas com pasta eletrolítica das pilhas “P” e as amostras preparadas com MnO <sub>2</sub> P.A (C)..... | 142 |

|                                                                                                                                                                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| FIGURA 97 - Gráfico de colorimetria L* ilustrando o efeito da concentração de MnO <sub>2</sub> na tonalidade dos pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “A” .....                                        | 144 |
| FIGURA 98 - Gráfico de colorimetria L* ilustrando o efeito da concentração de MnO <sub>2</sub> na tonalidade dos pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “P” .....                                        | 145 |
| FIGURA 99 - Gráfico de colorimetria a* ilustrando o efeito da concentração de MnO <sub>2</sub> na tonalidade dos pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “A” .....                                        | 146 |
| FIGURA 100 - Gráfico de colorimetria a* ilustrando o efeito da concentração de MnO <sub>2</sub> na tonalidade dos pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “P” .....                                       | 146 |
| FIGURA 101 - Gráfico de colorimetria b* ilustrando o efeito da concentração de MnO <sub>2</sub> na tonalidade dos pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “A” .....                                       | 147 |
| FIGURA 102 - Gráfico de colorimetria b* ilustrando o efeito da concentração de MnO <sub>2</sub> na tonalidade dos pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “P” .....                                       | 147 |
| FIGURA 103 - Comparação através do parâmetro L* da tonalidade dos pigmentos preparados com MnO <sub>2</sub> P.A com os pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “A” .....                                  | 148 |
| FIGURA 104 - Comparação através do parâmetro L* da tonalidade dos pigmentos preparados com MnO <sub>2</sub> P.A com os pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “P” .....                                  | 149 |
| FIGURA 105 - Comparação através do parâmetro a* da tonalidade dos pigmentos preparados com MnO <sub>2</sub> P.A com os pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “A” .....                                  | 150 |
| FIGURA 106 - Comparação através do parâmetro a* da tonalidade dos pigmentos preparados com MnO <sub>2</sub> P.A com os pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “P” .....                                  | 150 |
| FIGURA 107 - Comparação dos valores de ΔE entre as amostras - 1 e 5, 5 e 10, 10 e 20, 20 e 30, 30 e 40, 40 e 50 – preparadas com MnO <sub>2</sub> P.A (C) e as preparadas com pasta eletrolítica das pilhas “A” (A)..... | 152 |
| FIGURA 108 - Comparação dos valores de ΔE entre as amostras - 1 e 5, 5 e 10, 10 e 20, 20 e 30, 30 e 40, 40 e 50 - preparadas com MnO <sub>2</sub> P.A (C) e as preparadas com pasta eletrolítica das pilhas “P” (P)..... | 152 |
| FIGURA 109 - Placas cerâmicas submetidas à queima à 800°C, após receberem uma gota de esmalte vítreo com pigmento - preparado com MnO <sub>2</sub> P.A (C) ou com pasta eletrolítica de pilhas (A) ou (P).....           | 154 |
| FIGURA 110 - Resultado da aplicação à 2% do pigmento preparado com pasta eletrolítica de pilhas (A50) em PEBD – Teste “Pleno” .....                                                                                      | 155 |
| FIGURA 111 - Resultado da aplicação à 2% do pigmento preparado com pasta eletrolítica de pilhas (A50) com 2% de TiO <sub>2</sub> em PEBD – Teste “de corte” .....                                                        | 156 |
| FIGURA 112 - Concentrado de cor de PEBD com 0,24% do pigmento preparado com pasta eletrolítica de pilhas (A50) - entre outros componentes.....                                                                           | 156 |
| FIGURA 113 - Aplicação em PEBD à 2% do concentrado de cor obtido com 0,24% do pigmento preparado com pasta eletrolítica de pilhas (A50) - entre outros componentes.....                                                  | 157 |

|                                                                                                                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| FIGURA 114 - Filme de PEBD obtido a partir da aplicação à 5% do<br>concentrado de cor com 0,24% do pigmento preparado com pasta<br>eletrolítica de pilhas (A50) - entre outros componentes..... | 157 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| TABELA 1 - Código das cores segundo a classificação químico-estrutural da norma DCMA.....                                                                                                   | 30  |
| TABELA 2 - Classificação dos pigmentos cerâmicos da DCMA.....                                                                                                                               | 31  |
| TABELA 3 - Faixas de comprimentos e frequências de onda para cada cor espectral.....                                                                                                        | 41  |
| TABELA 4 - Sensibilidade de percepção do olho humano em função do valor numérico de diferença de cor.....                                                                                   | 49  |
| TABELA 5 - Especificações para os produtos de manganês utilizados na fabricação de baterias e para um caso típico de DME.....                                                               | 60  |
| TABELA 6 - Componentes químicos das pilhas domésticas.....                                                                                                                                  | 64  |
| TABELA 7 - Principais reações que ocorrem nas pilhas secas comuns.....                                                                                                                      | 66  |
| TABELA 8 - Principais efeitos à saúde devido à alguns metais presentes nas pilhas.....                                                                                                      | 67  |
| TABELA 9 - Características das matérias-primas utilizadas na preparação dos pigmentos.....                                                                                                  | 72  |
| TABELA 10 - Composição química da pasta eletrolítica das pilhas Zn/C - em % de óxidos.....                                                                                                  | 80  |
| TABELA 11 - Composição química da zirconita.....                                                                                                                                            | 89  |
| TABELA 12 - Quantidade em massa dos agentes dopantes utilizados na preparação das amostras de pigmentos.....                                                                                | 94  |
| TABELA 13 - Percentagem em massa de $MnO_2$ utilizado em cada formulação elaborada.....                                                                                                     | 95  |
| TABELA 14 - Correlação da % em massa de $MnO_2$ com a % em massa de $Mn^{4+}$ adicionado nos pigmentos.....                                                                                 | 95  |
| TABELA 15 - Formulação para obtenção de <i>masterbatches</i> de coloração bege no padrão da empresa.....                                                                                    | 103 |
| TABELA 16 - Formulação para obtenção de <i>masterbatches</i> de coloração bege utilizando pigmento incorporado de pasta eletrolítica de pilhas em substituição ao óxido de ferro preto..... | 103 |
| TABELA 17 - Fases presentes nas amostras de pigmentos preparados com $MnO_2$ P.A.....                                                                                                       | 109 |
| TABELA 18 - Análise quantitativa de fases da amostra de pigmento C50.....                                                                                                                   | 110 |
| TABELA 19 - Distribuição de tamanho de partículas para os pigmentos preparados com $MnO_2$ P.A.....                                                                                         | 111 |
| TABELA 20 - Coordenadas colorimétricas da zirconita pura (C0) e dos pigmentos preparados com $MnO_2$ P.A.....                                                                               | 114 |
| TABELA 21 - Diferença de cor entre as amostras de pigmentos considerando-se a variação da % em massa de $MnO_2$ P.A adicionado.....                                                         | 116 |
| TABELA 22 - Prováveis fases presentes nas amostras de pigmentos preparadas com pasta eletrolítica das pilhas da marca "A".....                                                              | 131 |
| TABELA 23 - Prováveis fases presentes nas amostras de pigmentos preparadas com pasta eletrolítica das pilhas da marca "P".....                                                              | 133 |
| TABELA 24 - Distribuição de tamanho de partícula para os pigmentos preparados com pasta eletrolítica de pilhas.....                                                                         | 134 |
| TABELA 25 - Coordenadas colorimétricas dos pigmentos com incorporação da pasta eletrolítica das pilhas "A".....                                                                             | 143 |
| TABELA 26 - Coordenadas colorimétricas dos pigmentos com incorporação da pasta eletrolítica das pilhas "P".....                                                                             | 143 |
| TABELA 27 - Diferença de cor entre as amostras considerando-se a variação                                                                                                                   | 151 |

|                                                                                                                                                                                   |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| da % em massa de $\text{MnO}_2$ adicionado a partir da pasta eletrolítica das pilhas da marca “A” .....                                                                           |     |
| TABELA 28 - Diferença de cor entre as amostras considerando-se a variação da % em massa de $\text{MnO}_2$ adicionado a partir da pasta eletrolítica das pilhas da marca “P” ..... | 151 |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|                      |                                                                                    |
|----------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| ATD                  | Análise térmica Diferencial                                                        |
| CIE                  | <i>Commission Internationale d'Eclairage</i>                                       |
| $\delta$             | Delta                                                                              |
| DCMA                 | Associação dos Fabricantes de Cores Secas                                          |
| DRX                  | Difratometria de raios X                                                           |
| DTA                  | Análise Térmica Diferencial                                                        |
| EDX                  | Energia Dispersiva de raios X                                                      |
| FRX                  | Fluorescência de raios X                                                           |
| hkl                  | Índices de Miller                                                                  |
| JCPDS                | <i>Joint Committee for Powder Diffraction Standard</i>                             |
| MEV                  | Microscopia Eletrônica de Varredura                                                |
| MnO <sub>2</sub> P.A | Dióxido de manganês comercial grau de pureza para análise                          |
| P.A                  | Pureza para análise                                                                |
| P.M                  | Peso molecular                                                                     |
| PEBD                 | Polietileno de baixa densidade                                                     |
| Re                   | Índice estatisticamente esperado para Rwp                                          |
| Ri                   | Índice de qualidade do refinamento em função das intensidades dos picos de Bragg   |
| Rwp                  | Índice ponderado da qualidade do refinamento em função dos pontos de perfil de DRX |
| S                    | Precisão do ajuste                                                                 |
| TG                   | Termogravimetria                                                                   |
| THz                  | Terra-Hertz                                                                        |
| Zn/C                 | Zinco-carbono                                                                      |
| ZrSiO <sub>4</sub>   | Silicato de zircônio – zirconita                                                   |
| $\Delta E$           | Diferença entre duas cores num espaço de cor                                       |
| $\lambda$            | Lambda                                                                             |

## SUMÁRIO

|                                                                         |           |
|-------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO.....</b>                                                | <b>21</b> |
| 1.1 PROBLEMA E JUSTIFICATIVA.....                                       | 21        |
| 1.2 OBJETIVO.....                                                       | 21        |
| <b>2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>                                      | <b>24</b> |
| 2.1 PIGMENTOS CERÂMICOS.....                                            | 24        |
| 2.1.1 Histórico.....                                                    | 24        |
| 2.1.2 Definição.....                                                    | 25        |
| 2.1.3 Classificação.....                                                | 26        |
| 2.1.4 Métodos de preparação.....                                        | 32        |
| 2.1.4.1 Método cerâmico.....                                            | 33        |
| 2.1.4.1.1 Reações via estado sólido.....                                | 33        |
| 2.1.4.2 Método de coprecipitação.....                                   | 35        |
| 2.1.4.3 Método sol-gel.....                                             | 36        |
| 2.1.4.4 Método do precursor polimérico.....                             | 38        |
| 2.1.5 Seleção e estabilidade de pigmentos.....                          | 38        |
| 2.2 COR.....                                                            | 39        |
| 2.2.1. Definição.....                                                   | 39        |
| 2.2.2 Reflectância espectral.....                                       | 41        |
| 2.2.3 Visualização das cores.....                                       | 42        |
| 2.2.3.1 Fonte de radiação.....                                          | 42        |
| 2.2.3.2 Observador.....                                                 | 43        |
| 2.2.3.3 Objeto.....                                                     | 43        |
| 2.2.4 Caracterização visual.....                                        | 44        |
| 2.2.5 Origem da cor nos sólidos inorgânicos.....                        | 44        |
| 2.2.6 Expressão numérica.....                                           | 46        |
| 2.2.6.1 Espaços colorimétricos.....                                     | 46        |
| 2.2.6.1.1 Espaço YxY.....                                               | 46        |
| 2.2.6.1.2 Espaço L*a*b*.....                                            | 47        |
| 2.2.7 Diferenças de cor.....                                            | 49        |
| 2.3 ZIRCONITA.....                                                      | 49        |
| 2.3.1 Estrutura cristalina da zirconita.....                            | 52        |
| 2.3.2 Decomposição da zirconita.....                                    | 54        |
| 2.3.3 Zirconita como estrutura hospedeira para pigmentos cerâmicos..... | 55        |
| 2.4 DIÓXIDO DE MANGANÊS.....                                            | 57        |
| 2.4.1 Síntese de Dióxido de Manganês Eletrolítico.....                  | 58        |
| 2.4.2 Produtos de Manganês utilizados na Fabricação de Pilhas.....      | 60        |
| 2.4.3 Decomposição do Dióxido de Manganês.....                          | 61        |
| 2.5 PILHAS.....                                                         | 62        |
| 2.5.1 Definição.....                                                    | 62        |
| 2.5.2 Classificação.....                                                | 63        |
| 2.5.3 Composição.....                                                   | 64        |
| 2.5.4 Principais características da pilha Zinco-Carbono.....            | 64        |
| 2.5.5 Reações.....                                                      | 66        |
| 2.5.6 Principais efeitos à Saúde.....                                   | 66        |
| 2.5.7 A Legislação brasileira.....                                      | 67        |
| 2.5.8 Situação atual.....                                               | 68        |
| <b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>                                       | <b>70</b> |
| 3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....                                           | 70        |

|                                                                                            |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.2 FLUXOGRAMA DO TRABALHO EXPERIMENTAL.....                                               | 71         |
| 3.3 SELEÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....                                                       | 71         |
| 3.4 RECUPERAÇÃO DA PASTA ELETROLÍTICA DAS PILHAS ZINCO-CARBONO.....                        | 72         |
| 3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....                                                        | 73         |
| 3.5.1 Difratometria de raios X.....                                                        | 73         |
| 3.5.1.1 Método de Rietveld.....                                                            | 76         |
| 3.5.1.2 Indicadores de erro dos refinamentos.....                                          | 76         |
| 3.5.2 Microscopia eletrônica de Varredura.....                                             | 77         |
| 3.5.3 Espectroscopia UV-Vis.....                                                           | 78         |
| 3.5.4 Distribuição de tamanho de partícula.....                                            | 79         |
| 3.6 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS- PRIMAS.....                                               | 79         |
| 3.6.1 Análise química da pasta eletrolítica.....                                           | 79         |
| 3.6.2 Análise estrutural da pasta eletrolítica.....                                        | 81         |
| 3.6.3 Análise térmica da pasta eletrolítica.....                                           | 84         |
| 3.6.4 Análise física da pasta eletrolítica.....                                            | 87         |
| 3.6.5 Análise química da zirconita.....                                                    | 89         |
| 3.6.6 Análise estrutural da zirconita.....                                                 | 89         |
| 3.6.7 Análise térmica da zirconita.....                                                    | 90         |
| 3.6.8 Análise física da zirconita.....                                                     | 92         |
| 3.7 DEFINIÇÃO DAS FORMULAÇÕES.....                                                         | 93         |
| 3.8 OBTENÇÃO DOS PIGMENTOS.....                                                            | 95         |
| 3.8.1 Preparação das amostras de pigmentos.....                                            | 96         |
| 3.8.2 Tratamento térmico dos precursores dos pigmentos.....                                | 97         |
| 3.9 TESTES DE APLICAÇÃO DOS PIGMENTOS.....                                                 | 97         |
| 3.9.1 Aplicação em Placas cerâmicas.....                                                   | 97         |
| 3.9.2 Aplicação em Polietileno de Baixa Densidade.....                                     | 98         |
| <b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>                                                     | <b>104</b> |
| 4.1 PIGMENTOS PREPARADOS COM MnO <sub>2</sub> P.A.....                                     | 104        |
| 4.1.1 Propriedades microestruturais.....                                                   | 104        |
| 4.1.2 Propriedades do estado cristalino.....                                               | 108        |
| 4.1.3 Propriedades físicas.....                                                            | 111        |
| 4.1.4 Propriedades óticas.....                                                             | 109        |
| 4.2 PIGMENTOS PREPARADOS COM PASTA ELETROLÍTICA DE PILHAS Zn/C.....                        | 117        |
| 4.2.1 Propriedades microestruturais.....                                                   | 117        |
| 4.2.2 Propriedades do estado cristalino.....                                               | 130        |
| 4.2.3 Propriedades físicas.....                                                            | 133        |
| 4.2.4 Propriedades óticas.....                                                             | 136        |
| 4.3 TESTES DE APLICAÇÃO.....                                                               | 153        |
| 4.3.1 Aplicação em placas cerâmicas.....                                                   | 153        |
| 4.3.2 Aplicação em polietileno de baixa densidade.....                                     | 155        |
| <b>5. CONCLUSÕES.....</b>                                                                  | <b>159</b> |
| 5.1 PIGMENTOS PREPARADOS COM MnO <sub>2</sub> P.A.....                                     | 159        |
| 5.2 PIGMENTOS PREPARADOS COM PASTA ELETROLÍTICA DE PILHAS.....                             | 160        |
| <b>6. REFERÊNCIAS.....</b>                                                                 | <b>162</b> |
| <b>APÊNDICE A</b> - EDX das amostras de pigmentos preparadas com MnO <sub>2</sub> P.A..... | <b>172</b> |
| <b>APÊNDICE B</b> - Diagramas de raios X e dados referentes às fases.....                  | <b>176</b> |

|                                                                                                                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| identificadas nas amostras preparadas com $\text{MnO}_2$                                                                                                     |     |
| P.A.....                                                                                                                                                     |     |
| <b>APÊNDICE C</b> - EDX das amostras de pigmentos preparadas com pasta eletrolítica das pilhas “A” .....                                                     | 179 |
| <b>APÊNDICE D</b> - Diagramas de raios X e dados referentes às fases identificadas nas amostras preparadas com pasta eletrolítica das pilhas “A” e “P” ..... | 183 |

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 PROBLEMA E JUSTIFICATIVA

Embora se tenha descoberto novos sistemas pigmentares, os pigmentos cerâmicos constituem um dos campos da Ciência dos Materiais onde existe um maior desconhecimento, tanto a nível de centros de pesquisa como industrial. Um dos grupos mais atuantes na pesquisa de pigmentos cerâmicos é a Universidade Jaume I de Castellon - Espanha. Carda et al (1992), considera que a última grande descoberta relacionada à estrutura é o silicato de zircônio ( $ZrSiO_4$ ), estabelecendo uma série de pigmentos com essa estrutura.

A frequência com que se descobre um pigmento completamente novo, ou seja uma nova estrutura, é de 1 a cada 20 anos, considerando os avanços em outros campos que repercutem nesse. (GOMES, 2005).

A área de preparação de pigmentos é promissora, tanto como tema de pesquisa, quanto como potencialidade comercial, destacando-se a necessidade de inovações no aproveitamento de pigmentos naturais, a superação dos custos advindos do uso dos métodos de síntese química, e, particularmente no mercado brasileiro, a necessidade de superação da dependência estrangeira. (CASQUEIRA, 2008).

Além da importância das matérias-primas naturais e seu uso cada vez maior, motivado pela crescente preocupação ambiental, deve-se considerar o uso de rejeitos, tais como: pós de mármore, serragens de granito, sulfetos da extração do chumbo, resíduos da produção do alumínio e assemelhados, que já vêm sendo utilizados na preparação de pigmentos para aplicação no grês-porcelanato. (XANTHOPOULOU (1998), BIFFI, (2002)).

MILANEZ (2003) estudou a incorporação de resíduo de galvanoplastia na produção de um pigmento cerâmico a base de ferro, cromo e zinco. Pigmentos com características de cor e estabilidade estáveis foram preparados.

GOMES (2005) estudou a possibilidade de sintetizar pigmentos cerâmicos baseados em estruturas de alumina e mulita obtidas a partir de lama de anodização de alumínio, derivado de unidades de tratamento de água industrial. A adição de óxidos de Cr, Fe e Mn gerou cores distintas e estáveis.

Um dos grandes problemas que a sociedade contemporânea tem enfrentado é garantir uma correta destinação aos resíduos gerados nos diversos segmentos das atividades humanas. (ESTRELA, 1996). De particular interesse são os rejeitos disponibilizados de metais pesados com ampla capacidade de bioacumulação.

A disposição inadequada de pilhas e baterias é tópico de discussão cada vez maior no Brasil, dados os impactos que acarretam ao meio ambiente e à saúde humana decorrentes dos metais pesados presentes na composição. (BRENNIMAN et al., 1994; DUART, 1998; FISHBEIN, 1998; IPT, 1995; MARTINS, 2000; MCMICHAEL & HENDERSON, 1998; SCHARF, 2000).

No Brasil são consumidas por ano, cerca de 910 milhões de pilhas e baterias domésticas (SCHARF, 2000), contabilizando um total de 6 pilhas/pessoa/ano. (IBGE, 1996). Nos EUA o consumo é de aproximadamente 10 pilhas/pessoa/ano (TCHOBANOGLOUS, 1993) e na Alemanha 11 pilhas/pessoa/ano. Com o aumento crescente de eletro-eletrônicos que requerem o uso de pilhas e baterias, espera-se que o número desses dispositivos descartados nos aterros sanitários seja cada vez maior.

De particular interesse é o aproveitamento do manganês um dos componentes majoritários em pilhas convencionais. A recuperação e purificação do

manganês proveniente de pilhas usadas são possíveis tecnicamente. A sua utilização, na forma impura, tal como se encontra na pilha foi pesquisada por Wolff (2001). O óxido de manganês é utilizado como pigmento em cerâmicas, vidros, telhas, entre outros, no entanto cores diferentes são obtidas de acordo com a aplicação. Em telhas e alvenaria a cor preta do pó favorece o surgimento do tom amarronzado. Em vidrados a base de chumbo desenvolve-se uma cor vermelho-amarronzada, enquanto naqueles a base de óxido de zinco e cálcio surge um tom violeta devido à formação do cromóforo  $Mn^{3+}$ . (ZANNINI, 2003).

A presente pesquisa pretende desenvolver e caracterizar pigmentos cerâmicos, à base de zirconita, com incorporação de pasta eletrolítica de pilhas Zinco-carbono (Zn/C) descarregadas energeticamente, explorando como agente cromóforo o manganês presente na pasta eletrolítica.

## 1.2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é desenvolver pigmentos cerâmicos utilizando pasta eletrolítica de pilhas Zinco-carbono. Com este propósito, definiram-se os objetivos específicos, descritos a seguir:

- Preparar pigmentos de  $ZrSiO_4$  dopados com manganês.
- Avaliar as propriedades físicas, químicas e óticas dos pigmentos obtidos.
- Avaliar a aplicabilidade e estabilidade dos pigmentos quando aplicados em esmalte vítreo e em polietileno de baixa densidade.
- Comparar os resultados obtidos com os resultados dos pigmentos preparados com  $MnO_2$  P.A.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 PIGMENTOS CERÂMICOS

#### 2.1.1 Histórico

O homem utiliza as cores há muitos anos. Há cerca de 40.000 anos, o ser humano começou a preparar pigmentos extraídos de plantas, animais e minerais secos reduzidos a pó, e aglutinados em resinas vegetais e gordura animal diluídos em água. Os pigmentos usados eram óxidos de ferro amarelo, vermelho e preto, carvão de madeira ou ossos queimados, caulim, entre outros. (HEINE, 1998).

Com o tempo, muitos corantes naturais foram sendo descobertos. As técnicas de pintura, esmaltes, vidro e tingimento alcançaram um estado avançado de desenvolvimento no Egito e na Babilônia. Dos séculos 4 a 6 d.C para o fim da idade média nenhuma observação notável foi observada nos pigmentos. (GOMES, 2005).

O primeiro pigmento quimicamente sintetizado foi obtido na Alemanha em 1704 por Heinrich Diesbach. O objetivo era a preparação de pigmentos vermelhos utilizando potássio e outros álcalis; ao contaminar acidentalmente a mistura com óleo animal ele obteve uma cor púrpura ao invés do vermelho. O pigmento obtido ficou conhecido como azul da Prússia. (BARNETT, 2006).

Segundo KISS (1998) os primeiros estudos de pigmentos cerâmicos foram realizados por Beyer e Broll investigando um corante rosa no sistema ferro-zircônio.

A importância dos pigmentos para a civilização humana é evidente e bem documentada. Embora, estes materiais tenham sido descobertos há tantos anos as pesquisas continuam até hoje, pois as indústrias exigem frequentemente novos tons e cores cada vez mais reprodutíveis e estáveis. (FURUKAWA, 2006).

Atualmente, muitos setores industriais (plásticos, cosméticos, vernizes, tinta de impressão para papel e tecido, decoração, materiais de construção) utilizam os pigmentos inorgânicos. (MONTEDO, 2004).

Recentes tecnologias têm possibilitado o desenvolvimento de materiais que além de fornecerem cor apresentam propriedades importantes para o desempenho do material, tais como pigmentos anticorrosivos (HERNÁNDEZ, 2006); pigmentos condutores (AGUIAR, 2004), dentre outros.

### 2.1.2 Definição

Segundo HEINE (1998) a palavra pigmento é originária do latim (*pigmentum*), o que denota cor. No entanto, uma definição mais abrangente define pigmento como um particulado sólido, orgânico ou inorgânico, branco, preto, colorido ou fluorescente, que seja insolúvel no substrato no qual venha a ser incorporado. (MANFREDINI et al., 1998).

Os pigmentos cerâmicos são substâncias inorgânicas coloridas que são aplicadas em substratos cerâmicos. (GAMA, 2003). São estruturas cristalinas capazes de apresentar cor estável à altas temperaturas e frente aos agentes químicos. (ESCRIBANO, 2001). Ou seja, são substâncias capazes de fornecer uma coloração uniforme ao substrato cerâmico e com o qual não reagem física ou quimicamente. (MONRÓS et al, 2003).

No setor cerâmico os pigmentos são utilizados na produção de cerâmicas de revestimento e pavimento, seja na preparação de esmaltes ou na coloração da massa cerâmica de grês porcelanato. (BONDIOLI et al, 1998).

Em geral, um pigmento cerâmico é uma solução sólida. O solvente é denominado de rede hospedeira, na qual se integra o íon cromóforo ou soluto (normalmente um cátion de transição ou transição interna) e outros componentes modificadores, os quais estabilizam, conferem ou reafirmam as propriedades pigmentantes. (CASALI, 2001).

A estrutura cristalina onde se alojam os íons cromóforos pode ser simples; como por exemplo, óxido de metais de transição ou terras raras  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ) ou estruturas mais complexas. (AZEVEDO, 2000).

Com poucas exceções, os pigmentos cerâmicos são óxidos, sulfetos, hidróxidos, silicatos, sulfatos ou carbonatos. Normalmente consistem de partículas de um simples componente, por exemplo, óxido de ferro vermelho,  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , com estruturas cristalinas bem definidas. (BONDIOLI et al, 1998).

Um pigmento cerâmico caracteriza-se por possuir baixa solubilidade nos vidrados, alta estabilidade térmica, resistência ao ataque químico de álcalis e ácidos, e ao ataque físico de abrasivos, distribuição granulométrica homogênea e adequadamente baixa, ausência de emissões gasosas no interior dos vidrados. (STEFANI, 1997).

### 2.1.3 Classificação

De acordo com MONRÓS et al (2003), BONDIOLI (2000) e NUNES (2002), conforme o modo de estabilização do íon cromóforo na matriz pode-se considerar quatro tipos de pigmentos cerâmicos:

a) Pigmentos estruturais: o cromóforo se integra estruturalmente na rede cristalina de forma estequiométrica; Ex: pigmentos azul royal tipo espinélio  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

b) Pigmentos mordentes: neste caso o íon cromóforo segregado se mantém próximo a superfície na estrutura da matriz. Ex:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  na esfena  $\text{CaSnSiO}_5$  rosa de estanho-cromo.

c) Pigmentos encapsulados: cristais do cromóforo estão encapsulados dentro de um cristal da rede cristalina hospedeira. Ex: vermelho de zircônio-sulfoselênio de cádmio.

d) Soluções sólidas: o íon cromóforo faz parte da estrutura cristalina da matriz, substituindo algum íon da rede. Ex: V(IV) ou Pr (IV) na rede de  $\text{ZrSiO}_4$  para formar o azul de vanádio-zircônio e o amarelo de praseodímio-zircônio.

Dentre os possíveis métodos de classificação dos pigmentos inorgânicos, um dos mais utilizados, embora não o mais adequado, (LÓPES et al, 2001) é o que subdivide os pigmentos em naturais e sintéticos (SALA, 2003), como mostrado na FIGURA 1.

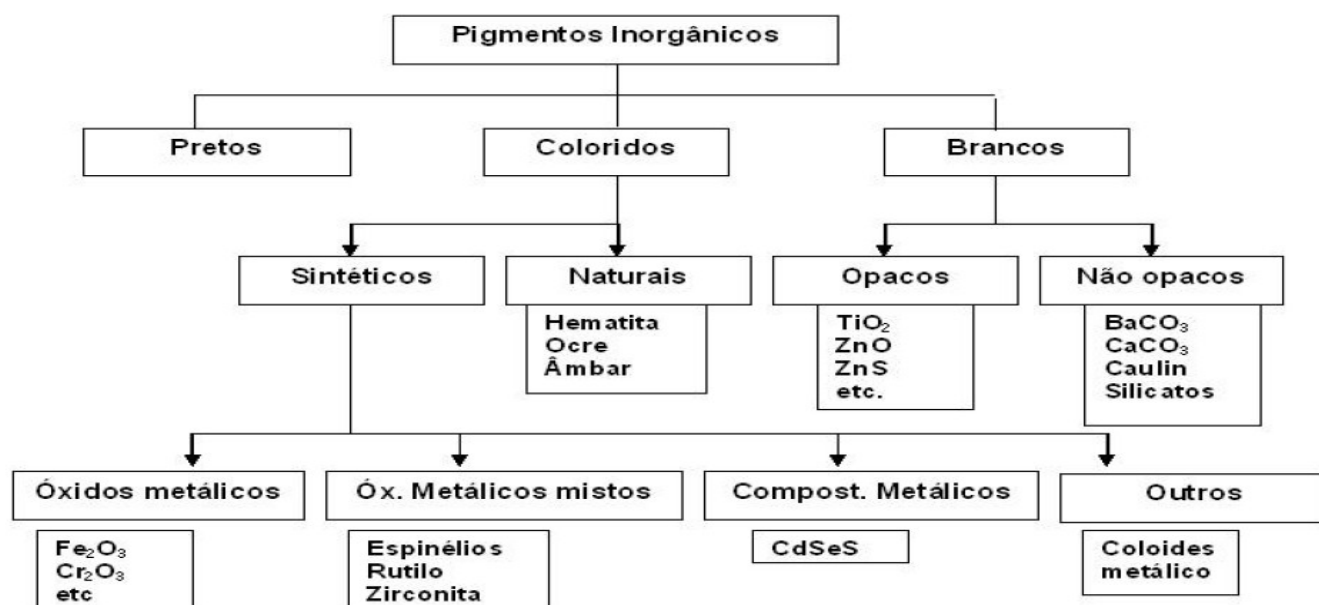


FIGURA 1 - Classificação dos pigmentos inorgânicos. (BURGYAN et al, 1983).

Evans, (1968) fez uma classificação sistemática dos pigmentos cerâmicos baseados na estrutura cristalina, como ilustra o esquema da FIGURA 2. Pela forma física como se produz a coloração no esmalte, se pode dividi-los em cores solúveis e cores insolúveis. As cores solúveis são produzidas pelos íons de elementos de transição e dão esmaltes coloridos transparentes, nos quais influi também a cor própria do suporte cerâmico. As cores insolúveis são obtidas mediante compostos que apresentam uma grande resistência à dissolução dentro do esmalte ficando estes em suspensão em forma dispersa. Estas cores insolúveis são divididas em cores produzidas por metais, compostos não-óxidos e óxidos, como ilustra a FIGURA 2.

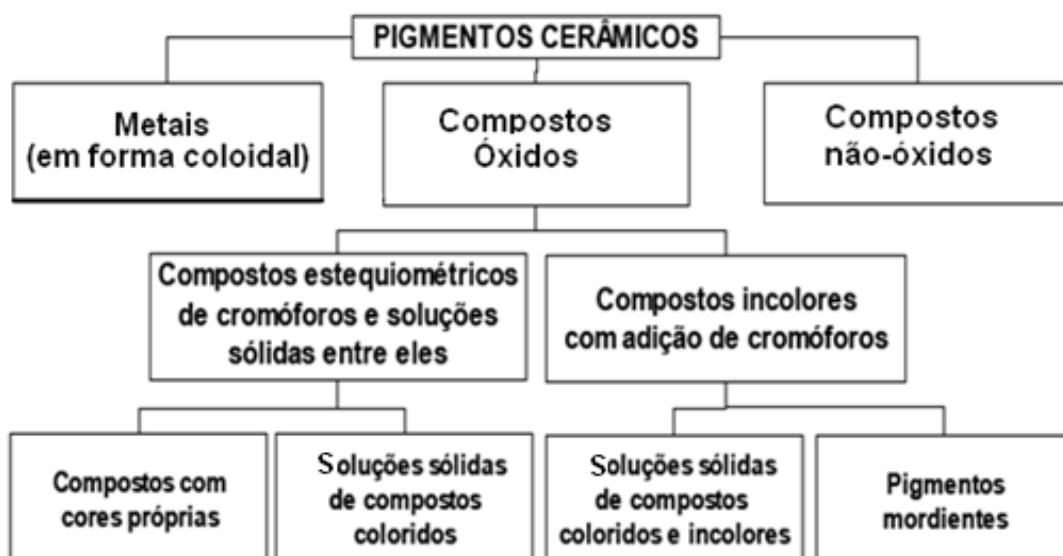


FIGURA 2 - Classificação de pigmentos cerâmicos de Evans.

A classificação mais recente foi desenvolvida pela Associação dos Fabricantes de Cores Secas nos Estados Unidos (DCMA, 1982), a qual classificou diversos sistemas de pigmentos atendendo às exigências da Legislação sanitária americana. Essa classificação considerou 14 estruturas cristalinas em função de diferentes estabilidades e características cromáticas.

Essa classificação identifica numericamente cada uma das categorias mediante um código de três dígitos. O primeiro dígito, de 1 a 14, identifica o grupo estrutural ou mineralógico, o segundo, de 01 a 44, especifica os elementos químicos que contém a estrutura e o terceiro, de 1 a 9, indica a cor que produz cada corante. Na TABELA 1 são listados os códigos de cores do DCMA. (CAVA, 2003).

TABELA 1 - Código das cores segundo a classificação químico-estrutural da norma DCMA.

| <b>Cor</b>                   | <b>Código</b> |
|------------------------------|---------------|
| Violeta e vermelho           | 1             |
| Azul e turqueza              | 2             |
| Verde                        | 3             |
| Amarelo e amarelo esverdeado | 4             |
| Vermelho, rosa e orquídea    | 5             |
| Creme                        | 6             |
| Marrom                       | 7             |
| Cinza                        | 8             |
| <b>Preto</b>                 | 9             |

A TABELA 2 lista a classificação estrutural dos pigmentos cerâmicos da DCMA. Apesar de ser esta uma das classificações mais completas, ficam de fora da classificação dos pigmentos cerâmicos, os corantes de óxidos simples, os sistemas não óxidos (Se, Au e Pt) e os pigmentos denominados de protegidos, que são chamados, dependendo do caso, de inclusão ou mordentes. (GOMES, 2005).

TABELA 2 - Classificação dos pigmentos cerâmicos da DCMA (LÓPES et al, 2001).

| <b>Número DCMA</b> | <b>Nome e Fórmula Química</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|--------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1-01-4             | <b>I- Badeleyita</b><br>Badelevita amarela de zircônio-vanádio, $(\text{Zr}, \text{V})\text{O}_4$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| 2-02-1             | <b>II- Borato</b><br>Borato púrpura de cobalto-magnésio, $(\text{Co}, \text{Mg})\text{B}_2\text{O}_3$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| 3-03-5             | <b>III- Coríndon-Hematita</b><br>Coríndon rosa de cromo alumina, $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$<br>Coríndon rosa de manganês alumina, $(\text{Al}, \text{Mn})_2\text{O}_3$<br>Coríndon verde escuro de chumbo<br>Hematita marrom de ferro                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 3-04-5             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 3-05-3             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 3-06-7             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 4-07-3             | <b>IV- Granada</b><br>Granada verde vitória, $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| 5-08-2             | <b>V-Olivina</b><br>Olivina azul de silicato de cobalto, $\text{Co}_2\text{SiO}_4$<br>Olivina verde de silicato de níquel,                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| 5-45-3             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 6-09-8             | <b>VI-Periclásio</b><br>Periclásio cinza de cobalto-níquel, $(\text{Co}, \text{Ni})\text{O}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| 7-10-2             | <b>VII-Fenacita</b><br>Fenacita azul de silicato de cobalto-zinco, $(\text{Co Zn})_2\text{SiO}_4$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| 8-11-1             | <b>VIII-Fosfato</b><br><b>Fosfato violeta de cobalto, <math>\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2</math></b><br>Fosfato violeta de cobalto-lítio, $\text{LiCoPO}_4$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| 8-12-1             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 9-13-4             | <b>IX-Priderita</b><br>Priderita amarelo-esverdeado, $\text{Ba}_3\text{Ni}_2\text{Ti}_{17}\text{O}_{39}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| 10-14-4            | <b>X-Pirocloro</b><br>Pirocloro amarelo de antimônio de chumbo, $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| 11-15-4            | <b>XI-Rutilo-Cassiterita</b><br>Rutilo amarelo de níquel, titânio e antimônio, $(\text{Ni}, \text{Ti}, \text{Sb})\text{O}_2$<br>Rutilo amarelo de níquel, titânio e nióbio, $(\text{Ni}, \text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_2$<br>Rutilo amarelo de titânio, cromo e antimônio, $(\text{Ti}, \text{Cr}, \text{Sb})\text{O}_2$<br>Rutilo amarelo de titânio, cromo e nióbio, $(\text{Ti}, \text{Cr}, \text{Nb})\text{O}_2$<br>Rutilo amarelo de titânio, cromo e wolfrânio, $(\text{Ti}, \text{Cr}, \text{W})\text{O}_2$<br>Rutilo amarelo de titânio, manganês e antimônio, $(\text{Ti}, \text{Mn}, \text{Sb})\text{O}_2$<br>Rutilo cinza de titânio, vanádio e antimônio, $(\text{Ti}, \text{V}, \text{Sb})\text{O}_2$<br>Casiterita amarela de estanho-vanádio, $(\text{Sn}, \text{V})\text{O}_2$<br>Casiterita vermelha de cromo-estanho, $(\text{Cr}, \text{Sn})\text{O}_2$<br>Casiterita cinza de estanho-antimônio, $(\text{Sn}, \text{Sb})\text{O}_2$<br>Rutilo marrom de Ti-Sb-Cr-Mn, $(\text{Ti}, \text{Sb}, \text{Cr}, \text{Mn})\text{O}_2$<br>Rutilo marrom de titânio, nióbio e manganês $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Mn})\text{O}_2$ |
| 11-16-4            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 11-17-6            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 11-18-6            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 11-19-6            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 11-20-6            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 11-21-8            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 11-22-4            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 11-23-4            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 11-24-8            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 11-46-7            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| 11-47-7            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |

(Continua)

TABELA 2 - Classificação dos pigmentos cerâmicos da DCMA (LÓPES et al, 2001).

(Conclusão)

|         |                                                                                                                    |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 12-25-5 | <b>XII-Esfena</b><br><b>Esfena rosa de estanho-cromo, <math>\text{CaSnSiO}_5\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3</math></b>  |
|         | <b>XIII-Espinélio</b>                                                                                              |
| 13-26-2 | Espinélio azul de aluminato de cobalto, $\text{CoAl}_2\text{O}_4$                                                  |
| 13-27-2 | Espinélio cinza-azul de estanato de cobalto, $\text{Co}_2\text{SnO}_4$                                             |
| 13-28-2 | Espinélio azul de aluminato de cobalto e zinco, $(\text{Co}, \text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$                      |
| 13-29-2 | Espinélio verde-azul de cromo aluminato de cobalto, $\text{Co}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$                  |
| 13-30-3 | Espinélio verde de cromato de cobalto, $\text{CoCr}_2\text{O}_4$                                                   |
| 13-31-3 | Espinélio verde de titanato de cobalto, $\text{Co}_2\text{TiO}_4$                                                  |
| 13-32-5 | Espinélio rosa de cromo aluminato de zinco, $\text{Zn}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$                          |
| 13-33-7 | Espinélio marrom de ferro-cromo, $\text{Fe}(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$                                     |
| 13-34-7 | Espinélio marrom de titanato de ferro, $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$                                                   |
| 13-35-7 | Espinélio marrom de ferrita de níquel, $\text{NiFe}_2\text{O}_4$                                                   |
| 13-36-7 | Espinélio marrom de ferrita de zinco, $\text{ZnFe}(\text{Fe}_2\text{O}_4)$                                         |
| 13-37-9 | Espinélio preto de cromita de zinco-ferro, $(\text{Zn}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$              |
| 13-38-9 | Espinélio preto de cromita de cobre, $\text{CuCr}_2\text{O}_4$                                                     |
| 13-39-9 | Espinélio preto de ferro-cobalto, $(\text{Fe}, \text{Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$                                    |
| 13-40-9 | Espinélio preto de cromita de cobalto-ferro, $(\text{Fe}, \text{Co})(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$            |
| 13-41-9 | Espinélio preto de ferrita de manganês, $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_4$                 |
| 13-48-7 | Espinélio marrom de manganês, ferro e cromo, $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ |
| 13-49-2 |                                                                                                                    |
| 13-50-9 | Espinélio azul de alumínio, estanho e cobalto, $(\text{Sn}, \text{Co})(\text{Al}, \text{Co})_2\text{O}_4$          |
| 13-51-7 | Espinélio preto de níquel, ferro e cromo, $(\text{Ni}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$               |
|         | Espinélio marrom de zinco, cromo e manganês, $(\text{Zn}, \text{Mn})(\text{Mn}, \text{Cr})_2\text{O}_4$            |
|         | <b>XIV-Zirconita</b>                                                                                               |
| 14-42-2 | Zirconita azul de vanádio-zircônio, $(\text{V}, \text{Zr})\text{SiO}_4$                                            |
| 14-43-4 | Zirconita amarelo de praseodímio-zircônio, $(\text{Zr}, \text{Pr})\text{SiO}_4$                                    |
| 14-44-5 | Zirconita rosa de ferro-zircônio, $(\text{Zr}, \text{Fe})\text{SiO}_4$                                             |

#### 2.1.4 Métodos de preparação

Os pigmentos cerâmicos podem ser obtidos por diversos métodos de síntese através do preparo por reações no estado sólido (método cerâmico ou mistura de óxidos) ou por preparação por via úmida (sol-gel, coprecipitação, método dos precursores poliméricos). (WEST, 1997). Embora os métodos de via úmida apresentem melhores características como: uma mistura mais homogênea entre os reagentes, alta pureza dos produtos e baixa temperatura de processamento (KWON

et al, 1998), em termos industriais, o processo convencional de mistura de óxidos é o mais empregado por ser o de mais baixo custo. (ZENATTI, 2001).

#### 2.1.4.1 Método cerâmico

O método de reação no estado sólido, ou método cerâmico, consiste na mistura estequiométrica dos reagentes de partida e sua posterior homogeneização em um moinho. (LORENZI et al, 2006). A mistura é então calcinada à alta temperatura para permitir a interdifusão dos cátions dos elementos constituintes do pigmento. No início a reação é veloz porque os caminhos de difusão são curtos, mas à medida que cresce a camada do produto, os caminhos de difusão dos íons se tornam mais longos e a reação fica cada vez mais lenta. (SPINELLI, 2002). A FIGURA 3 ilustra de forma esquemática a reação no estado sólido entre os óxidos gerais AO e BO<sub>2</sub> para a formação de um composto ABO<sub>3</sub>.

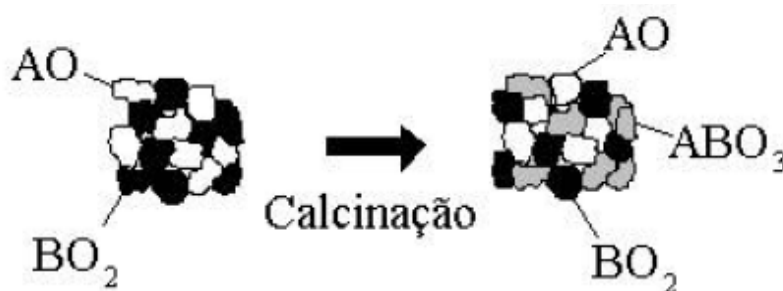


FIGURA 3 - Reação no estado sólido entre os óxidos gerais AO e BO<sub>2</sub> para a formação de um composto ABO<sub>3</sub>.

A reação no estado sólido apresenta algumas características insatisfatórias. Em geral, este método fornece materiais com baixa homogeneidade a nível

molecular, resultando em produtos finais com fases indesejáveis, o que compromete a sua aplicação não gerando pigmentos reprodutíveis. (GONÇALVES et al, 2006).

#### 2.1.4.1.1 Reações via estado sólido

Diversos fatores são responsáveis por modificar a reatividade dos sólidos e a cinética das reações em estado sólido. Na maioria dos casos as reações ocorrem a partir de pós pouco reativos, e fatores como: temperatura, distribuição de tamanho de partícula (DTP) dos reagentes e grau de homogeneidade das misturas utilizadas podem modificar a cinética da reação. (CABRELON, 2007).

A temperatura é um fator de extrema relevância para todos os tipos de reações, pelo fato de a energia de ativação necessária para vencer a barreira termodinâmica entre reagentes e produto ser exponencialmente proporcional à temperatura. Particularmente, para as reações via estado sólido, as energias de ativação necessárias são maiores. Esta relação, conhecida como equação de Arrhenius. (KINGERY, 1973) mostra a relação entre a velocidade da reação e a temperatura e está expressa na equação 2.1 abaixo.

$$K_c = A \exp\left(\frac{E_a}{R.T}\right) \text{ ou } \ln K_c = \ln A - \frac{E_a}{R.T} \quad (2.1)$$

onde:  $k_c$  é a constante da reação,  $A$  o fator pré-exponencial,  $E_a$  a energia de ativação empírica,  $R$  a constante dos gases ( $J.mol^{-1}K^{-1}$ ) e  $T$  a temperatura absoluta.

Outro fator importante é a distribuição de tamanhos de partículas na reatividade dos sólidos. A priori as partículas menores de um conjunto devem ser “consumidas” mais rapidamente que as partículas maiores. Portanto, a velocidade da reação por unidade de volume está diretamente ligada ao raio das partículas

individuais. Do ponto de vista físico, este evento está associado a uma série de parâmetros: área e energia superficial das partículas; velocidade de dissolução, sublimação, dissociação e reação química com outras espécies; e espessura da camada de produto formado durante o processo de reação, que influencia a velocidade de difusão através delas. (GOPALAKRISHNA, 1997).

O último fator diz respeito à natureza e o número de pontos de contato entre as partículas das espécies reagentes, e essa é a característica que diferencia este tipo de reação heterogênea das reações sólido-líquido e sólido-gasoso. Pelo fato de, neste tipo de reação, as partículas estarem fixas, o processo dependerá da extensão do contato inicial entre os reagentes, e isso depende do processo de mistura ao qual foram submetidos os componentes. Na FIGURA 4 é mostrado um esquema exemplificando o comentário acima. (ATKINS, 1998).

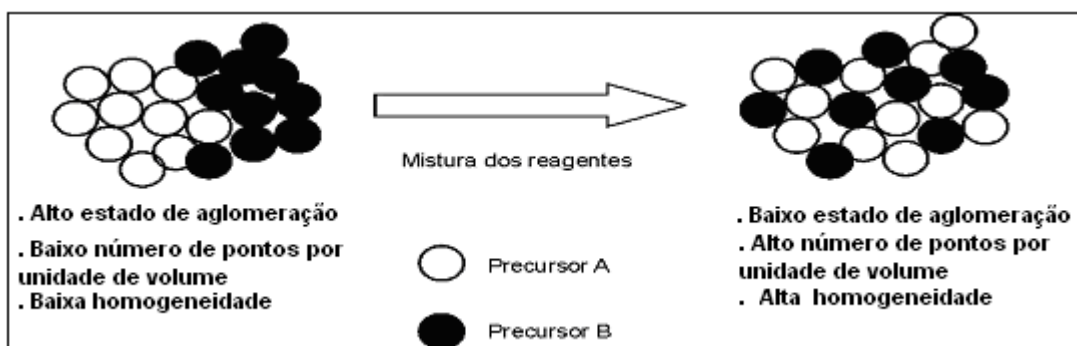


FIGURA 4 - Efeito do método de mistura no estado de aglomeração de partículas

#### 2.1.4.2 Método de coprecipitação

O método da coprecipitação baseia-se na precipitação simultânea de compostos metálicos, sob condições controladas de pH e temperatura. Isto envolve a solubilização de um sólido, comumente em solução aquosa, formando íons em solução. Estes íons são então precipitados, objetivando-se que o processo ocorra

em quantidades estequiométricas. (GESENHUES, 1994). Após a etapa de precipitação os precipitados devem ser filtrados, lavados para serem secos e calcinados.

Com o intuito de diminuir a formação de aglomerados, os precipitados normalmente são submetidos a tratamentos de lavagem com líquidos orgânicos, tratamento hidrotérmico, ou processos de congelamento-secagem (liofilização). A lavagem dos precipitados com líquidos orgânicos impede a formação de aglomerados, pois reduz as forças capilares presentes nos precipitados durante a secagem. O tratamento hidrotermal permite a obtenção de um material cristalino em temperaturas relativamente baixas, com estreita faixa de distribuição granulométrica e sem a necessidade da etapa de calcinação. No caso do processo de congelamento-secagem, as partículas são fixas em suas posições por congelamento. O sólido congelado é seco à vácuo de modo a sublimar o gelo e formar o pó de alta porosidade e baixa resistência mecânica. (BOZANO, 1991).

A utilização deste método tem como principal vantagem a obtenção de um material cristalino cuja distribuição granulométrica é estreita com partículas desaglomeradas. (ZENATTI, 2001). No entanto algumas das desvantagens deste processo são, a baixa homogeneidade quando mais de duas ou três espécies catiônicas são precipitadas e a dificuldade de obtenção de um material na presença de dopantes em baixas concentrações. (LOPES, 2004).

#### 2.1.4.3 Método sol-gel

A transição de um sol (dispersão coloidal de um sólido em um líquido) para um gel (dispersão coloidal de um líquido em um retículo polimérico) origina a

expressão sol-gel. O método sol-gel consiste de um processo de síntese de uma rede inorgânica preparada e obtida via solução química à baixa temperatura. (SPINELLI, 2002). Segundo Zenatti (2001) o processo de preparação de um pó por sol-gel envolve os seguintes passos:

- 1) Formar uma dispersão estável (sol) de partículas menores que  $0,1\mu\text{m}$  em diâmetro em um líquido;
- 2) Evaporação do excesso de solvente, e adição de um eletrólito satisfatório para produzir um polímero;
- 3) Evaporar o líquido remanescente do gel;
- 4) Aumentar a temperatura para converter o gel desidratado na composição cerâmica.

O método sol-gel, pelo qual se obtém um gel ou resina polimérica a partir de precursores orgânicos, permite a obtenção de materiais homogêneos. (RANGEL, 2002). O processo oferece vantagens em relação aos métodos tradicionais de reações de estado sólido, como baixa temperatura de síntese, curto tempo de processamento, elevada homogeneidade e pureza. (ATKINSON et al, 1998).

Existem três tipos básicos de soluções precursoras utilizadas para formar óxidos por intermédio de gelificação: soluções de sais metálicos, sóis coloidais e soluções de classe polimerizante. Os principais precursores para o processo sol-gel são os alcóxidos e os sais metálicos. Dependendo dos precursores e/ou do procedimento de preparação utilizado, os géis resultantes são classificados como poliméricos quando resultam da polimerização de uma solução química, ou coloidais se obtidos a partir da interação eletrostática de uma suspensão coloidal. (CASALI, 2001).

#### 2.1.4.4 Método do precursor polimérico

Uma variação do método sol-gel é o método dos precursores poliméricos, proposto por Pechini (PECHINI, 1967) o qual tem sido usado para síntese de pigmentos policatiônicos. O método de Pechini se destaca em relação aos outros métodos de síntese química, pois garante uma composição química reprodutível, com granulometria controlada, estrutura cristalina estável e de alta pureza. (SINGHAL, 1999). Todavia, o método geralmente sofre por ter problemas específicos, tal como a remoção efetiva de grandes quantidades de orgânicos e grande redução do volume durante o tratamento térmico. (KAKIHANA, 1999).

O processo é baseado na polimerização do citrato metálico utilizando etilenoglicol. Um ácido hidroxicarboxílico, como o ácido cítrico, é usado para quelatação de cátions em solução aquosa. A adição de um glicol, como o etilenoglicol, conduz a formação de um éster orgânico. A polimerização, promovida pelo aquecimento da mistura, resulta na obtenção de uma resina homogênea na qual íons metálicos são uniformemente distribuídos através da matriz orgânica. (BERNARDI et al, 2002).

#### 2.1.5 Seleção e estabilidade de pigmentos

A maior limitação na seleção de um pigmento cerâmico está nas condições de processamento, a qual ele será submetido durante a aplicação e no processo subsequente para obtenção do produto. Considerando-se a decoração de peças cerâmicas em geral, setor no qual os pigmentos respondem por cerca de 30% do custo total da peça (BONDIOLI, 2005), devido às altas temperaturas envolvidas e à

composição química destes materiais, os principais fatores levados em consideração são a estabilidade térmica e química dos pigmentos utilizados.

Um pigmento para a coloração massiva de um suporte cerâmico ou de um engobe deve ser estável a temperaturas de queima entre 1.200 e 1.300°C. Em esmaltes o mesmo deve ser estável em temperaturas de queima entre 1.000 e 1.200°C. De fato deve ser resistente à corrosão dos fundentes presentes na composição nestas temperaturas. Por fim, um pigmento para terceira queima deve ser estável na temperatura de queima da decoração, entre os 625 e os 775°C, e resistente à ação enérgica dos fundentes presentes na composição das fritas (em alguns casos a base de óxidos de chumbo). (BONDIOLI et al, 1998).

Segundo Borget (1999) a variação de tonalidade das peças cerâmicas a qual foi aplicado um pigmento inorgânico, é influenciada por diversos fatores durante o ciclo de queima. Entre os mais relevantes temos: variação de temperatura, ciclo de queima, pressão, atmosfera e resfriamento.

## 2.2 COR

### 2.2.1 Definição

A cor é uma propriedade óptica que pode ser definida como sendo a sensação causada pela luz visível ao atingir o olho, ou seja, um feixe de luz que é capaz de sensibilizar o olho humano. (EMILIANI, 1999). É uma sensação recebida pelos olhos e interpretada pelo cérebro, quando se observa um objeto colorido (NASSAU, 1983).

A cor não é uma característica absoluta de um objeto, mas sim uma percepção humana. Ou seja, a cor de um objeto é uma sensação. Cada indivíduo tem uma percepção própria da cor de um determinado objeto, que depende de aspectos fisiológicos e psicológicos. (MELCHIADES, 1999).

A região de luz que os olhos humanos podem ver é chamada de luz visível. A luz visível abrange uma pequena parte do espectro eletromagnético correspondente entre 400 e 700 nm como é mostrada na FIGURA 5. Somente comprimentos de onda específicos situados dentro desta região estimulam a retina do olho humano. (LÓPES et al, 2001).

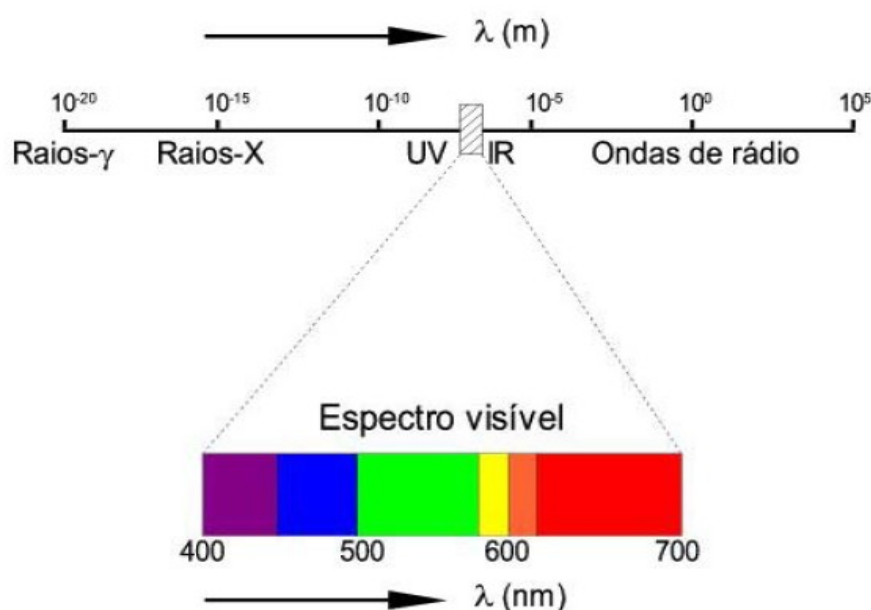


FIGURA 5 - A luz visível no espectro eletromagnético.

Quando se observa uma determinada cor nos sólidos, esta cor é o resultado da reflexão de uma radiação com um determinado comprimento de onda. Esta radiação refletida é a radiação que não foi absorvida pelo objeto. (PAWLICKI, 1994).

A TABELA 3 lista as faixas dos comprimentos de onda para cada cor espectral. (BILLMEYER, 1981).

TABELA 3 - Faixas dos comprimentos e frequência de onda para cada cor espectral.

| <b><i>Cor do Espectro Visível</i></b> | <b><i>Comprimento de onda (nm)</i></b> | Frequência (THz) |
|---------------------------------------|----------------------------------------|------------------|
| Violeta                               | 380-440                                | 790-680          |
| Azul                                  | 440-485                                | 680-620          |
| Ciano                                 | 485-500                                | 620-600          |
| Verde                                 | 500-565                                | 600-530          |
| Amarelo                               | 565-590                                | 530-510          |
| Laranja                               | 590-625                                | 510-480          |
| <b>Vermelho</b>                       | 625-740                                | 480-405          |

### 2.2.2 Reflectância espectral

As cores são obtidas pela combinação de vários comprimentos de onda da luz visível em proporções apropriadas. A FIGURA 6 apresenta o espectro ou o gráfico de reflectância espectral de diferentes cores. Este gráfico mostra o percentual de luz refletida (reflectância) em cada comprimento de onda ou em cada faixa de comprimento de onda na região do visível.

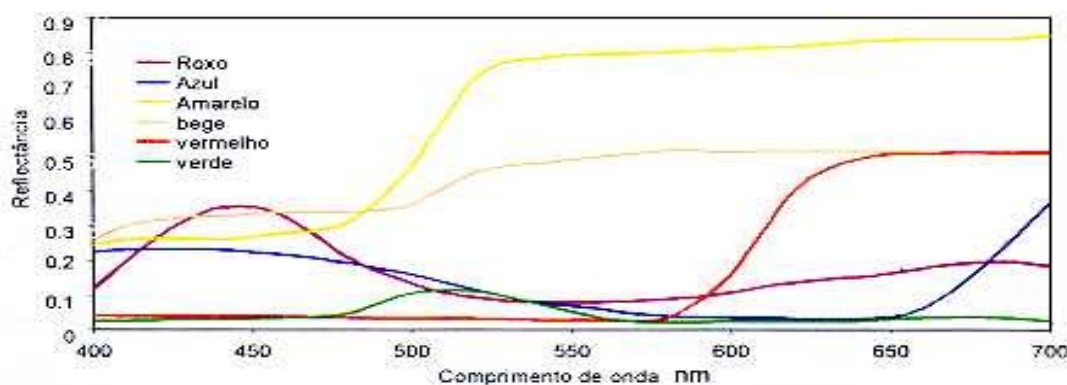


FIGURA 6 - Gráfico de reflectância espectral de diferentes cores. (GOMES, 2005).

### 2.2.3 Visualização das cores

Segundo ZASSO (1997) a percepção das cores envolve a participação de três elementos fundamentais: a fonte de radiação, o objeto e o observador.

#### 2.2.3.1 Fonte de radiação

A cor de um objeto depende do espectro da fonte de luz. Se o espectro da luz que incide sobre o objeto for alterado, as interações com o objeto também serão diferentes e o produto dessas interações (cor) também serão. (CALLISTER, 1997).

Fontes de luz diferentes fazem com que a cor de um objeto seja diferente. Isto porque o percentual de luz refletida por um objeto é função da distribuição espectral do iluminante.

Uma organização internacional interessada em luz e cor, a Comissão Internacional da Iluminação (CIE), definiu as características espectrais de vários iluminantes. Os mais usados são:

*Iluminante Padrão D<sub>65</sub>*: corresponde à luz média do dia (incluindo a região de comprimento de onda ultravioleta); deve ser usado para medir a cor de objetos que serão iluminadas pela luz do dia, incluindo a radiação ultravioleta.

*Iluminante Padrão C*: corresponde à luz do dia (não incluindo a região do ultravioleta), deve ser usado para medir a cor de objetos que serão iluminados pela luz do dia na faixa de comprimento de onda do visível, excluindo a radiação ultravioleta.

*Iluminante Padrão A*: luz incandescente; deve ser usado para medir a cor de objetos que serão iluminados por lâmpadas incandescentes.

Há ainda os iluminantes fluorescentes que podem ser:

F2- corresponde à luz branca fria;

F7- corresponde à luz do dia;

F11- corresponde a três bandas estreitas da luz branca fria. (WYSZECKI, 1982).

#### 2.2.3.2 Observador

O primeiro contato do observador com a cor de um objeto se dá através da recepção da energia luminosa. No interior do olho humano existem os cones e os bastonetes os quais são as estruturas responsáveis pela recepção dos fótons de luz.

O olho humano possui três tipos de cones receptores. Cada um dos tipos, possui máxima sensibilidade à intervalos específicos do espectro visível: vermelho, verde e azul. Desta forma, pode-se dizer que o olho humano é capaz de detectar apenas três cores básicas, mas a partir de combinações das mesmas consegue visualizar todas as outras. (MELCHIADES, 1999).

#### 2.2.3.3 Objeto

Em função da alteração do objeto teremos uma variação na intensidade e tonalidade da cor, a menos que o novo objeto reflita os mesmos comprimentos de onda e na mesma intensidade que a anterior. (SPINELLI, 2002).

#### 2.2.4 Caracterização visual

Ao longo dos anos ficou claro que são fundamentais três parâmetros para se caracterizar uma cor: tonalidade, luminosidade e saturação. (RYAN, 1987).

Como citado por CARDA (2001) estes três parâmetros são:

→ Tonalidade: É a sensação visual que é representada pelas cores azuis, verdes, amarelas, vermelhas, entre outras. Representa um comprimento de onda característico que corresponde a cada cor no espectro.

→ Luminosidade: Sensação visual que se percebe de uma superfície ao emitir luz. Usa-se o termo claridade, ou seja, sensação causada por um corpo que reflete uma fração de luz incidente.

→ Saturação: Mede a quantidade de uma determina da cor presente na mistura. É um atributo da sensação visual onde se estima a produção de pureza da cor. Coloquialmente, uma cor muito saturada é chamada de “cor viva”.

#### 2.2.5 Origem da cor nos sólidos inorgânicos

As mudanças de estados de energia dos elétrons são chamadas transições eletrônicas. A cada transição eletrônica corresponde um determinado comprimento de onda de radiação; que será emitida quando a transição for de um estado de energia mais alto para outro mais baixo. A radiação será absorvida caso a transição seja de um nível de energia mais baixo a outro mais alto. Se o comprimento de onda da radiação estiver na região do visível, terá uma cor característica. (SHRIVER, 1994).

Do ponto de vista químico a cor em pigmentos cerâmicos é proveniente de um íon cromóforo que absorve radiação visível de forma seletiva, ou seja, específica a determinadas faixas de comprimento de onda. O íon cromóforo é estabilizado por mecanismos químicos apropriados para conseguir manter sua ação pigmentante sob condições químicas e de temperatura desfavoráveis. (PÍCON et al, 2002).

A cor em um pigmento cerâmico está relacionada às posições das bandas de absorção ou reflexão na faixa de comprimento de onda do espectro visível. Dessa forma, a cor de um pigmento pode variar em função do íon cromóforo e do estado de oxidação deste. (LÓPES et al, 2001).

Os pigmentos mais usados na indústria cerâmica são aqueles compostos por elementos de transição, os quais se caracterizam por apresentar os orbitais “d” (metais de transição) e “f” (para terras raras) incompletos. A camada “d” aberta possibilita os fenômenos que são os responsáveis pelo desenvolvimento da cor: transições eletrônicas dentro dos níveis d-d e transferências de carga, na qual um elétron é transferido entre um ânion e um cátion. (TLACZALA, 1995).

O manganês ( $Z = 25$ ) possui a seguinte configuração eletrônica:  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^5$ . Seus estados de oxidação mais comuns são  $2^+, 3^+, 4^+, 6^+$  e  $7^+$ , ainda que encontrados desde  $1^+$  a  $7^+$ .

A determinação da cor é influenciada pela composição química e pela estrutura cristalina, por defeitos estruturais (químicos e reticulares), sub e micro-estruturas, e principalmente, pelo estado de sua superfície. (MELO et al, 2003).

## 2.2.6 Expressão numérica

Representar uma cor através de números é uma idéia atrativa, pois facilita a comunicação e a comparação entre cores, permitindo um tratamento quantitativo das diferenças.

### 2.2.6.1 Espaços colorimétricos

Segundo Spinelli (2002) o espaço de cor é o método para expressar a cor de um objeto ou uma fonte de luz usando algum tipo de notação, através de números.

O CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*, ou seja, Comissão Internacional de Iluminação) estabeleceu o diagrama cromático Yxy, em 1931. E o espaço colorimétrico  $L^*a^*b^*$  em 1976.

#### 2.2.6.1.1 Espaço Yxy

O método do espaço colorimétrico Yxy, baseia-se no sistema de percepção das cores pelo olho humano (*tristimulus*). O conceito para os valores tristímulos XYZ é baseado na teoria dos três componentes da visão a cores, que afirma que os olhos possuem receptores para três cores primárias (vermelho, verde e azul) e que todas as cores são vistas como uma mistura destas cores.

A localização no espaço das coordenadas cromáticas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  dos pontos correspondentes a cada cor são calculadas a partir da intensidade relativa dos comprimentos de onda correspondentes às cores vermelho(x), verde(y) e azul (z), no espectro da cor que se quer caracterizar.

A FIGURA 7 mostra o diagrama de cromaticidade XY. Todas as tonalidades estão dispostas ao longo da linha mais externa do diagrama e o grau de saturação aumenta do centro para as bordas da figura. O valor de Y é a luminosidade (que é idêntico ao valor tristímulo) e x e y são as coordenadas cromáticas calculadas dos valores XYZ.

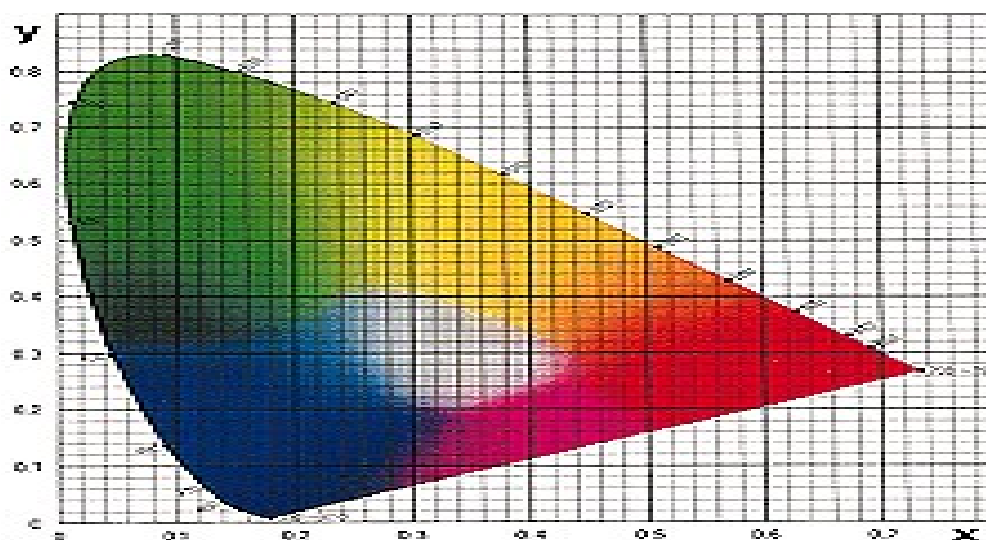


FIGURA 7 - Diagrama cromático Yxy (PETTER, 2000).

Segundo Melchiades (1999), o principal inconveniente do método Yxy é a proximidade de algumas cores, que dificulta visualização das diferenças, como ocorre para alguns tons de verde.

#### 2.2.6.1.2 Espaço $L^* a^* b^*$

Para solucionar este problema do método Yxy, os métodos CIELAB e HUNTERLAB utilizam um novo tratamento matemático das mesmas intensidades relativas das radiações correspondentes às cores vermelho, verde e azul, o qual visa uniformizar o espaçamento entre as cores no espaço colorimétrico. (PÉREZ, 1991).

Segundo Spinelli (2002) o espaço  $L^*a^*b^*$  é o mais usado para medir a cor dos objetos, sendo utilizado em todos os campos visuais.

De uma maneira geral, ambos os sistemas fazem uso de três parâmetros para a identificação de uma cor:

- parâmetro  $L^*$ : indica o grau de luminosidade. Varia entre 0 (preto) e 100 (branco);
- parâmetro  $a^*$ :  $a^* < 0$  maior participação da cor verde;  $a^* > 0$  – maior participação da cor vermelha;
- parâmetro  $b^*$ :  $b^* < 0$  – maior participação da cor azul;  $b^* > 0$  – maior participação da cor amarela.

onde:  $a^*$  e  $b^*$  são denominadas coordenadas cromáticas.

A FIGURA 8 representa o diagrama de cores do sistema  $L^*a^*b^*$ .

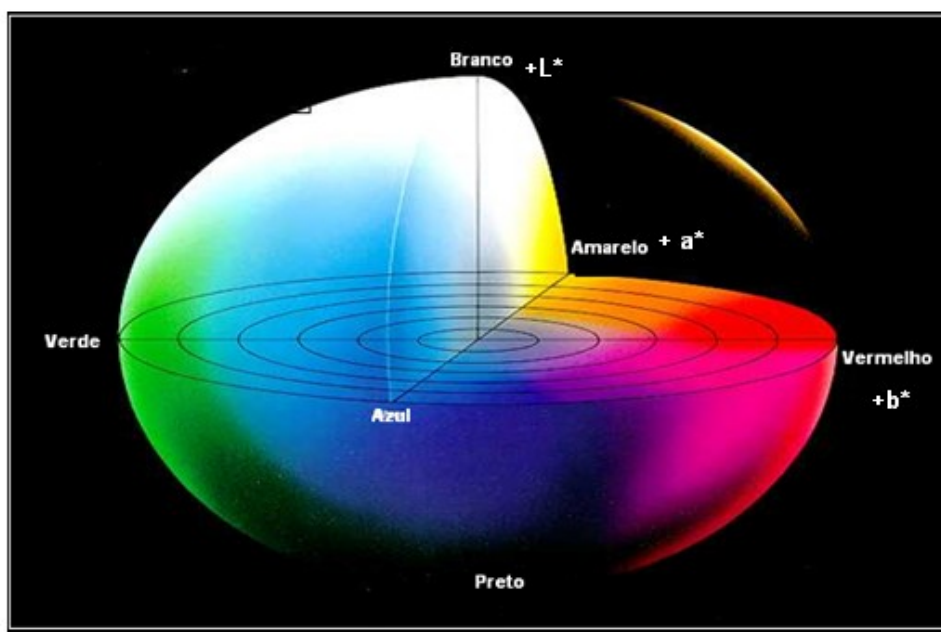


FIGURA 8 - Espaço de cor  $L^*a^*b^*$  (LINOCOLOR, 2008).

### 2.2.7 Diferenças de Cor

A comparação entre duas cores ( $\Delta E$ = distância entre dois pontos num espaço de cor) pode ser calculada.

A base para esses cálculos são os parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  das duas cores.

Segundo Tozzi (1992), valores de  $E$  maiores que 1,0 no sistema CIELAB, podem ser detectados pelo olho humano, ao passo que, para o sistema HUNTERLAB esse valor passa a ser de 0,5.

A TABELA 4 a seguir demonstra a sensibilidade da visão em função do valor numérico de diferença de cor obtido.

TABELA 4 - Sensibilidade de percepção do olho humano em função do valor numérico de diferença de cor.

| $\Delta E$ | Diferenças de Cor    |
|------------|----------------------|
| <0,2       | Imperceptível        |
| 0,2 a 0,5  | Muito pequena        |
| 0,5 a 1,5  | Pequena              |
| 1,5 a 3,0  | Distinguível         |
| 3,0 a 6,0  | Facilmente percebida |
| 6,0 a 12,0 | Grande               |
| >12,0      | Muito grande         |

FONTE: PETTER (2000).

### 2.3 ZIRCONITA

A zirconita ou zircão é o silicato de zircônio ( $ZrSiO_4$ ). A composição ideal da zirconita é dada por 67,2% de  $ZrO_2$  e 32,8% de  $SiO_2$ . (SILVA, 2008). Seu peso molecular é 183,31 g; seu peso específico está entre 4,6 a 4,7; sua dureza é de 7,5. A zirconita gemológica apresenta-se nas cores marrom, vermelho, amarelo, azul, verde, preto e incolor. Seus cristais variam de transparentes a translúcidos e seu

brilho é diamantino. Exibe às vezes fluorescência e seus cristais mais escuros podem ser radioativos devido a impurezas de terras raras. (AMETHYST GALLERIES, 2008). Pode ser encontrada na natureza na forma mineral em depósitos secundários em Seiland, Norway, Pakistan, Rússia, Bancroft, Sudbury, Ontário, Canadá e New Jersey e Colorado, USA. Em geral a zirconita é encontrada em rochas.

A FIGURA 9 mostra a zirconita natural em forma de rocha.



FIGURA 9 - Zirconita natural em forma de rocha.

Sabe-se que a zirconita é encontrada nos solos brasileiros em grandes quantidades. A maior parte das ocorrências de zirconita apresenta-se associada aos depósitos de areias ilmeno-monazíticas, representando cerca de 3,3% do total mundial. As reservas brasileiras reconhecidas somam 2.226 mil t estão distribuídas nos seguintes estados: Amazonas (1.657,5 t), Bahia (92,4 mil t), Minas Gerais (94,3 mil t), Paraíba (210,4 mil t), Rio de Janeiro (115,5 mil t), Rio Grande do Norte (40,0 mil t), São Paulo (9,3 mil t) e Espírito Santo (5,7 mil t). (SULLASI, 2005).

A zirconita também pode ser preparada por métodos químicos. A formação da fase  $\text{ZrSiO}_4$  através de métodos químicos ocorre por meio de reação entre a fase tetragonal da zircônia ( $\text{t-ZrO}_2$ ) e a fase amorfa da sílica ( $\text{SiO}_2$ ), como resultado se obtém pós estáveis. (CAVA et al, 2005).

A FIGURA 10 mostra o diagrama de fases da zirconita.

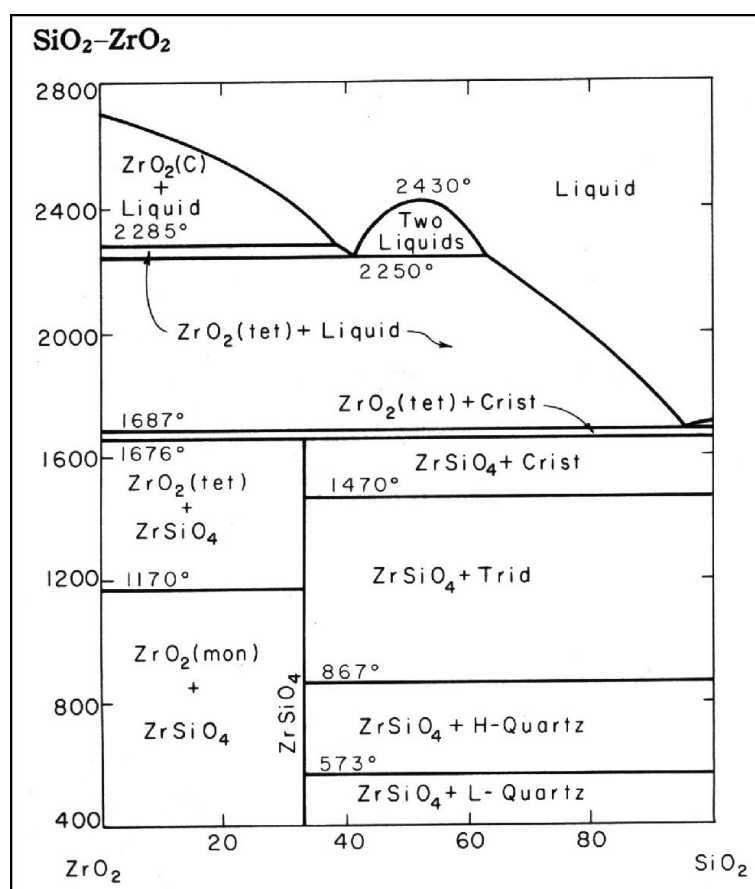


FIGURA 10 – Diagrama de fases da zirconita.

A estequiometria ideal da zirconita ( $\text{ZrSiO}_4$ ) Si:Zr 1:1, ou seja, 50%:50% pode ser obtida desde 400 até  $1676^\circ\text{C}$  sendo difícil a preparação de materiais monofásicos.

No Brasil, apenas duas empresas produzem concentrados de zirconita: Millennium Inorganic Chemicals do Brasil S/A (MIC), - subsidiária integral da National Titanium Dioxide Company Ltd. ("Cristal") - que opera a mina do Guaju na

Paraíba e é a maior produtora; Indústrias Nucleares do Brasil S/A, que opera no Estado do Rio de Janeiro. (DNPM, 2004).

Garnar (1994) sugere que concentrados de zirconita devem ter as seguintes especificações:  $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$  (mínimo 65-66%);  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (máximo 0,02 - 0,10%);  $\text{TiO}_2$  (máximo 0,10 - 0,35%);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (máximo 0,2 - 2,0%). Exceto a primeira, as demais substâncias são contaminantes.

### 2.3.1 Estrutura cristalina da zirconita

O cristal de zirconita é tetragonal e se cristaliza formando o grupo espacial  $I4_1/amd$ , ver FIGURA 11.

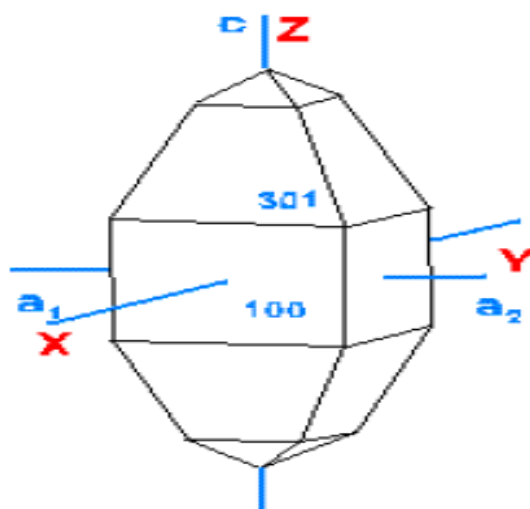


FIGURA 11 - Forma tetragonal bipiramidal dos cristaltos de zirconita. (AMETHYST GALLERIES, 2008).

Ambos os cátions ( $\text{Zr}^{+4}$  e  $\text{Si}^{+4}$ ) ocupam posições com simetria  $4\cdot 2m$ . Os átomos de O ocupam uma posição de simetria  $m$ . Cada átomo de O está unido a um Si ( $1.62\text{\AA}$ ) e dois Zr  $2.13\text{\AA}$  e outros quatro O à  $2.27\text{\AA}$ , segundo Hazen (1979) e Finch (2001). O ânion poliédrico  $(\text{SiO}_4)^{-4}$  é um tetraedro disphenóide, alongado

paralelamente a [001]. A distorção apresentada foi atribuída à repulsão entre os cátions  $Zr^{+4}$  e  $Si^{+4}$ . Os dois ângulos O – Si – O no grupo  $SiO_4$  são de aproximadamente de 97 e 116°. O átomo de Zr está rodeado de oito átomos de O que formam um dodecaedro triangular com simetria  $4-2m$ . O dodecaedro  $ZrO_8$  pode ser representado como formado de dois tetraedros,  $ZrO_4$ . A diferença entre eles está nas distâncias Zr – O; a outra diferença está na direção do eixo no qual é alongado. Um é alongado na direção [001] e o outro na direção [010]. (NYMAN, 1984).

A FIGURA 12 mostra a estrutura da zirconita, segundo Robinson et al, (1971).

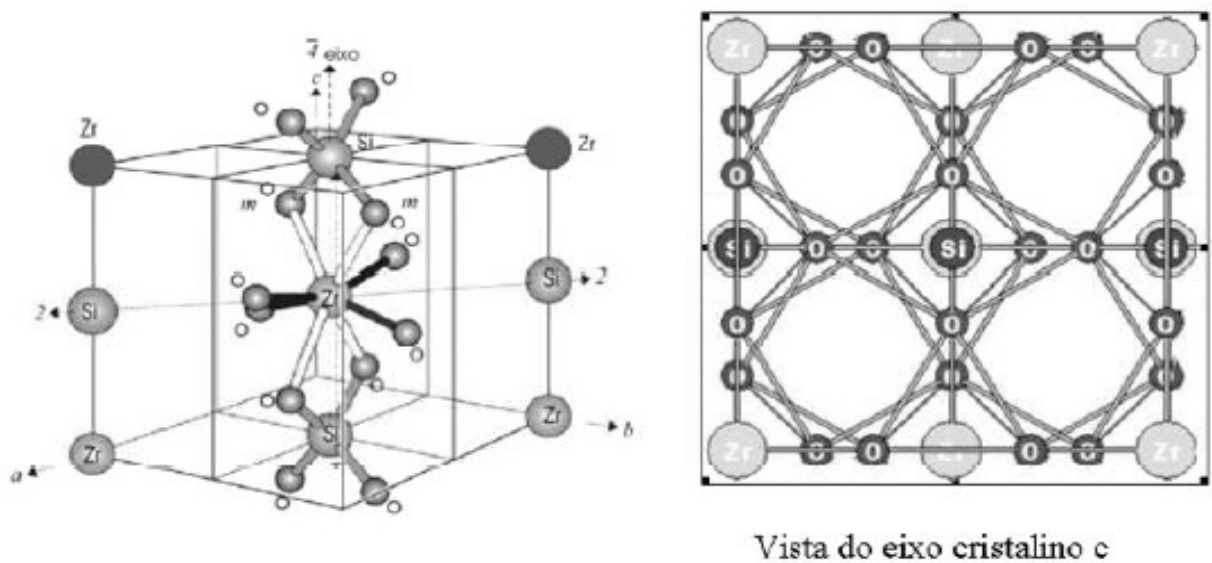


FIGURA 12 - Estrutura da zirconita, segundo Robinson et al (1971).

A estrutura cristalina da zirconita pode ser considerada relativamente aberta, isto é, existem vazios no meio dos grupos  $SiO_4$  e  $ZrO_8$ , os quais formam canais vistos da direção [001], devido ao que há facilidade de encontrar impurezas intersticiais na zirconita. Cátions intersticiais podem ter um papel importante ao

balancear as cargas heterovalentes de impurezas substitucionais situadas nas posições do Zr e Si. (SULLASI, 2005).

### 2.3.2 Decomposição da zirconita

O  $\text{ZrSiO}_4$ , possui uma estrutura cristalina tetragonal,  $I4_1/amd$ , muito estável. Esta estrutura freqüentemente decompõe-se seguindo qualquer um destes três métodos: pela alta temperatura, por plasma e por tratamento químico. (WENLI, 1994). Em geral, os equipamentos empregados para decompor materiais minerais por plasma são muito caros. Ao redor de  $1540^\circ\text{C}$  as partículas do cristal de  $\text{ZrSiO}_4$  começam a decompor-se e seu retículo é destruído, mas quando a temperatura desce, o  $\text{ZrSiO}_4$  volta a reconstituir-se. (FTIAN, 1995). Quando a temperatura é alta ou quando se prolonga o tempo do processo, aumenta a possibilidade de que ocorra uma decomposição do  $\text{ZrSiO}_4$  e dos íons cromóforos. (ZHANG, 2003). Por outro lado, a valência da maioria dos íons cromóforos é variável, o que torna difícil sintetizar pigmentos estáveis em altas temperaturas. (LIDA, 2004).

A decomposição da zirconita através de tratamento químico parece ser o método de decomposição mais adequado e econômico. Os resultados desta decomposição serão os produtos intermediários que são necessários para sintetizar os pigmentos ( $\text{ZrO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ ). (ZHANG, 2003).

Em geral, a dissociação da zirconita pode ser expressa pela seguinte reação: (PAVLIK, 2001



onde a zirconita ( $\text{ZrSiO}_4$ ) é convertida, normalmente por meio térmico, em torno de

1676°C, (BUITERMAN, 1967) à zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) e sílica ( $\text{SiO}_2$ ). Acima de cerca de 1173°C, a zircônia toma a fase tetragonal (Zt) e abaixo desta temperatura a zircônia apresentam-se como a fase monoclínica (Zm).

### 2.3.3 Zirconita como estrutura hospedeira para pigmentos cerâmicos

O silicato de zircônio é uma matéria-prima mineral que tem atraído considerável interesse no campo da ciência dos materiais devido a suas propriedades físico-químicas, como alto índice de refração, inércia química e por acomodar um número grande de íons dopantes, atuando como cristal hospedeiro. (EPPLER, 2000).

Além de suas propriedades físicas como estabilidade térmica, descobriu-se propriedades anti-corrosiva e excelentes propriedades mecânicas como: rigidez, resistência à fratura e dureza. (VALENTIN, 1998; BADENES et al, 2002 e DIMITROV, 2003). Estas características possibilitam a sua aplicação em diversos ramos industriais, desde a produção de esmaltes e vidrados, onde atua como opacificador, formando um compósito heterogêneo de dimensões nanométricas com o vidrado, até em indústrias de pigmentos cerâmicos. (EPPLER, 2000).

A zirconita é um mineral termicamente estável, por isso é utilizado como matriz para pigmentos cerâmicos. (CAVA et al, 2005). Além do mais, ela pode ser dopada com diferentes cromóforos, o que permite uma ampla variedade de cores. (DEMIRAY, 1970). De fato, pigmentos baseados em zirconita constituem algumas das mais importantes cores de esmaltes cerâmicos utilizados hoje em dia, devido ao seu potencial para produzir uma ampla gama de tons. O uso de zirconita continua a aumentar. (NAGA, 1995).

Cores derivadas do uso da zirconita são muito importantes na indústria cerâmica compondo de 50-60% de todos os pigmentos coloridos usados em revestimentos vitrificados. Isto porque a zirconita apresenta estabilidade em temperaturas da ordem de 1300°C além de alto brilho e intensidade de cor.

Os pigmentos de zirconita foram utilizados na cerâmica pela primeira vez em 1948. O sistema utilizado foi o zirconita-vanádio. Desde então tem sido utilizados muitos pigmentos baseados nesse sistema. Segundo a “Association Of The Manufactures Of Dry Colors (DCMA, 1982) os íons praseodímio, vanádio e ferro são utilizados como cromóforo nesta matriz, obtendo respectivamente as cores amarela, azul e rosa. (NINA, 1999).

Em geral, os pigmentos de zirconita são preparados pelo método cerâmico tradicional, por tratamento térmico de uma mistura equimolar de  $ZrO_2$  e  $SiO_2$  mais íons cromóforos e aditivos chamados de mineralizadores, que aumentam a taxa de reação e tornam a mistura mais uniforme. (CORTES, 2004). Para os pigmentos de zirconita estes mineralizadores podem ser (um ou mais): sódio, lítio ou potássio, na forma de óxidos, hidróxidos, carbonatos, ou fluoretos. Eles normalmente são adicionados em concentrações de 1-5% em peso. O papel destes materiais na formação da zirconita é pouco compreendido. Porém, foi constatado que os mineralizadores são eficazes para reduzir a temperatura de formação do pigmento. (SHOYAMA, 1998).

Os pigmentos baseados em zirconita são preparados em temperaturas entre 1000-1150°C a partir de uma mistura de  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ , cromóforo e agente mineralizador. (LIDA, 2004). Entretanto, devido ao alto preço do  $ZrO_2$  e  $SiO_2$  e às altas temperaturas que sua preparação requer, se vem tentando produzir estes

pigmentos diretamente a partir do mineral natural de silicato de zircônio a fim de encontrar um método menos dispendioso. (ZHANG, 2003).

Em geral, os íons manganês são utilizados na preparação de pigmentos à base de óxidos, pois estes geram pigmentos com as características: opacidade elevada; alto poder de cobertura; facilidade de uso; ótima relação custo/benefício; possibilidade de produtos micronizados e baixa absorção de óleo. (ABIQUIM, 2008).

## 2.4 DIÓXIDO DE MANGANÊS

O dióxido de manganês de diferentes origens, seja natural, química ou eletrolítica, apresenta-se em diferentes formas alotrópicas ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\epsilon$ ,  $\gamma$  (ramsdelita), entre outros). Estas apresentam diferentes atividades eletroquímicas, sendo que as formas  $\gamma$  e  $\epsilon$  destacam-se, o que foi explicado por Poinsignon et al (1994) como decorrente de um alto grau de desordem dessas variedades alotrópicas. Em específico, a  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ , chamada de dióxido de manganês eletrolítico (DME) e a  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  (Pirolusita) têm sido estudadas. (BAKARDJIEVA, 2000).

O dióxido de manganês eletrolítico (DME) pode se apresentar tanto na forma  $\gamma$  como na  $\epsilon$ , e vem sendo utilizado há tempos na construção de baterias primárias. Tem se mostrado um precursor promissor na obtenção do espinélio  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , o qual é utilizado como cátodo de baterias recarregáveis de lítio. (PISTOIA et al, 1995). Em decorrência do avanço no desenvolvimento de equipamentos eletrônicos, em que o peso e o volume das pilhas secas são fixados e as suas capacidades expandidas, ocorre uma substituição do dióxido de manganês, na forma natural, pelo correspondente sintético, em particular, o dióxido de manganês eletrolítico (DME). Dependendo do tipo e uso, essa substituição pode ser parcial ou total. O mercado

atual de pilhas secas alcalinas é dominado pela utilização de dióxido de manganês eletrolítico (DME), como material catódico. (DONNE, 1994). A cada ano cresce o interesse no uso de dióxido de manganês como cátodo em baterias recarregáveis, objetivando a produção de dispositivos mais baratos e de maior densidade de energia. (GORGULHO, 2000).

O DME, embora mais caro que o minério natural devido ao seu processamento adicional, é um dióxido com elevada pureza e, portanto, contém maior quantidade de oxigênio por unidade de volume. Tal característica provoca um aumento na reatividade do produto, motivo pelo qual há uma expansão na capacidade energética da pilha alcalina. Essa é a razão maior do intenso uso do DME na fabricação de baterias. (SAMPAIO et al, 2005).

#### 2.4.1 Síntese de dióxido de manganês eletrolítico

DME é sintetizado por deposição eletroquímica anódica a partir de uma solução eletrolítica produzindo uma morfologia complexa (por exemplo, a distribuição e tamanho do cristalito, porosidade e área superficial), devido ao desequilíbrio natural do processo de deposição em uma célula eletroquímica. (LIU et al, 2005).

A preparação do EMD, com base em pirolusita, compreende quatro estágios: ustulação redutora, lixiviação, eletrólise e pós-eletrólise, como descritos a seguir.

Inicialmente procede-se uma redução parcial do dióxido natural de manganês, segundo a reação:



Na etapa de lixiviação, o minério em pó é misturado com ácido sulfúrico para dissolução do manganês, de acordo com a etapa mais representativa:



Na etapa de eletrólise ocorrem as reações anódicas e catódicas:



Na última etapa, pós-eletrólise, adiciona-se calcário em pó para neutralizar o excesso de ácido e purificar a solução de manganês. Sabe-se que a natureza do eletrólito influi nas propriedades físicas, químicas e eletroquímicas do produto. Finalmente, o precipitado é pulverizado, seco e repulverizado, como ilustrado no fluxograma da FIGURA 13. (SAMPAIO et al, 2005).

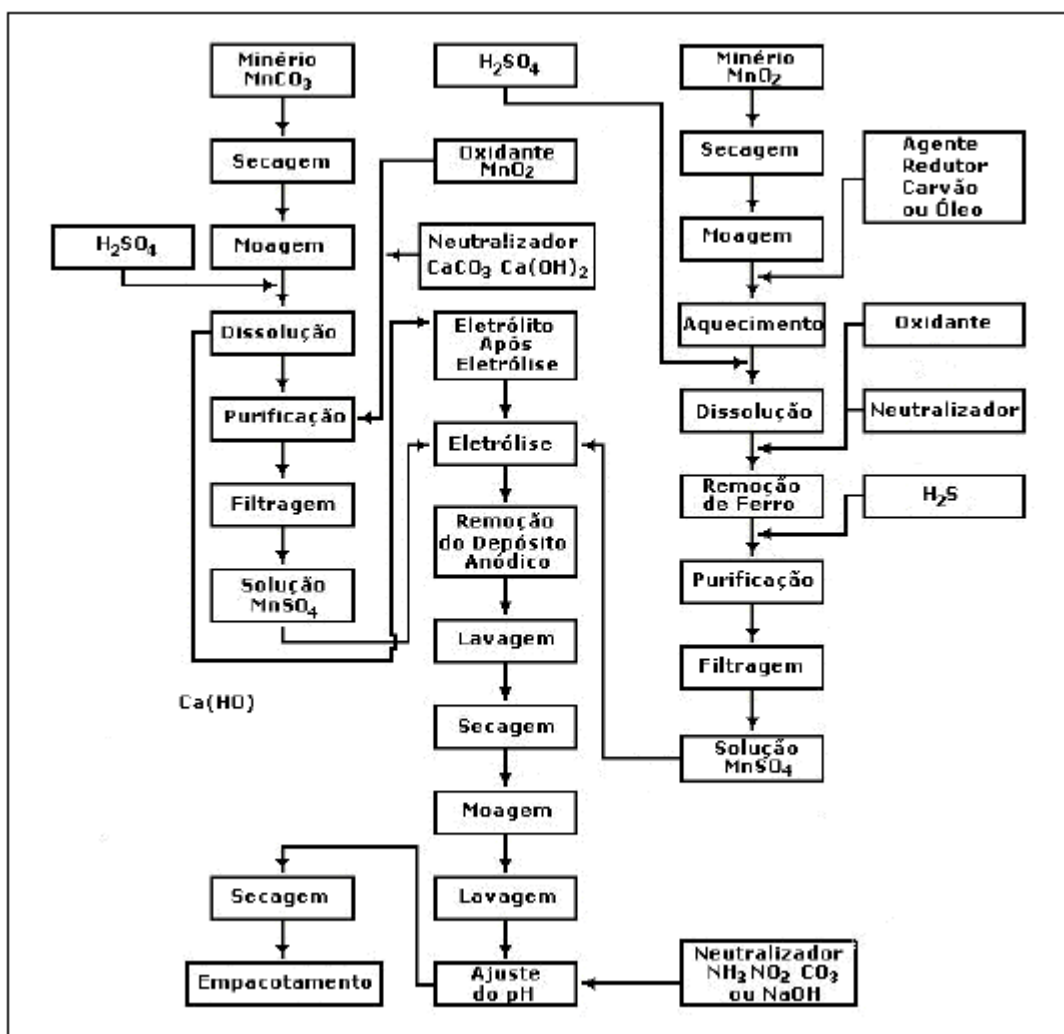


FIGURA 13 – Fluxograma do processo de produção de DME.

A atividade eletroquímica do DME obtido e o rendimento da eletrólise são dependentes da composição e da temperatura da solução eletrolítica, da densidade de corrente, bem como do material de ânodo. (LAURINDO et al, 1999).

Diversos materiais podem ser utilizados como ânodo nesta eletrólise, sendo que grafite, chumbo e titânio são os mais conhecidos. (RETHINARAJ, 1991).

#### 2.4.2 Produtos de manganês usados na fabricação de pilhas

Minérios de manganês, contendo pirolusita, com teores de  $\text{MnO}_2$  entre 70 e 80%, são usados na forma natural para fabricação de baterias. O zinco é usado como ânodo de metal nas baterias alcalinas e o minério de manganês como cátodo. Nessa aplicação o produto de manganês não deve conter impurezas como cobre, níquel, cobalto e arsênio, além de no máximo 4% de óxido de ferro. Diferentes padrões de minérios são considerados como ótimo, e suas composições variam conforme ilustrado na TABELA 5. (SAMPAIO et al, 2005).

TABELA 5 - Especificações para os produtos de manganês usados na fabricação de baterias e para um caso típico de DME.

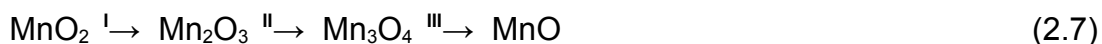
| <b>Produtos de manganês utilizados na fabricação de baterias</b> |                 |                          |                 |
|------------------------------------------------------------------|-----------------|--------------------------|-----------------|
| <b>Elemento/Composto</b>                                         | <b>Teor (%)</b> | <b>Elemento/Composto</b> | <b>Teor (%)</b> |
| $\text{MnO}_2$                                                   | 75 – 85         | Fe                       | 0,2 - 0,3       |
| Mn                                                               | 48 – 58         | $\text{SiO}_2$           | 0,5 - 5,0       |
| $\text{H}_2\text{O}$                                             | 3 – 5           | Impurezas Metálicas      | 0,1- 0,2        |
| <b>Dióxido de manganês eletrolítico - DME</b>                    |                 |                          |                 |
| $\text{MnO}_2$                                                   | 85 (min)        | $\text{SiO}_2$           | 0,5 (máx)       |
| Mn                                                               | 58              | Metais Pesados           | 0,3 (máx)       |
| $\text{H}_2\text{O}$                                             | 2 (máx)         | Pb                       | 0,2 (máx)       |
| Fe                                                               | 0,3 (máx)       | pH                       | 6 - 7           |
| Granulometria: 65% < 74 $\mu\text{m}$ e 90% < 150 $\mu\text{m}$  |                 |                          |                 |

Devido às suas propriedades o uso do dióxido de manganês em pilhas depende de inúmeros fatores incluindo a estrutura cristalina, área superficial, distribuição do tamanho dos poros, tamanho e forma das partículas, condutibilidade elétrica e defeitos na estrutura. Deve apresentar certo grau de porosidade e traços de elementos como ferro, cobre, níquel, cobalto, arsênio, chumbo e antimônio. (ULLMANN, 1985). Se estes componentes forem solúveis, sob condições de uso da célula, suas soluções tendem a se difundir no recipiente de zinco, onde os metais são depositados, causando corrosão do zinco e posterior deformação da pilha. (GONÇALVES, 1976).

#### 2.4.3 Decomposição do Dióxido de Manganês

Dióxido de manganês mostra-se susceptível a variações de temperatura. Liu et al (2005) estudaram a decomposição térmica do dióxido de manganês eletrolítico. Análises termogravimétricas mostraram perdas de grupos hidroxilas até 390°C. Entre 400-600°C, houve a oxidação de  $\text{Mn}^{+4}\text{O}_2^{-4}$  a  $\text{Mn}_2^{+6}\text{O}_3^{-6}$ . Entre 600-1000°C, houve a transformação de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  a  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

O processo de redução ocorre através de uma série de etapas envolvendo mudanças estequiométrica de óxidos, exemplificado na equação: (LIU et al, 2004)



Algumas dessas etapas, em particular a etapa I da Eq. (2.7) têm-se revelado como uma complexa série de redução, através de processos estequiométricos intermediários.

Bakardjieva (2000) cita o  $\text{Mn}(\text{O},\text{OH})_6$  como precursor protótipo na obtenção das várias fases dos óxidos de manganês (II,III, IV).

Liu et al (2005) identificaram por EDX as fases  $\alpha$ - $\text{Mn}_3\text{O}_4$  e  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  sugerindo que as reações intermediárias sejam:



Entre 390 a 610°C ocorre a primeira etapa, a qual envolve a redução do manganês, de  $\text{MnO}_2$  para  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , conforme:



Entre 506 e 540°C ocorre dois processos de decomposição conforme a equação abaixo:



À 430°C há a presença de  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  e  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

À 560°C há a decomposição do  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  para  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ :



Entre 670°C a 870°C ocorre a decomposição do  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  para  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  conforme:



Com o aquecimento, após a perda de água há a redução do manganês (IV)- $\text{MnO}_2$ - para manganês (II)-  $\text{MnO}$ . O  $\text{MnO}$  é o produto final obtido em aquecimento à 1500°C. (DESAI, 1985).

## 2.5 PILHAS

### 2.5.1 Definição

Uma pilha é uma mini-usina portátil que transforma energia química em elétrica (IPT, 1995), composta de eletrodos, eletrólitos e outros materiais que são adicionados para controlar ou conter as reações químicas dentro dela.

(BRENNIMAN et al., 1994). Os eletrodos são constituídos de uma variedade de metais, potencialmente perigosos, que são os metais pesados. Já os eletrólitos podem ser ácidos ou básicos, de acordo com o tipo de pilha. Além dos eletrodos e eletrólitos, materiais como latão, plástico, papel/papelão e aço são também encontrados nesses dispositivos.

### 2.5.2 Classificação

As pilhas podem ser classificadas de várias maneiras como: formato, tamanho, sistema químico, se não abertas ou fechadas, removíveis ou fixas no aparelho, entre outros. (REIDLER, 2002).

Podem ser divididas em primárias (one way ou pilhas descartáveis) e secundárias (baterias recarregáveis ou acumuladores).

Segundo Brady (1982) as pilhas portáteis podem ser classificadas, segundo a tecnologia usada na geração de corrente elétrica, em oito tipos mais comuns para uso doméstico:

- Pilha seca (Zinco/ $\text{NH}_4\text{Cl}$ /  $\text{MnO}_2$ ),
- "Heavy duty" (Zinco/cloreto),
- Alcalina (Zinco/ $\text{KOH}$ /  $\text{MnO}_2$ ),
- Mercúrio/Zinco,
- Zinco/Prata,
- Zinco/Carbono
- Lítio
- Níquel/cádmio.

Esta última é recarregável, sendo classificada como pilha secundária. As demais são denominadas pilhas primárias – de uso único.

### 2.5.3 Composição

Os materiais dos eletrodos e os eletrólitos, encontrados nas pilhas e baterias domésticas, estão listados na TABELA 6 a seguir:

TABELA 6 - Componentes químicos das pilhas domésticas.

| TIPO                         | CÁTODO                  | ANODO  | ELETROLITO                                |
|------------------------------|-------------------------|--------|-------------------------------------------|
| Alcalina                     | Dióxido de manganês     | Zinco  | Potássio e/ou hidróxido de sódio          |
| Zinco-Carbono                | Dióxido de manganês     | Zinco  | Amônio e/ou cloreto de zinco              |
| Mercúrio                     | Óxido de mercúrio       | Zinco  | Potássio e/ou hidróxido de sódio          |
| Zinco-ar                     | Oxigênio                | Zinco  | Hidróxido de potássio                     |
| Prata                        | Óxido de prata          | Zinco  | Potássio e/ou hidróxido de sódio          |
| Lítio                        | Vários óxidos metálicos | Lítio  | Solventes orgânicos e/ou soluções salinas |
| Níquel-cádmio (recarregável) | Óxido de níquel         | Cádmio | Potássio e/ou hidróxido de sódio          |

Fonte: ADAMS & AMOS, 1993; BRENNINMAN et al, 1994; McMICHAEL & HENDERSON, 1998.

De particular interesse são as pilhas do tipo Zn/C por serem as pilhas primárias de maior consumo doméstico.

### 2.5.4 Principais características da pilha zinco-carbono

Pilhas Zinco-carbono - (pilhas comuns ou de Leclanché) possuem formato cilíndrico, de diversos tamanhos. As pilhas comuns são compostas por uma vasilha cilíndrica de zinco servindo como ânodo, e no centro fica o cátodo, um bastão de carbono. Na FIGURA 14 pode-se observar a seção transversal de uma pilha zinco-carbono cilíndrica.

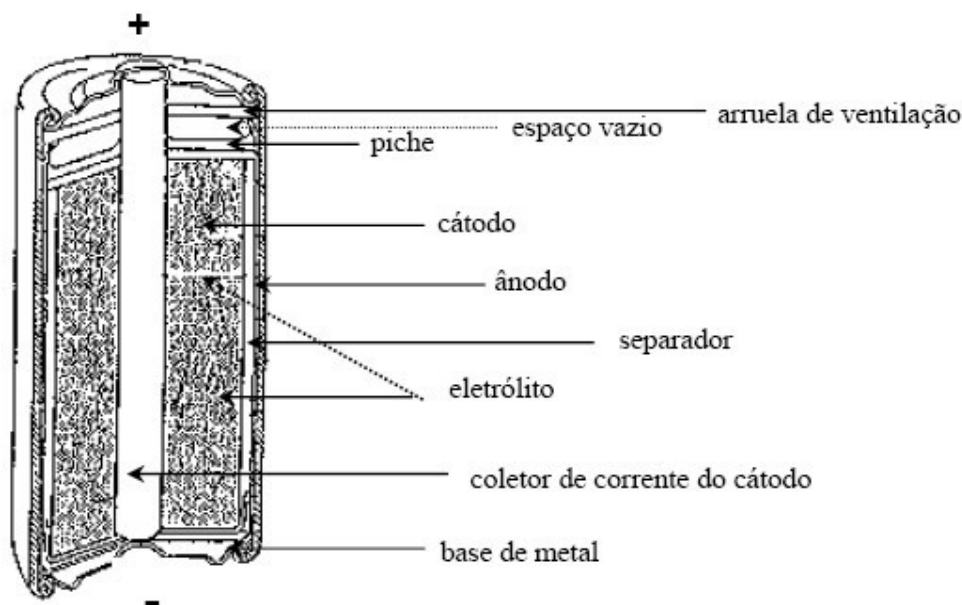


FIGURA 14 - Seção transversal da pilha cilíndrica Leclanché. FONTE: FRANZESE & BHARUCHA, 1984

O ânodo e cátodo são envoltos por capa de aço niquelada, separador de papel (capa de papelão) e isolante de nylon. Alguns componentes da pilha são orgânicos, como a capa de papelão, e não causa danos ambientais. Por outro lado, há componentes como aço, plásticos, Zn, Mn e outros metais (Pb, Cd, Hg, Ni, Cu e Cr) presentes como impurezas no  $\text{MnO}_2$  ou como aditivos para melhorar a eficiência das pilhas. (HURD, 1993).

A composição percentual dos componentes em uma pilha varia conforme o fabricante. Na maioria das vezes é composto de 12-25% de zinco metálico em uma solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e o cátodo, de 30-45% de dióxido de manganês e 2-6% de grafite compactadas. Contêm, em média, 0,01% de Hg, sob a forma de  $\text{HgCl}_2$ , que reage com a superfície interna do invólucro de Zn e também 0,01% de Cd (em peso), além de  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e  $\text{ZnCl}_2$ , que são um tanto ácidos, portanto, corrosivos. (WOLFF, 2001).

### 2.5.5 Reações

As reações que ocorrem nas pilhas secas comuns estão representadas na TABELA 7 abaixo:

TABELA 7 - Principais reações que ocorrem nas pilhas secas comuns.

| Componentes                                                                                                                                               | Reação no Ânodo                                                                                                                                                                       | Reação no Cátodo                                                                                                                                                                                                                                       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{Zn}_{(s)} \mid \text{ZnCl}_{2(aq)} ,$<br>$\text{NH}_4\text{Cl}_{(aq)} \mid \text{MnO}(\text{OH})_{(s)} \mid \text{MnO}_{2(s)} \mid \text{Grafite}$ | $\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}^{+2}_{(aq)} + 2e^-$<br><br>Seguida por:<br><br>$\text{Zn}^{+2}_{(aq)} + 4 \text{NH}_{3(g)} \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{(aq)}$ | $\text{MnO}_{2(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + e^- \rightarrow \text{MnO}(\text{OH})_{(s)} + \text{OH}^{-}_{(aq)}$<br><br>Seguida por:<br><br>$\text{NH}_4^{+}_{(aq)} + \text{OH}^{-}_{(aq)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{NH}_{3(g)}$ |

### 2.5.6 Principais efeitos à saúde

Os metais presentes nas pilhas são considerados sérios poluentes ambientais, devido à propriedade de bioacumulação através da cadeia alimentar, e aos seus efeitos tóxicos no organismo humano e de outros animais, conforme descrito na TABELA 8 abaixo.

TABELA 8 - Principais efeitos à saúde, devido a alguns metais presentes nas pilhas.

| PRINCIPAIS EFEITOS À SAÚDE |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | PRINCIPAIS EFEITOS À SAÚDE |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Cd</b>                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Câncer</li> <li>▪ Disfunções digestivas</li> <li>▪ Problemas pulmonares e no Sistema Respiratório</li> </ul>                                                                                                                                                                       | <b>Mn</b>                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Disfunção cerebral e do Sistema Neurológico</li> <li>▪ Disfunções renais, hepáticas e respiratórias.</li> <li>▪ Teratogênico</li> </ul>                                                                                                                                                                       |
| <b>Pb</b>                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Anemia</li> <li>▪ Disfunção renal</li> <li>▪ Dores abdominais (cólica, espasmo, rigidez).</li> <li>▪ Encefalopatia (sonolência, distúrbios mentais, convulsão, coma).</li> <li>▪ Neurite periférica (paralisia)</li> <li>▪ Problemas pulmonares</li> <li>▪ Teratogênico</li> </ul> | <b>Hg</b>                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Congestão, inapetência, indigestão.</li> <li>▪ Dermatite</li> <li>▪ Distúrbios gastrintestinais (com hemorragia)</li> <li>▪ Inflamações na boca e lesões no aparelho digestivo</li> <li>▪ Distúrbios neurológicos e lesões cerebrais</li> <li>▪ Teratogênico, mutagênico e possível carcinogênico.</li> </ul> |
| <b>Co</b>                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Lesões pulmonares e no Sistema Respiratório</li> <li>▪ Distúrbios hematológicos</li> <li>▪ Possível carcinogênico humano</li> <li>▪ Lesões e irritações na pele</li> <li>▪ Distúrbios gastrintestinais</li> <li>▪ Efeitos cardíacos</li> </ul>                                     | <b>Ni</b>                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Câncer</li> <li>▪ Lesões no Sistema Respiratório</li> <li>▪ Distúrbios gastrintestinais</li> <li>▪ Teratogênico, genotóxico e mutagênico.</li> <li>▪ Dermatites</li> <li>▪ Alterações no Sistema Imunológico</li> </ul>                                                                                       |
| <b>Cr</b>                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Câncer do aparelho respiratório</li> <li>▪ Lesões nasais e perfuração do septo e na pele</li> <li>▪ Distúrbios no fígado e rins, podendo ser letal.</li> <li>▪ Distúrbios gastrintestinais</li> </ul>                                                                              | <b>Ag</b>                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Argíria (descoloração da pele e outros tecidos)</li> <li>▪ Problemas no Sistema Respiratório</li> <li>▪ Necrose da medula óssea, fígado, rins e lesões oculares.</li> </ul>                                                                                                                                   |
| <b>Li</b>                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Disfunções renais e respiratórias</li> <li>▪ Disfunções do Sistema Neurológico</li> <li>▪ Teratogênico</li> </ul>                                                                                                                                                                  | <b>Zn</b>                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Alterações hematológicas</li> <li>▪ Lesões pulmonares e no Sistema Respiratório</li> <li>▪ Distúrbios gastrintestinais</li> <li>▪ Lesões no pâncreas</li> </ul>                                                                                                                                               |

FONTE: ATSDR (2002).

### 2.5.7 A Legislação Brasileira

No Brasil, até a década de 1990, não se cogitava a contaminação ambiental por pilhas e baterias usadas. No entanto, desde 1999, o país possui legislação

específica que dispõe sobre as pilhas e baterias que contêm mercúrio, chumbo e cádmio (Resoluções CONAMA: nº 257, de 30/06/99; e nº 263, de 12/11/99).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) aprovou a Resolução CONAMA n.º257, de 30/06/99 (CONAMA 1999a), que em essência: obriga fabricantes e importadores a coletarem e a tratarem adequadamente as pilhas e baterias usadas de sua marca, de qualquer tipo, que contenham em sua composição chumbo, cádmio e mercúrio e seus compostos, sendo os fabricantes e importadores, responsáveis diretos caso esse recolhimento não ocorra, estando sujeitos à lei de crimes ambientais. A fiscalização fica sob a responsabilidade do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA). No mesmo ano, como complementação desta Resolução, foi aprovada a Resolução CONAMA nº 263, de 12/11/99 (CONAMA 1999b), incluindo na Resolução anterior as pilhas do tipo miniaturas e botão e estabelecendo os limites que deverão ser atendidos para a fabricação, importação e comercialização dessas pilhas e baterias. Essa medida legal, embora necessária e em vigor, mostra-se insuficiente para solucionar, na prática, o problema do descarte inadequado desses resíduos. Desde sua publicação, muita polêmica está na generalização de que todas as pilhas e baterias usadas devem ser classificadas como resíduos perigosos.

#### 2.5.8 Situação atual

O Setor de Pilhas Secas, que compreende os fabricantes das pilhas Zn/C e Alcalina-Manganês, estão tendendo à eliminação total de Mercúrio, Cádmio e Chumbo, ou em alguns casos, mantendo teores desses metais abaixo dos limites referidos no Art. 6º da Resolução. Nessa categoria enquadram-se as pilhas

“amarelinhas”, alcalinas, da linha foto, baterias de filmadoras, pilhas de botão, pilhas de miniatura, de Lítio, de Zinco-Ar, de Níquel Metal Hidreto, entre outras.

De acordo com a Resolução, esses produtos podem ser dispostos juntamente com os resíduos domiciliares, de acordo com o Art. 13º da Resolução CONAMA 257/99. Porém, devido ao volume e à velocidade de geração desses resíduos, o seu descarte inadequado pode representar graves danos ambientais e sanitários, uma vez que em sua composição estão presentes outros metais pesados e substâncias tóxicas.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Este capítulo descreve as matérias-primas selecionadas, as formulações estudadas para a obtenção dos pigmentos à base de zirconita dopada com manganês, as técnicas utilizadas para a caracterização dos pigmentos, bem como os testes de aplicação realizados nos pigmentos obtidos. A fonte de manganês será a pasta eletrolítica de pilhas Zn/C tipo AA.

A parte experimental desta pesquisa foi realizada em três etapas. A primeira etapa corresponde a todo o processo de desenvolvimento do pigmento. Esta etapa foi realizada nos laboratórios da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

A segunda etapa diz respeito à caracterização do pigmento e foi realizada nos laboratórios da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) e na Central de Serviços do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Jaume I, em Castellon de la Plana, na Espanha.

A terceira etapa se refere à aplicação do pigmento obtido. Foram feitas aplicações em placas cerâmicas com o esmalte vítreo contendo o pigmento e aplicações do pigmento à seco em concentrados de cor de polietileno de baixa densidade (PEBD). A aplicação do pigmento em placas cerâmicas foi realizada na Central de Serviços do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica na Universidade Jaume I. A aplicação do pigmento em concentrados de cor de polietileno de baixa densidade foi realizada na empresa IOTO INTERNATIONAL em Campo Magro - PR.

### 3.2 FLUXOGRAMA DO TRABALHO EXPERIMENTAL

A FIGURA 15 descreve as etapas do trabalho experimental executado através de um fluxograma e auxilia no acompanhamento da seqüência das atividades executadas.

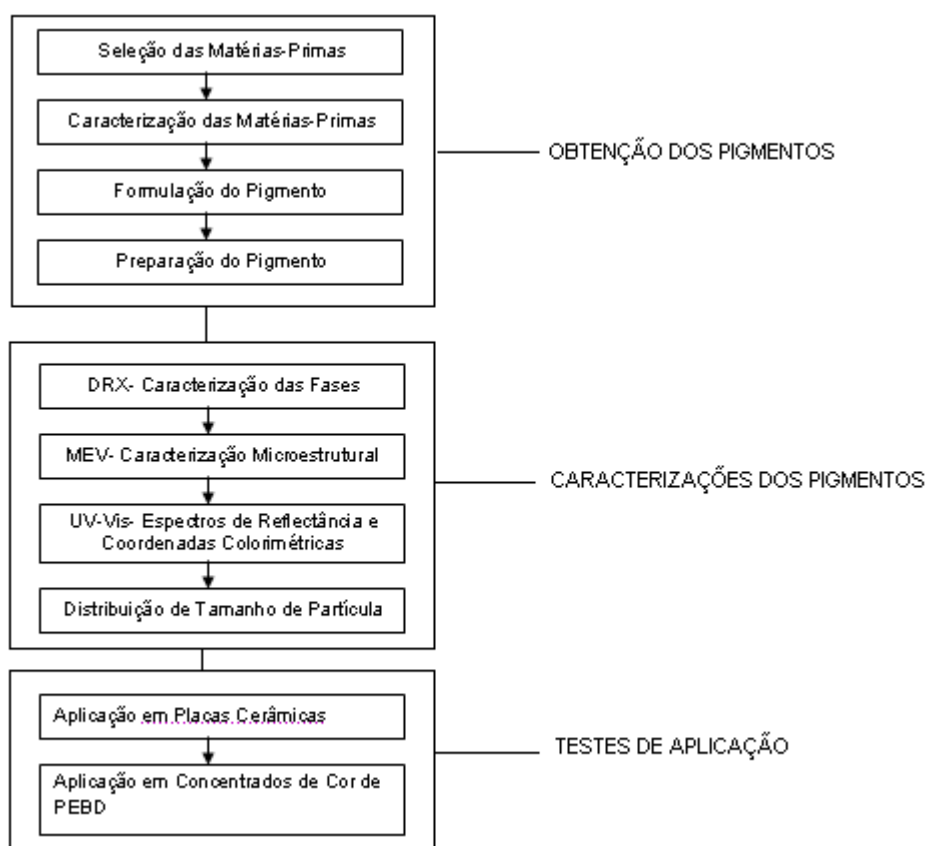


FIGURA 15 - Fluxograma do procedimento experimental executado.

### 3.3 SELEÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As características das matérias-primas utilizadas na preparação das amostras de pigmentos obtidas estão listadas na TABELA 9.

TABELA 9 – Características das matérias-primas utilizadas na preparação dos pigmentos.

| Precursor                         | Fórmula Química                 | P.M (em gramas) | Pureza (%) | Fonte           |
|-----------------------------------|---------------------------------|-----------------|------------|-----------------|
| Silicato de zircônio (zirconita)  | ZrSiO <sub>4</sub>              | 183,3031        | 94,5       | Endeka Ceramics |
| Dióxido de manganês               | MnO <sub>2</sub>                | 86,9380         | 99,9       | Merck           |
| Álcool isopropílico               | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O | 60,1000         | 99,9       | Dinâmica        |
| Pasta eletrolítica de pilhas Zn/C | -                               | -               | -          | Coleta Seletiva |

Duas fontes de MnO<sub>2</sub> foram utilizadas. Uma tem origem na pasta eletrolítica e outra, MnO<sub>2</sub> comercial grau P.A. Para a obtenção da pasta eletrolítica foram selecionadas apenas pilhas do tipo Zn/C energeticamente descarregadas, de duas marcas comerciais, denominadas genericamente neste trabalho de “A” e “P”.

### 3.4 RECUPERAÇÃO DA PASTA ELETROLÍTICA DE PILHAS Zn/C

Pilhas do tipo Zn/C energeticamente descarregadas foram desmontadas e seus constituintes foram separados visando a obtenção do resíduo constituído pela pasta eletrolítica de pilhas.

Após a separação da pasta eletrolítica essa foi seca em estufa à 50°C por cerca de 2h. Após essa etapa, a pasta eletrolítica foi triturada com auxílio de um almofariz de ágata e pistilo. Levada à estufa à 50°C por 1h. Em seguida, a pasta eletrolítica foi passada em peneira de malha de 200 mesh e armazenada em frascos bem fechados.

A FIGURA 16 a seguir representa as etapas executadas para a obtenção da pasta eletrolítica de pilhas Zn/C.

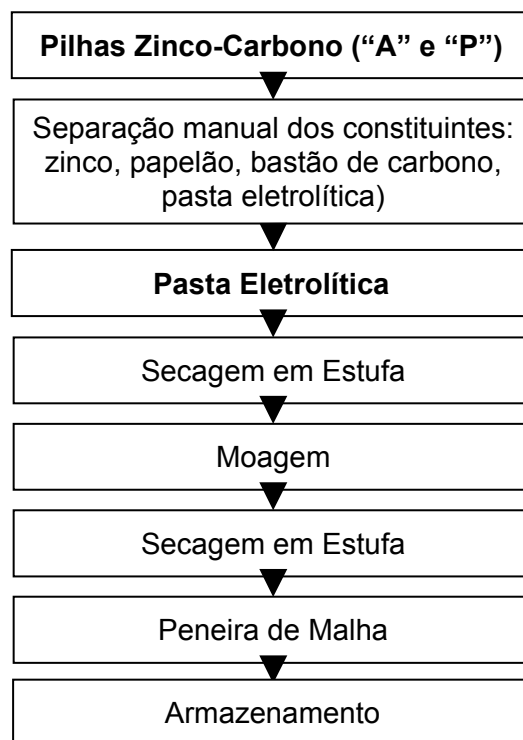


FIGURA 16 – Fluxograma das etapas executadas para a obtenção da pasta eletrolítica de pilhas Zn/C.

### 3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.5.1 Difratometria de raios X

A radiação X é uma radiação eletromagnética que possui comprimento de onda da ordem de  $10^{-10}\text{m}$ . Ela é obtida a partir da emissão de elétrons de um dispositivo que os acelera por uma diferença de potencial. Estes elétrons são, então, freados bruscamente, utilizando um anteparo, chamado de "alvo". Quando os elétrons acelerados são freados bruscamente, a radiação X é formada.

Na Química, a difração de raios X pode gerar informações valiosas sobre características da estrutura de um composto cristalino. Assim, é possível a partir do uso da difração de raios X obter informações sobre a possível estrutura do composto cristalino e até mesmo determinar o tamanho médio dos cristais ou do cristal que o compõem. Estas informações são geradas pelo fenômeno físico da difração e

também da interferência, ou seja, quando os raios incidem sobre um cristal, ocorre a penetração do raio na rede cristalina, a partir disso, teremos várias difrações e também interferências construtivas e destrutivas. Os raios X interagirão com os elétrons da rede cristalina e serão difratados.

Para se analisar a difração, basta colocar um dispositivo capaz de captar os raios difratados e traçar o espalhamento, ou seja, o desenho da forma da rede cristalina ou estrutura que difratou os raios X. Os raios X são difratados por um cristal porque os elétrons dos seus átomos absorvem a radiação e então servem como fontes secundárias que reemitem radiação em todas as direções. As ondas reemitidas reforçam-se mutuamente em algumas direções e se cancelam em outras.

É bastante comum, o material a ser analisado encontrar-se na forma de pó (partículas finas orientadas ao acaso) que são expostas à radiação X monocromática. O grande número de partículas com orientações diferentes asseguram que a lei de Bragg seja satisfeita para alguns planos cristalográficos.

A Lei de Bragg (ATKINS, 2001) refere-se a equação 3.2.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta \quad (3.1)$$

Ela explica porque as faces clivadas de cristais refletem feixes de raios X a certo ângulo de incidência  $\Theta$  (teta). Na equação  $\lambda$  (lambda) é o comprimento de onda do feixe de raios X incidente e  $d$  (delta) é a distância entre as camadas atômicas do cristal, ou seja, o espaçamento interplanar entre os planos que geram interferências construtivas. O índice  $hkl$  são os índices de Miller. (CRISTAIS GEMINADOS, 2007).

Na FIGURA 17 tem-se uma representação de um difratômetro, onde T é a fonte de raios X, S é a amostra, C o detector e O, o eixo no qual a amostra e o detector giram. (DIFRAÇÃO DE RAIOS X: MONOCRISTAIS, 2006).

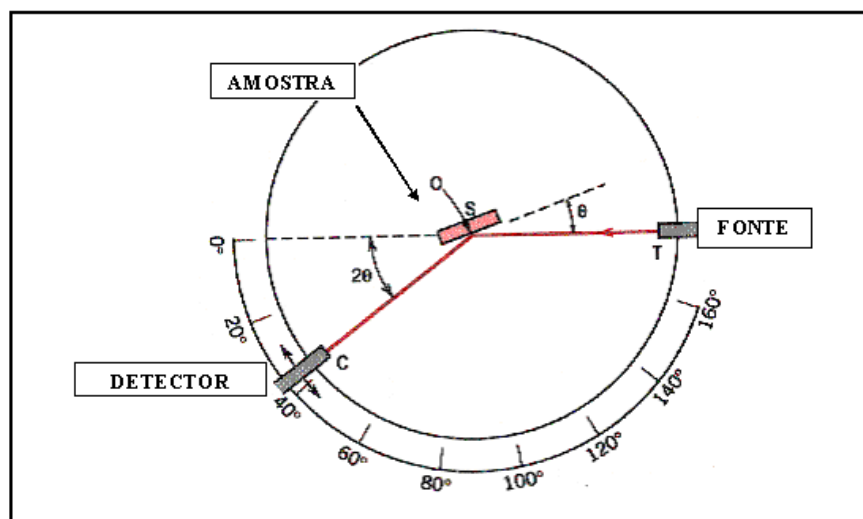


FIGURA 17 - Esquema de um difratômetro.  
Adaptado de DIFRAÇÃO DE RAIOS X: MONOCRISTAIS, 2006.

O composto ao ser analisado gera um difratograma, onde os picos formados identificam, através de suas posições e intensidades, qual a estrutura do composto presente na amostra (HO, 2007).

Para a determinação das fases presentes nas amostras de pigmentos utilizou-se a técnica de difratometria de raios X. As análises foram realizadas em amostras na forma de pó, em um equipamento Shimadzu XRD-6000 do CIPP/UEPG, sendo as leituras efetuadas no intervalo  $2\theta$  de 5 a  $120^\circ$ , em modo de varredura passo-a-passo, com passos de  $0,02$  graus e tempo por passo de 2 segundos, com fendas de recepção de  $0,15$  mm,  $0,30$  mm e  $0,30$  mm, utilizando-se tubo de cobre.

Na amostra adicionada com 50% de  $\text{MnO}_2$  P.A (C50) foi realizado o refinamento da estrutura utilizando-se o Método de Rietveld.

### 3.5.1.1 Método de Rietveld

O Método Rietveld é um método de refinamento de estrutura por ajuste do padrão total, fazendo uso de dados de difração de raios X ou de nêutrons, por pó. No método de Rietveld, refinamentos dos mínimos quadrados são realizados até que seja obtido o melhor ajuste entre o padrão de difração de pó observado e o padrão calculado baseado em modelos matemáticos, refinados simultaneamente, para a estrutura cristalina, efeitos ópticos da difração, fatores instrumentais e outras características da amostra. O difratograma observado deve ser obtido num processo de varredura passo-a-passo com incremento constante em  $2\theta$ .

#### 3.5.1.1.1 Indicadores de erro dos refinamentos

É considerado o melhor resultado aquele que fornecer um difratograma de raios X calculado mais próximo possível do observado. (YOUNG, 2000). Ou seja, o que fornecer o mais baixo índice Rwp, definido por:

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i W_i (Y_{io} - Y_{ic})^2}{\sum_i W_i Y_{io}^2}} \quad (3.2)$$

Onde  $W_i$  é o peso atribuído ao  $i$  ponto durante o refinamento ( $W_i = 1/Y_{io}$ ).

Outros índices são calculados para auxiliar no julgamento da qualidade do refinamento, são eles:

Re: valor estatisticamente esperado para o Rwp:

$$R_e = 100 \left[ \left( \frac{N - P - C}{\sum W_t W_{io}} \right) \right]^{1/2} \quad (3.3)$$

Onde:

P= número de parâmetros refinados.

N= número de observações

C= número de vínculos aplicados

S: “Goodness-of-fit”, compara o valor de Rwp obtido no refinamento com o esperado  $R_e$ , ou seja:

$$S = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad (3.4)$$

O valor ideal para esse índice no final do refinamento é de 1,0, pois  $R_e$  é o valor estatisticamente esperado para Rwp.

$R_i$ : índice de Bragg,

$$R_i = 100 \sum \left| \frac{I_o - I_c}{\sum I_o} \right| \quad (3.5)$$

Este índice indica o erro da estrutura cristalina calculada, portanto, é determinante na qualidade do refinamento.

### 3.5.2 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é bastante útil no estudo da forma das partículas. Permite verificar a aglomeração do material e acompanhar o efeito do processamento sobre a microestrutura. A microscopia eletrônica de varredura se baseia no estudo dos sinais emitidos por uma amostra ao ser bombardeada por um feixe de elétrons. A informação oriunda dos sinais pode ser muito variada; topografia, estrutura, composição da amostra entre outros. No caso

específico de pigmentos pode ser verificado, por exemplo, a influência do cromóforo na estrutura base.

A caracterização microestrutural e composicional das amostras de pigmentos foram realizadas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise de EDX (análise de energia dispersiva de raios X). Foram analisadas micrografias da superfície das amostras dos pigmentos. As amostras foram metalizadas com ouro.

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico da marca SHIMADZU SS 550 (CIPP/UEPG) acoplado com a microanálise de EDX. A caracterização por EDX possibilita a determinação qualitativa e semi-qualitativa dos elementos constituintes de uma amostra.

### 3.5.3 Espectroscopia UV-Vis

Para a determinação das propriedades óticas dos pigmentos obtidos foi utilizada a técnica de espectroscopia UV-Vis. Esta técnica permite determinar o ambiente de coordenação do cromóforo e interpretar a cor do material analisado.

As medidas de reflectância difusa, visível foram feitas em um espectrofotômetro Hunter Lab Color Quest, nos comprimentos de onda de 400 a 700 nm sob iluminante padrão D65, utilizando o sistema de cores CIELAB-L\*a\*b\*, no CIPP/UEPG.

### 3.5.4 Distribuição de tamanho de partícula

A técnica consiste na medição dos ângulos de difração do raio laser, sendo que este ângulo é relacionado ao diâmetro da partícula com boa exatidão. Um feixe de laser é enviado em direção à amostra líquida, a ser analisada. Quando o feixe colimado encontra as partículas, parte do laser é difratado e, subsequentemente, focado, por meio de lentes, no detector. Quanto menor o tamanho da partícula maior será o ângulo de difração.

A distribuição do tamanho médio de partículas das amostras dos pigmentos foi determinada pela técnica de difração a laser utilizando um granulômetro laser CILAS 920N.314. Na FIGURA 18, apresenta-se o princípio esquemático deste equipamento.

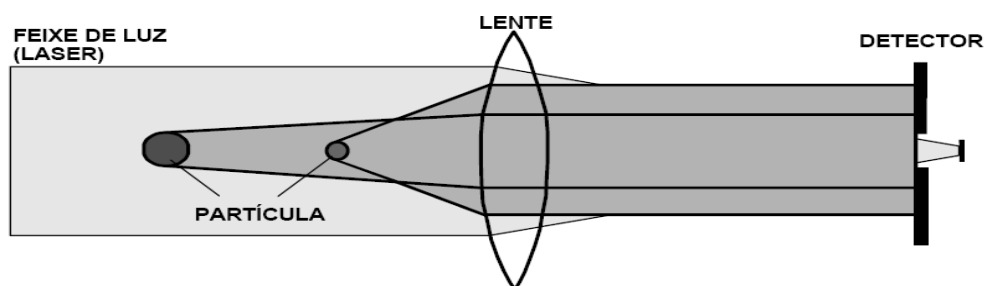


FIGURA 18 - Princípio de determinação de distribuição de tamanho de partículas por difração à laser. (RAMALHO, 2004).

## 3.6 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

### 3.6.1 Análise química da pasta eletrolítica

A composição química da pasta eletrolítica de pilhas Zn/C foi determinada por fluorescência de raios X (FRX) e está apresentada na TABELA 10. A caracterização da pasta eletrolítica por FRX foi realizada em espectrofotômetro de

fluorescência de raios X da marca PANanalytical, modelo AXIOS, sendo realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica - LCT, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

TABELA 10 - Composição química da pasta eletrolítica das pilhas Zn/C - em % de óxidos

| <b>Amostra</b>                     | <b>A</b> | <b>P</b> |
|------------------------------------|----------|----------|
| <b>MgO</b>                         | 0,17     | 0,15     |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0,98     | 1,58     |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 0,50     | 0,81     |
| <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>  | 0,04     | 0,07     |
| <b>SO<sub>3</sub></b>              | 0,33     | 0,21     |
| <b>Cl</b>                          | 16,6     | 15,0     |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | 0,42     | 0,67     |
| <b>CaO</b>                         | 0,17     | 0,18     |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>             | 0,06     | 0,11     |
| <b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>  | nd       | 0,04     |
| <b>MnO</b>                         | 48,7     | 45,5     |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 1,37     | 2,48     |
| <b>NiO</b>                         | 0,02     | 0,05     |
| <b>CuO</b>                         | 0,04     | 0,04     |
| <b>ZnO</b>                         | 30,5     | 33,1     |
| <b>SrO</b>                         | 0,01     | 0,01     |
| <b>MoO<sub>3</sub></b>             | nd       | 0,01     |
| <b>PbO</b>                         | 0,04     | 0,06     |

nd= Elemento não detectado

Na TABELA 10, os resultados estão expressos em percentagem (%) de óxidos presentes na pasta eletrolítica, normalizados para 100%. A amostra A refere-se a pasta eletrolítica das pilhas da marca comercial denominada neste trabalho de “A” e a amostra P refere-se a pasta eletrolítica das pilhas da marca comercial denominada neste trabalho de “P”.

De acordo com a TABELA 10 os óxidos constituintes majoritários da pasta eletrolítica das pilhas zinco-carbono são: o óxido de manganês (MnO), o óxido de zinco (ZnO) e o óxido de ferro (III) (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Nota-se também, a presença significativa

de cloretos (Cl). Os dados obtidos para a concentração de manganês, zinco, ferro e cloretos estão de acordo com os dados obtidos por Afonso (2003).

Verifica-se na TABELA 10 a presença de vários óxidos como componentes minoritários da pasta eletrolítica. Foram detectados, em ambas as amostras, óxidos de magnésio, alumínio, silício, fósforo, enxofre, potássio, cálcio, titânio, níquel, cobre, zinco, estrôncio e chumbo. Pentóxido de divanádio ( $V_2O_5$ ) e trióxido de molibdênio ( $MoO_3$ ) foi detectado apenas na amostra “P”.

Verifica-se que, ambas as amostras de pasta eletrolítica de pilhas Zn/C apresentaram composição química semelhante, principalmente, em relação aos componentes majoritários, em termos quantitativos.

### 3.6.2 Análise estrutural da pasta eletrolítica

A caracterização estrutural da pasta eletrolítica de pilhas Zn/C foi realizada por difração de raios X, em equipamento da marca Siemens, modelo D5000, com radiação  $K_\alpha Cu$ . As amostras foram varidas de 10 a  $90^\circ 2\theta$ , com passo de 0,05 e velocidade de 1,5 segundos. Tal caracterização foi realizada na Universidade Jaume I, na Espanha.

As FIGURAS 19 e 20 mostram a caracterização estrutural das amostras “A” e “P” de pasta eletrolítica das pilhas Zn/C após serem submetidas à tratamento térmico à 600°C por duas horas.

As FIGURAS 21 e 22 apresentam a caracterização estrutural das amostras “A” e “P” de pasta eletrolítica das pilhas Zn/C após serem submetidas à tratamento térmico à 1000°C por duas horas.

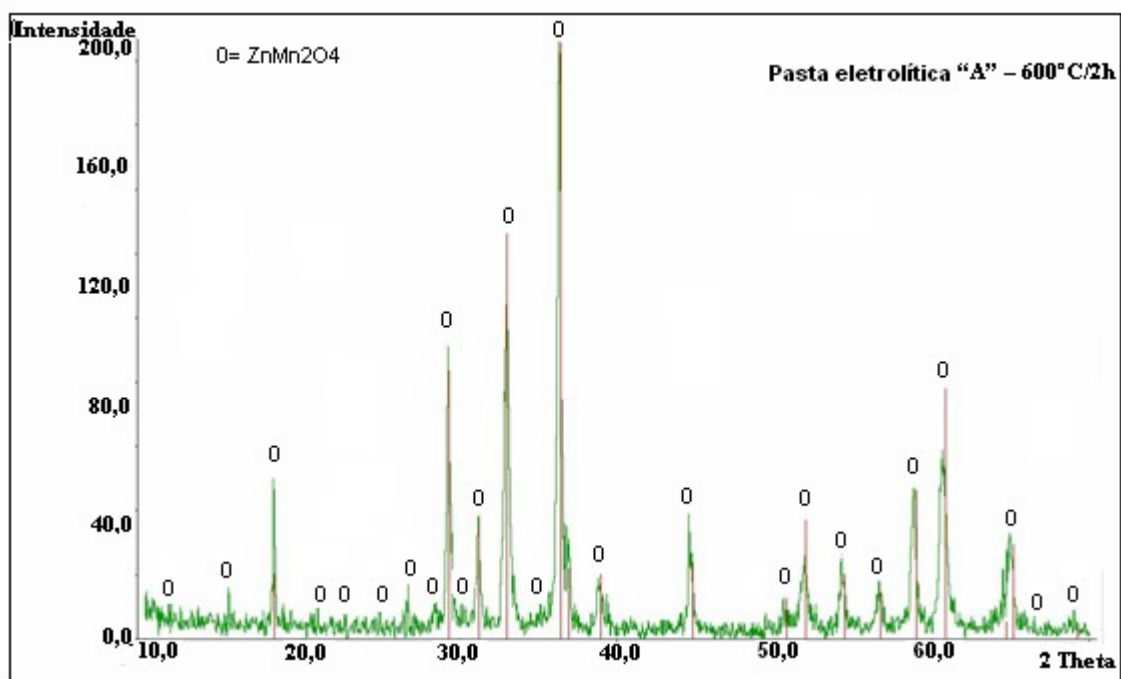


FIGURA 19 - Difratoograma de raios X da pasta eletrolítica das pilhas Zn/C da marca "A" após tratamento térmico à 600°C.

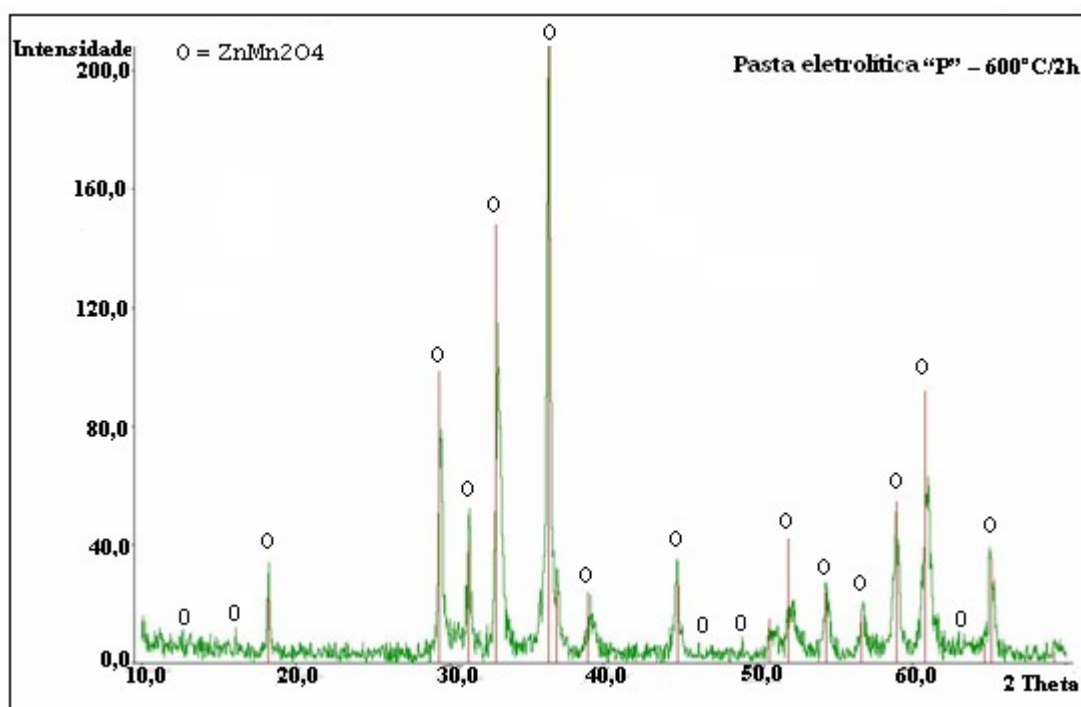


FIGURA 20 - Difratoograma de raios X da pasta eletrolítica das pilhas Zn/C da marca "P" após tratamento térmico à 600°C.

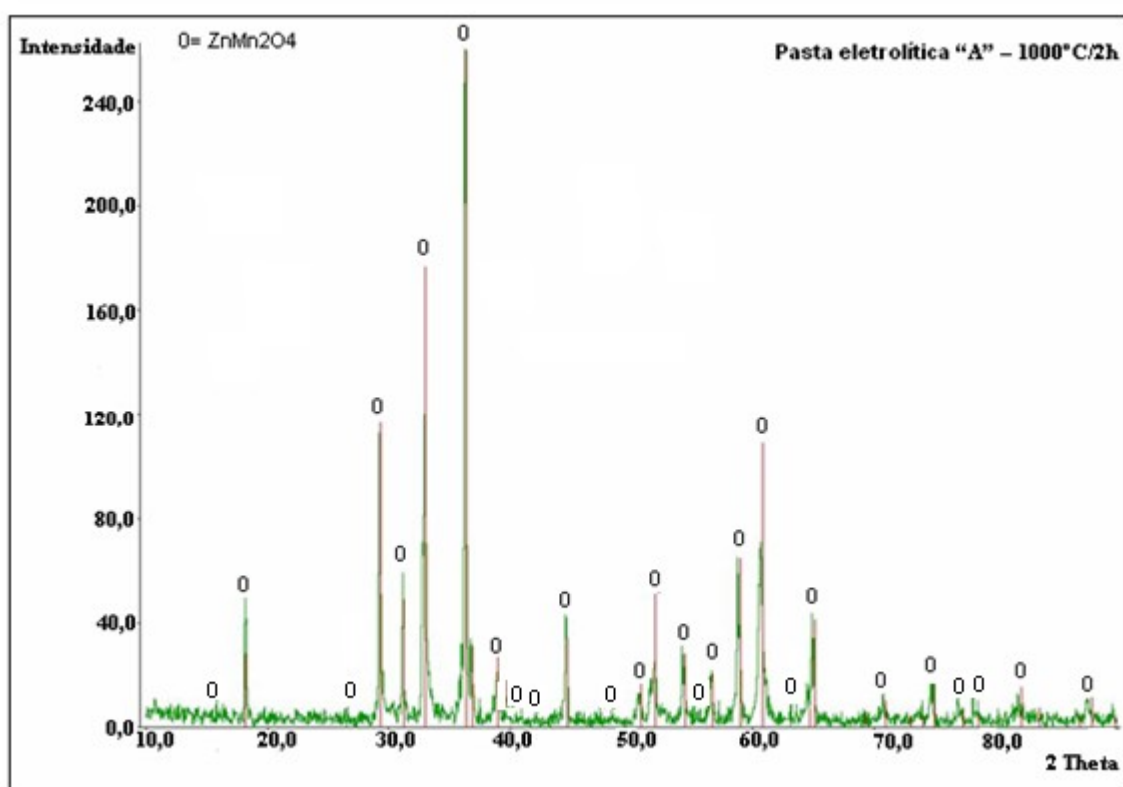


FIGURA 21 - Difratoograma de raios X da pasta eletrolítica das pilhas Zn/C da marca "A" após tratamento térmico à 1000°C.

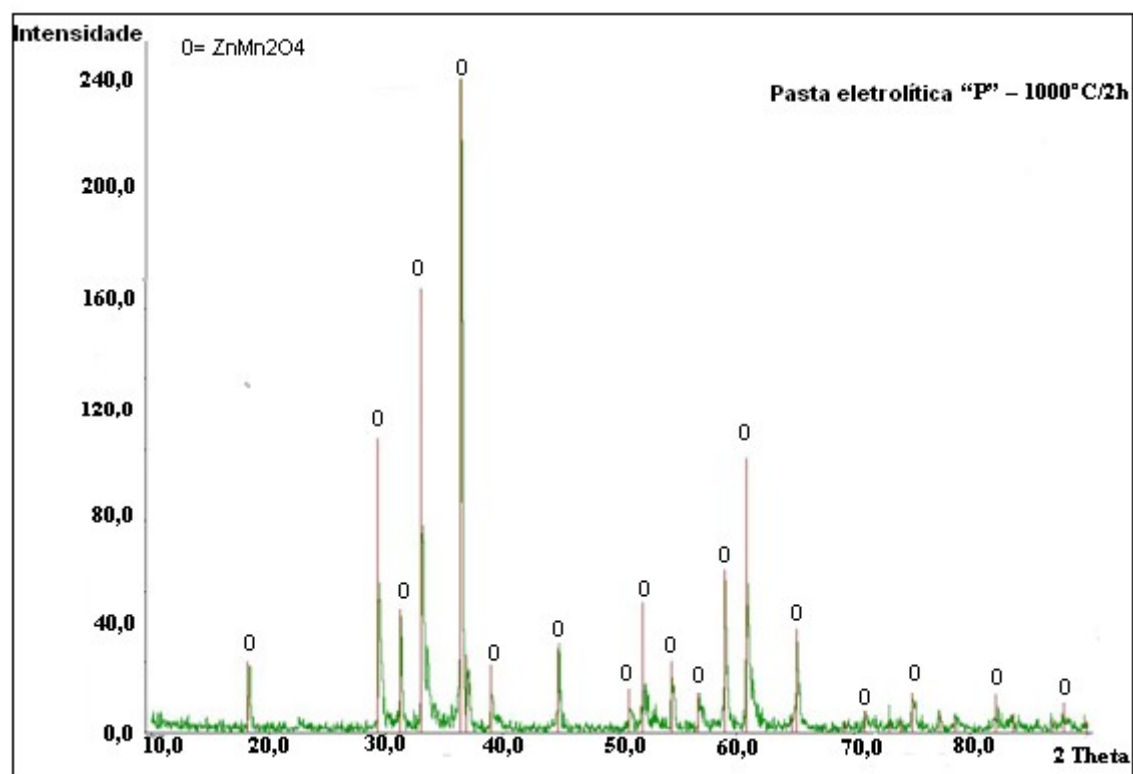


FIGURA 22 - Difratoograma de raios X da pasta eletrolítica das pilhas Zn/C da marca "P" após tratamento térmico à 1000°C.

De acordo com as FIGURAS 19, 20, 21 e 22 a fase cristalina predominante nas amostras de pasta eletrolítica de pilhas Zn/C tratadas termicamente é correspondente ao  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  (ficha JCPDS (Joint Committee of Powders Diffraction Standards) 71-2499). As amostras tratadas à 600°C mostram linhas de difração com menor intensidade que as amostras tratadas à 1000°C, compatível com o aumento da cristalinidade.

Silveira (2008) também encontrou a estrutura tipo espinélio correspondente à estrutura cristalina  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  ao analisar os picos de difração de raios X de pasta eletrolítica de pilhas secas calcinada à 400°C por 4h.

### 3.6.3 Análise térmica da pasta eletrolítica

Na caracterização térmica da pasta eletrolítica das pilhas Zn/C foi realizada análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica em equipamento da marca Mettler, modelo SDTA 851. Tal caracterização foi realizada na Universidade Jaume I, na Espanha.

Cadinhos de platina com aproximadamente 22 mg de resíduo bruto de pilhas zinco-carbono foram submetidos à temperatura de 40°C até 1000°C à uma taxa de aquecimento de 5°C/min, sob atmosfera de ar sintético.

As FIGURAS 23 e 24 mostram a curva termogravimétrica da pasta eletrolítica das pilhas da marca “A” e “P”, respectivamente.

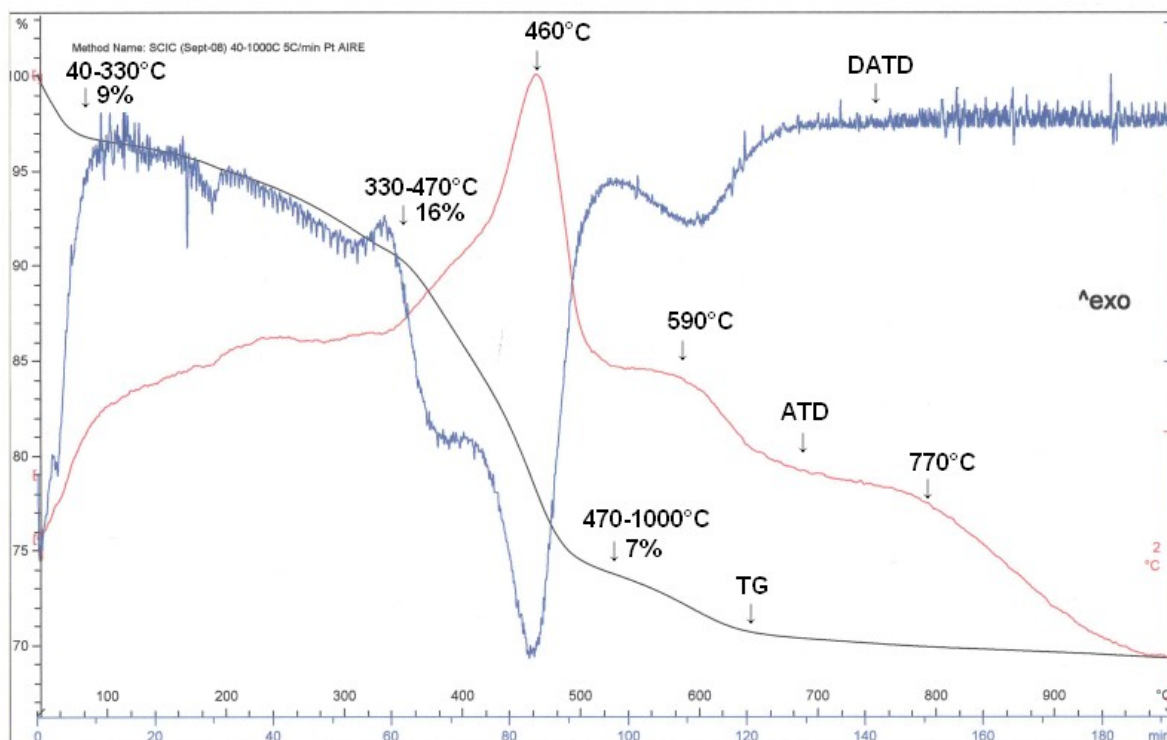


FIGURA 23 - Curva termogravimétrica da pasta eletrolítica das pilhas Zn/C da marca “A”.

De acordo com os dados da FIGURA 23, a amostra de pasta eletrolítica das pilhas Zn/C da marca “A” apresenta um pico exotérmico a aproximadamente 460°C, indicando a ocorrência da formação da fase  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  (hetaerolita). Identifica-se também outros dois picos exotérmicos, de menor intensidade e bem mais largos em aproximadamente 590°C e 770°C. Isso indica que a formação da fase ocorre em seqüência e que a formação de alguns cristalitos ocorre somente a temperaturas mais altas. O pico à 770°C evidencia uma mudança de estrutura do material, uma reorganização, com o surgimento de nova fase cristalina sem que ocorra perda de massa. A amostra apresentou uma perda de massa de 9% até 330°C, onde termina a decomposição da massa carbonácea. Observa-se uma outra perda de massa (~16%), que se inicia em 330°C e prolonga-se até 470°C, a qual foi atribuída á decomposição de cloreto presente no resíduo. Uma outra perda de massa (~7%)

que inicia em aproximadamente 470°C e prolonga-se até 1000°C, foi atribuída à oxidação do óxido de manganês constituinte do resíduo.

A FIGURA 24 mostra as curvas termogravimétricas e térmica diferencial da amostra de pasta eletrolítica de pilhas Zn/C da marca “P”. O comportamento das curvas é similar ao das curvas mostradas na FIGURA 23.

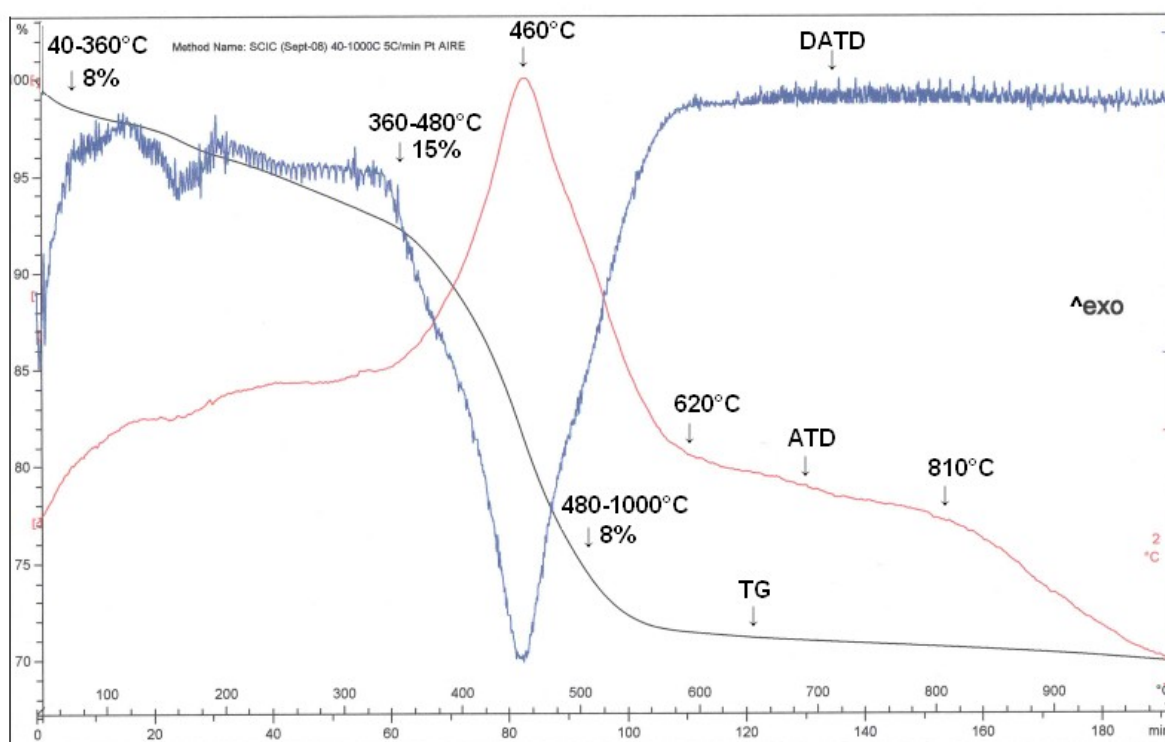


FIGURA 24 - Curva termogravimétrica da pasta eletrolítica das pilhas Zn/C da marca “P”.

A curva ATD mostra a existência de um pico exotérmico a aproximadamente 460°C, indicando a ocorrência da formação da fase  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  (hetaerolita). Ainda dois picos exotérmicos, de menor intensidade e difusos, inclusive em relação a amostra de pasta eletrolítica das pilhas da marca “A”, em aproximadamente 620°C e 810°C. Isso indica que a formação da fase ocorre em seqüência e que a formação de alguns cristalitos ocorre somente a temperaturas mais altas. O pico exotérmico à 810°C evidencia a ocorrência de uma mudança de estrutura do material, uma reorganização.

A amostra apresentou uma perda de massa de 8% até 360°C, onde termina a decomposição da massa carbonácea. Observa-se uma outra perda de massa (~15%), que se inicia em 360°C e prolonga-se até 480°C, a qual foi atribuída à decomposição de cloretos. Outra perda de massa (~8%) se inicia em 480°C e prolonga-se até 1000°C foi atribuída à oxidação do óxido de manganês presente no resíduo.

#### 3.6.4 Análise física da pasta eletrolítica

A distribuição do tamanho médio de partículas da pasta eletrolítica de pilhas Zn/C foi determinada em um granulômetro laser CILAS 920N.314, utilizando álcool isopropílico como agente dispersante. A análise foi realizada no Centro Interdisciplinar de Pesquisa e Pós-Graduação (CIPP), na Universidade Estadual de Ponta Grossa.

As FIGURAS 25 e 26 mostram a distribuição granulométrica das partículas da pasta eletrolítica das pilhas das marcas “A” e “P”, respectivamente. De acordo com as FIGURAS 25 e 26, o tamanho médio das partículas para a pasta eletrolítica “A” e “P” é de 33,61  $\mu\text{m}$  e 27,66  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Isso sugere que as partículas em “A” são maiores ou o estado de aglomeração é maior.

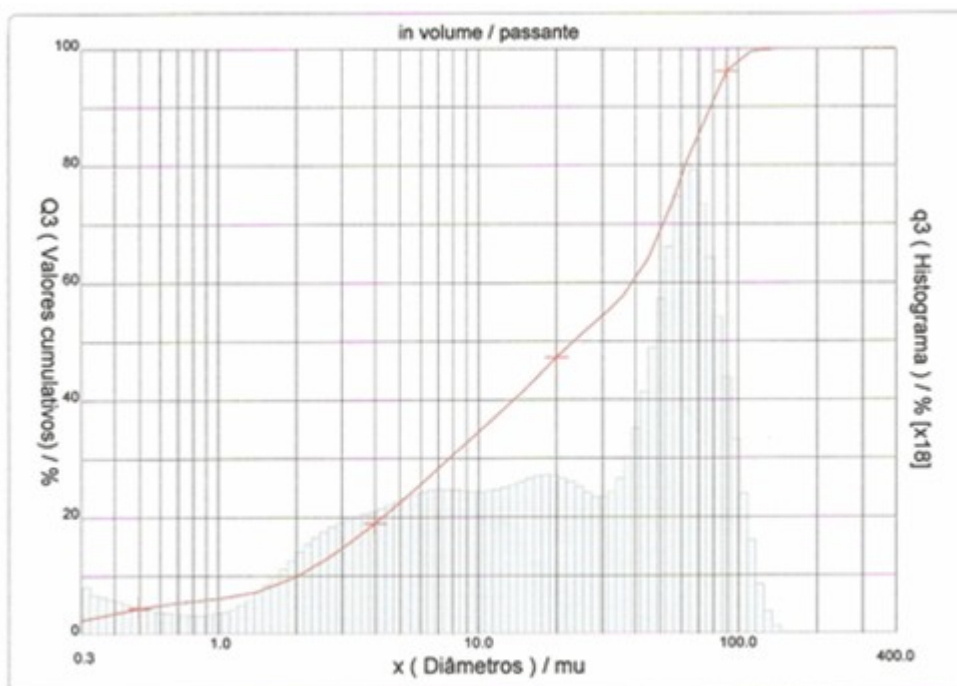


FIGURA 25 - Gráfico e histograma da distribuição das partículas da pasta eletrolítica de pilhas da marca "A" com tamanho médio de partículas de 33,61  $\mu\text{m}$

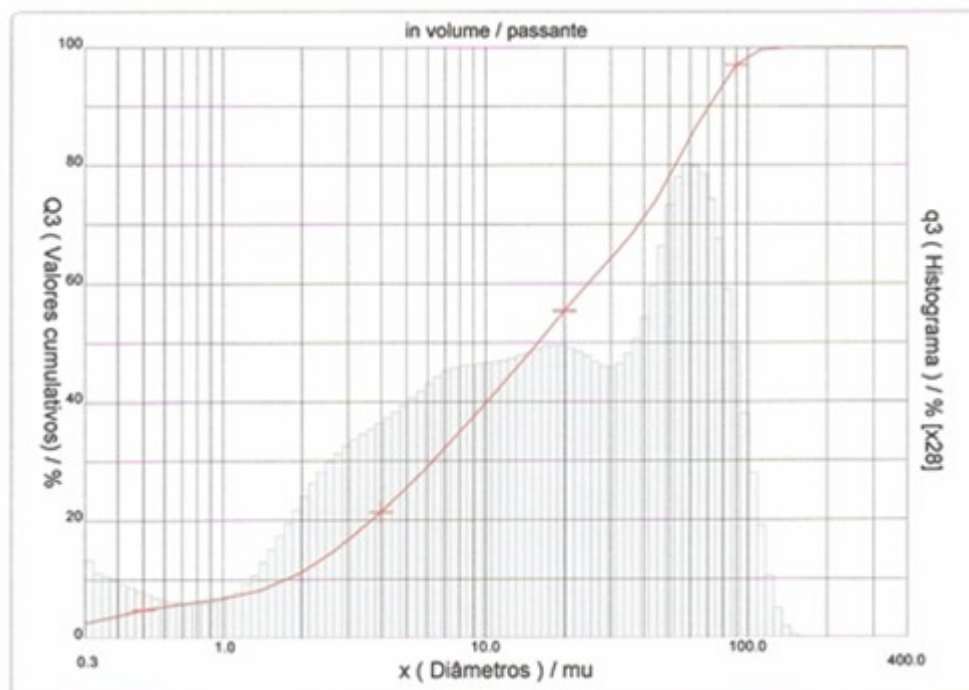


FIGURA 26 - Gráfico e histograma da distribuição das partículas do resíduo de pilhas da marca "P" com tamanho médio de partículas de 27,66  $\mu\text{m}$ .

### 3.6.5 Análise química da zirconita

A TABELA 11 mostra a composição química da zirconita utilizada. Tal caracterização foi determinada por FRX, realizada em espectrofotômetro de fluorescência de raios x da marca PANanalytical, modelo AXIOS, sendo realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica - LCT, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Os resultados foram normalizados para 100%. A zirconita é constituída basicamente pelo óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ) e pelo óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ). Identifica-se alguns outros óxidos, esses presentes na zirconita como impurezas. Dentre esses óxidos estão: os óxidos de alumínio, titânio, ferro, ítrio e cálcio. Desses óxidos, se destaca o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), pela quantidade significativa (2,1%).

TABELA 11 - Composição química da zirconita

| Óxido                   | %      |
|-------------------------|--------|
| $\text{ZrO}_2$          | 61,200 |
| $\text{SiO}_2$          | 33,300 |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 2,100  |
| $\text{TiO}_2$          | 0,191  |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 0,120  |
| $\text{Y}_2\text{O}_3$  | 0,112  |
| $\text{CaO}$            | 0,015  |
| $\text{HfO}_2$          | 1,230  |

\* Perda ao fogo= 1,69%

### 3.6.6 Análise estrutural da zirconita

A FIGURA 27 apresenta a caracterização estrutural da zirconita utilizada. Tal caracterização foi realizada por difração de raios X, em equipamento da marca

Siemens, modelo D5000, com radiação  $K\alpha Cu$ . Tal caracterização foi realizada na Universidade Jaume I, na Espanha.

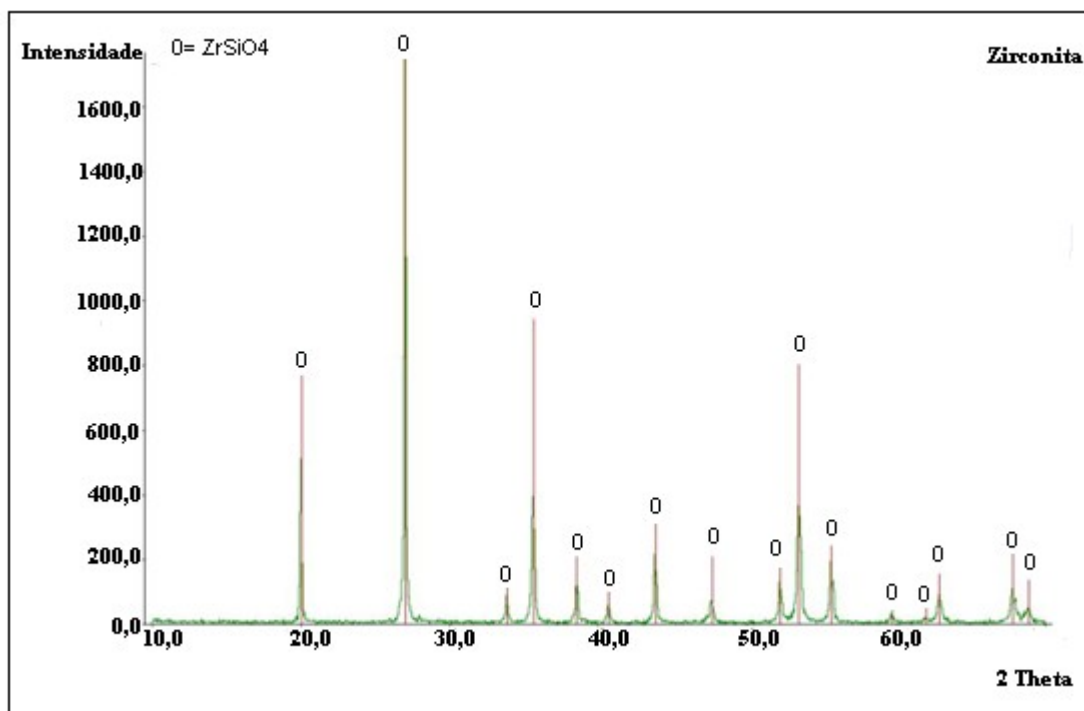


FIGURA 27 - Difratoograma de raios X da zirconita

Os picos de difração de raios X observados na FIGURA 27 correspondentes à amostra de zirconita foram identificados como pertencentes à estrutura  $ZrSiO_4$  (ficha JCPDS 84-1374).

### 3.6.7 Análise térmica da zirconita

A caracterização térmica da zirconita foi realizada em um equipamento de análise térmica diferencial (ATD) da marca Mettler, modelo SDTA 851. Tal caracterização foi realizada na Universidade Jaume I, na Espanha. Cadinhos de platina com aproximadamente 20 mg de zirconita foram submetidos à temperatura

de 40°C até 1000°C à uma taxa de aquecimento de 5°C/min, sob atmosfera de ar sintético.

A FIGURA 28 ilustra o comportamento térmico da zirconita.

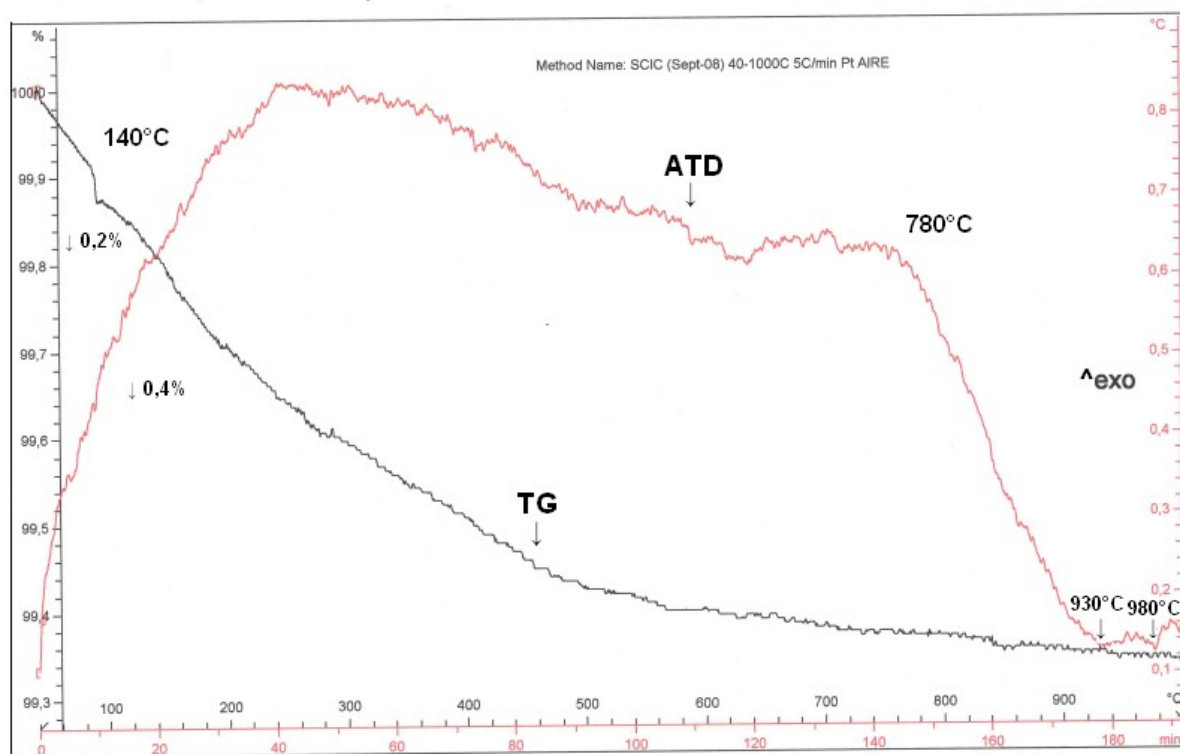


FIGURA 28 – Curva termogravimétrica da zirconita.

A curva TG mostra que até 140°C há uma perda de massa de aproximadamente 0,2% correspondente à perda de água. Entre 140°C e 930°C há uma perda de massa de aproximadamente 0,4% correspondente à eliminação de material orgânico, o qual é eliminado na forma de CO, CO<sub>2</sub>, carbonatos, carboxilas, entre outros.

A curva ATD mostra que ocorre entre 140°C e 780°C uma ampla quantidade de picos endotérmicos seguidos por picos exotérmicos, todos de pequena intensidade, os quais em conjunto com a forte alteração da linha de base indicam uma alteração da estrutura tetragonal da zirconita. Ainda dois picos endotérmicos

extensos ao redor de 930°C e 980°C podem ser identificados. Isso pode indicar o início da transformação da fase monoclinica da zircônia para a fase tetragonal, a qual se consolida à 1173°C. (BUITERMAN, 1967). Na análise termogravimétrica observa-se que a partir de 930°C não se observa variação de massa na amostra em função da temperatura.

### 3.6.8 Análise física da zirconita

A distribuição do tamanho médio das partículas da zirconita foi determinada em um granulômetro laser CL301 920 CILAS, utilizando álcool isopropílico como agente dispersante. A análise foi realizada no CIPP, na Universidade Estadual de Ponta Grossa.

A FIGURA 29 apresenta a distribuição granulométrica das partículas da zirconita. Observa-se que o tamanho médio de partículas da zirconita é de 1,45  $\mu\text{m}$ .

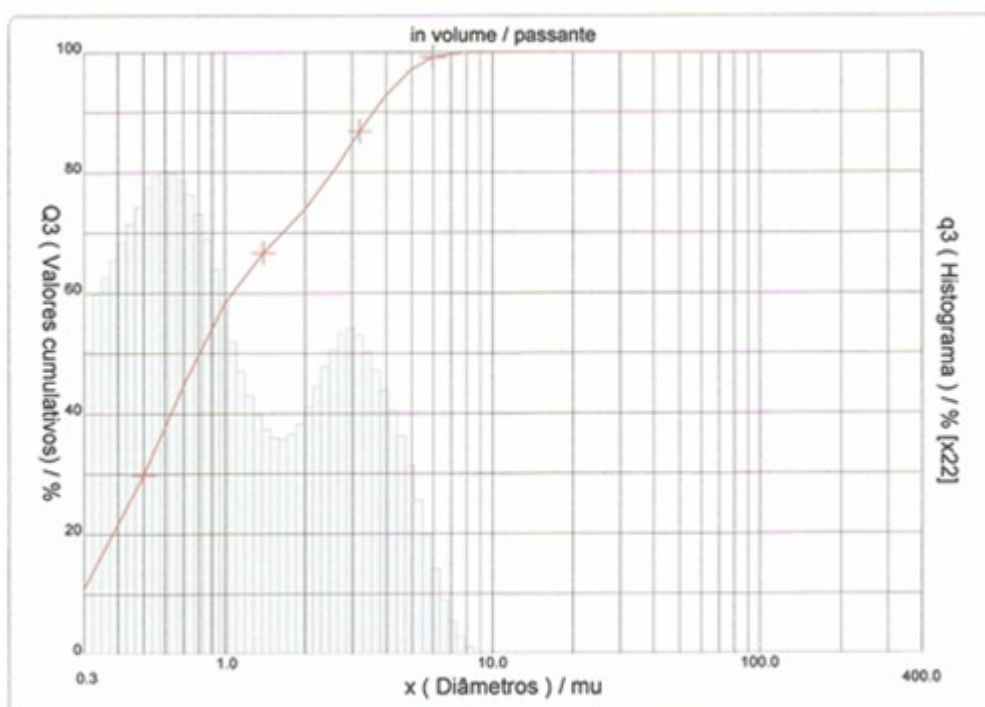


FIGURA 29 - Gráfico e histograma da distribuição das partículas da zirconita com tamanho médio de partículas de 1,45  $\mu\text{m}$

### 3.7 DEFINIÇÃO DAS FORMULAÇÕES

Foram feitos estudos prévios para a definição das formulações a serem discutidas neste trabalho. Nestes estudos, variou-se a quantidade de pasta eletrolítica de pilhas adicionada nas amostras (1, 5, 10, 15, 20, 30, 40 e 50% em massa de  $\text{MnO}_2$ ) e a temperatura de calcinação e observou-se o efeito destas variáveis, isoladamente, quanto à intensidade da cor e textura dos pigmentos obtidos.

Todas as amostras do estudo prévio (1, 5, 10, 15, 20, 30, 40 e 50% em massa de  $\text{MnO}_2$ ) foram submetidas à calcinação à 1100°C, 1150°C, 1200°C e 1300°C, mantendo-se o tempo de calcinação constante e igual a 4h. Considerando-se as mesmas concentrações de  $\text{MnO}_2$ , não se observou variação significativa na tonalidade e na intensidade da cor dos pigmentos calcinados entre 1150°C e 1300°C. Porém, quanto maior a temperatura de calcinação maior a granulometria dos pigmentos obtidos. Houve diferença significativa na intensidade da tonalidade se comparadas as amostras calcinadas à 1100°C e 1150°C. Nas amostras calcinadas à 1150°C a tonalidade da cor obtida foi mais intensa. Sendo que as amostras calcinadas à 1150°C apresentaram granulometria maior que as calcinadas à 1100°C.

As amostras selecionadas para a discussão deste trabalho foram aquelas calcinadas à 1150°C e estão listadas na TABELA 12. Esta apresenta o percentual adicionado de  $\text{MnO}_2$  (proveniente da pasta eletrolítica de pilhas ou de  $\text{MnO}_2$  P.A) usado em cada formulação e os códigos utilizados para identificação das amostras.

TABELA 12 - Percentual em massa de MnO<sub>2</sub> utilizado em cada formulação elaborada

| <b>Código para Formulação</b> | <b>% em massa de MnO<sub>2</sub></b> | <b>Origem do MnO<sub>2</sub></b> |
|-------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| <b>C0</b>                     | 0                                    | -                                |
| <b>C1</b>                     | 1                                    | Merck                            |
| <b>C5</b>                     | 5                                    | Merck                            |
| <b>C10</b>                    | 10                                   | Merck                            |
| <b>C20</b>                    | 20                                   | Merck                            |
| <b>C30</b>                    | 30                                   | Merck                            |
| <b>C40</b>                    | 40                                   | Merck                            |
| <b>A1</b>                     | 1                                    | Pasta eletrolítica "A"           |
| <b>A5</b>                     | 5                                    | Pasta eletrolítica "A"           |
| <b>A10</b>                    | 10                                   | Pasta eletrolítica "A"           |
| <b>A20</b>                    | 20                                   | Pasta eletrolítica "A"           |
| <b>A30</b>                    | 30                                   | Pasta eletrolítica "A"           |
| <b>A40</b>                    | 40                                   | Pasta eletrolítica "A"           |
| <b>A50</b>                    | 50                                   | Pasta eletrolítica "A"           |
| <b>P1</b>                     | 1                                    | Pasta eletrolítica "P"           |
| <b>P5</b>                     | 5                                    | Pasta eletrolítica "P"           |
| <b>P10</b>                    | 10                                   | Pasta eletrolítica "P"           |
| <b>P20</b>                    | 20                                   | Pasta eletrolítica "P"           |
| <b>P30</b>                    | 30                                   | Pasta eletrolítica "P"           |
| <b>P40</b>                    | 40                                   | Pasta eletrolítica "P"           |
| <b>P50</b>                    | 50                                   | Pasta eletrolítica "P"           |

Para a obtenção das amostras nas formulações especificadas a quantidade de zirconita foi mantida constante e igual a 40 gramas. Esta quantidade foi definida em função da capacidade dos cadinhos disponíveis para a calcinação das amostras. Variou-se apenas a concentração de  $\text{MnO}_2$  adicionado, a qual foi utilizada em % em massa.

Tendo em vista que na pasta eletrolítica "A" a fração em peso de  $\text{MnO}_2$  era de 48,7% e na pasta eletrolítica "P" era de 45,5%, na preparação das amostras preparadas com a pasta eletrolítica "A" e "P" foi adicionado uma quantidade superior de 51,3% e de 54,5% em massa, respectivamente, em relação à amostra preparada com  $\text{MnO}_2$  P.A, como mostrado na TABELA 13.

TABELA 13 – Quantidade em gramas dos agentes dopantes utilizados na preparação das amostras dos pigmentos.

| % de $\text{MnO}_2$<br>(em massa) | $\text{MnO}_2$ P.A | Pasta eletrolítica<br>"A" | Pasta eletrolítica<br>"P" |
|-----------------------------------|--------------------|---------------------------|---------------------------|
| 1                                 | 0,4000             | 0,6052                    | 0,6180                    |
| 5                                 | 2,0000             | 3,0260                    | 3,0900                    |
| 10                                | 4,0000             | 6,0520                    | 6,1800                    |
| 20                                | 8,0000             | 12,1040                   | 12,3600                   |
| 30                                | 12,0000            | 18,1560                   | 18,5400                   |
| 40                                | 16,0000            | 24,2080                   | 24,7200                   |
| 50                                | 20,0000            | 30,2600                   | 30,9000                   |

A TABELA 14 correlaciona a % em massa de  $\text{MnO}_2$  adicionado nas formulações com a % em massa de  $\text{Mn}^{4+}$  adicionado nas formulações elaboradas.

TABELA 14 – Correlação da % em massa de  $\text{MnO}_2$  com a % em massa de  $\text{Mn}^{4+}$  adicionado nos pigmentos

| AMOSTRAS<br>(A, P e C) | 1    | 5    | 10    | 20    | 30    | 40    | 50    |
|------------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| %* de $\text{MnO}_2$   | 1,00 | 5,00 | 10,00 | 20,00 | 30,00 | 40,00 | 50,00 |
| %* de $\text{Mn}^{4+}$ | 0,63 | 3,16 | 6,32  | 12,64 | 18,96 | 25,28 | 31,59 |

\* em massa

### 3.8 OBTENÇÃO DOS PIGMENTOS

O pigmento foi produzido via processo cerâmico de mistura de óxidos. A FIGURA 30 descreve um breve fluxograma do procedimento experimental realizado para a obtenção dos pigmentos.

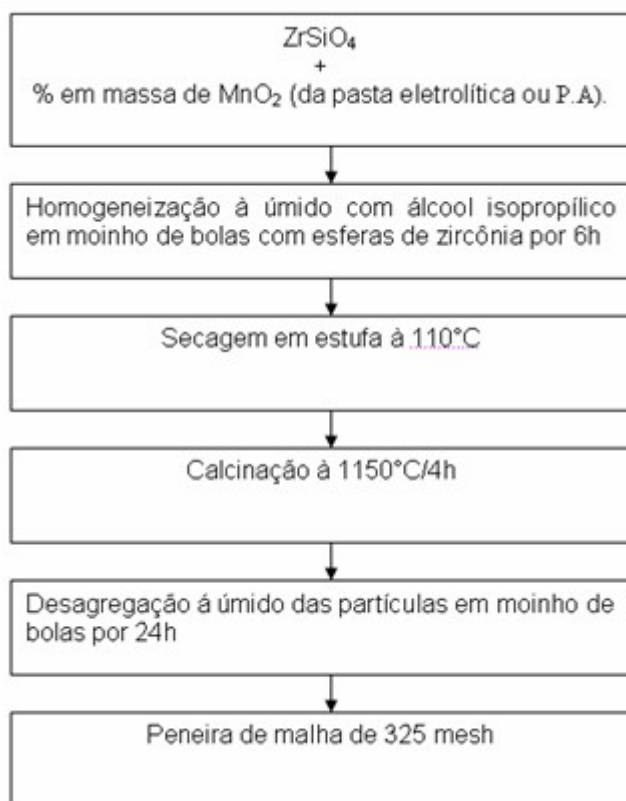


FIGURA 30 - Fluxograma do procedimento experimental realizado para a obtenção dos pigmentos.

#### 3.8.1 Preparação das amostras dos pigmentos

Após a pesagem dos óxidos ( $\text{ZrSiO}_4$  e  $\text{MnO}_2$  – este proveniente da pasta eletrolítica de pilhas ou de origem comercial), fez-se uma homogeneização dos mesmos à úmido com álcool isopropílico P.A., em um moinho de bolas a 800 rpm por um período de 6 horas. As esferas de homogeneização utilizadas foram

esferas de zircônia as quais ocuparam 50% do volume útil do moinho. A quantidade de álcool isopropílico utilizado foi a necessária para formar uma barbotina cerâmica (mistura fluída) (aproximadamente 150 mL de álcool isopropílico).

Após a homogeneização das amostras estas foram secas em estufa à 110°C até peso constante.

### 3.8.2 Tratamento térmico dos precursores dos pigmentos

As amostras devidamente secas foram calcinadas em forno JUNG, modelo 914, à temperatura de 1150°C por um tempo de patamar de 4h, em atmosfera de ar. O tratamento térmico foi realizado com taxa de aquecimento de 10°C/min, ao ar e com resfriamento à temperatura ambiente.

Após a calcinação, as amostras dos pigmentos foram desagregados à úmido em moinho de bolas por um período de 24 h. Esta etapa foi realizada a fim de se garantir uma granulometria entre 0,1 e 10µm das partículas dos pigmentos, conforme BONDIOLI et al, (1998). Os pigmentos foram passados em peneira de malha com abertura de 325 mesh.

## 3.9 TESTES DE APLICAÇÃO DOS PIGMENTOS

### 3.9.1 Aplicação em placas cerâmicas

Após a obtenção e caracterização dos pigmentos, estes foram aplicados em placas cerâmicas à temperaturas usuais da indústria cerâmica a fim de se verificar a estabilidade térmica e química dos pigmentos obtidos.

O teste de aplicação dos pigmentos preparados com pasta eletrolítica de pilhas em placas cerâmicas foi realizado na Universidade Jaume I, na Espanha.

As amostras de pigmentos – calcinados à 1150°C por 4h – foram homogeneizadas em vidro reciclado moído para a obtenção do esmalte. O esmalte obtido foi aplicado sobre as placas cerâmicas com auxílio de um pincel.

Após aplicado o esmalte sobre os corpos cerâmicos estes foram submetidos à queima à 800°C, com tempo de patamar de 17 minutos, com taxa de aquecimento de 10°C/min, ao ar, com resfriamento à temperatura ambiente.

### 3.9.2 Aplicação em polietileno de baixa densidade (PEBD)

Os testes de aplicação em PEDB foram realizados na empresa IOTO INTERNATIONAL - Divisão de *Masterbatches* (MB), em Campo Magro (região metropolitana de Curitiba/PR).

A partir de pigmentos preparados com pasta eletrolítica de pilhas Zn/C da marca “A”, com 50% em massa de MnO<sub>2</sub> (A50), passados em peneira de malha com abertura de 325 mesh, foram feitos testes de aplicação em PEBD, visando obter concentrados de cor ou *Masterbatches*.

Concentrados de cor é o produto da incorporação de altas quantidades de corantes e/ou pigmentos em uma matéria plástica, destinado a colorir as resinas termoplásticas de maneira geral. São recomendados em todos os processos de transformação das resinas termoplásticas, oferecendo vantagens como redução da área de estocagem de matérias-primas, manuseio fácil, dosagens com menores possibilidades de erro, perdas de pigmentos inexistentes, rapidez na limpeza do equipamento quando da troca de cor, melhoria na automatização das máquinas, não

contaminação por poeira pigmentaria e menor custo por quilograma de material tingido.

O consumidor de corantes e/ou pigmentos e/ou aditivos de setor plástico é um consumidor em potencial de concentrados de cor, os quais podem ser usados em todos os processos de transformação de matéria plástica. Extrusão de filmes em geral, filmes para agricultura, fios e cabos elétricos, laminados em geral, perfis especiais, tubos, mono e multifilamentos, ráfia, moldagem por sopro como de bombonas, vasilhames em geral; peças injetadas tais como garrafeiras, engradados, utilidades domésticas, aparelhos elétricos, eletrônicos, são algumas de suas aplicações. Os concentrados de cor devem apresentar excelente dispersão, perfeita homogeneidade de cor, resistência à temperatura de processamento das resinas termoplásticas, boa estabilidade à luz e à intempéries, tonalidades constantes e não apresentar problemas de migração dos corantes e/ou pigmentos.

Visando avaliar tais propriedades dos concentrados de cor a empresa IOTO INTERNATIONAL realiza o teste “pleno”. Já o teste “de corte” avalia o poder de pigmentação do pigmento. Ambos os testes foram realizados, além da obtenção de *masterbatches* e de um filme.

O teste “pleno” consistiu na coloração em seco (*Drycolor*) baseando-se em uma pré-mistura do pigmento puro o qual foi adicionado ao polímero virgem a colorir, na dose de 2% (conforme FIGURA 31), e homogeneizado no polímero via fusão á 180°C, em um *dryser* (homogeneizador) (FIGURA 32). Em seguida, a amostra de polímero já colorido foi prensada, conforme mostrado na FIGURA 33, a fim de moldá-la e resfriá-la. O teste “de corte” foi feito de forma semelhante, apenas acrescentando junto ao pigmento  $\text{TiO}_2$  à 2%. (FIGURA 34)

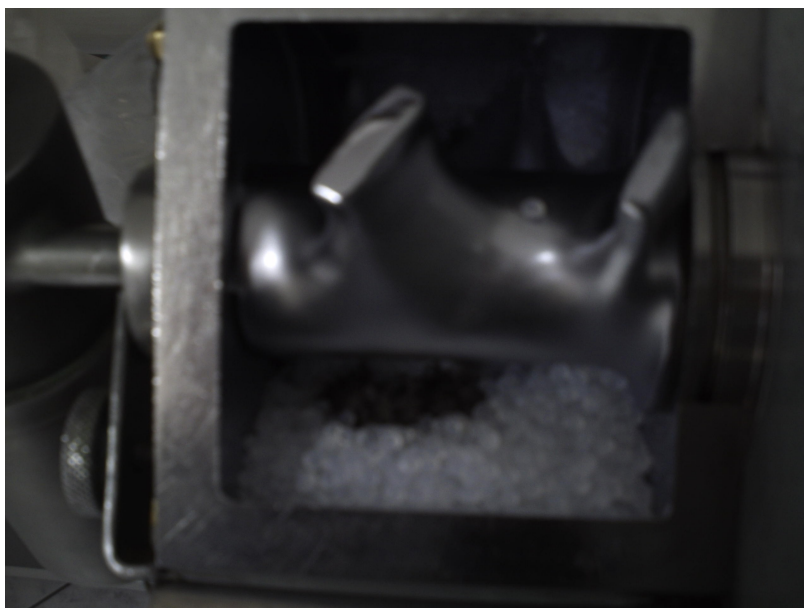


FIGURA 31 - Homogeneização à 180°C em um *dryser* da mistura: pigmento (2%) e polímero a colorir – teste “pleno”.



FIGURA 32 - Mistura de PEBD e pigmento após homogeneização à 180°C.



FIGURA 33 - Prensa para moldagem e resfriamento da mistura homogeneizada.



FIGURA 34 – Homogeneização à 180°C em um *dryser* da mistura: pigmento (2%) ,  $\text{TiO}_2$  (2%) e o polímero a colorir – teste de “corte”.

Para a obtenção de *masterbatches* e do filme extrusado de PEBD (FIGURA 35) escolheu-se uma formulação da empresa (a critério desta) para obtenção de uma cor bege. O óxido de ferro de coloração preta, tradicionalmente utilizado nesta

formulação foi substituído pelo pigmento em teste (A50) - mantendo-se inalterado a percentagem utilizada na formulação, ou seja, 0,24%.



FIGURA 35 - Obtenção do filme extrusado de polietileno para avaliação da dispersão do pigmento em teste no PEBD.

A TABELA 15 apresenta a formulação da empresa para a obtenção da coloração bege, conforme a coloração bege padrão de um cliente, em que foi testado o pigmento adicionado com resíduo de pilhas,

A TABELA 16 apresenta a substituição do óxido de ferro preto pelo pigmento em teste, na formulação da empresa para obtenção da coloração bege.

TABELA 15 - Formulação para obtenção de *masterbatches* de coloração bege no padrão da empresa.

| COMPONENTES                 | %           |
|-----------------------------|-------------|
| PEBD                        | 48,12       |
| <b>Óxido de ferro preto</b> | <b>0,24</b> |
| Dióxido de titânio          | 26,00       |
| Outros                      | 25,64       |
| Total                       | 100         |

FONTE: IOTO INTERNATIONAL

TABELA 16 - Formulação para obtenção de *masterbatches* de coloração bege utilizando pigmento incorporado de resíduo de pilhas em substituição ao óxido de ferro preto.

| COMPONENTES                                                            | %           |
|------------------------------------------------------------------------|-------------|
| PEBD                                                                   | 48,12       |
| <b>Pigmento incorporado de pasta eletrolítica de pilhas Zn/C (A50)</b> | <b>0,24</b> |
| Dióxido de titânio                                                     | 26,00       |
| Outros                                                                 | 25,64       |
| Total                                                                  | 100         |

FONTE: IOTO INTERNATIONAL

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 PIGMENTOS PREPARADOS COM $\text{MnO}_2$ P.A

A seguir são apresentados e discutidos os resultados quanto à caracterização dos pigmentos cerâmicos preparados com  $\text{MnO}_2$  P.A. A presente discussão aborda as propriedades microestruturais, do estado cristalino, físicas e óticas dos pigmentos obtidos.

#### 4.1.1 Propriedades microestruturais

A FIGURA 36 (a, b, c, d, e, f e g) apresenta a forma das partículas dos pigmentos preparados com  $\text{MnO}_2$  P.A.

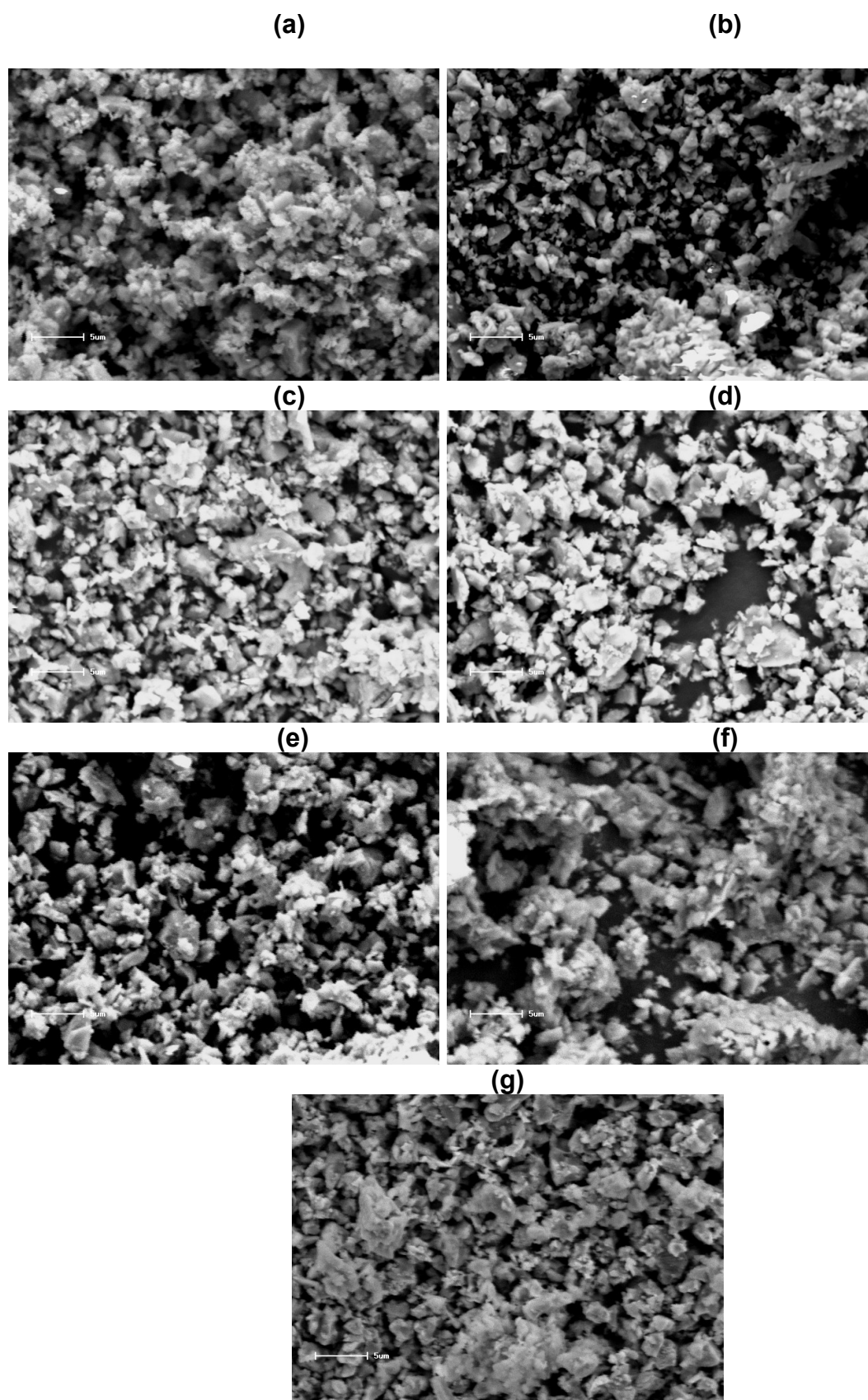


FIGURA 36 - Micrografia obtida por MEV da amostra de pigmento preparada com MnO<sub>2</sub> P.A: C1(a), C5 (b), C10 (c), C20 (d), C30 (e), C40 (f) e C50 (g) - com aumento de 2400X.

As partículas constituintes dos pigmentos preparados com  $\text{MnO}_2$  P.A apresentam formas irregulares e diversas. Ainda diferentes tamanhos de partículas. Em algumas regiões da amostra do pigmento as partículas se aglomeram, independente da concentração de  $\text{MnO}_2$  P.A adicionado.

A FIGURA 37 corresponde à micrografia obtida por MEV da amostra C50 e demonstra a região da amostra do pigmento na qual foi realizado um mapeamento (FIGURA 38) a partir de análises de EDX.

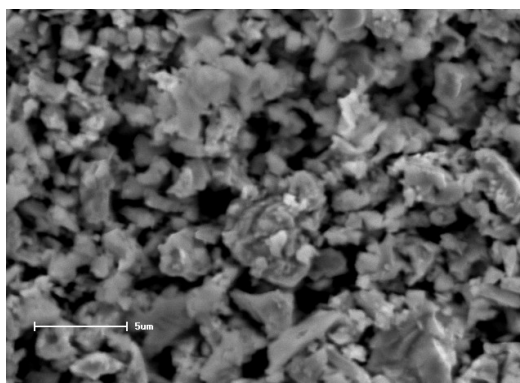


FIGURA 37 - Micrografia obtida por MEV da amostra de pigmento C50, ilustrando a região da amostra do pigmento aonde foi realizado EDX e o mapeamento.

NA FIGURA 38 (a, b, c, d e e) está representada a localização das partículas de Zr, Si, O e Mn na amostra de pigmento preparada com  $\text{MnO}_2$  P.A na concentração de 50% em massa de  $\text{MnO}_2$ .

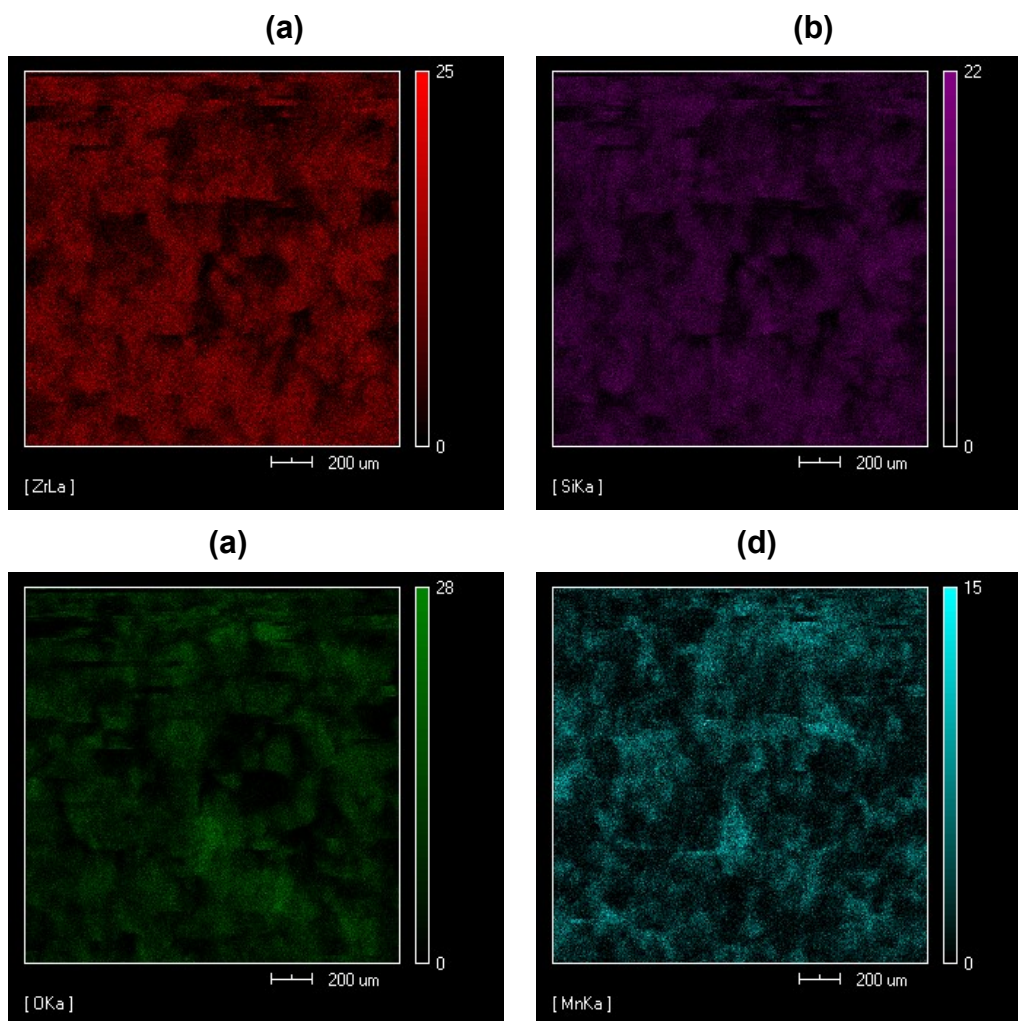


FIGURA 38 - Localização das partículas de Zr (a), Si (b), O (c) e Mn (d) na amostra C50.

Na FIGURA 38, na qual estão representados os resultados do mapeamento obtidos por MEV da amostra C50 pode-se evidenciar que as partículas de Mn estão distribuídas por toda a matriz da zirconita.

Os resultados obtidos por EDX das amostras dos pigmentos preparadas com  $\text{MnO}_2$  P.A estão no APÊNDICE A. Quanto maior a percentagem de  $\text{MnO}_2$  P.A adicionado na amostra, maior é a intensidade do pico correspondente ao manganês registrado por EDX. O pico correspondente ao alumínio deve-se à presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na zirconita. Embora não destacado nos gráficos, verifica-se um pico pouco intenso na região da energia dispersiva correspondente ao ferro ( $\sim 6,2$  KeV). A presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na zirconita foi detectada na caracterização desta por fluorescência

de raios X. Constatou-se que 2,1% e 0,12% (em massa) da zirconita utilizada representava, respectivamente,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

#### 4.1.2 Propriedades do estado cristalino

A FIGURA 46 mostra os difratogramas de raios X dos pigmentos preparados com  $\text{MnO}_2$  P.A.

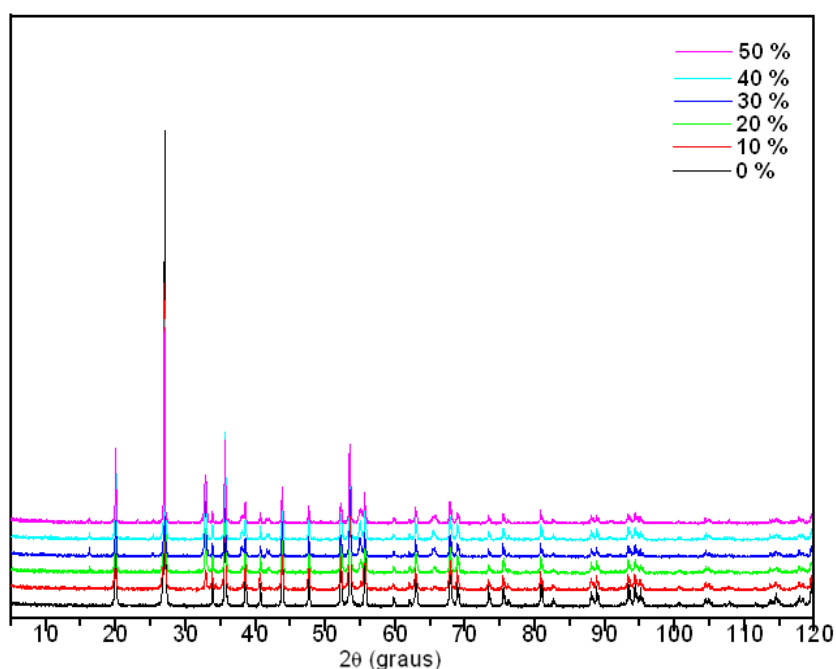


FIGURA 46 - Difratogramas de raios X dos pigmentos preparados com  $\text{MnO}_2$  P.A

A TABELA 17 apresenta as fases presentes nas amostras de pigmentos preparadas com  $\text{MnO}_2$  P.A.

TABELA 17 - Fases presentes nas amostras de pigmentos preparadas com  $\text{MnO}_2$  P.A.

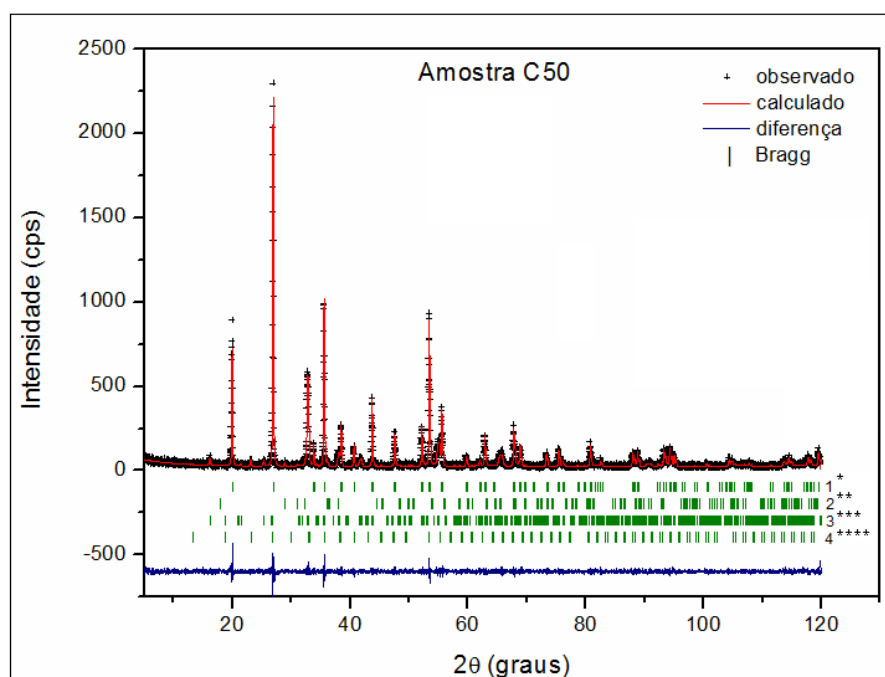
| Amostra                                             | C10 | C20 | C30 | C40 | C50 |
|-----------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| $\text{ZrSiO}_4$                                    | x   | X   | x   | x   | x   |
| $\text{ZrO O.35}$                                   | x   |     |     |     |     |
| $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_6\text{Si}_3\text{O}_{12}$ | x   | X   | x   | x   | x   |
| $\text{Mn}_3\text{O}_4$                             |     |     |     |     | x   |
| $\text{MnSiO}_3$                                    |     |     |     |     | x   |

Em todos os pigmentos preparados com  $\text{MnO}_2$  P.A há a presença da fase da zirconita ( $\text{ZrSiO}_4$ ) e da fase correspondente à braunita ( $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_6\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ). Na amostra C10 há também a presença da fase de óxido de zircônio não estequiométrico ( $\text{ZrO O.35}$ ). Na amostra C50 há também a presença das fases correspondente ao óxido de manganês ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) e ao silicato de manganês ( $\text{MnSiO}_3$ ). De modo geral, os pigmentos preparados com  $\text{MnO}_2$  P.A mantém as fases  $\text{ZrSiO}_4$  e  $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_6\text{Si}_3\text{O}_{12}$  até a concentração de 40% em massa de adição de  $\text{MnO}_2$  P.A.

Os difratogramas de raios X isoladamente para cada amostra de pigmento, bem como a fórmula química, nome químico e dados da ficha JCPDS das fases presentes nos pigmentos preparados com  $\text{MnO}_2$  P.A, estão no APÊNDICE B.

A FIGURA 52 apresenta o gráfico de Rietveld obtido a partir do refinamento da amostra de pigmento preparada com 50% em massa de  $\text{MnO}_2$  P.A, utilizando o programa GSAS.

Os resultados dos indicadores de qualidade do refinamento são:  $R_{wp}$ = 15,94 %;  $R_p$ = 11,88 %;  $S$ = 1,16 % e  $R|F|^2$ = 6,71%.



1\* =  $\text{ZrSiO}_4$ ; 2\*\* =  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ; 3\*\*\* =  $\text{Mn}_7\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ; 4\*\*\*\* =  $\text{Mn}_2\text{O}_3$

FIGURA 52 - Gráfico de Rietveld do refinamento realizado com a amostra C50.

Como se pode notar pelos indicadores de qualidade de refinamento e pela linha curva diferencial azul (FIGURA 52) que representa a diferença entre o perfil observado e o calculado, o refinamento está com uma concordância razoável entre os valores calculados e os valores experimentais.

Os resultados da análise quantitativa de fases da amostra de pigmento C50 são apresentados na TABELA 18.

TABELA 18 - Análise quantitativa de fases da amostra de pigmento C50.

| Fase       | $\text{ZrSiO}_4$ | $\text{Mn}_7\text{Si}_3\text{O}_{12}$ | $\text{Mn}_2\text{O}_3$ | $\text{Mn}_3\text{O}_4$ |
|------------|------------------|---------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| % em massa | 64               | 26                                    | 07                      | 03                      |

Observa-se na TABELA 18 que a quantidade de silício que migra da fase principal ( $\text{ZrSiO}_4$ ) é grande, pois a fase secundária formada com silício –  $\text{Mn}_7\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (26 %) fica bem definida.

#### 4.1.3 Propriedades físicas

A TABELA 19 apresenta os valores referentes à distribuição de tamanho de partículas das amostras preparadas com  $\text{MnO}_2$  P.A, antes da calcinação e após a calcinação. As amostras de pigmentos cujo código possui a letra F, referem-se as amostras calcinadas à  $1150^\circ\text{C}$  com tempo de patamar de 4h.

TABELA 19 - Distribuição de tamanho de partículas para os pigmentos preparados com  $\text{MnO}_2$  P.A

| Diâmetro ( $\mu\text{m}$ ) < |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |
|------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| %                            | C10         | C10F        | C20         | C20F        | C30         | C30F        | C40         | C40F        | C50         | C50F        |
| 10                           | 0,29        | 0,29        | 0,31        | 0,29        | 0,31        | 0,32        | 0,30        | 0,29        | 0,31        | 0,28        |
| 50                           | 0,83        | 2,28        | 0,94        | 2,53        | 0,95        | 4,41        | 0,92        | 3,34        | 0,97        | 3,47        |
| 90                           | 3,78        | 8,95        | 4,64        | 9,39        | 4,66        | 10,13       | 5,53        | 9,23        | 5,87        | 7,11        |
| <b>Diâmetro Médio</b>        | <b>1,52</b> | <b>3,48</b> | <b>1,85</b> | <b>3,73</b> | <b>1,85</b> | <b>4,95</b> | <b>2,15</b> | <b>4,14</b> | <b>2,24</b> | <b>3,59</b> |

Verifica-se que após a calcinação das amostras há um aumento do tamanho do diâmetro médio das partículas dos pigmentos. Os dados indicam que, os pigmentos apresentam diâmetros médios de partículas dentro da faixa recomendada para pigmentos cerâmicos, ou seja, entre 0,1 e  $10\mu\text{m}$  (MANFREDINI et al, 1998). As amostras de pigmentos preparadas com  $\text{MnO}_2$  P.A apresentaram aumento do diâmetro médio de partículas na seguinte ordem:  $\text{C10} < \text{C50} < \text{C20} < \text{C40} < \text{C30}$ . A amostra que apresentou os menores tamanhos de partículas foi a amostra C10, enquanto que a amostra que apresentou os maiores tamanhos de partícula foi a amostra C30.

#### 4.1.4 Propriedades óticas

Os pigmentos preparados com  $\text{MnO}_2$  P.A apresentaram a tonalidade branco acinzentado quando adicionados de 1 e 5% em massa  $\text{MnO}_2$  e cinza escuro quando adicionados de 10, 20, 30, 40 e 50% em massa de  $\text{MnO}_2$ , conforme mostrado na FIGURA 53.

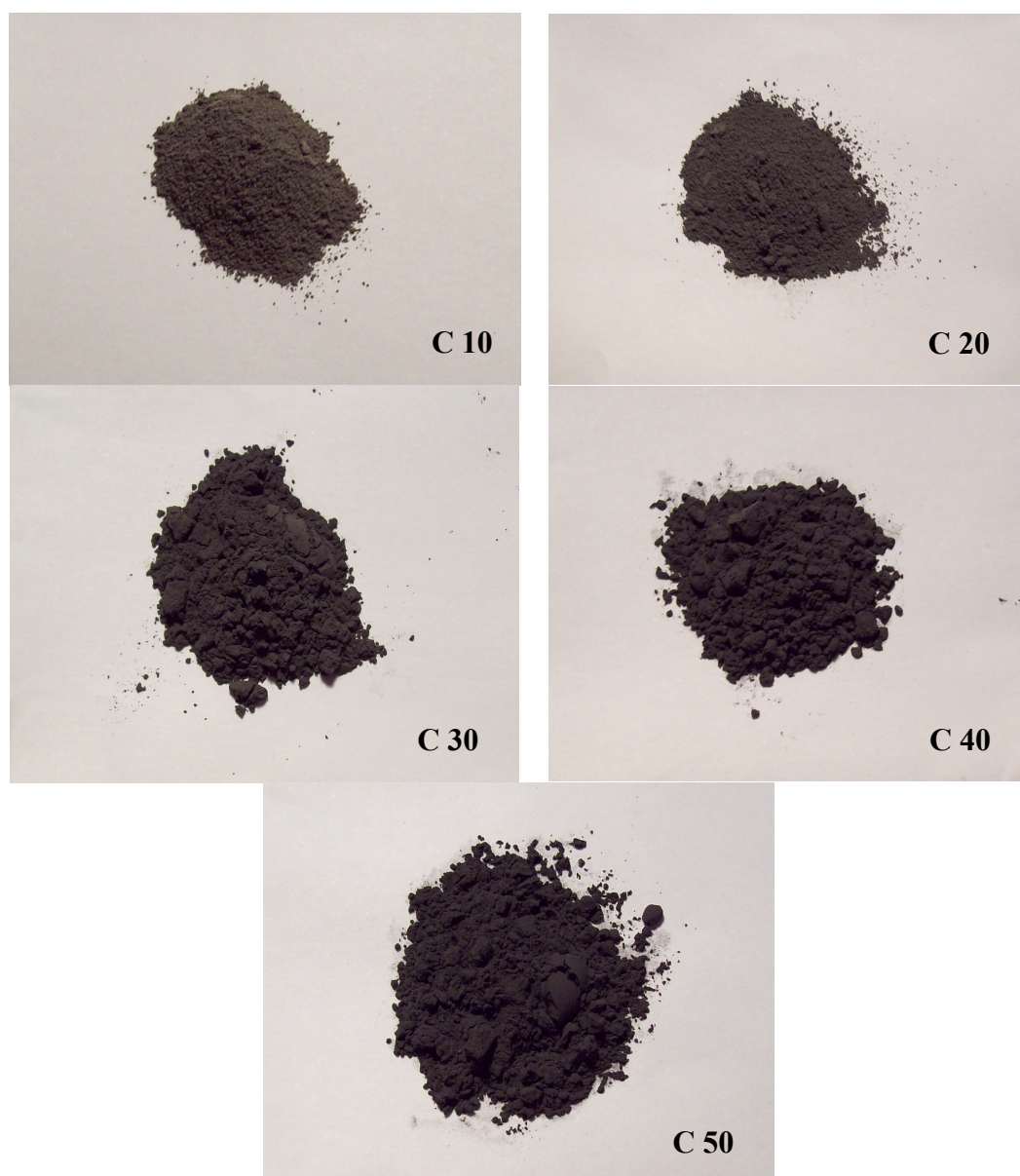


FIGURA 53 – Fotografias de pigmentos preparados com  $\text{MnO}_2$  P.A : C10, C20, C30, C40 e C50.

São obtidas cores mais intensas nos pigmentos, aumentando-se a quantidade de  $\text{MnO}_2$  P.A adicionado. Quanto maior a concentração de íons manganês nos pigmentos mais intensa a tonalidade cinza nesses pigmentos.

Os espectros de reflectância de UV-Vis para os pigmentos preparados com  $\text{MnO}_2$  P.A estão ilustrados na FIGURA 54.

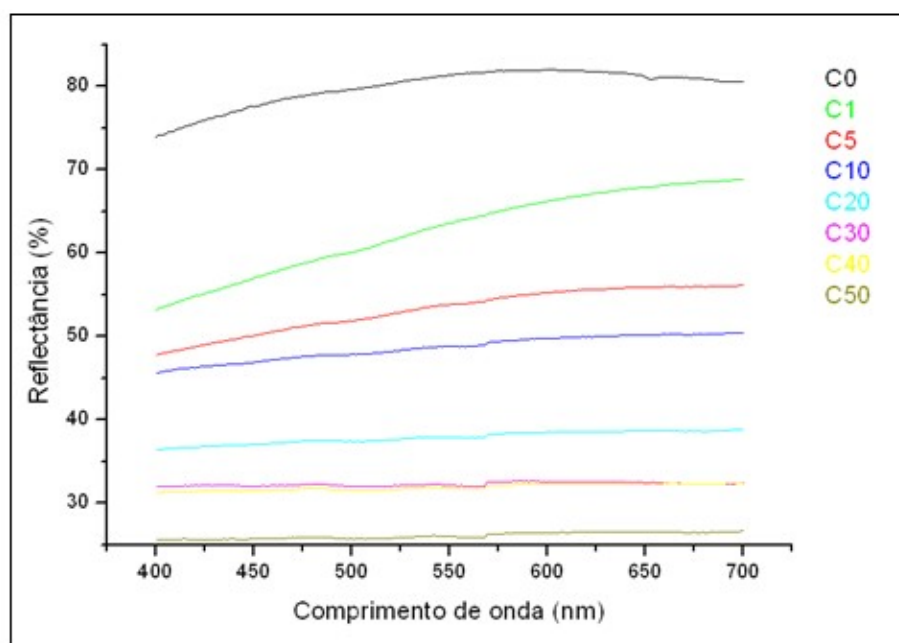


FIGURA 54 - Espectros de reflectância obtidos por UV-Vis da zirconita pura (C0) e dos pigmentos preparados com  $\text{MnO}_2$  P.A (C).

Uma banda larga na faixa de 560 a 700 nm, característica da tonalidade cinza, é observada.

A TABELA 20 apresenta as coordenadas colorimétricas dos pigmentos preparados com  $\text{MnO}_2$  P. A.

TABELA 20 - Coordenadas colorimétricas da zirconita pura (C0) e dos pigmentos preparados com MnO<sub>2</sub> P.A

| Amostra    | Valor do Parâmetro L* | Valor do Parâmetro a* | Valor do Parâmetro b* |
|------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| <b>C0</b>  | 92,1076               | -0,3820               | 2,7256                |
| <b>C1</b>  | 83,6336               | 1,0697                | 5,9386                |
| <b>C5</b>  | 78,2743               | 0,5090                | 3,6803                |
| <b>C10</b> | 75,3408               | 0,3931                | 2,0619                |
| <b>C20</b> | 68,0020               | 0,2697                | 1,1808                |
| <b>C30</b> | 63,5974               | 0,2576                | 0,3240                |
| <b>C40</b> | 63,2719               | 0,2971                | 0,5891                |
| <b>C50</b> | 58,1319               | 0,4158                | 0,6135                |

Os valores da coordenada a (+) indicam que a cor vermelha predomina sobre a verde (-a) e os valores da coordenada b (+) indicam que a cor amarela predomina sobre azul (-b) em todos os pigmentos preparados com MnO<sub>2</sub> P.A.

O efeito da concentração de MnO<sub>2</sub> sobre a intensidade da tonalidade dos pigmentos preparados com MnO<sub>2</sub> P.A é ilustrado na FIGURA 55, através do gráfico de colorimetria L\*.

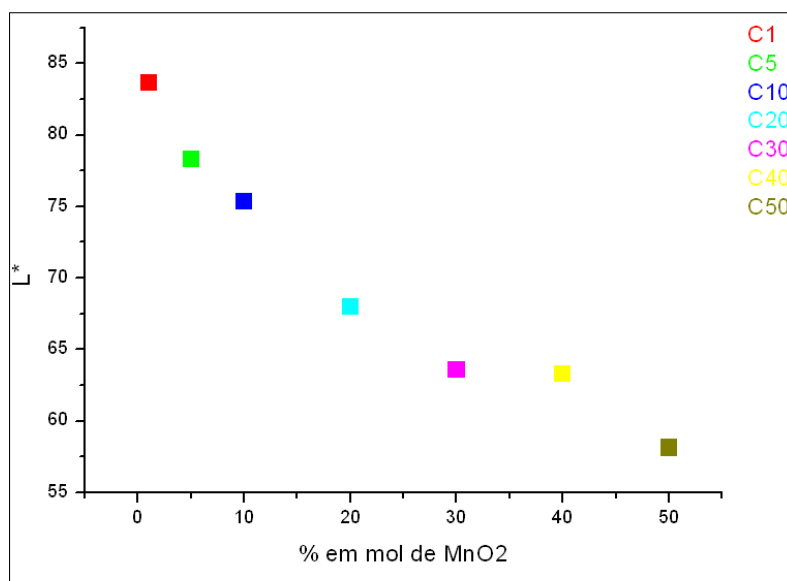


FIGURA 55 - Gráfico de colorimetria L\* ilustrando o efeito da concentração de MnO<sub>2</sub> na tonalidade dos pigmentos preparados com MnO<sub>2</sub> P.A

Quanto maior a percentagem de  $\text{MnO}_2$  adicionado nos pigmentos, menor é o valor obtido para o parâmetro  $L^*$ . Isso justifica a maior intensidade na tonalidade cinza desses pigmentos, quando aumentada a concentração de  $\text{MnO}_2$  nas amostras.

A FIGURA 56 apresenta o gráfico de colorimetria  $a^*$  e ilustra o efeito da concentração de  $\text{MnO}_2$  na tonalidade dos pigmentos preparados com  $\text{MnO}_2$  P.A.

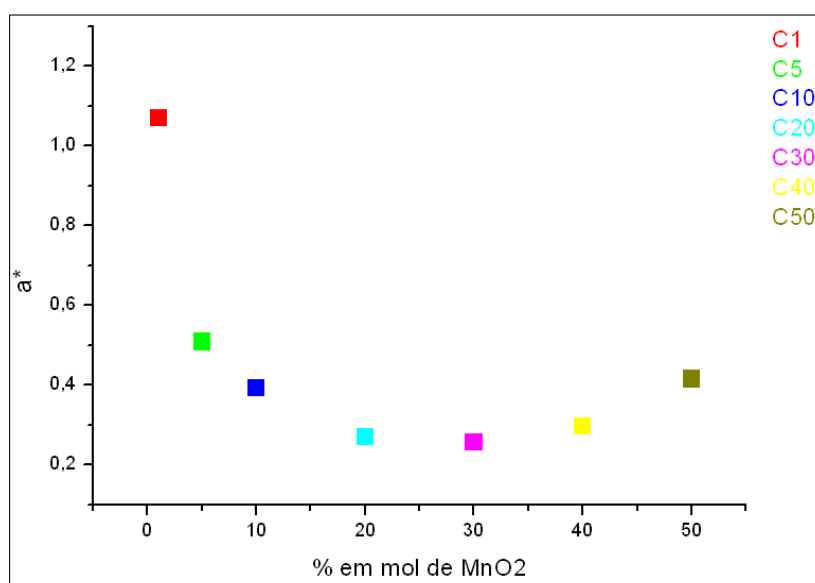


FIGURA 56 - Gráfico de colorimetria  $a^*$  ilustrando o efeito da concentração de  $\text{MnO}_2$  na tonalidade dos pigmentos preparados com  $\text{MnO}_2$  P.A.

Aumentando a quantidade de  $\text{MnO}_2$  adicionado nas amostras, até a percentagem em massa de 30%, os valores de  $a^*$  tendem a diminuir. A partir de 40% em massa de adição de  $\text{MnO}_2$ , há a tendência dos valores de  $a^*$  aumentarem ao se aumentar a quantidade de  $\text{MnO}_2$  adicionado nas amostras. Comportamento semelhante ocorre com os valores da coordenada  $b^*$ , conforme mostrado na FIGURA 57.

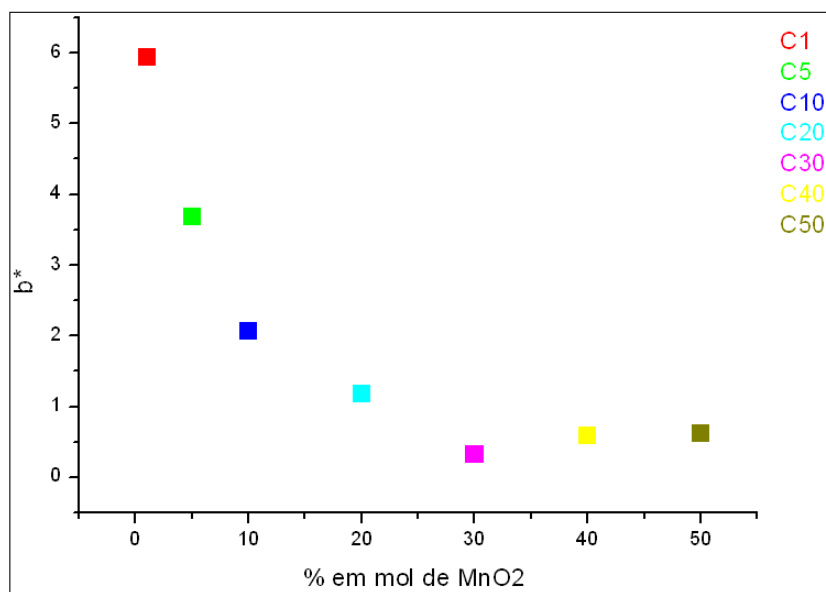


FIGURA 57 - Gráfico de colorimetria b\* ilustrando o efeito da concentração de MnO<sub>2</sub> na tonalidade dos pigmentos preparados com MnO<sub>2</sub> P.A

A TABELA 21 apresenta o valor de  $\Delta E$  (diferença de cor entre duas amostras) considerando-se as amostras de pigmentos preparados com MnO<sub>2</sub> P.A.

TABELA 21-Diferença de cor entre as amostras de pigmentos considerando-se a variação da % em massa de MnO<sub>2</sub> P.A adicionado.

| Amostras comparadas | $\Delta E$ | Diferença de cor*    |
|---------------------|------------|----------------------|
| C1 e C5             | 5,59       | Facilmente percebida |
| C5 e C10            | 3,35       | Facilmente percebida |
| C10 e C20           | 7,39       | Grande               |
| C20 e C30           | 4,48       | Facilmente percebida |
| C30 e C40           | 0,42       | Muito pequena        |
| C40 e C50           | 5,14       | Facilmente percebida |

\*Segundo Petter (2000).

Os valores de  $\Delta E$  foram obtidos como demonstra a equação 4.1 a seguir:

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (4.1)$$

## 4.2 PIGMENTOS PREPARADOS COM PASTA ELETROLÍTICA DE PILHAS Zn/C

A presente discussão aborda as propriedades microestruturais, do estado cristalino, físicas e óticas dos pigmentos obtidos, os quais foram desenvolvidos com a incorporação de pasta eletrolítica de pilhas Zn/C.

### 4.2.1 Propriedades microestruturais

As FIGURAS 58 (a, b, c, d, e, f e g) e 59 (a, b, c, d, e, f e g) mostram as micrografias obtidas por MEV.

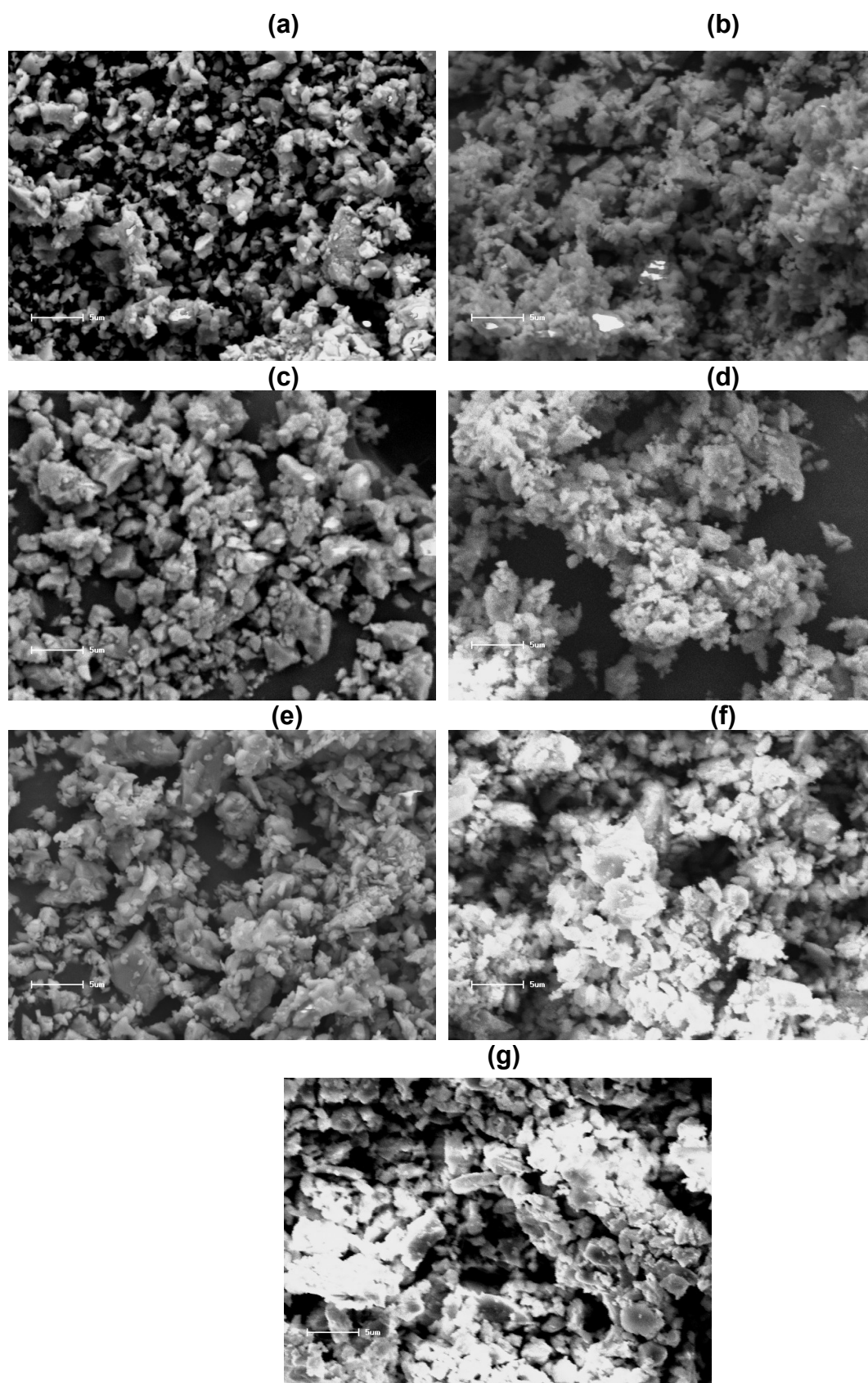


FIGURA 58 - Micrografias obtidas por MEV dos pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas "A": A1 (a), A5 (b), A10 (c), A20 (d), A30 (e), A40 (f) e A50 (g) - com aumento de 2400X.

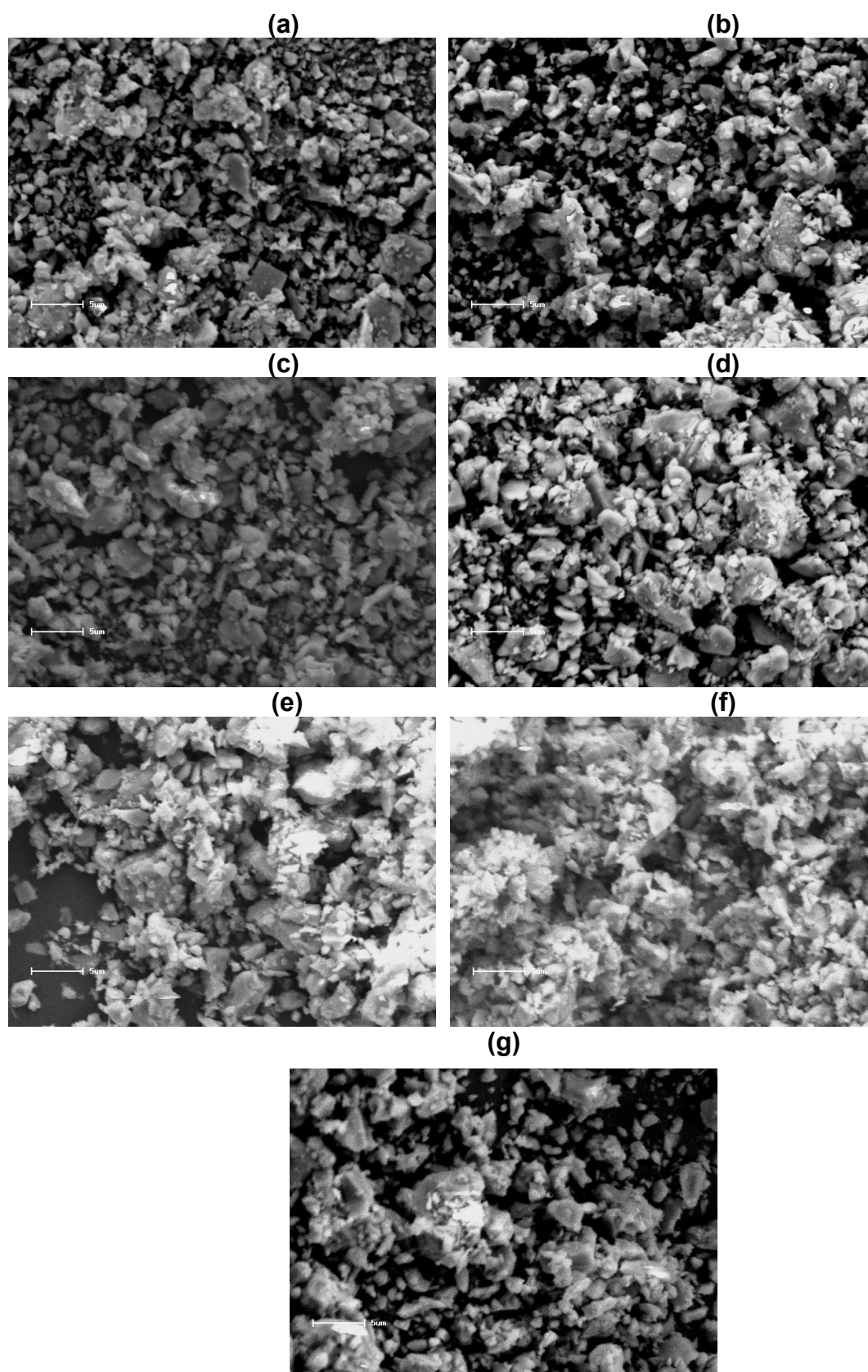


FIGURA 59 - Micrografias obtidas por MEV dos pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas "P": P1 (a), P5 (b), P10 (c), P20 (d), P30 (e), P40 (f) e P50 (g) - com aumento de 2400X.

As partículas constituintes dos pigmentos apresentam-se aglomeradas com formas bastante irregulares e distintas. Ainda há diferentes tamanhos de partículas no pigmento. Não há diferença significativa na morfologia das partículas entre as amostras preparadas com a pasta eletrolítica das pilhas “A” e as amostras preparadas com pasta eletrolítica das pilhas “P”. A inspeção visual detalhada das micrografias obtidas por MEV, FIGURAS 58 e 59, sugere que a maior quantidade de pasta eletrolítica adicionada, conduz a um maior estado de aglomeração. (HEINE, 1998).

A FIGURA 60, mostra a amostra A5 (5% de  $\text{MnO}_2$ ) preparada pela adição de pasta eletrolítica das pilhas “A”, na qual foi realizado um mapeamento (FIGURA 61) a partir de análises de EDX.

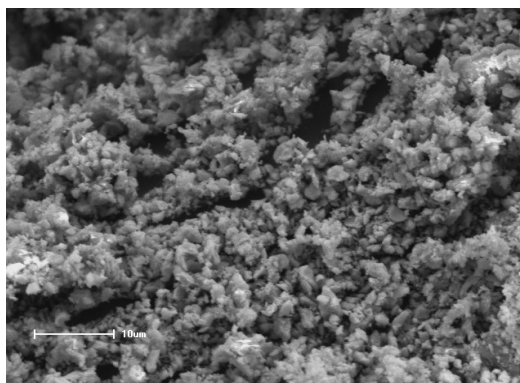


FIGURA 60 - Micrografia obtida por MEV do pigmento preparado com pasta eletrolítica das pilhas “A” (A5), ilustrando a região da amostra aonde foi realizado EDX e o mapeamento.

A FIGURA 61 mostra o mapeamento a partir de análise de EDX: do Zr, Si, O e Mn na amostra de pigmento preparada com pasta eletrolítica das pilhas “A” (A5).

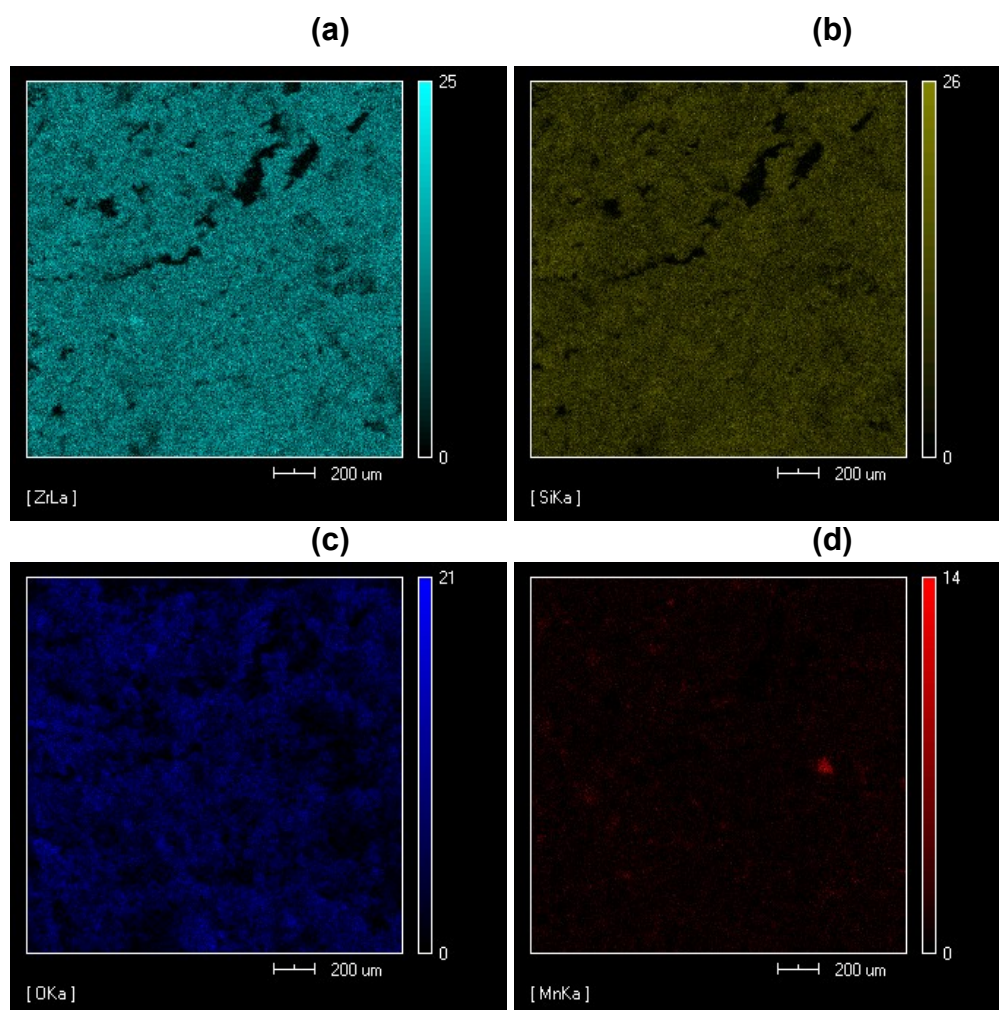


FIGURA 61 - Localização das partículas de Zr (a), Si (b), O (c) e Mn (d) na amostra de pigmento preparada com pasta eletrolítica das pilhas “A” (A5).

A FIGURA 62 representa a localização das partículas de Zr, Si, Zn e Al na amostra de pigmento preparada com pasta eletrolítica das pilhas “A” (A5).

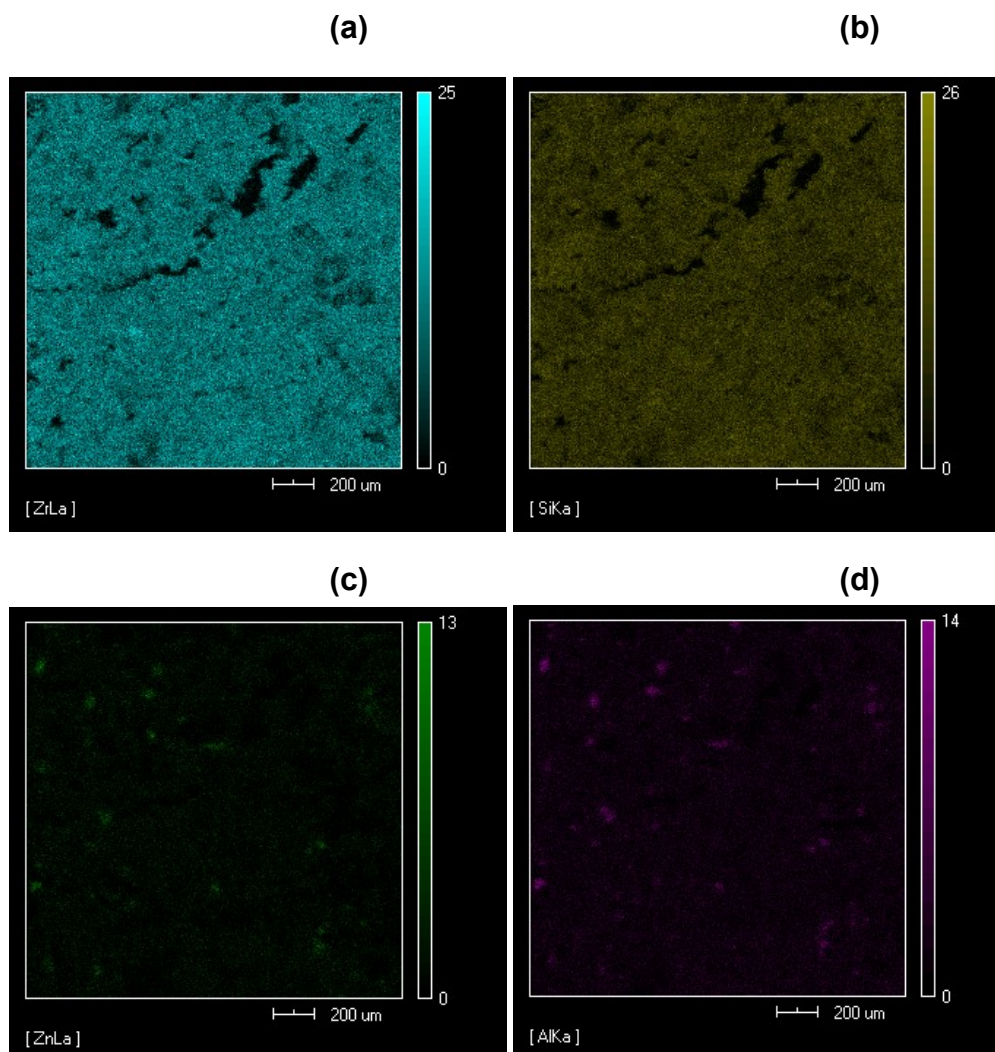


FIGURA 62 - Localização das partículas de Zr (a), Si (b), Zn (c) e Al (d) na amostra de pigmento preparada com pasta eletrolítica das pilhas “A” (A5).

Na FIGURA 61 evidencia-se que as partículas de Mn estão distribuídas por toda a matriz da zirconita. De modo semelhante estão distribuídos o Zn e o Al, FIGURA 62, porém em algumas regiões do pigmento percebe-se que o Zn e Al se aglomeram entre si e formam regiões densas desses íons no pigmento.

A FIGURA 63 corresponde à micrografia obtida por MEV da amostra A20 e demonstra a região da amostra do pigmento preparada com a pasta eletrolítica das pilhas “P” na qual foi realizado um mapeamento (FIGURA 64) a partir de análises de EDX.

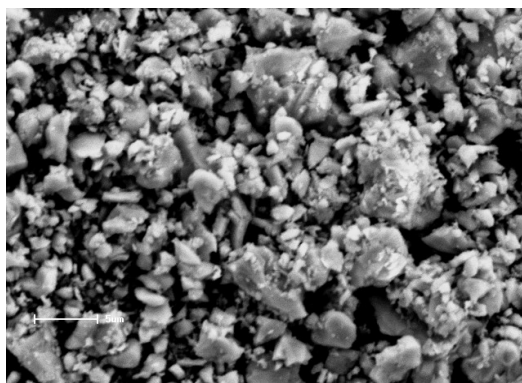


FIGURA 63 - Micrografia obtida por MEV da amostra de pigmento preparada com a pasta eletrolítica das pilhas "P" (P20), ilustrando a região da amostra aonde foi realizado EDX e o mapeamento.

A FIGURA 64 representa a localização das partículas de Zr, Si, Zn e Mn na amostra de pigmento preparada com pasta eletrolítica das "P" (P20).

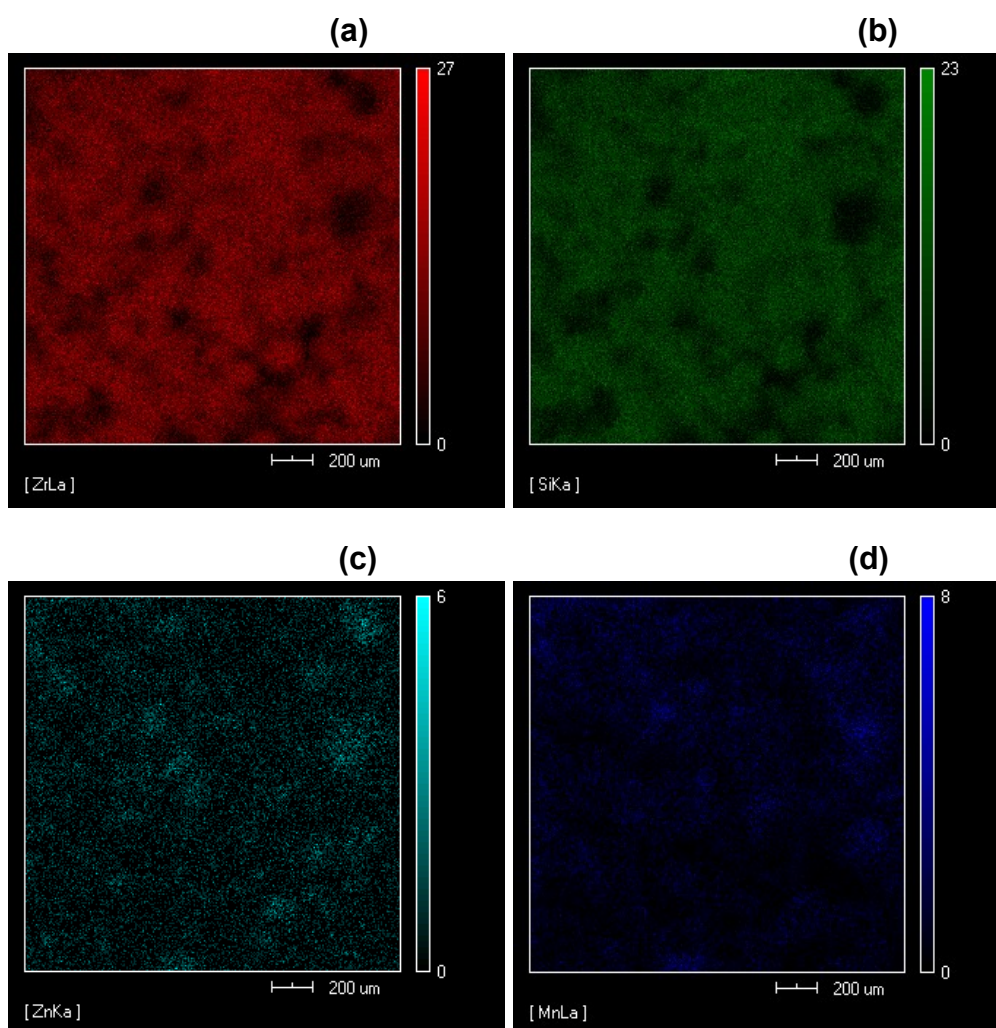


FIGURA 64 - Localização das partículas de Zr (a), Si (b), Zn (c) e Mn (d) na amostra de pigmento preparada com pasta eletrolítica das pilhas "P" (P20).

Na FIGURA 64 evidencia-se que as partículas de Mn estão distribuídas por toda a matriz da zirconita. As partículas de Zn embora estejam distribuídas por toda a matriz da zirconita, se aglomeram entre si e formam regiões densas de Zn no pigmento. Tal fato também foi constatado na amostra preparada com a pasta eletrolítica das pilhas “A” (A5). Por EDX constata-se a presença de Al no pigmento, porém no mapeamento realizado a localização deste não foi feita.

Nas FIGURAS 65 (a, b e c) e 66 (a, b, c, e d), é possível comparar-se as formas das partículas constituintes dos pigmentos preparados com  $\text{MnO}_2$  P.A (C) com as formas das partículas dos pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “A” (A).

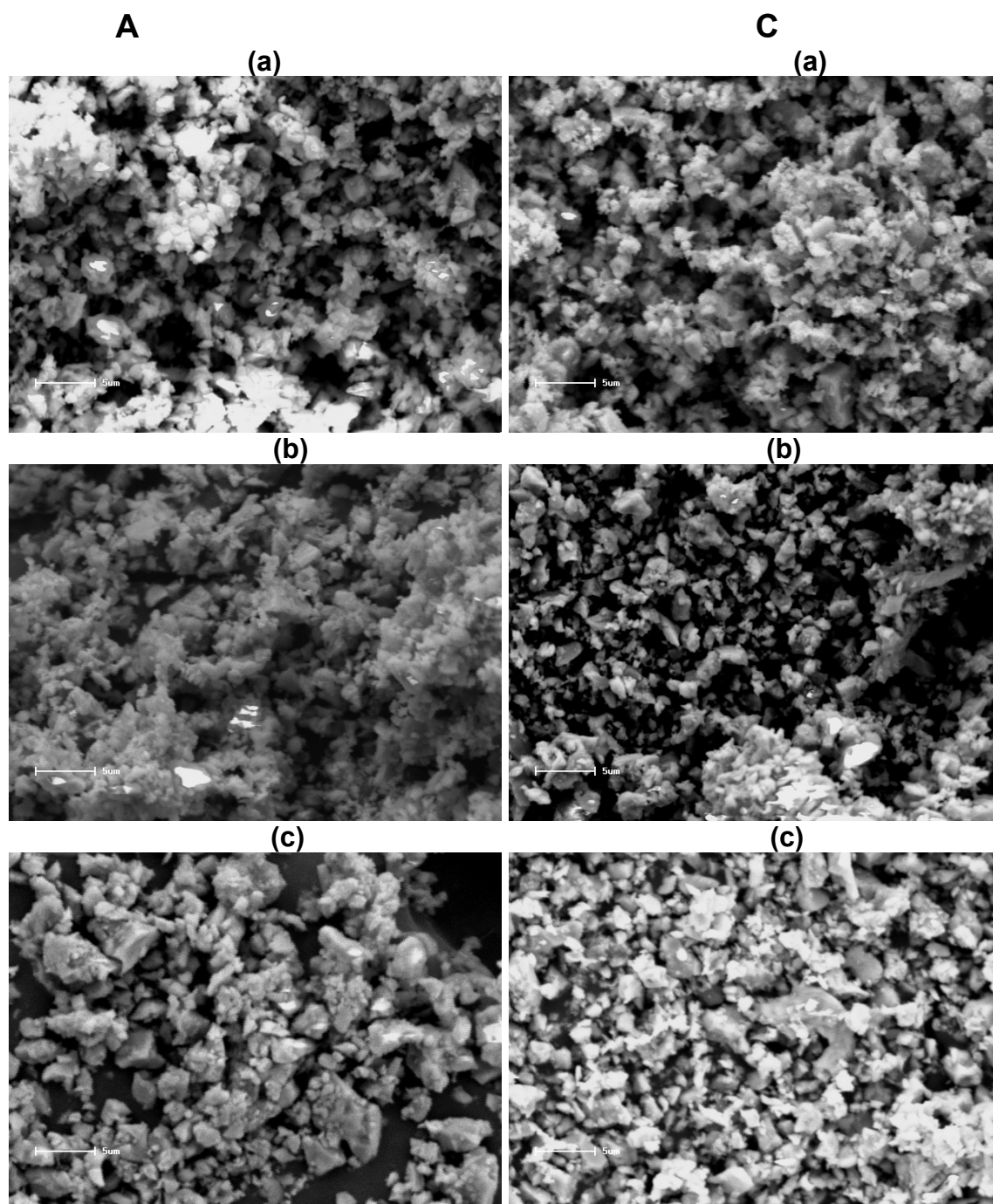


FIGURA 65 - Comparação das micrografias obtidas por MEV entre os pigmentos preparados com  $\text{MnO}_2$  P.A (C) e os pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas "A" (A) - percentagem em massa de  $\text{MnO}_2$ : (a) 1%, (b) 5%, (c) 10% – com aumento de 2400X.

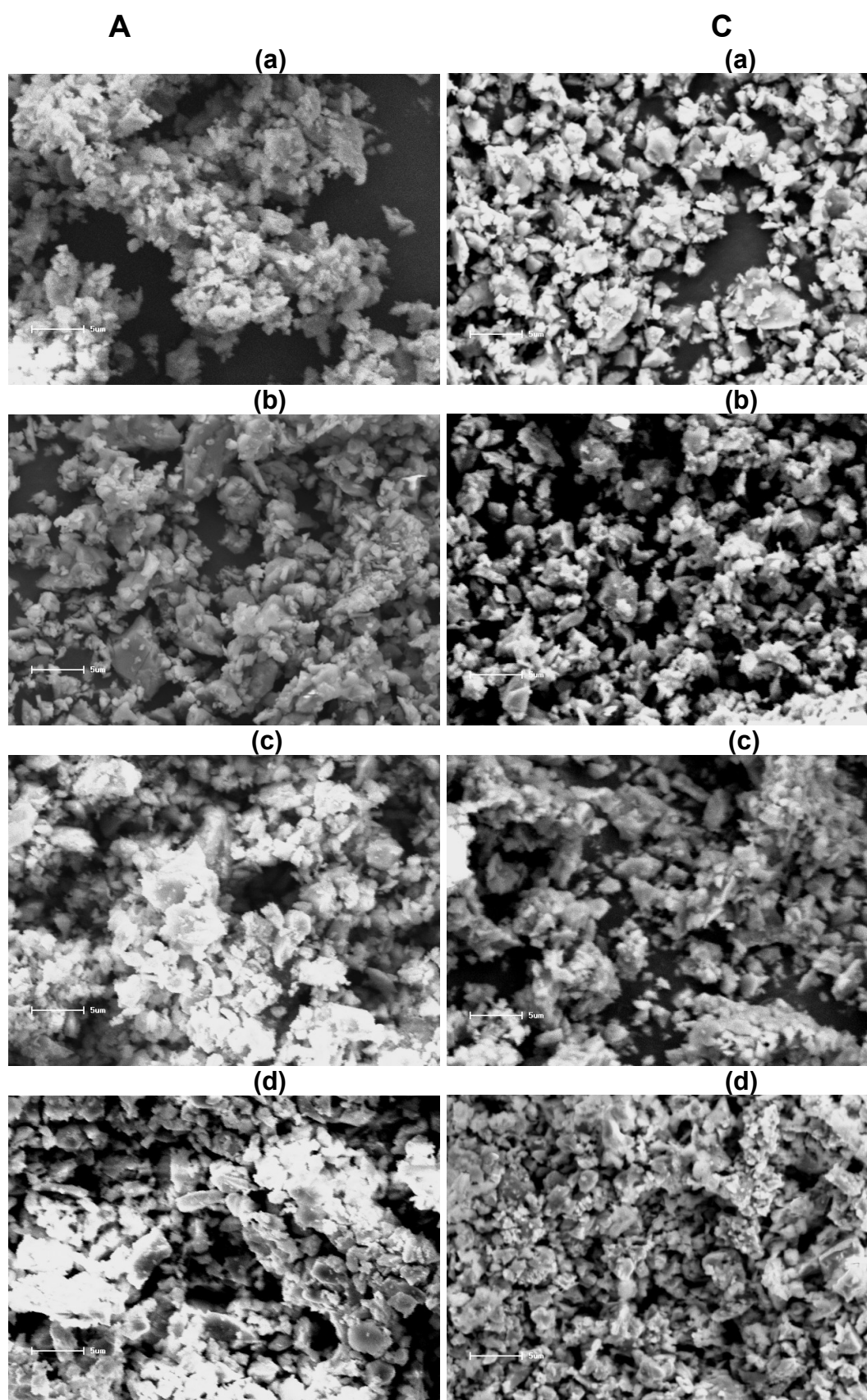


FIGURA 66 - Comparação das micrografias obtidas por MEV entre os pigmentos preparados com  $\text{MnO}_2$  P.A (C) com os pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “A” (A) – percentagem em massa de  $\text{MnO}_2$ : (a) 20%, (b) 30%, (c) 40% e (d) 50% - com aumento de 2400X.

Nas FIGURAS 67 (a, b e c) e 68 (a, b, c, e d), pode-se comparar as formas das partículas constituintes dos pigmentos preparados com  $\text{MnO}_2$  P.A (C) com as formas das partículas dos pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “P” (P).

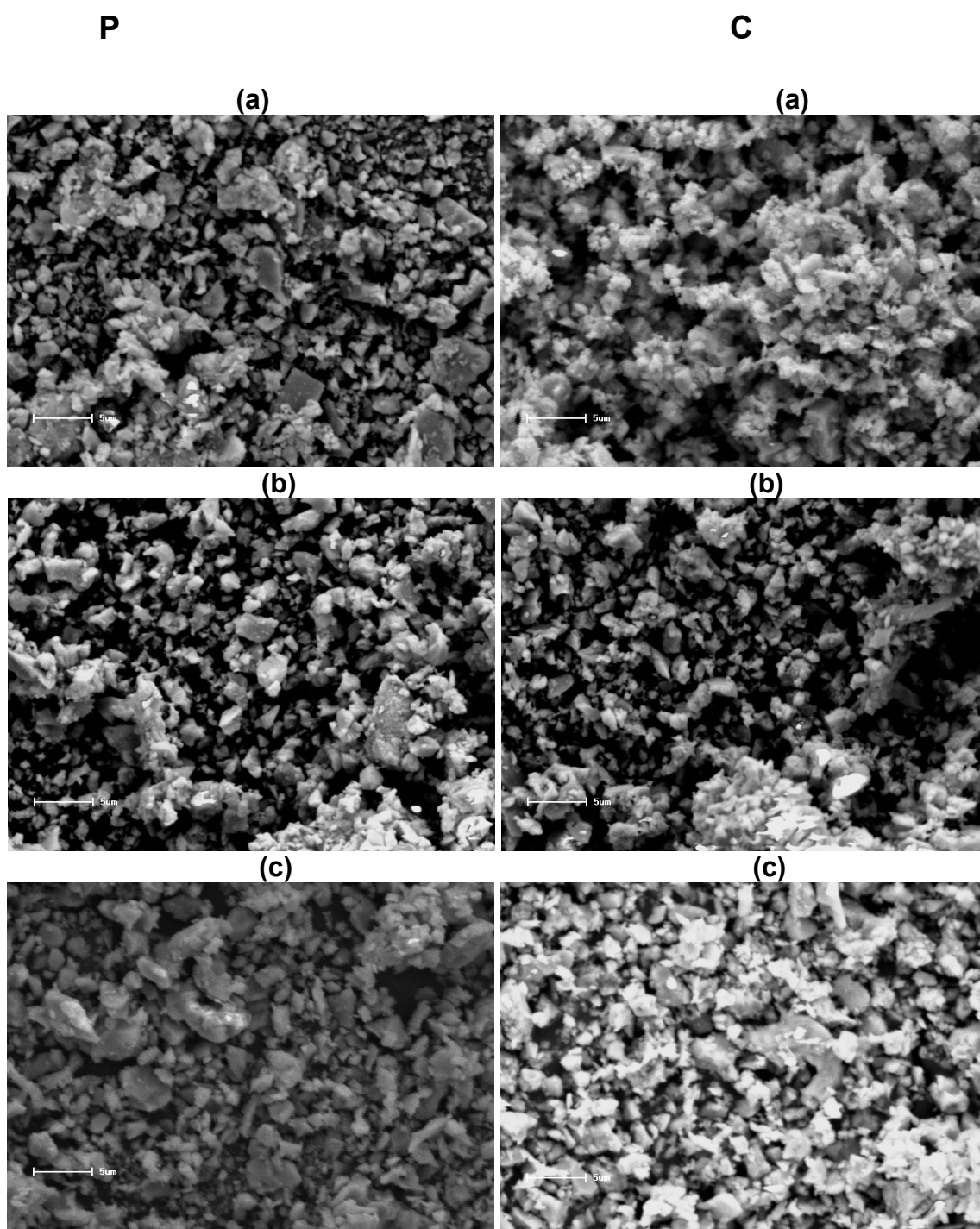


FIGURA 67 - Comparação das micrografias obtidas por MEV entre os pigmentos preparados com  $\text{MnO}_2$  P.A (C) e os pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “P” (P) - percentagem em massa de  $\text{MnO}_2$ : (a) 1%, (b) 5%, (c) 10% – com aumento de 2400X.

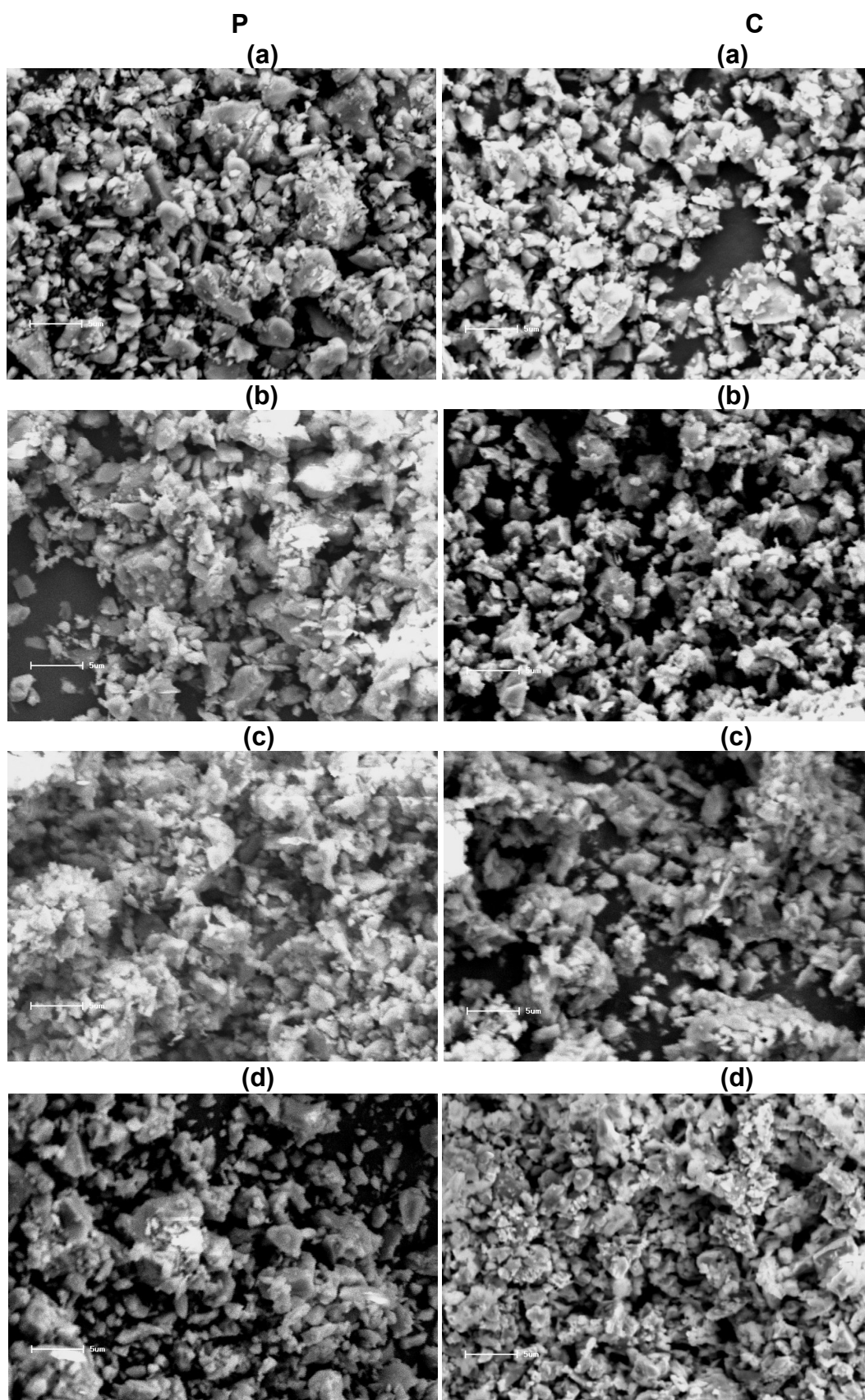


FIGURA 68 - Comparação das micrografias obtidas por MEV entre os pigmentos preparados com  $\text{MnO}_2$  P.A (C) com os pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “P” (P) – porcentagem em massa de  $\text{MnO}_2$ : (a) 20%, (b) 30%, (c) 40% e (d) 50% - com aumento de 2400X.

Não há diferença significativa de morfologia entre as partículas dos pigmentos preparados com  $\text{MnO}_2$  P.A e as partículas dos pigmentos preparados com pasta eletrolítica de pilhas (FIGURAS 65 a 68). De modo geral, as partículas dos pigmentos com  $\text{MnO}_2$  P.A encontram-se menos aglomeradas que as partículas dos pigmentos com pasta eletrolítica de pilhas.

Os resultados obtidos por EDX das amostras dos pigmentos preparadas com pasta eletrolítica das pilhas “A” estão no APÊNDICE C. Ao aumentar-se a quantidade de pasta eletrolítica de pilhas adicionado no pigmento, conseqüentemente, aumentam-se a quantidade de óxidos adicionados ao pigmento, principalmente, óxidos de manganês, de zinco e de ferro, pois estes óxidos encontram-se em quantidades maiores que 1% na pasta eletrolítica. Como esperado, constata-se pela intensidade dos picos (APÊNDICE C), que quanto maior a porcentagem de  $\text{MnO}_2$  adicionado e conseqüentemente, quanto maior a quantidade de pasta eletrolítica de pilhas adicionada, maiores as concentrações de manganês, zinco e ferro presentes nos pigmentos. O efeito da adição da pasta eletrolítica sobre a concentração de alumínio presente no pigmento não é muito expressivo, tendo em vista que o óxido de alumínio está presente também na zirconita utilizada. Os resultados de EDX dos pigmentos preparados com a pasta eletrolítica das pilhas “P” embora não apresentados são muito semelhantes e as mesmas observações podem ser constatadas.

#### 4.2.2 Propriedades do estado cristalino

A FIGURA 76 mostra os difratogramas de raios X das amostras de pigmentos preparadas com pasta eletrolítica das pilhas da marca “A”.

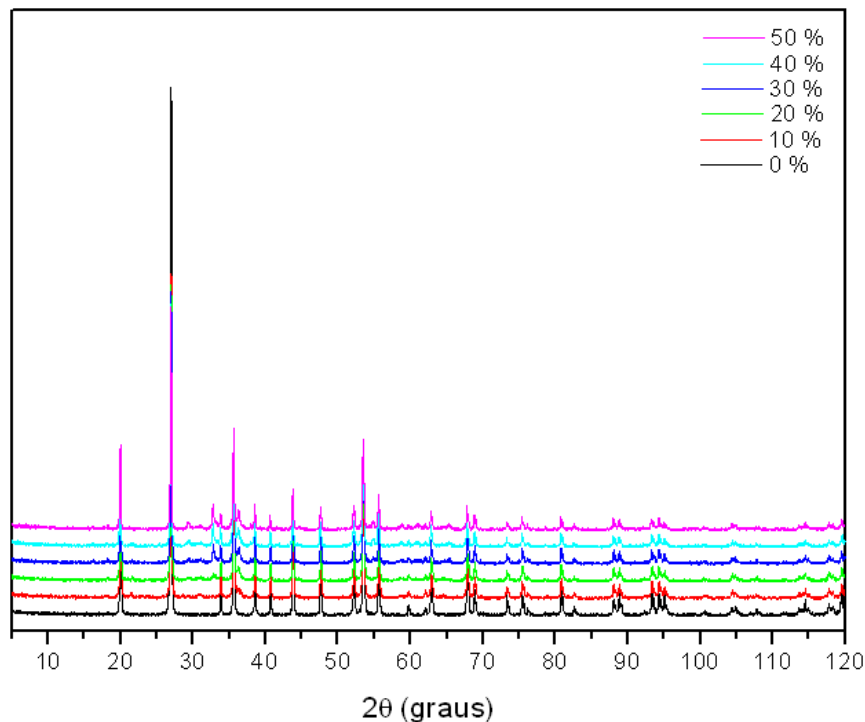


FIGURA 76 - Difratogramas de raios X das amostras de pigmentos preparadas com pasta eletrolítica das pilhas da marca “A”.

A principal fase presente nesses pigmentos é  $\text{ZrSiO}_4$  (silicato de zircônio). Observa-se a presença de várias fases minoritárias formadas na reação da zirconita com os constituintes majoritários da pasta eletrolítica das pilhas (Mn, Zn e Fe).

Na TABELA 22, podem-se verificar as prováveis fases presentes em cada amostra de pigmento preparada com pasta eletrolítica das pilhas da marca “A”.

TABELA 22 - Prováveis fases presentes nas amostras de pigmentos preparadas com pasta eletrolítica das pilhas da marca “A”.

| Amostra                                                          | A10 | A20 | A30 | A40 | A50 |
|------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| ZrSiO <sub>4</sub>                                               | X   | X   | X   | X   | X   |
| MnO                                                              | X   |     |     |     |     |
| Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>                                 | X   | X   | X   | X   | X   |
| ZnO                                                              |     | X   |     |     |     |
| ZrO 0.35                                                         |     | X   | X   | X   | X   |
| (MnO.983Fe 0.017) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    |     | X   | X   | X   | X   |
| Mn <sup>2+</sup> Mn <sub>6</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> |     | X   | X   | X   | X   |
| Fe <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>  |     |     | X   |     | X   |
| Mn <sub>5</sub> SiO <sub>12</sub>                                |     |     | X   |     |     |

Verifica-se que as fases secundárias presentes nos pigmentos preparados com pasta eletrolítica de pilhas da marca “A” diferem entre as amostras.

Observando-se a TABELA 22 verifica-se:

- Na amostra de pigmento A10 há a presença das prováveis fases: ZrSiO<sub>4</sub>, MnO e Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.
- Na amostra de pigmento A20 há a presença das prováveis fases: ZrSiO<sub>4</sub>, Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, ZnO, ZrOO.35, (MnO.983 FeO.017)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Mn<sup>2+</sup>Mn<sub>6</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>.
- Na amostra de pigmento A30 há a presença das prováveis fases: ZrSiO<sub>4</sub>, Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, ZrOO.35, (MnO.983 FeO.017)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sup>2+</sup>Mn<sub>6</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, Fe<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> e Mn<sub>5</sub>SiO<sub>12</sub>.
- Na amostra de pigmento A40 há a presença das prováveis fases: ZrSiO<sub>4</sub>, Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, ZrOO.35, (MnO.983 FeO.017)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Mn<sup>2+</sup>Mn<sub>6</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>.
- Na amostra de pigmento A50 há a presença das prováveis fases: ZrSiO<sub>4</sub>, Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, ZrOO.35, (MnO.983 FeO.017)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sup>2+</sup>Mn<sub>6</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> e Fe<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>.

No APÊNDICE D estão representados os difratogramas isoladamente para cada amostra de pigmento, bem como a fórmula química, nome químico e dados da ficha JCPDS das possíveis fases presentes nos pigmentos.

A FIGURA 82 mostra os difratogramas das amostras de pigmentos preparados com pasta eletrolítica de pilhas da marca “P”.

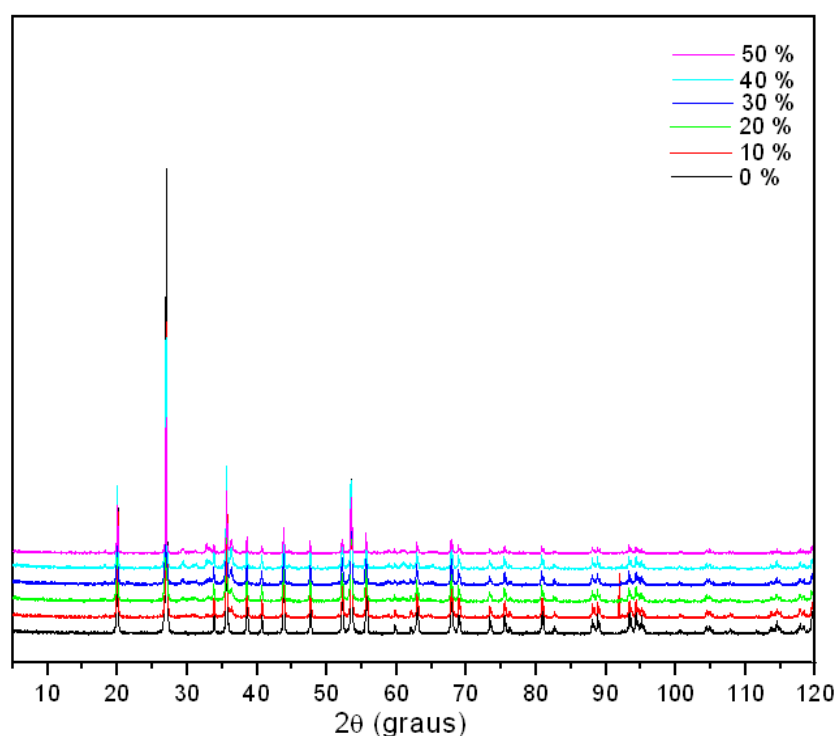


FIGURA 82 - Difratogramas de raios X das amostras de pigmentos preparadas com pasta eletrolítica de pilhas da marca “P”.

De forma semelhante aos pigmentos preparados com a pasta eletrolítica de pilhas da marca “A”, a principal fase presente nesses pigmentos é  $\text{ZrSiO}_4$  (silicato de zircônio). Também, verifica-se a presença de várias outras fases formadas na reação da zirconita com os constituintes majoritários da pasta eletrolítica das pilhas (Mn, Zn e Fe).

Na TABELA 23 podem-se verificar as prováveis fases presentes em cada amostra de pigmento preparada com pasta eletrolítica de pilhas da marca “P”.

TABELA 23 - Prováveis fases presentes nas amostras de pigmentos preparadas com pasta eletrolítica de pilhas da marca “P”

| Amostra                                             | P10 | P20 | P30 | P40 | P50 |
|-----------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| $\text{ZrSiO}_4$                                    | X   | X   | X   | X   | X   |
| $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$                           | X   | X   | X   | X   | X   |
| $\text{ZnO}$                                        | X   | X   | X   | X   | X   |
| $(\text{MnO.938 FeO.017})_2\text{O}_3$              |     |     |     | X   | X   |
| $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_6\text{Si}_3\text{O}_{12}$ | X   | X   | X   | X   | X   |
| $\text{Mn}_5\text{SiO}_{12}$                        | X   | X   | X   | X   | X   |
| $\text{Mn}_2\text{O}_3$                             |     |     |     | X   |     |
| $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$                           |     |     |     | X   |     |

As prováveis fases secundárias presentes nos pigmentos diferem entre as amostras. Em todas as amostras de pigmentos preparadas com pasta eletrolítica das pilhas “P”, há a presença das seguintes prováveis fases:  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_6\text{Si}_3\text{O}_{12}$  e  $\text{Mn}_5\text{SiO}_{12}$ . Ainda para as amostras P10, P20 e P30, as prováveis fases:  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_6\text{Si}_3\text{O}_{12}$  e  $\text{Mn}_5\text{SiO}_{12}$  foram as únicas fases identificadas nas amostras de pigmentos. Na amostra P40 há além das fases encontradas para as amostras P10, P20 e P30, a presença das prováveis fases:  $(\text{MnO.983 FeO.017})_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Na amostra P50 há além das fases encontradas para as amostras P10, P20 e P30, há a presença das prováveis fases:  $(\text{MnO.983 FeO.017})_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

No APÊNDICE D estão representados os difratogramas isoladamente para cada amostra de pigmento, bem como a fórmula química, nome químico e dados da ficha JCPDS das possíveis fases presentes nos pigmentos.

#### 4.2.3 Propriedades físicas

A TABELA 24 apresenta os valores referentes à distribuição de tamanho de partícula das amostras preparadas com pasta eletrolítica de pilhas, antes da

calcinação e após a calcinação. As amostras de pigmentos cujo código possui a letra F, referem-se as amostras calcinadas à 1150°C com tempo de patamar de 4h.

TABELA 24 - Distribuição de tamanho de partícula para os pigmentos preparados com pasta eletrolítica de pilhas.

| Diâmetro (µm) <       |             |              |             |             |             |             |             |             |             |             |
|-----------------------|-------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| %                     | A10         | A10F         | A20         | A20F        | A30         | A30F        | A40         | A40F        | A50         | A50F        |
| 10                    | 0,31        | 0,44         | 0,32        | 0,37        | 0,33        | 0,32        | 0,34        | 0,29        | 0,36        | 0,30        |
| 50                    | 0,91        | 9,83         | 0,98        | 6,40        | 1,16        | 3,14        | 1,25        | 1,49        | 1,47        | 4,20        |
| 90                    | 4,08        | 23,86        | 4,61        | 18,52       | 6,58        | 10,24       | 7,56        | 8,86        | 9,18        | 10,14       |
| <b>Diâmetro Médio</b> | <b>1,66</b> | <b>11,30</b> | <b>1,83</b> | <b>7,96</b> | <b>2,38</b> | <b>4,40</b> | <b>2,65</b> | <b>3,08</b> | <b>3,23</b> | <b>4,80</b> |
| %                     | P10         | P10F         | P20         | P20F        | P30         | P30F        | P40         | P40F        | P50         | P50F        |
| 10                    | 0,31        | 0,31         | 0,33        | 0,29        | 0,33        | 0,28        | 0,34        | 0,27        | 0,36        | 0,28        |
| 50                    | 0,88        | 4,37         | 1,01        | 2,57        | 1,12        | 1,64        | 1,25        | 0,96        | 1,58        | 2,90        |
| 90                    | 3,71        | 14,54        | 5,28        | 15,43       | 6,63        | 9,93        | 8,34        | 5,46        | 10,74       | 9,18        |
| <b>Diâmetro Médio</b> | <b>1,54</b> | <b>6,14</b>  | <b>2,06</b> | <b>5,28</b> | <b>2,43</b> | <b>3,53</b> | <b>2,89</b> | <b>2,06</b> | <b>3,62</b> | <b>3,89</b> |

Os dados indicam que, com exceção da amostra A10F, os pigmentos apresentam diâmetros médios de partículas dentro da faixa recomendada para pigmentos cerâmicos.

Segundo Manfredini et al (1998) para a maior parte das aplicações industriais as partículas de pigmentos devem ter dimensões compreendidas entre 0,1 e 10 µm. De acordo com Spinelli (2002), para a maioria dos pigmentos calcinados o diâmetro médio das partículas está na faixa de 1 a 10 µm, com nenhum resíduo na peneira de malha de 325 mesh (44µm).

De acordo com a TABELA 24, após a calcinação houve um aumento do diâmetro médio das partículas dos pigmentos. Assim, justifica-se a etapa de moagem dos pigmentos após calcinação, utilizando-se moinho de bolas. A moagem foi adotada visando garantir que o tamanho médio das partículas dos pigmentos obtidos ficasse dentro da faixa recomendada para pigmentos cerâmicos. De forma

geral, a quantidade de pasta eletrolítica de pilhas adicionada na formulação influenciou na granulometria dos pigmentos obtidos. Ambas as amostras de pigmentos preparadas com 40% em massa de  $\text{MnO}_2$ , este presente na pasta eletrolítica das pilhas, apresentaram os menores tamanhos de partícula. As amostras de pigmentos preparadas com a menor quantidade de pasta eletrolítica (10% em massa de  $\text{MnO}_2$ ), foram as que apresentaram tamanhos de partículas maiores.

As FIGURAS 88 e 89 apresentam a influência da quantidade de pasta eletrolítica de pilhas adicionada, no diâmetro médio ( $\mu\text{m}$ ) das partículas dos pigmentos.

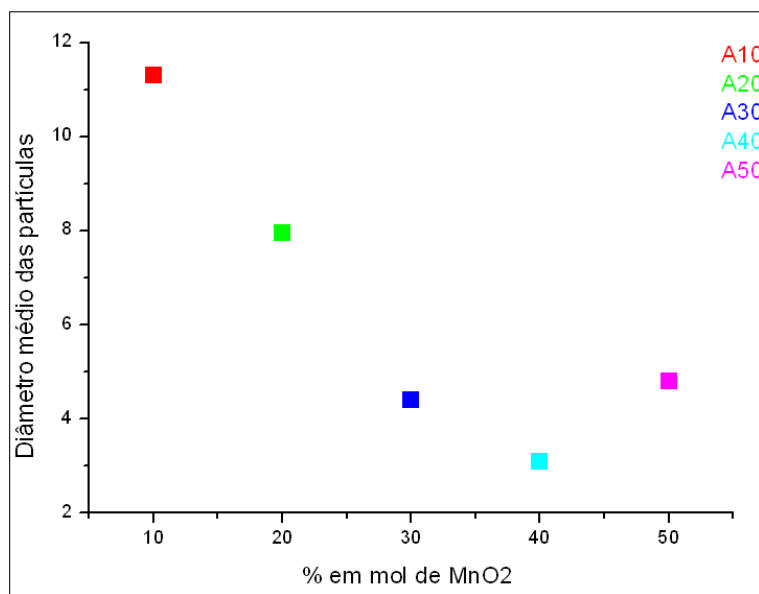


FIGURA 88 - Influência da concentração do  $\text{MnO}_2$  proveniente da pasta eletrolítica "A" no diâmetro médio ( $\mu\text{m}$ ) das partículas dos pigmentos

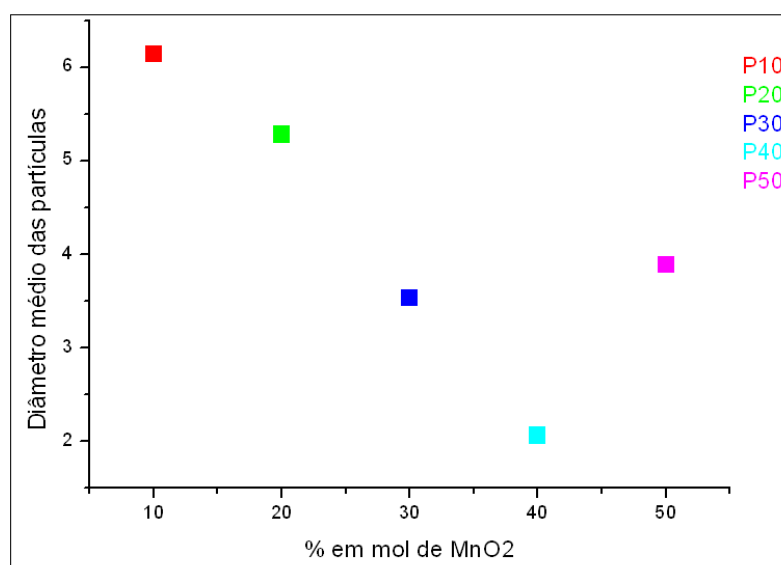


FIGURA 89 - Influência da concentração do MnO<sub>2</sub> proveniente da pasta eletrolítica "P" no diâmetro médio (μm) das partículas dos pigmentos.

De acordo com as FIGURAS 88 e 89 as amostras de pigmentos apresentaram aumento do diâmetro médio de partículas na seguinte ordem: A40<A30<A50<A20<A10 e, P40<P30<P50<P20<P10. Isso provavelmente está relacionado às fases secundárias formadas nesses pigmentos.

#### 4.2.4 Propriedades Óticas

Os pigmentos obtidos com a incorporação de pasta eletrolítica de pilhas apresentaram a tonalidade branco acinzentado quando adicionados de 1 e 5% em massa de MnO<sub>2</sub> e cinza rosado quando adicionados de 10, 20, 30, 40 e 50% em massa de MnO<sub>2</sub>, conforme mostrado nas FIGURAS 90 e 91.

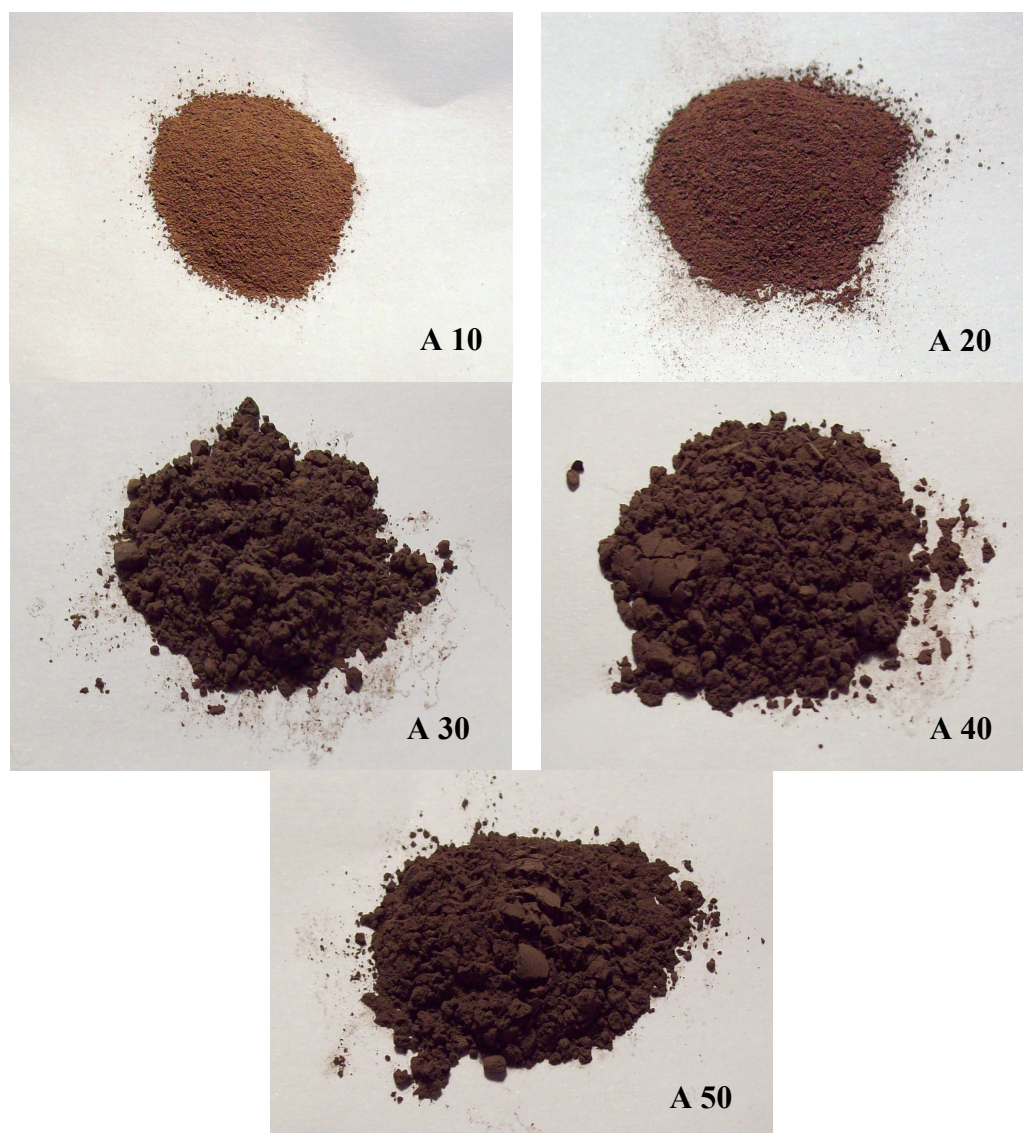


FIGURA 90 - Fotografias de amostras de pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas da marca “A”: A10, A20, A30, A40 e A50.

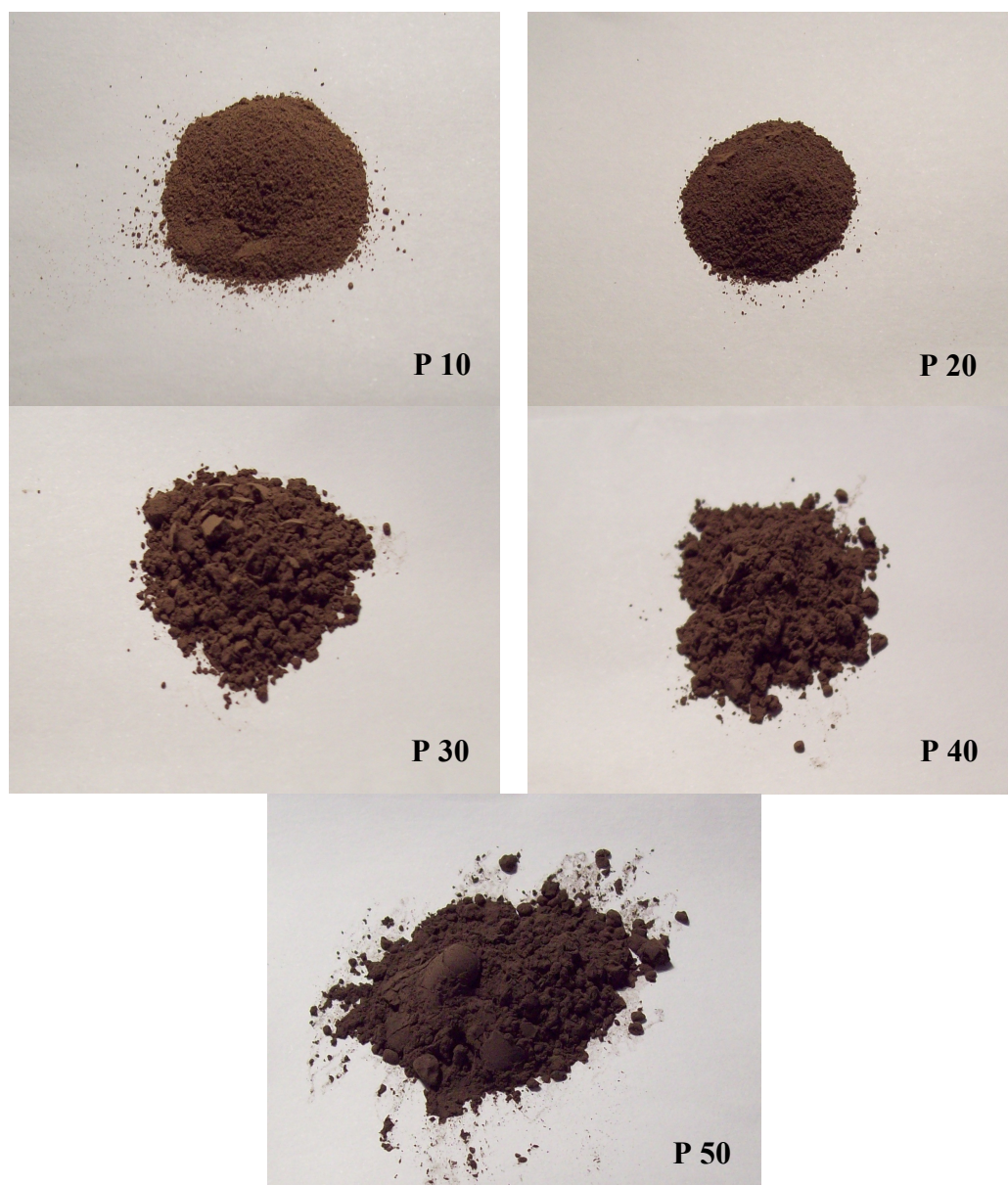


FIGURA 91 - Fotografias de amostras de pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas da marca “P”: P10, P20, P30, P40 e P50.

Cores mais intensas nos pigmentos são obtidas, aumentando-se a quantidade da pasta eletrolítica de pilhas adicionada. O aumento da quantidade de pasta eletrolítica de pilhas intensifica a tonalidade cinza rosado característica desses pigmentos.

A FIGURA 92 apresenta lado a lado fotografias de amostras de pigmentos: preparadas com  $\text{MnO}_2$  P.A (C), preparadas com pasta eletrolítica das pilhas “A” (A) e preparadas com pasta eletrolítica das pilhas “P” (P); em comparação da tonalidade

obtida nos pigmentos variando-se a origem do  $\text{MnO}_2$  utilizado na preparação das amostras.

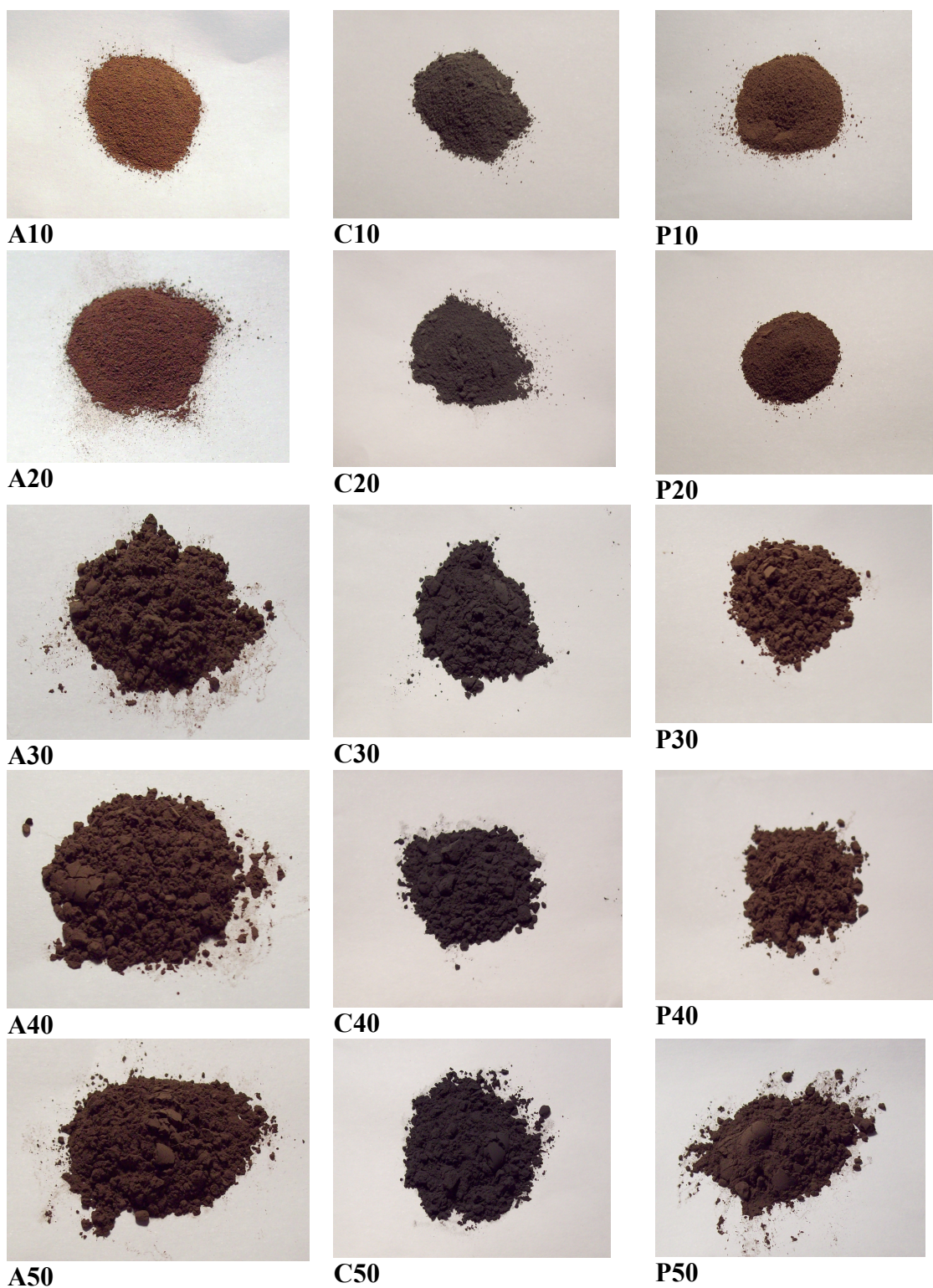


FIGURA 92 - Fotografias das amostras de pigmentos: preparadas com  $\text{MnO}_2$  P.A (C), preparadas com pasta eletrolítica das pilhas “A” (A) e preparadas com pasta eletrolítica das pilhas “P” (P) .

Os espectros de reflectância de UV-Vis para os pigmentos preparados com pasta eletrolítica de pilhas são mostrados nas FIGURAS 93 e 94.

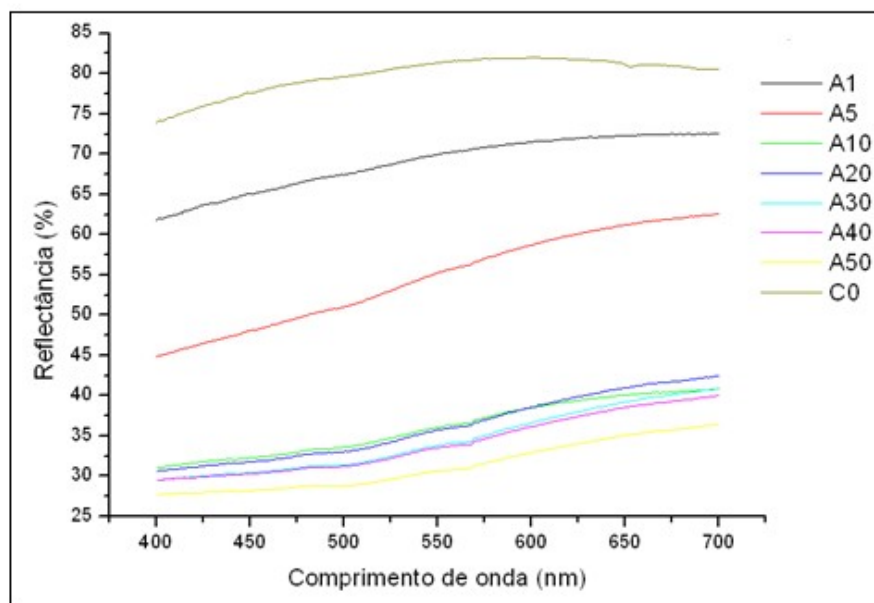


FIGURA 93 - Espectros de reflectância obtidos por UV-Vis da zirconita pura (C0) e das amostras preparadas com pasta eletrolítica das pilhas "A".

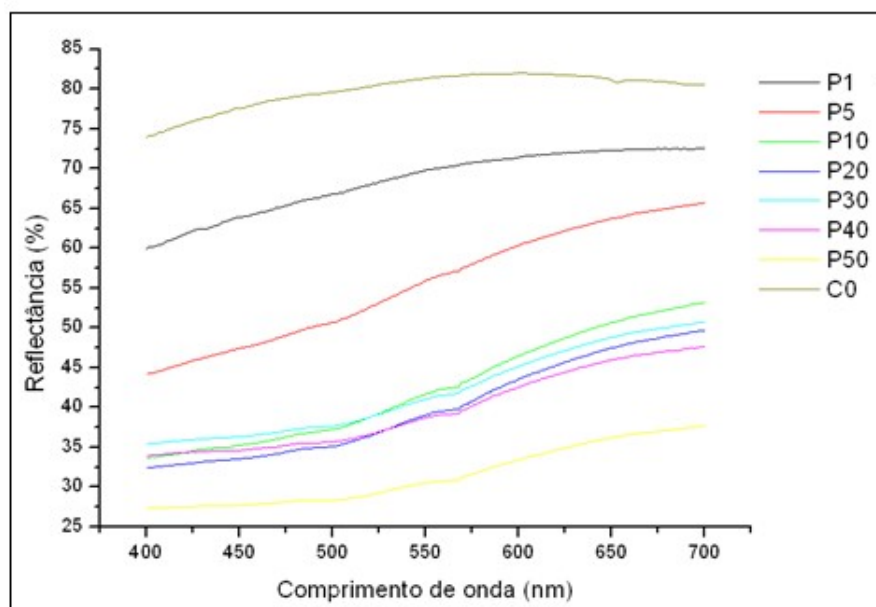


FIGURA 94 - Espectros de reflectância obtidos por UV-Vis da zirconita pura (C0) e das amostras preparadas com pasta eletrolítica das pilhas "P".

Os espectros indicaram que estes pigmentos não absorvem em um comprimento de onda específico. A reflectância aumenta a partir do comprimento de onda de 500 nm, indicando a contribuição de outras cores na tonalidade resultante.

A FIGURA 95 apresenta uma comparação entre os espectros das amostras preparadas com  $\text{MnO}_2$  P.A e as amostras preparadas com pasta eletrolítica das pilhas da marca “A”.

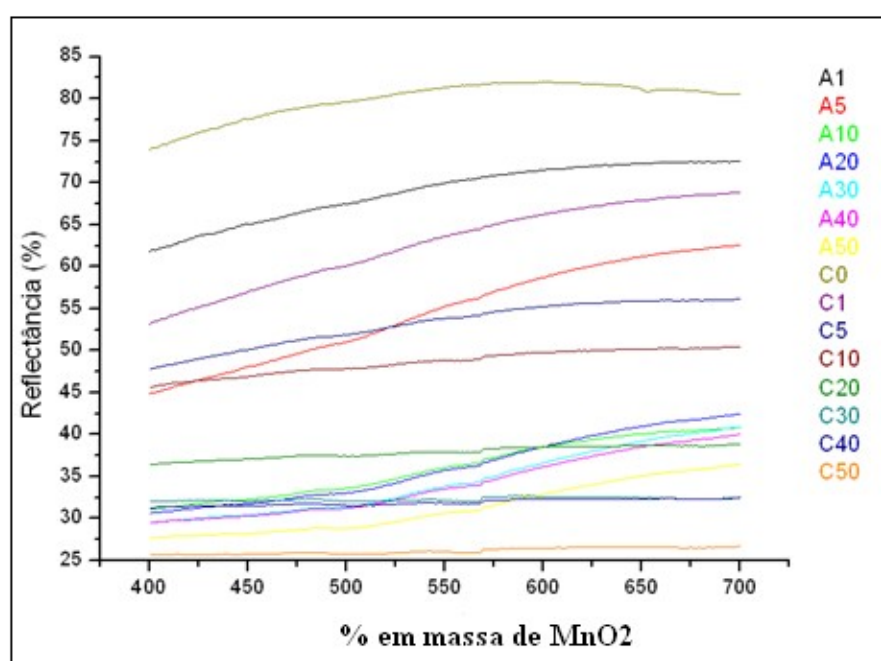


FIGURA 95 - Comparação entre os espectros de reflectância obtidos por UV-Vis da amostra de zirconita pura (C0) com as amostras de pigmentos preparadas com pasta eletrolítica das pilhas “A” (A) e as amostras preparadas com  $\text{MnO}_2$  P.A (C).

Considerando-se a faixa entre 560 e 700nm, a qual caracteriza a tonalidade cinza característica desses pigmentos, observa-se na FIGURA 95, considerando-se as mesmas concentrações em massa de  $\text{MnO}_2$  presente nas amostras, que o percentual de reflectância para os mesmos comprimentos de onda, é maior para os pigmentos preparados com pasta eletrolítica de pilhas, com exceção da amostra A10. Isso justifica o aumento da intensidade da coloração cinza para os pigmentos preparados com  $\text{MnO}_2$  P.A.

A FIGURA 96 apresenta uma comparação entre os espectros das amostras preparadas com  $\text{MnO}_2$  P.A e as amostras preparadas com pasta eletrolítica de pilhas da marca “P”.

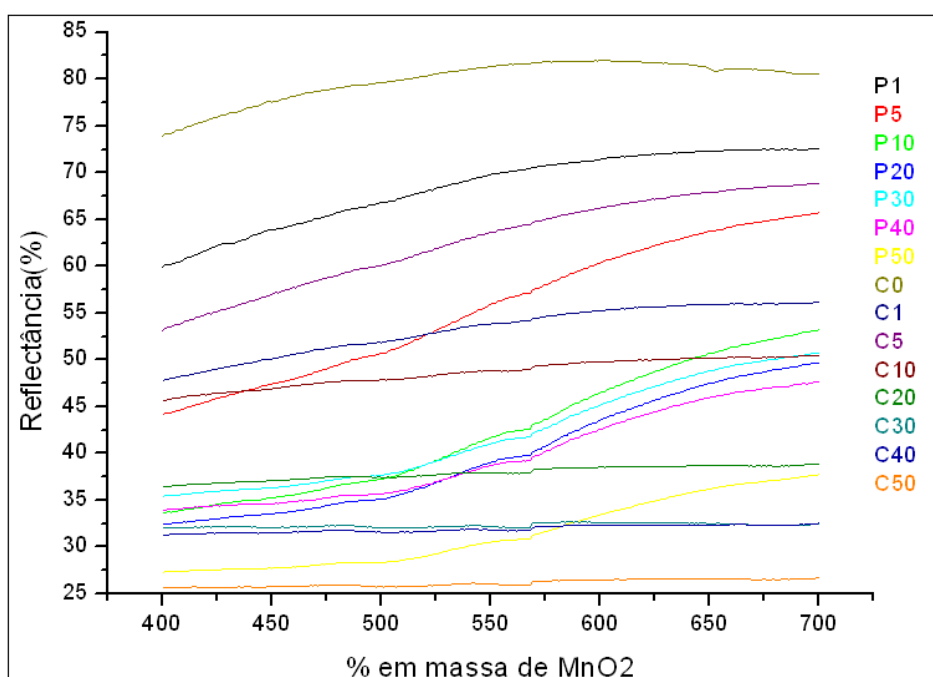


FIGURA 96 - Comparação entre os espectros de reflectância obtidos por UV-Vis da amostra de zirconita pura (C0) com as amostras de pigmentos preparadas com pasta eletrolítica das pilhas “P” (P) e as amostras preparadas com  $\text{MnO}_2$  P.A (C).

Considerando-se a faixa entre 650 e 700nm, observa-se na FIGURA 96, considerando-se as mesmas concentrações em massa de  $\text{MnO}_2$  presente nas amostras, que o percentual de reflectância para os mesmos comprimentos de onda, é maior para os pigmentos preparados com pasta eletrolítica de pilhas, com exceção da amostra P5. Para alguns comprimentos de onda na faixa entre 560 e 650nm, a amostra C10 apresenta um maior percentual de reflectância que a amostra preparada com pasta eletrolítica de pilhas na mesma concentração de  $\text{MnO}_2$ . Isso justifica o aumento da intensidade da coloração cinza para os pigmentos adicionados de  $\text{MnO}_2$  P.A.

As tabelas 25 e 26 apresentam as coordenadas colorimétricas dos pigmentos obtidos com a incorporação de pasta eletrolítica de pilhas.

TABELA 25 - Coordenadas colorimétricas dos pigmentos com incorporação de pasta eletrolítica das pilhas da marca “A”.

| <b>Amostra</b> | <b>Valor do Parâmetro L*</b> | <b>Valor do Parâmetro a*</b> | <b>Valor do Parâmetro b*</b> |
|----------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| <b>A1</b>      | 86,8294                      | 0,3626                       | 4,0536                       |
| <b>A5</b>      | 79,0775                      | 2,1150                       | 7,2212                       |
| <b>A10</b>     | 66,5933                      | 2,2407                       | 5,1159                       |
| <b>A20</b>     | 66,3871                      | 2,8490                       | 5,4854                       |
| <b>A30</b>     | 64,9758                      | 3,0362                       | 5,0403                       |
| <b>A40</b>     | 64,7173                      | 2,8464                       | 4,7788                       |
| <b>A50</b>     | 62,3772                      | 2,6880                       | 3,9092                       |

TABELA 26 - Coordenadas colorimétricas dos pigmentos com incorporação de pasta eletrolítica das pilhas da marca “P”.

| <b>Amostra</b> | <b>Valor do Parâmetro L*</b> | <b>Valor do Parâmetro a*</b> | <b>Valor do Parâmetro b*</b> |
|----------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| <b>P1</b>      | 86,6679                      | 0,3707                       | 4,8473                       |
| <b>P5</b>      | 79,4522                      | 2,9520                       | 8,5266                       |
| <b>P10</b>     | 70,7813                      | 4,4563                       | 8,1777                       |
| <b>P20</b>     | 68,9662                      | 4,4293                       | 7,3703                       |
| <b>P30</b>     | 70,4214                      | 3,9542                       | 6,1595                       |
| <b>P40</b>     | 68,7886                      | 3,9276                       | 5,5659                       |
| <b>P50</b>     | 62,3510                      | 3,5335                       | 4,5821                       |

De acordo com as TABELAS 25 e 26, observa-se que é evidente a diminuição dos valores de L\* nas amostras com maiores percentagens de MnO<sub>2</sub>. Isso indica uma maior intensificação na cor dos pigmentos, tendo em vista que L\* é o eixo de [preto (0)→branco (100)]. A respeito dos valores de a\* obtidos pela escala estendida de verde (-a) a vermelho (+a), há a predominância da cor vermelha na verde para todos os pigmentos obtidos com incorporação de pasta eletrolítica de pilhas. Sugere-se que o tom rosado dos pigmentos é devido a presença de ferro na pasta eletrolítica de pilhas. Em relação aos valores de b\* obtidos pela escala estendida de azul (-b) a amarelo (+b),

há a predominância da cor amarelo na azul para todos os pigmentos obtidos com incorporação de pasta eletrolítica de pilhas.

As FIGURAS 97 e 98 apresentam o gráfico de colorimetria  $L^*$  e ilustram o efeito da concentração de  $MnO_2$  na tonalidade dos pigmentos preparados com pasta eletrolítica de pilhas. A menor intensidade de cor das amostras preparadas com a pasta eletrolítica das pilhas “P” é justificada pelos valores menores para o parâmetro  $L^*$ .

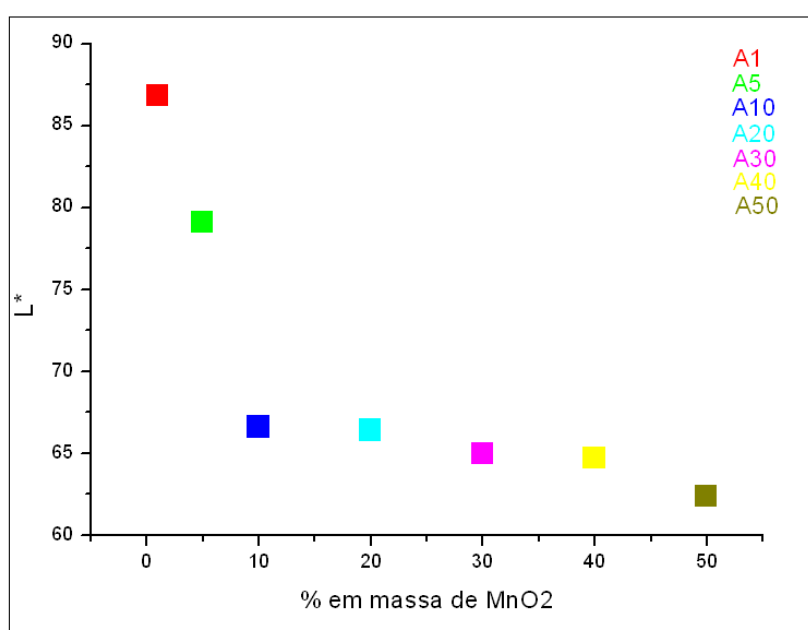


FIGURA 97 - Gráfico de colorimetria  $L^*$  ilustrando o efeito da concentração de  $MnO_2$  na tonalidade dos pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “A”.

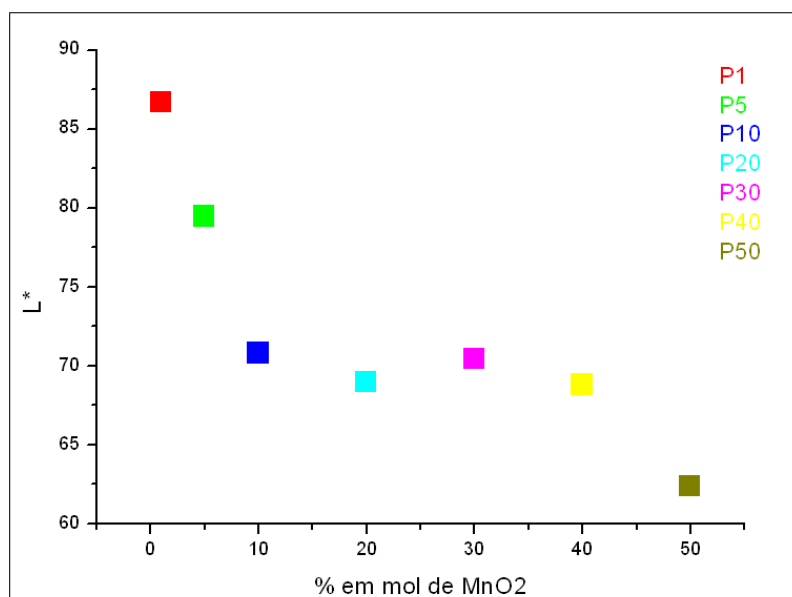


FIGURA 98 - Gráfico de colorimetria L\* ilustrando o efeito da concentração de MnO<sub>2</sub> na tonalidade dos pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “P”.

De modo geral, os valores de L\* diminuem aumentando-se a quantidade de pasta eletrolítica adicionada nos pigmentos. Assim, as amostras preparadas com uma maior quantidade de pasta eletrolítica possuem tonalidades mais intensas, tendo-se em vista que L\* é o eixo de [preto (0) → branco (100)].

As FIGURAS 99 e 100 apresentam o gráfico de colorimetria a\* e ilustram o efeito da concentração de MnO<sub>2</sub> na tonalidade dos pigmentos preparados com pasta eletrolítica de pilhas.

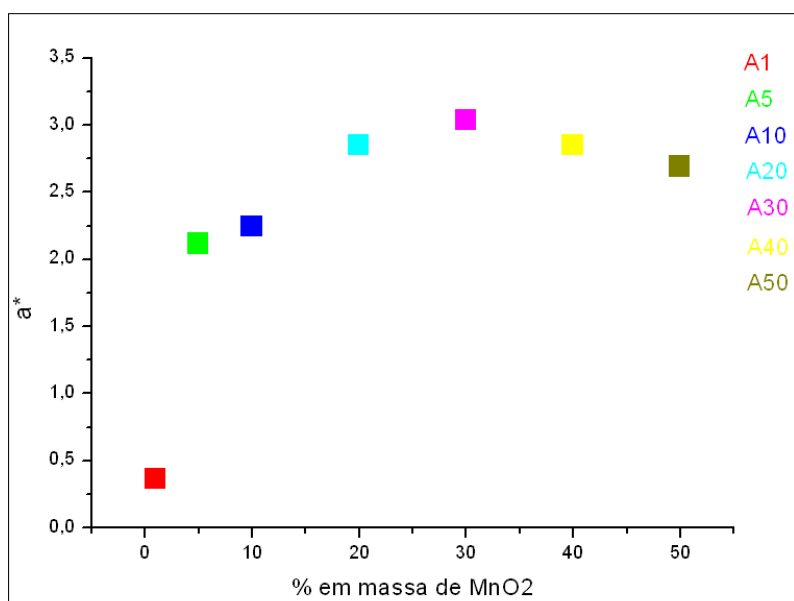


FIGURA 99 - Gráfico de colorimetria  $a^*$  ilustrando o efeito da concentração de  $MnO_2$  na tonalidade dos pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “A”.

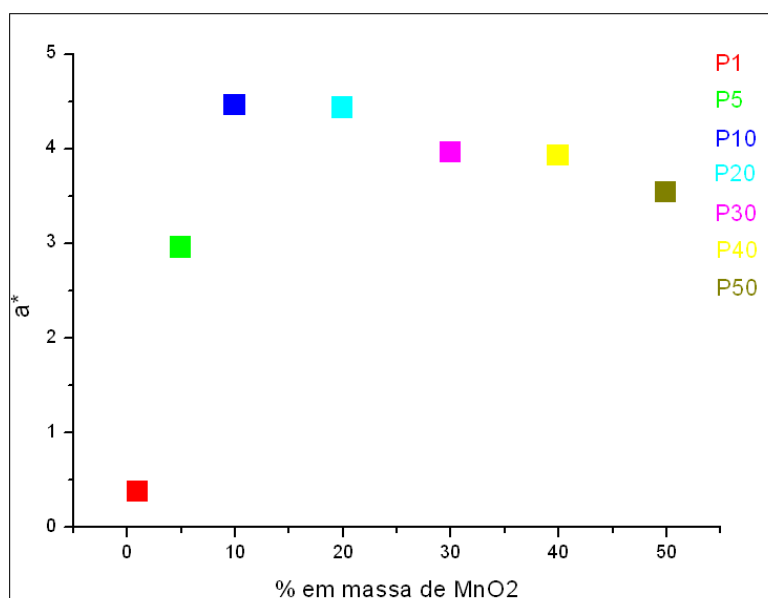


FIGURA 100 - Gráfico de colorimetria  $a^*$  ilustrando o efeito da concentração de  $MnO_2$  na tonalidade dos pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilha “P”.

Na FIGURA 99, verifica-se que se aumentando a % de  $MnO_2$ , conseqüentemente, a quantidade de pasta eletrolítica de pilhas adicionada, os valores de  $a^*$  tendem a aumentar. Porém, a partir de 40% em massa de adição de  $MnO_2$ , os valores de  $a^*$  diminuem.

Na FIGURA 100, para os pigmentos obtidos com a pasta eletrolítica das pilhas “P”, verifica-se que os valores de  $a^*$  aumentam até 10% em massa de adição de  $MnO_2$ , e a partir de 20% de adição de  $MnO_2$ , os valores de  $a^*$  tendem a diminuir.

As FIGURAS 101 e 102 apresentam o gráfico de colorimetria  $b^*$  e ilustram o efeito da concentração de  $MnO_2$  na tonalidade dos pigmentos preparados com pasta eletrolítica de pilhas.

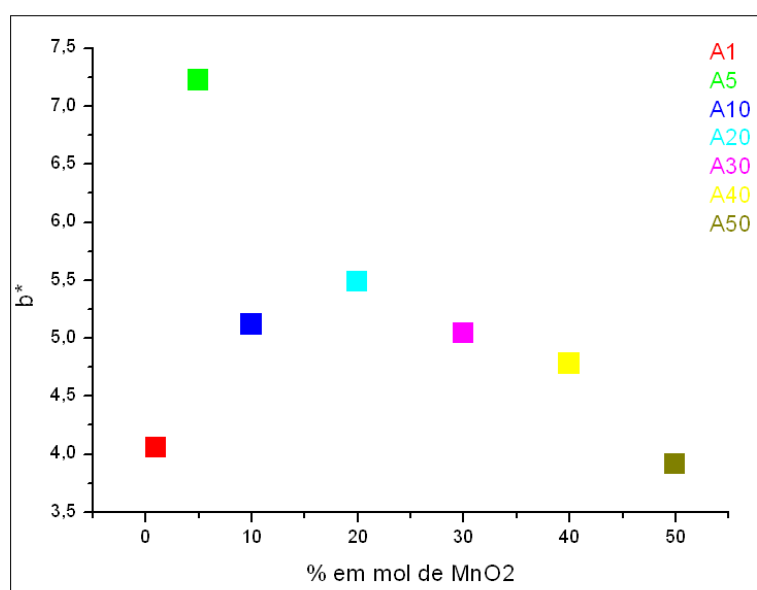


FIGURA 101 - Gráfico de colorimetria  $b^*$  ilustrando o efeito da concentração de  $MnO_2$  na tonalidade dos pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “A”.

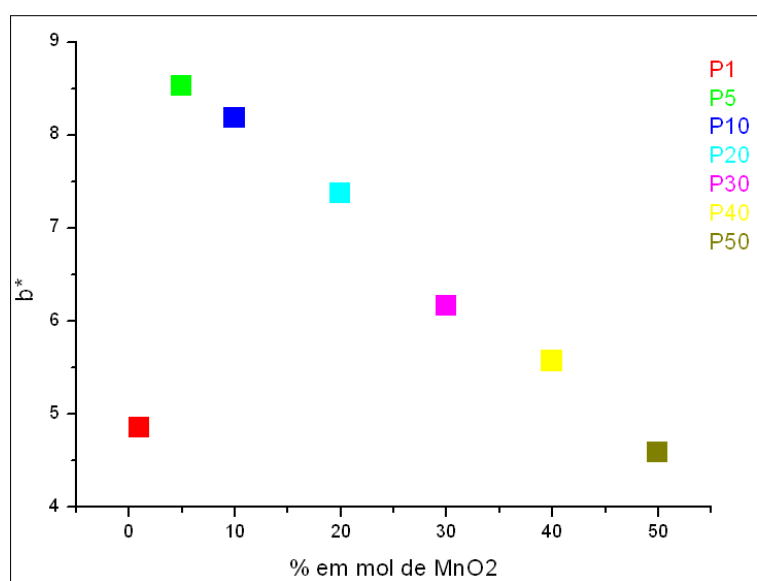


FIGURA 102 - Gráfico de colorimetria  $b^*$  ilustrando o efeito da concentração de  $MnO_2$  na tonalidade dos pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “P”.

De maneira geral, aumento-se a percentagem de adição de  $\text{MnO}_2$ , a partir da pasta eletrolítica, de 1 para 5% em massa, há um aumento considerável do parâmetro  $b^*$ . Continuando-se a aumentar a quantidade de pasta eletrolítica de pilhas adicionada, os valores de  $b^*$  tendem a diminuir.

A FIGURA 103 apresenta uma comparação através do parâmetro  $L^*$  da tonalidade dos pigmentos preparados com  $\text{MnO}_2$  P.A com os pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “A”.

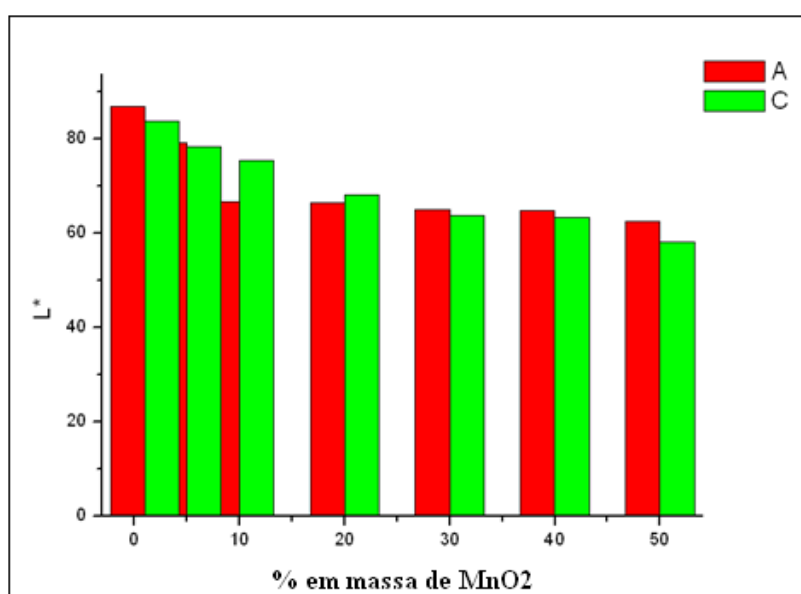


FIGURA 103 - Comparação através do parâmetro  $L^*$  da tonalidade dos pigmentos preparados com  $\text{MnO}_2$  P.A com os pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “A”.

Com exceção para as concentrações de 10 e 20% em massa de  $\text{MnO}_2$ , as amostras de pigmentos preparadas com pasta eletrolítica de pilhas apresentaram valores maiores para o parâmetro  $L^*$ . Isso justifica a menor intensidade da tonalidade dos pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “A” em relação aos preparados com  $\text{MnO}_2$  P.A.

A FIGURA 104 apresenta uma comparação através do parâmetro  $L^*$  da tonalidade dos pigmentos preparados com  $MnO_2$  P.A com os pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “P”.

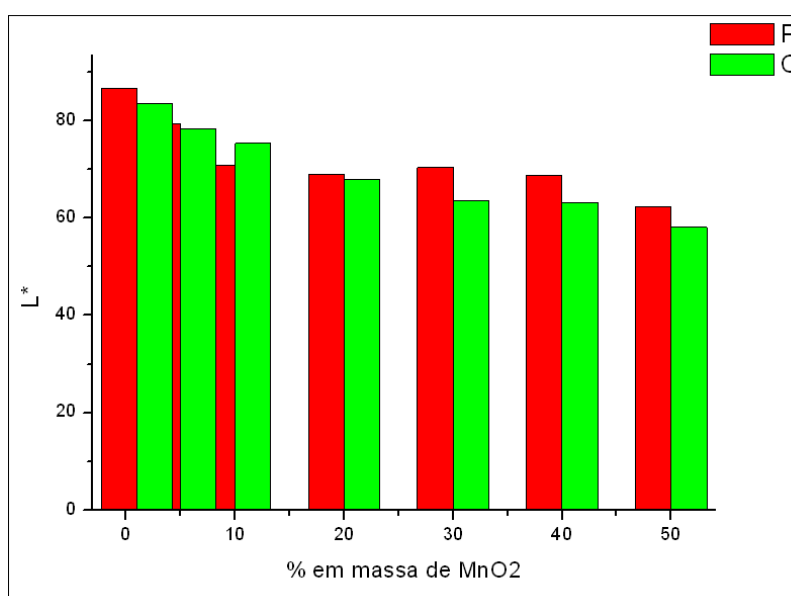


FIGURA 104 - Comparação através do parâmetro  $L^*$  da tonalidade dos pigmentos preparados com  $MnO_2$  P.A com os pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “P”.

Com exceção da concentração de 10% em massa de  $MnO_2$ , as amostras preparadas com pasta eletrolítica de pilhas apresentaram valores maiores para o parâmetro  $L^*$ . Isso justifica a menor intensidade da tonalidade dos pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “P” em relação aos pigmentos preparados com  $MnO_2$  P.A.

As coordenadas  $a^*$  e  $b^*$ , isoladamente, não são significativas para a análise de cor entre os materiais. No entanto, quanto ao caráter vermelho ( $+a$ ) apresentado pelas amostras de pigmentos, pode-se perceber claramente nas FIGURAS 105 e 106 a diferença de tonalidade entre as amostras preparadas com  $MnO_2$  P.A e as amostras preparadas com pasta eletrolítica de pilhas. O caráter vermelho é

significativamente mais intenso nas amostras de pigmentos preparadas com pasta eletrolítica de pilhas, exceto quando comparado a concentração de 1% em massa de  $\text{MnO}_2$ . Tal fato pode estar relacionado a presença de ferro nas amostras, o qual segue a seguinte ordem de concentração:  $P > A > C$ .

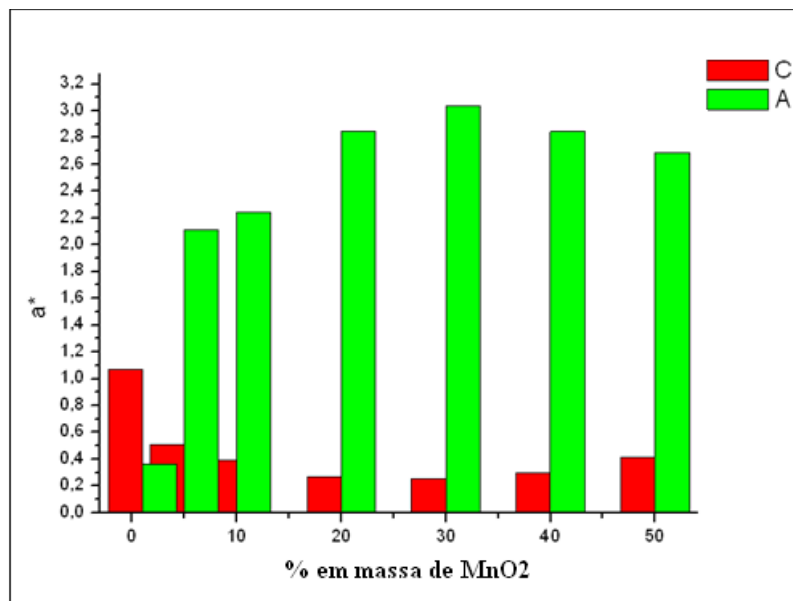


FIGURA 105 - Comparação através do parâmetro  $a^*$  da tonalidade dos pigmentos preparados com  $\text{MnO}_2$  P.A (C) com os pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas "A" (A).

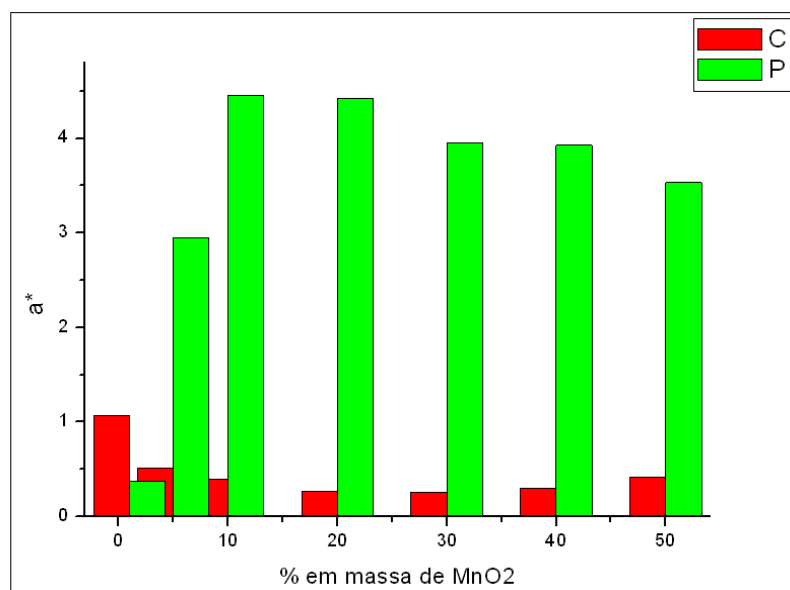


FIGURA 106 - Comparação através do parâmetro  $a^*$  da tonalidade dos pigmentos preparados com  $\text{MnO}_2$  P.A (C) com os pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas "P" (P).

A TABELA 27 mostra o valor de  $\Delta E$  (diferença de cor entre duas amostras) considerando-se os pigmentos preparados com pasta eletrolítica de pilhas da marca “A”.

A TABELA 28 mostra o valor de  $\Delta E$  considerando-se os pigmentos preparados com pasta eletrolítica de pilhas da marca “P”.

TABELA 27 - Diferença de cor entre as amostras considerando-se a variação da % em massa de  $\text{MnO}_2$  adicionado, a partir da pasta eletrolítica das pilhas da marca “A”.

| <b>Amostras comparadas</b> | <b><math>\Delta E</math></b> | <b>Diferença de cor*</b> |
|----------------------------|------------------------------|--------------------------|
| A1 e A5                    | 8,55                         | Grande                   |
| A5 e A10                   | 12,66                        | Muito grande             |
| A10 e A20                  | 0,70                         | Pequena                  |
| A20 e A30                  | 1,49                         | Pequena                  |
| A30 e A40                  | 0,41                         | Muito pequena            |
| A40 e A50                  | 2,50                         | Distinguível             |

\*Segundo Petter (2000).

TABELA 28 - Diferença de cor entre as amostras considerando-se a variação da % em massa de  $\text{MnO}_2$  adicionado, a partir da pasta eletrolítica das pilhas da marca “P”.

| <b>Amostras comparadas</b> | <b><math>\Delta E</math></b> | <b>Diferença de cor*</b> |
|----------------------------|------------------------------|--------------------------|
| P1 e P5                    | 8,50                         | Grande                   |
| P5 e P10                   | 8,80                         | Grande                   |
| P10 e P20                  | 1,98                         | Distinguível             |
| P20 e P30                  | 1,95                         | Distinguível             |
| P30 e P40                  | 1,73                         | Distinguível             |
| P40 e P50                  | 6,52                         | Grande                   |

\*Segundo Petter (2000).

Os valores de  $\Delta E$  foram obtidos como demonstra a equação 4.2 a seguir:

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (4.2)$$

A FIGURA 107 apresenta uma comparação dos valores de  $\Delta E$  apresentados pelos pigmentos preparados com  $\text{MnO}_2$  P.A com os valores de  $\Delta E$  apresentados pelos pigmentos preparados com pasta eletrolítica das pilhas “A”. Para tal, isoladamente, foram comparadas entre si as amostras de pigmentos com a seguinte

concentração em massa de  $\text{MnO}_2$ : 1 e 5%, 5 e 10%, 10 e 20%, 20 e 30%, 30 e 40% e 40 e 50%.

A FIGURA 108 apresenta uma comparação dos valores de  $\Delta E$  apresentados pelos pigmentos preparados com  $\text{MnO}_2$  P.A com os valores de  $\Delta E$  apresentados pelos pigmentos preparadas com pasta eletrolítica das pilhas “P”.

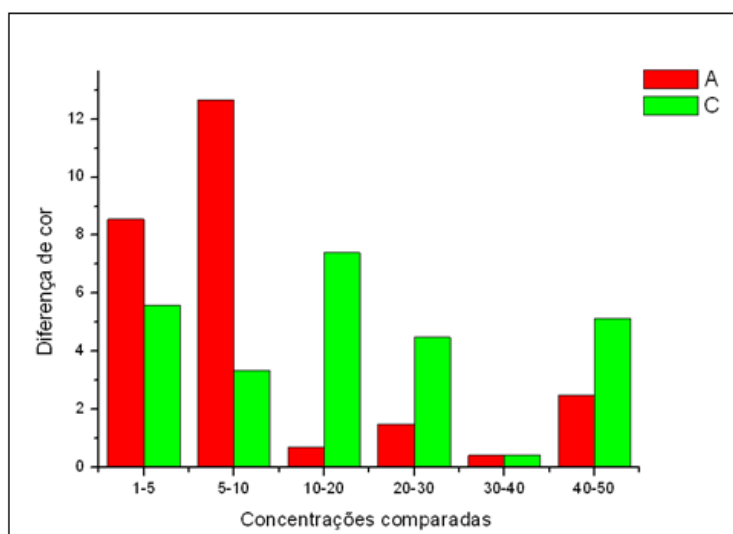


FIGURA 107 - Comparação dos valores de  $\Delta E$  entre as amostras - 1 e 5, 5 e 10, 10 e 20, 20 e 30, 30 e 40 e 40 e 50 - preparadas com  $\text{MnO}_2$  P.A (C) e as preparadas com pasta eletrolítica das pilhas “A” (A).

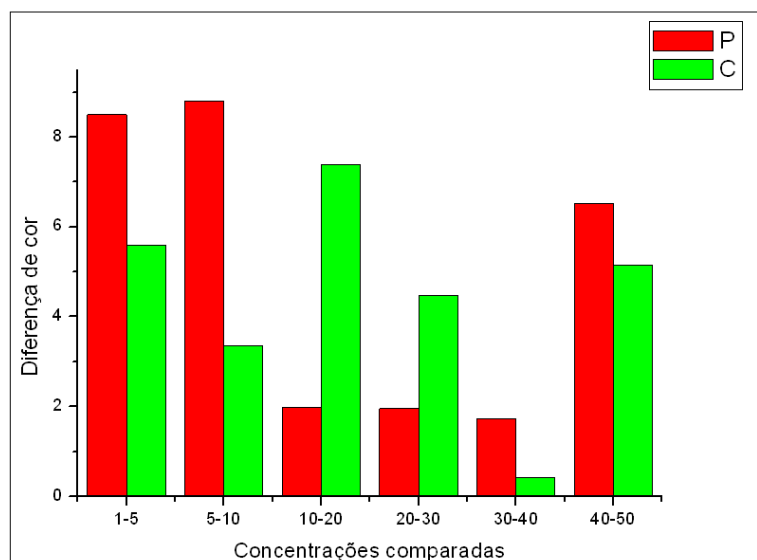


FIGURA 108 - Comparação dos valores de  $\Delta E$  entre as amostras - 1 e 5, 5 e 10, 10 e 20, 20 e 30, 30 e 40 e 40 e 50 - preparadas com  $\text{MnO}_2$  P.A (C) e as preparadas com pasta eletrolítica das pilhas “P” (P).

De maneira geral, as amostras de pigmentos preparadas com  $\text{MnO}_2$  P.A apresentaram maiores valores de diferença de cor que as amostras preparadas com pasta eletrolítica de pilhas “A”, exceto para a comparação entre as amostras cujas concentrações comparadas entre si foram 1 e 5 e 5 e 10. Neste caso o valor de diferença de cor foi superior para as amostras preparadas com pasta eletrolítica de pilhas.

Na FIGURA 108 observa-se que as amostras de pigmentos preparadas com  $\text{MnO}_2$  P.A apresentam maiores valores de diferença de cor que as amostras preparadas com pasta eletrolítica das pilhas “P”, quando as concentrações comparadas entre si são: 1-5, 10-20 e 40-50.

### 4.3 TESTES DE APLICAÇÃO

#### 4.3.1 Aplicação em placas cerâmicas

A FIGURA 109 corresponde as placas cerâmicas que foram submetidas à queima à 800°C.

O código C registrado nas placas refere-se as placas cerâmicas em cuja esmaltação em vidro foi utilizado pigmento preparado com  $\text{MnO}_2$  P.A. O número seguido do código, refere-se a % de  $\text{MnO}_2$  presente no pigmento utilizado.

As placas com o código A referem-se as placas cerâmicas em cuja esmaltação em vidro foi utilizado pigmento preparado com pasta eletrolítica de pilhas da marca “A” e as placas como código P referem-se as placas cerâmicas esmaltadas com pasta eletrolítica de pilhas da marca “P”.

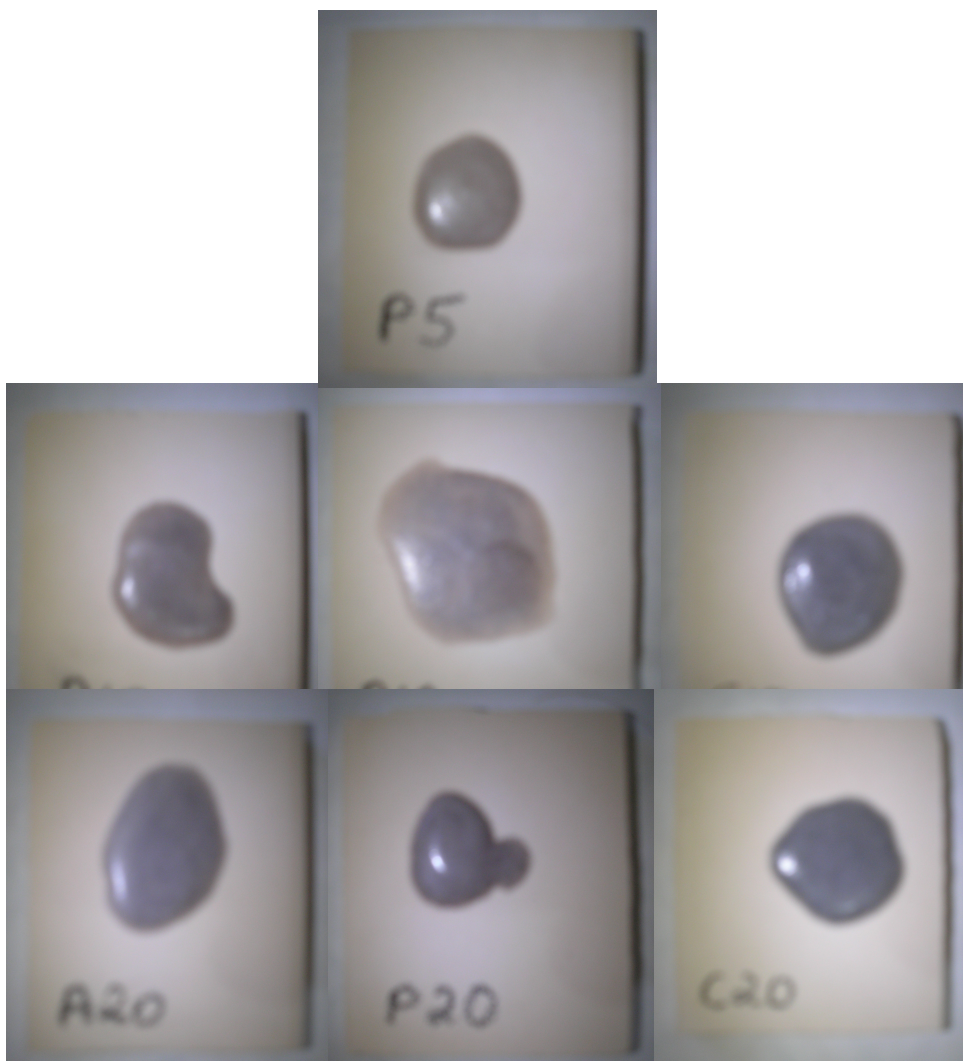


FIGURA 109 - Placas cerâmicas submetidas à queima à 800°C após receberem uma gota de esmalte de vidro moído e pigmento – preparado com  $\text{MnO}_2$  P.A (C) ou com pasta eletrolítica de pilhas (A) ou (P).

A cor desenvolvida pelo esmalte em que foram aplicados os pigmentos foi cinza. Todas as amostras cujas placas foram submetidas à queima à 800°C apresentaram coloração uniforme e uma superfície de textura lisa, sem formação de bolhas ou outros defeitos superficiais.

#### 4.3.2 Aplicação em polietileno de baixa densidade

As FIGURAS 110 a 114 mostram o resultado de aplicação do pigmento preparado com pasta eletrolítica das pilhas "A" à 50% de  $\text{MnO}_2$  (A50), em polietileno de baixa densidade.



FIGURA 110 - Resultado da aplicação à 2% do pigmento preparado com pasta eletrolítica de pilhas (A50) em PEBD– Teste “Pleno”

No teste “pleno”, a mistura de polímero virgem com o pigmento em teste à 2%, após homogeneizada à 180°C, moldada e resfriada, mostrou que o pigmento preparado com pasta eletrolítica de pilhas apresentou excelente dispersão e perfeita homogeneidade de cor (FIGURA 110). O pigmento preparado com pasta eletrolítica de pilhas apresenta resistência à temperatura de processamento das resinas termoplásticas.



FIGURA 111 - Resultado da aplicação à 2% do pigmento preparado com pasta eletrolítica de pilhas (A50) com 2% de  $\text{TiO}_2$  em PEBD – Teste “de corte”

No teste de “corte”, a mistura de polímero virgem com 2% de  $\text{TiO}_2$  e o pigmento em teste à 2%, após homogeneizada à  $180^\circ\text{C}$ , moldada e resfriada, mostrou que o pigmento preparado com pasta eletrolítica de pilhas apresenta pigmentação (FIGURA 111) ao ser misturado à um opacificante ( $\text{TiO}_2$ ).

A FIGURA 112 apresenta o concentrado de cor de PEBD obtido a partir da formulação: 48,12% de PEBD; 26,00% de  $\text{TiO}_2$ ; 0,24% de pigmento preparado com pasta eletrolítica de pilhas (com 50% em massa de  $\text{MnO}_2$ ) e 25,64% de outros componentes.



FIGURA 112 - Concentrado de cor de PEBD com 0,24% do pigmento preparado com pasta eletrolítica de pilhas (com 50% em massa de  $\text{MnO}_2$ ) – entre outros componentes.

A FIGURA 113 apresenta uma aplicação em PEBD à 2% do concentrado de cor obtido com 0,24% do pigmento preparado com pasta eletrolítica de pilhas (com 50% em massa de  $\text{MnO}_2$ ) – entre outros componentes.

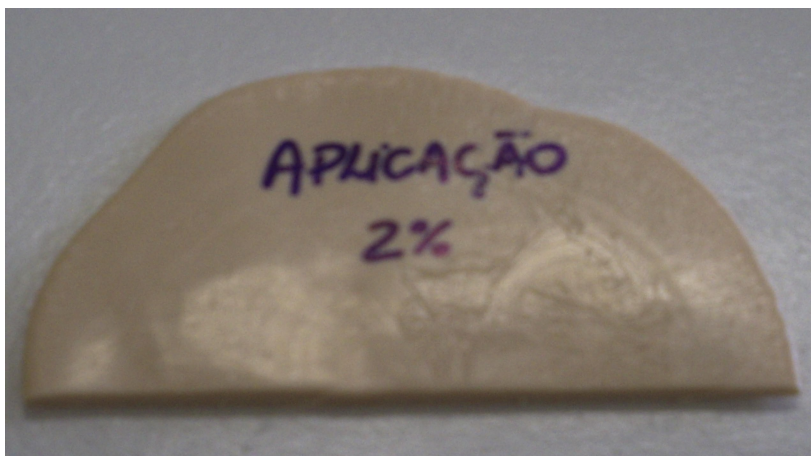


FIGURA 113 - Aplicação em PEBD à 2% do concentrado de cor obtido com 0,24% do pigmento preparado com pasta eletrolítica de pilhas (com 50% em massa de  $\text{MnO}_2$ ) – entre outros componentes.

A FIGURA 114 apresenta a tonalidade da coloração bege a ser obtida ao se aplicar industrialmente na obtenção de filmes de PEBD o concentrado de cor (FIGURA 112) à 5%.



FIGURA 114 - Filme de PEBD obtido a partir da aplicação à 5% do concentrado de cor com 0,24% do pigmento preparado com pasta eletrolítica de pilhas (com 50% em massa de  $\text{MnO}_2$ ) – entre outros componentes.

O pigmento preparado com pasta eletrolítica de pilhas apresentou perfeita dispersão no filme de PEBD.

## 5 CONCLUSÕES

### 5.1 PIGMENTOS PREPARADOS COM $\text{MnO}_2$ P.A

- Os pigmentos preparados com  $\text{MnO}_2$  P.A apresentaram a tonalidade cinza;
- As amostras de pigmentos com maior concentração de  $\text{MnO}_2$  P.A adicionado na preparação das amostras apresentaram a tonalidade cinza mais intensa;
- O processo de moagem das amostras foi essencialmente importante para a redução do tamanho médio das partículas do pigmento. A amostra com 10% em massa de  $\text{MnO}_2$  P.A foi a amostra que apresentou os menores tamanhos de partículas;
- As micrografias obtidas por MEV evidenciam que os íons de manganês estão distribuídos por toda a matriz da zirconita;
- As amostras preparadas com adição de até 40% em massa de  $\text{MnO}_2$  P.A apresentaram as mesmas fases:  $\text{ZrSiO}_4$  e  $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_6\text{Si}_3\text{O}_{12}$ . A amostra com 50% em massa de  $\text{MnO}_2$  P.A apresentou além das fases apresentadas pelas demais amostras, as fases:  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  e  $\text{MnSi}_3\text{O}_{12}$ .
- Os pigmentos aplicados em esmalte vítreo se mostraram resistentes à temperatura de queima de  $800^\circ\text{C}$ , não apresentando nenhum tipo de defeitos superficiais nas placas cerâmicas em que foram aplicados;

## 5.2 PIGMENTOS PREPARADOS COM INCORPORAÇÃO DE PASTA ELETROLÍTICA DE PILHAS

- Os resultados obtidos confirmam que é possível a obtenção pelo Método Cerâmico de pigmentos à base de zirconita utilizando pasta eletrolítica de pilhas zinco-carbono como agente cromóforo;
- Os pigmentos preparados com pasta eletrolítica de pilhas apresentam a tonalidade cinza-rosado;
- Quanto maior a quantidade de pasta eletrolítica de pilhas utilizado, mais intensa a tonalidade cinza-rosado obtida nos pigmentos;
- O processo de moagem das amostras após calcinação foi essencialmente importante para a redução do tamanho médio das partículas do pigmento. As amostras com 40% em massa de  $\text{MnO}_2$  de pasta eletrolítica apresentaram partículas com o menor diâmetro médio;
- As micrografias obtidas por MEV mostram que os íons cromóforos estão distribuídos por toda a matriz da zirconita;
- A reação em estado sólido levou à formação de várias fases secundárias nos pigmentos, resultado da reação da zirconita com os óxidos majoritários constituintes do resíduo:  $\text{MnO}$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . As fases secundárias formadas nos pigmentos diferiram entre as amostras.
- Os pigmentos aplicados em esmalte vítreo se mostraram resistentes à temperatura de queima de  $800^\circ\text{C}$ , não apresentando nenhum tipo de defeitos superficiais nas placas cerâmicas em que foram aplicados;
- A aplicação dos pigmentos em polietileno de baixa densidade provou ser adequada, apresentando excelente dispersão, homogeneidade de cor e

resistência dos pigmentos à temperatura de processamento ( $180^{\circ}\text{C}$ ) de resinas termoplásticas;

## 6 REFERÊNCIAS

ABIQUIM – **Associação Brasileira da Indústria Química**. Aplicações. Disponível em: <[http://www.abiquim.org.br/corantes/cor\\_aplicacoes.asp](http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_aplicacoes.asp)>. Acesso em: 02 dez. 2008.

ADAMS, A. P, AMOS, C. K. Batteries. In: LUND, Herbert F. **Recycling Handbook**. New York: McGraw, 1993.

AFONSO, J. C.; BARANDAS, A. P. M. G.; da SILVA, G. A. P.; da FONSECA, S. G. Processamento da Pasta Eletrolítica de Pilhas Usadas. **Quim. Nova**, Vol. 26, No. 4, 573-577, 2003.

AGUIAR, R., “Desenvolvimento do Pigmento Condutor  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$  e sua Aplicação em Vidrados Semicondutores”, **Cerâmica**, v.50, n. 314, 2004.

AMETHYST GALLERIES – The Tetragonal System. Disponível em: <<http://www.galleries.com/minerals/Symmetry/tetragon.htm>>. Acesso em 1 nov. 2008.

ATKINS, P.W. Physical Chemistry, 6<sup>th</sup> Ed., **Oxford University Press** (1998).

ATKINS, P. Líquidos e sólidos. In: Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: **Bookman**, 2001, p. 337-338.

ATKINSON, A.; DOORBOR, J.; SEGAL, D.L. & WHITE, P.J. Sol-Gel Ceramics Pigments. **Key Engineering Materials**, 1998,150, 15-20.

ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry, **Departamento of Health & Human Services Syracuse**, 2002.

AZEVEDO, E. **Síntese e Caracterização de Pigmentos Cerâmicos Silicato de Cobalto obtido por métodos Químicos**. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais- UFSCar, 2000. Tese de doutorado, 120p.

BADENES, J.A.; VICENT, J.B.; LLUSAR, M.; TENA, M.A.; MONROS, G.; The nature Pr-ZrSiO<sub>4</sub> yellow ceramic pigment. **J. Máster. Sci.**; 37: 1413-1420, 2002.

BAKARDJIEVA,S.; BEZDIEKA,P.; VORM, T.G.P. Reductive dissolution of microparticulate manganese oxides. **J. State Electrochem**, v. 4, 2000, p. 306-313.

BARNETT, J. R., Miller S. and Pearce, E. “Colour and Art: a Brief History of Pigments”. **Optics & Laser Technology**, v. 38, n. 4-6, pp. 445-453, 2006.

BERNARDI, M.J.B.;CAVA, S.; PAIVA-SANTOS, C.O.; LEITE, E.R.; PASKUCIMAS, C.A & LONGO, E. Comparison of the Blue Pigments by Two Different Methods. **J. Eur. Ceram. Soc.** 2002, **22**(16) 2911-2919.

BIFFI, G., "O grês porcelanato: manual de fabricação e técnicas de emprego", São Paulo – SP, **Faenza Editrica do Brasil**, LTDA, 2002.

BILLMEYER, F. W. Principles of color technology. 2.ed. New York: **John Wiley Sons**, 1981. 240p.

BONDIOLI, F. et al. Inorganic pigment for ceramic application: new systems and synthesis methods. In: **Congresso Argentino e Internacional de Ceramica, Vidro e Refratário**, p.10, 2000.

BONDIOLI, F. et al. Synthesis of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /silica red inorganic inclusion pigments for ceramic applications. **Materials Research Bulletin**, v.33, n. 5, p. 723-29, 1998.

BONDIOLI, F., MANFREDINI, T. and SILIGARDI, C., "New Glass-Ceramic Inclusion Pigment", **Journal of American Ceramic Society**, v. 88, n. 4, pp. 1070-1071, 2005.

BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A.P.N. "Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial". **Cerâmica Industrial**, v. 3, n. 4-6, pág. 4-6, 1998.

BORGET, J. B. Influência da queima na variação de tonalidade de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica industrial**, v.4, n.6, p. 47-49, jan./dez. 1999.

BOZANO, D. F. **Preparação e Caracterização de Cerâmica Tipo Mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ ) pelo Processo Sol-Gel**. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química, USP, 1991. Dissertação de mestrado, 127p.

BUITTERMAN, W. and FOSTER, W.R. "Zircon Stability and the  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  Phase Diagram," **Amt. Mineral.**, 52 [May June] 88()-85 (1967).

BURGYAN, A.; EPPLER, R.A. Classification of Mixed-metal-oxide inorganic pigments. **Ceramic Bulletin**, v.62, n.9, 1983, p.1001-03.

BRADY, J. E.; General Chemistry Principles and Structure, 5ª ed., **John Wiley & Sons**: New York, 1982, cap. 18.

BRENNIMAN, G. R. et al. Automotive and household batteries. In: KREITH, Frank. **Handbook of Solid Waste Management**. New York: McGraw-Hill, 1994. p.9.149-9.162.

CABRELON, M.D.; ZAUBERAS R.T.; BOSCHI, A.O. Influencia da temperatura e do método de mistura na formação do  $\text{ZrSiO}_4$  via reação em estado sólido. **Cerâmica** 53(2007) 83-88.

CALLISTER JR., W. D - Materials Science and Engineering - Fourth Edition, **John Wiley & Sons**, pág.692-717, 1997.

CARDA, J. Nuevos Productos y Tecnologías de Esmaltes y Pigmentos Cerâmicos. Castellon: **Faenza Editrice Ibérica**, 2001. 96p.

CASALI, G. P. **Pigmentos de  $\text{TiO}_2$  dopado com os metais de Transição Cromo e Manganês**. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química- UFSCar, 2001. Dissertação de mestrado, 85 p.

CASQUEIRA, R.G; SANTOS, S.F. Pigmentos Inorgânicos: Propriedades, Métodos de Síntese e Aplicações. **Série Rochas e Minerais Industriais**. CETEM. 2008.

CAVA, S.;TEBCHERANI, S.M.; PIANARO, S.A.; PASKOCIMAS,C. A.; LONGO E.; VARELA, J.A. Síntese e Caracterização do sistema  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  com adição de cobalto para uso como pigmentos cerâmicos. **Revista Cerâmica**. 51: p. 302-307, 2005.

CAVA, S.S. **Síntese de Pigmentos Nanométricos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopado com Cobalto e Cromo**. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química- UFSCar, 2003. Tese de doutorado, 117 p.

CONAMA 1999a – Brasil. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 257, de 30.06.99: dispõe sobre o descarte e o gerenciamento ambientalmente adequado de pilhas e baterias usadas, no que tange à coleta, reutilização reciclagem, tratamento, ou disposição final. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 22 jun.1999.

CONAMA 1999b – Brasil. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 263, de 12.11.99: dispõe sobre a inclusão, na Resolução Conama 257/99, das pilhas miniatura e botão, estabelecendo limites do teor de mercúrio por elemento. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 12 nov.1999.

CORTES, E.C.T.; J. Ascencien Montoya de la Fuente, and J.M. MORENO. Solid-Solution Formation in the Synthesis of Fe-Zircon. **J. Am Ceram Soc.**, 87 [14] 612-16 (2004).

**Cristais geminados**. Disponível em: < <http://www.tele.ed.nom.br/rx/twin14.html> > . Acesso em: 25 jan 2007.

DCMA. Classification and chemical description of the mixed metal oxide inorganic colored pigments, 2 ed., Metal oxides and ceramics colors subcommittee. **Dry Colors Manufactures**. Assn. Washington, 1982.

DEMIRAY, T.; NATH, D.K.; HUMMEL, F.A.; Zircon-Vanadium blue pigment. **J. Am. Ceram. Soc.**, 1970, 53, 1.

DESAI, B. D.; FERNANDES, J. B.; and DALAL, V. N. K. **J. Power Sources**, 16 (1985) 1.

**Difração de Raios X: Monocristais**. Disponível em: < <http://ca.iq.usp.br/conteudo2.php> > . Acesso em: 10dez 2006.

DIMITROV, T.; GEORGIEVA, L; VASSILEV, S.; Study of ceramic pigments from the  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  system. **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.**; 42: 235-237, 2003.

DNPM. Departamento Nacional da Produção Mineral. **Sumário Mineral Brasileiro**. Brasília, 2004.

DONNE, S.; FREDLEIN, R.; LAWRENCE, G.; SWINKELS, D. and TYE, F. L. **Prog. Batteries Battery Mater.**, 13 (1994) 113.

DUART, S. Rio ganha sistema para coleta do lixo 'hi-tech'. **O Globo**, Rio de Janeiro, 5 jul. 1998, p.28.

EMILIANI, G.P.; & CORBARA, F. Tecnologia cerâmica: Le Materie Prime. **Ed. Gruppo Editoriale Faenza Editrice**, Faenza(Italia), 1999.

EPPLER, R. A.; EPPLER, D. R. Glazes and Glass Coatings, **The Am. Ceram. Soc.**, Westerville, OH (2000).

ESCRIBANO, P. CARDA, J. CORDONCILLO, E. **Esmaltes y Pigmentos cerámicos**. Castellon. Faenza Editrice Ibérica, 2001 p 189-242.

ESTRELA, S. P. **Diagnóstico de resíduos sólidos industriais em Santa Catarina**. 1996. 181f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

EVANS, W.D.J. Ceramic pigments. A structural approach. **Brit. Ceram. Trans. J.** v.67, p. 394-419, 1968.

FINCH, C.B.; HANCHAR, J.M.; HOSKIN, P.W.O e BURNS P.C. Rare earth elements in synthetic zircon. part2. a single crystal x-ray study of xenotime substitution. **Am Mineral**, 86:681-689, 2001.

FISHBEIN, B. **Industry Program to Collect Nickel-Cadmium (Ni-Cd) Batteries [online]**. 1998, [cited May 1998].

FTIAN, L.; SHAOQIU,Z.; ZHENDONG, T. Study on zircon-based ceramic pigments synthesized by PDZ material. **China Ceramics**, 1995, 31 (5), 1-4.

FURUKAWA, S., MASUI, T. and IMANAKA, N. "Synthesis of New Environment-Friendly Yellow Pigments", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 418, n. 1-2, pp. 255-258, 2006.

FRANZESE, K. BHARUCHA, N. The Zinc-Carbon (Leclanché) Cell. In: LINDEN, David. **Handbook of Batteries and Fuel Cells**. New York: McGraw-Hill, 1984. Cap.5.

GAMA, L. et al, In: **Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Paraíba, Ago. 2003, p.859.

GARNAR, T. E. Industrial Minerals and Rocks. 6<sup>a</sup> ed. New York: Donald D. Carr Senior Editor. **Zirconium and hafnium minerals**, p.1159-1165, 1994.

GESENHUES, J. U. **Colloid Interface Sci.** 168 (1994) 428-436.

GONÇALVES, E.; SERFATY, A. Perfil analítico do manganês. Brasília. Departamento Nacional da Produção Mineral. **DNPM**, 1976. Boletim, n.37.149p.

GONÇALVES, P.R.G., RANGEL<sup>1</sup>, M. M. OLIVEIRA<sup>1</sup>, AZEVEDO, E.<sup>1</sup>, Santos, L. P. S<sup>2</sup>, LONGO, E. Síntese de pigmentos pretos à base de Fe, Co e Cr pela rota dos precursores poliméricos. **Cerâmica** 52.(2006) 293-297.

GOMES, V. **Desenvolvimento e Caracterização de Pigmentos Cerâmicos baseados em Alumina e Mulita obtidos a partir de Lama de Anodização de Alumínio**. Florianópolis, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais.UFSC, 2005. Tese de doutorado, 116p.

GOPALAKRISHNA, J.; RAO, C.N.R. Reactivity of Solids: New Directions in Solid State Chemistry, 2<sup>nd</sup> Ed. **Indian Institute of Science**, Bangalore, Cap. 8 (1997) 489-493.

GORGULHO, H.F.; GARCIA, J.S. Síntese de um óxido a base de manganês e estudo de seu comportamento eletroquímico em eletrólito de ZnSO<sub>4</sub>. In: **XIV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química** – MG, Uberlândia, MG., p.31.

HAZEN, R.M e FINGER, L.W. Crystal struture and compressibility of zircon at high pressure. **Am. Mineral**, 64:196-201, 1979.

HEINE, H. In: Industrial Inorganic Pigments. Introdution. 2ed. Alemanha: **Gunter Buxbaum**, 1998, p 1-40.

HERNÁNDEZ, M. et al., “Effect of an Inhibitive Pigment Zinc-Aluminum-Phosphate (ZAP) on the Corrosion Mechanisms of Steel in Waterborne Coatings”, **Progress In Organic Coatings**,v. 56, n. 2, pp. 199-206, 2006.

HO, H. W.; LIU, H. C.; CHEN, H. C.; YEN, K. S. Characterization of electrolytic tin dioxide deposition on Pt for lithium ion battery applications. **Surface & Coatings Technology**, v. 201 p. 7100-7106, 2007.

HURD, D. J.; MUCHNICK, D. M.; SCHEDLER, M. F.; MELE, T.; **Recycling of consumer dry cell batteries**, 1<sup>st</sup> ed., Noyes Data Corporation: New Jersey, 1993.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE, Rio de Janeiro. **Contagem da população – 1996**[online]. 1998. Available from World Wide Web:

<http://www.ibge.gov.br/ibge/estatisticaxpopulação/contagem/características/brtab1.sh>  
[tm](http://www.ibge.gov.br/ibge/estatisticaxpopulação/contagem/características/brtab1.sh).

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS – IPT, São Paulo. **Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado**. 1. ed. São Paulo: CEMPRE, 1995

JCPDS – International Centre for Diffraction Data 2001, *Advancers in X-Ray Analysis*, **Vol.44**, p. 241.

KAKIHANA, M. & YOSHIMURA, M. Synthesis and Characteristics of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymer Complex Method. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**. 1999, **72**, 1427-1443.

KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. Introduction to Ceramics, **John Wiley & Sons**, New York (1973).

KWON, T.H.; PARK, S.H.; RYO, J.Y.; CHOI, H.H. "Zinc oxide with thin film doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$  as sensitive sensor for trimethylamine gas". **Sensor Actuat. B-Chem.**; 46(2): 75-80, 1998.

KISS, A. et al. **Soluções para Melhoria da Estabilidade de Corantes em Vidradros Cerâmicos**. Criciúma, CERDEC, 1998,15p.

LAURINDO, E. A.; AMARAL, F. A.; DOS SANTOS, M. L.; FERRACIN, L. C.; CARUBELLI\*, A; BOCCHI, N. e ROCHA-FILHO, R. C.. Produção de dióxido de manganês eletrolítico para uso em baterias de lítio. **Quím. Nova** vol.22 n.4 São Paulo July/Aug. 1999.

LIDA, YU.; CHUNRONG, LI. Manual Tecnológica de Baldosa y Tesa, Editor de Internacional Prospecta. Xian, China, 1993. **J. Am Ceram Soc.**, 87 [ 4]12-16 (2004)

LINOCOLOR CORPORATE. Colorcan. Disponível em: <http://www.linocolor.com>. Acesso em 10 nov. 2008.

LIU, B. THOMAS, P.S.; WILLIAMS, R.P e DONNE, S.W. Thermal Characterization of Chemically reduced electrolytic Manganese Dioxide. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, V.80, 2005, p. 652-629.

LOPES, K. P. **Desenvolvimento de Pigmentos Nanométricos Encapsulados**. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química, UFScar, 2004. Dissertação de mestrado, 15p.

LÓPES, P.E.; CASTELLÓ, J.B.C.; CORDONCILLO, E.C. **Esmaltes Y Pigmentos Cerámicos**. Castellón: Faenza Editrice Ibérica, Tomo I, 2001. 300p

LORENZI G, BALDI G, DI BENEDETTO F, FASO V, PARDI LA, ROMANELLI M. ( Hfepr)-E-2 Investigation of a Cr-Bearing Gahnite Pigment. **Journal of the European ceramic Society**, 2006. 317-321.

MANFREDINI, T. et al. Pigmentos inorgânicos: projeto, produção e aplicação industrial. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 3, n. 4-6, p. 13-17, 1998.

MARTINS, S. Campanha contra o lixo tóxico. **Jornal do Brasil**, Rio de Janeiro, 2 fev. 2000. Caderno Brasil, p.6.

MCMICHEL, F.C., HENDERSON, C. **Recycling batteries**. *IEEE Spectrum*, p.35-42, Feb. 1998.

MELCHIADES, F.G; BOSCHI, A.O. Cores e Tonalidades em Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, 4 (1-6) Janeiro/Dezembro, 1999.

MELO D. M. A.; CUNHA, J. D.; FERNANDES, J. D. G.; BERNARDI, M. I. B.; MELO, .M. A. F.; MARTINELLI, A. E. **Mater. Res. Bull.** **38** (2003) 1559-1564.

MILANEZ, K.W. **Incorporação de resíduo de galvanoplastia na produção de pigmentos inorgânicos**. Florianópolis, SC, 2003. Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina, 2003. 75p

MONRÓS, G. BADENES, J. A.; GARCÍA, A.; TENA, M. A.; El Color de la Cerámica: nuevos mecanismos em pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica. Castellón. **Publicación de la Universidad Jaume I**, 2003, 186p.

MONTEDO, O. R. K. et al, "Obtenção de Pigmentos de Óxido de Ferro a partir de Resíduos Siderúrgicos", In: **Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, pág. 1-7, 2004.

NAGA, S. M. .; AHMED FARAG, I. S. & LBRAHIM, D. M. Chromium-Zircon Pigment. **Ceramics International** 21 (1995) 51-57.

NASSAU, K.; The physics and chemistry of colors: the fifteen cause of color. New York. **John Wiley and Sons**, 1983.

NINA, K. Raw Materials for Pigments, Fillers & Extenders, 3<sup>rd</sup> ed. Published by **Industrial Minerals Information Limited**, United Kingdom, 1999.

NUNES, M. G. et al, "Pigmento de Óxido de Ferro Dopado com Cério e Praseodímio", In: Anais do 16º, **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais**, pág 1134-1140, 2002.

NYMAN, H. HYDE B.G e ANDERSON S. Zircon, anhydrite, scheelite and some related structures containing bisdisphenoids. **Acta Crystallogr**, B 40:441-447, 1984.

PAVLIK JR, R.S e HOLLAND, H.J. Thermal Decomposition of zircon Refractories. **J. Am. Ceram. Soc.** 84 (12), 2001, p. 2930-2936.

PAWLICKI, E. J. & SAAD, E. Color Matching in ceramic glaze Systems. **Ceram, Eng.Sci. Proc**, 1994, 15(1) 239-248.

PECHINI, M.P. Method of Preparing Lead and Alkaline-Earth Titanates and Niobates and Coatings Method Using the Same to form a Capacitor, **US Pat.** 3.330.697 (1967).

PÉREZ, E.A. Apuntes de esmaltes y colores cerâmicos – **Cerâmica Industrial**. Instituto de Formacion Profesional de Castellón, Espana, 1991.

PETTER, O. C. e GLIESE, R. **Curso de Fundamentos de Colorimetria**. Laboratório de Processamento Mineral, UFRGS, 27 e 28 nov. 2000.

PÍCON, F. C. et al. Síntese de Pigmentos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Dopada com Cromo. In: ANAIS DO 16º **CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS**, 2002, São Carlos, SP, p.1506-1512.

PISTOIA, G.; ANTONINI, A.; ZANE, D.; PASQUALI, M.; **J. Power Souces**, 1995, 56, 37.

POINSIGNON, C.; AMARILLA, J. M.; TEDJAR, F.; **Solid State Ionics** 1994, 70/71, 649.

RAMALHO, M.A. F et al. Síntese de pigmentos inorgânicos nanométricos de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  dopado com ferro, in: Anais do **48º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2004, Paraná, p. 1-11.

RANGEL, J. H. G. **“Síntese e Caracterização de Filmes Finos de  $\text{PbLaTiO}_3$  para Aplicação Óptica”**, Tese de Doutorado, Departamento de Química, Universidade Federal de S. Carlos, SP (2002)

REIDLER, N. M. V. L. Percepção da população sobre os riscos do descarte inadequado de pilhas e baterias usadas. **XXVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitária e Ambiental**. México, 2002.

RETHINARAJ, J.; P.; VISVANATHAN, S.; **Mater. Chem. Phys.** 1991, 27, 337.

ROBINSON, K.; GIBBS, G.V.; RIBBE, P.H. The structure of zircon: a comparison with garnet. **Am Mineral**, 56: 782-790, 1971.

RYAN, W.; RADFORD, C. – Whitewares – Production, testing and quality control – First Edition, **Pergamon Press**, pág. 271-283, 1987.

SALA Colore, **Pigmenti, Colorazione em Ceramica**, Editora SALA srl, Modena-Itália, 2003.

SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C de.; DUTRA, A. J. B.; PENNA, M. T. M. 24. MANGANÊS. **Rochas e Minerais Industriais**. CETEM, 2005.

SCHARF, R. Baterias velhas voltam às fábricas. **Gazeta Mercantil**, São Paulo, 13 mar.2000. Caderno Nacional, p.A-10.

SHOYAMA, M.; MATSUMOTO, N.; HASHIMOTO, T.; NASU, H. and KAMIYA, K. 'Sol-Gel Synthesis of Zircon-Effect of Addition of Lithium Ions,' **J. Mater. Sci.**, 33,4821-28 (1998).

SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W.; LANGFORD, C.T. Inorganic Chemistry. **Oxford University Press**, 1994.

SILVA, M.B.F. **Zirconio**. Disponível em: <http://www.dnrm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/zirconio.pdf>. Acesso em: 09 jan. 2008.

SILVEIRA, C.A. da.; SILVA, M.R.A.; SILVA, M.R e GIMENES, R. Reciclagem de pasta eletrolítica na síntese de materiais magnéticos por método químico. **Instituto de Ciências Exatas Universidade Federal de Itajubá**, 2008.

SINGHAL, A. On Nanoparticle Aggregation During Vapor Phase Synthesis. *Nanostructured Materials*. 1999, **11**(4), 545-552.

SPINELLI, A. **Síntese de pigmento cerâmico contendo óxido de ferro**. 2002. 75f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

STEFANI, R. **Pigmentos Cerâmicos Rosa de Cromo-Estanho**. São Paulo, SP, 1997. Tese. Universidade Federal de São Carlos, 1997, 104 p.

SULASSI, H.S.L; **Centros de cor, centros paramagnéticos, e centros de luminescência dependentes de defeitos em zirconita**. 2005. São Paulo. Tese. Departamento de Física. Universidade de São Paulo.

TCHOBANOGLIOUS, G, THEISEN, H, VIGIL, S. A. **Integrated Solid Waste Management**. Singapore: McGraw-Hill, 1993. p.762-763.

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

TOZZI, N. – Smalti Ceramici – **Gruppo Editoriale Faenza Editrice**, Bologna, Itália, 1992.

ULLMANN, F. Manganese and manganese alloys. In: **Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Germany, VCH, Weinheim, 1985. v. 161, p. 77-133.

VALENTIN, C.; SALAS, M.; ALARCON, J.; V-ZrSiO<sub>4</sub> solids solutions prepared from colidals gels synthesis and Characterization, **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.**, 37: 39-46, 1998.

WENLI, Z.; JIAGENG, C. A. A discussion on the mechanism of synthesis of ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ceramic pigments from zirconsand, **Bulletin of the Chinese Ceramic Society**, 1994,6,27-33.

WEST, A.R. Solid State Chemistry and Its Applications. Chincewster, **John Wiley and Sons**, 1997.

WYSZECKI, G; STILES, W.S. Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae. NEW YORK, 2<sup>nd</sup> edition, **John Wiley and Sons**, 1982.

WOLFF, E. **Reciclagem, tratamento e disposição segura das pilhas zinco-carbono e alcalinas de manganês**: Belo Horizonte, 2001. *Dissertação de Mestrado*. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais.

XANTHOPOULOU, G. G., "Self-propagating SHS of Inorganic Pigments", **The American Ceramic Society Bulletin**, pp. 87-96, 1998.

YOUNG, R.A.; LARSON, A.C e PAIVA-SANTOS, C.O Users Guide to Program Dbws-9807 a for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction patterns with a 'PC' and various other computers. **Atlanta: School of Physics**. Geologia Institute of Technology, 2000. 74p. Manual.

ZHANG, H. WANG, L. ZHANG, Q. Síntesis de pigmentos basados en el sistema  $ZrO_2-SiO_2-V_2O_5$  mediante silicato de zircônio; **Ciência Uani**: 349-353, 2003.

ZANNINI, P., Colore, Pigmenti e Colorazione In Ceramica, Published by **Società Ceramica Italiana Modena**; 1<sup>a</sup> Ed., Italia, 2003.

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

ZENATTI, A. **Síntese e caracterização de compostos de óxidos de titânio e titanatos e suas propriedades**. 2001. 180f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)- Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

# **APÊNDICE A - EDX das amostras de pigmentos preparadas com $\text{MnO}_2$ P.A..**

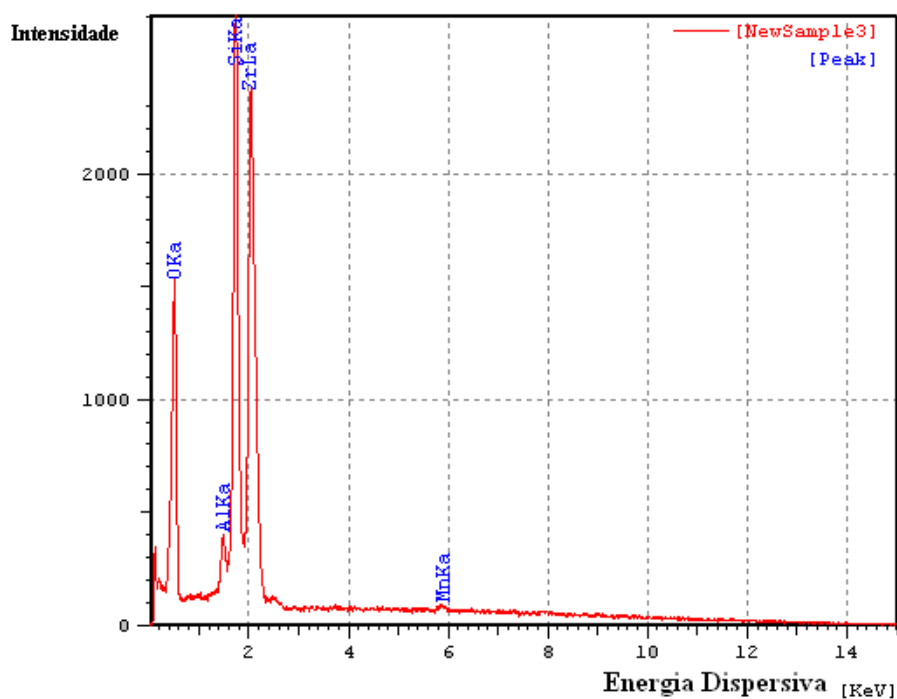


FIGURA 39 - EDX da amostra de pigmento C1.

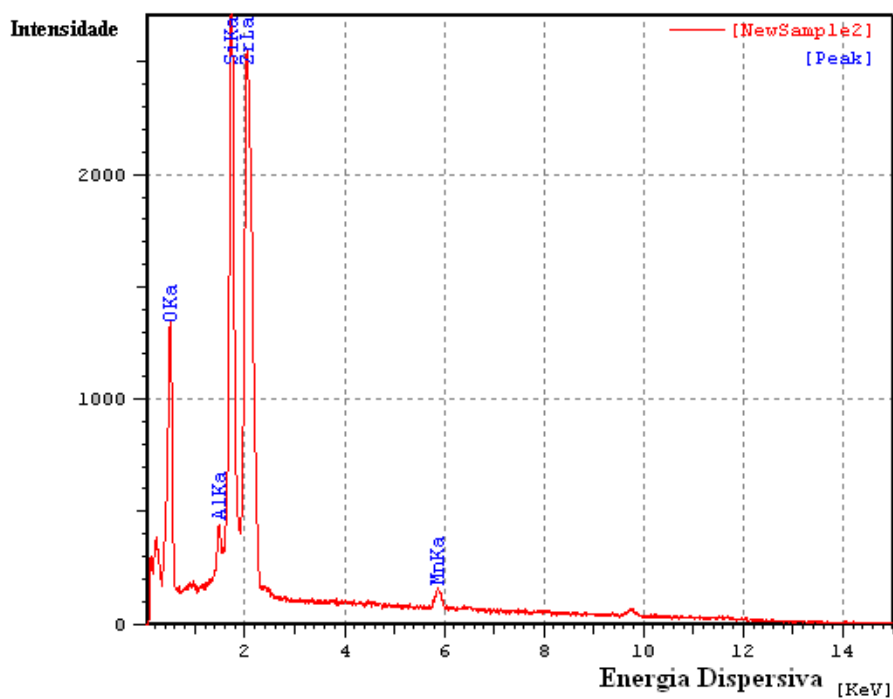


FIGURA 40 - EDX da amostra de pigmento C5.

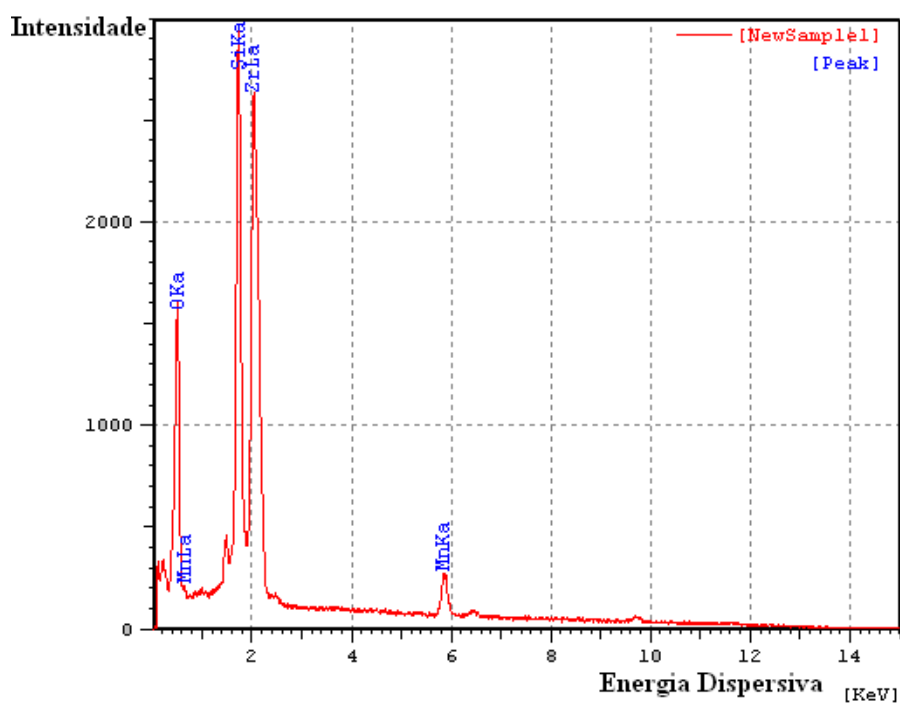


FIGURA 41 - EDX da amostra de pigmento C10.

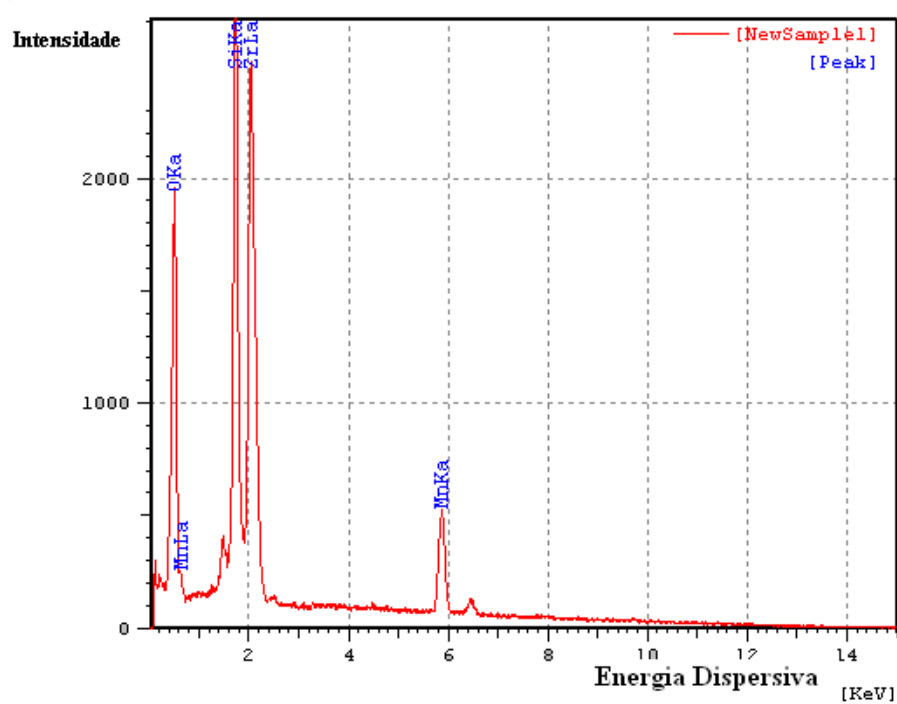


FIGURA 42 - EDX da amostra de pigmento C20.

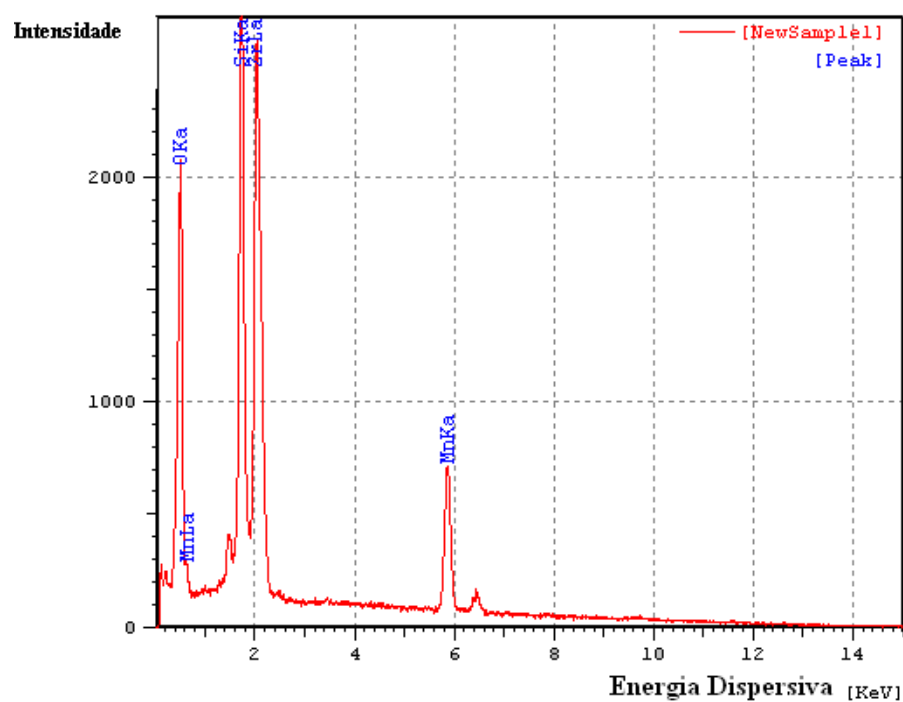


FIGURA 43 - EDX da amostra de pigmento C30.

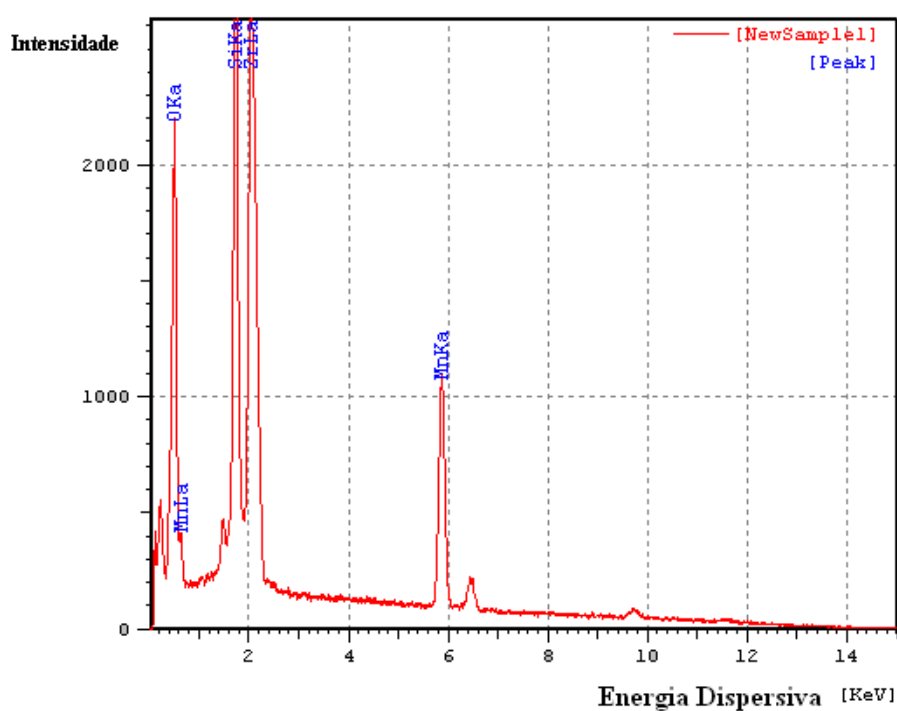


FIGURA 44 - EDX da amostra de pigmento C40.

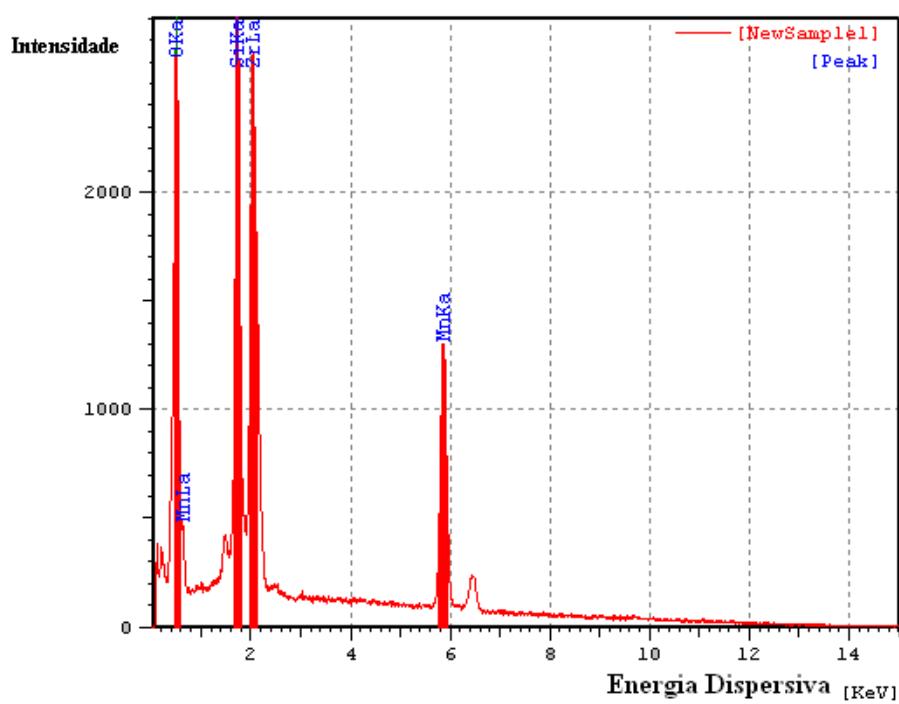


FIGURA 45 - EDX da amostra de pigmento C50.

**APÊNDICE B** - Diagramas de raios X e dados referentes às fases identificadas nas amostras preparadas com MnO<sub>2</sub> P.A

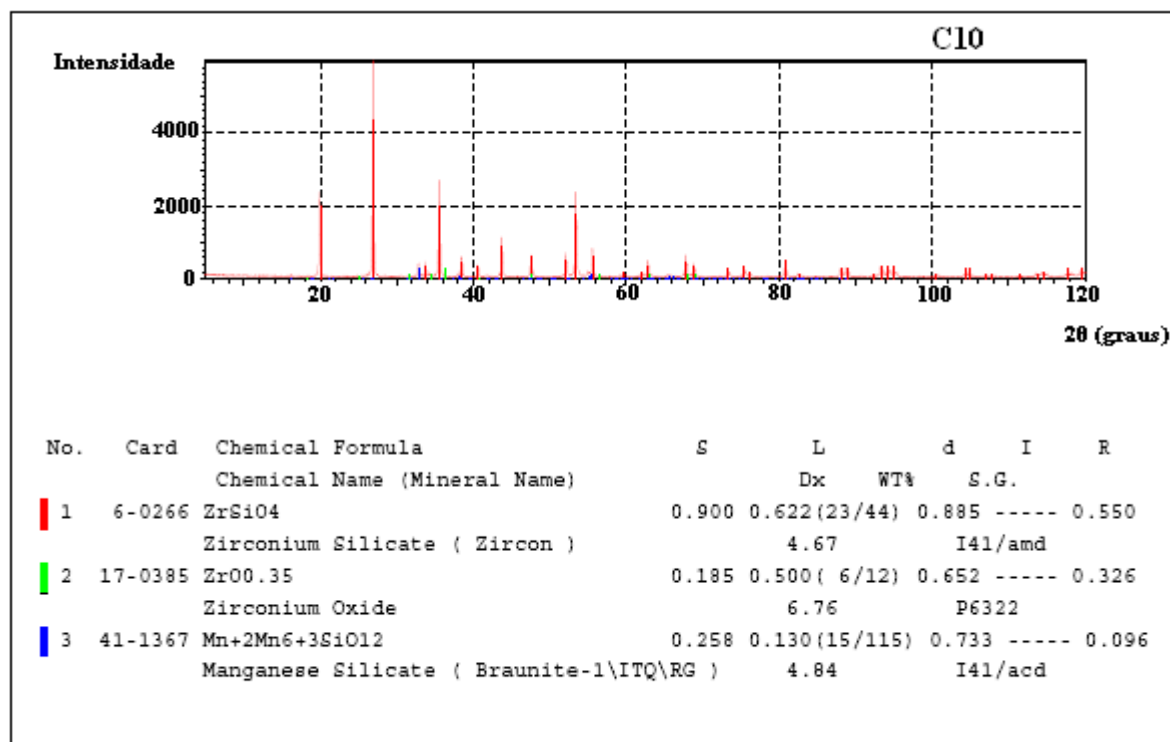


FIGURA 47 - Difratograma de raios X e dados referentes às fases identificadas na amostra de pigmento C10.

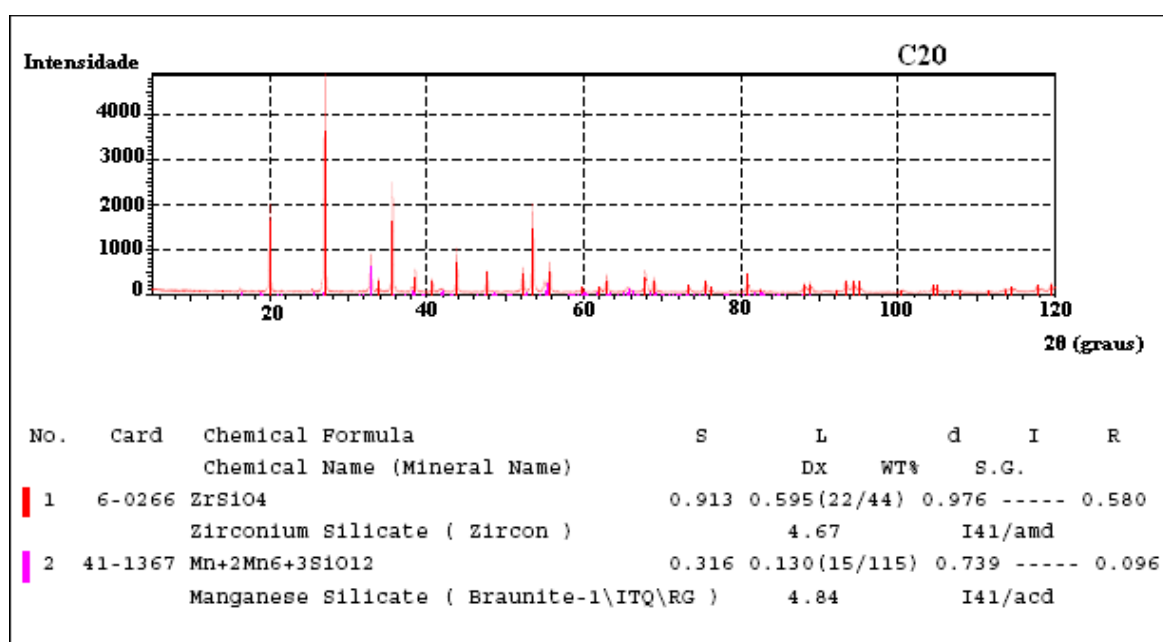


FIGURA 48 - Difratograma de raios X e dados referentes às fases identificadas na amostra de pigmento preparada C20.

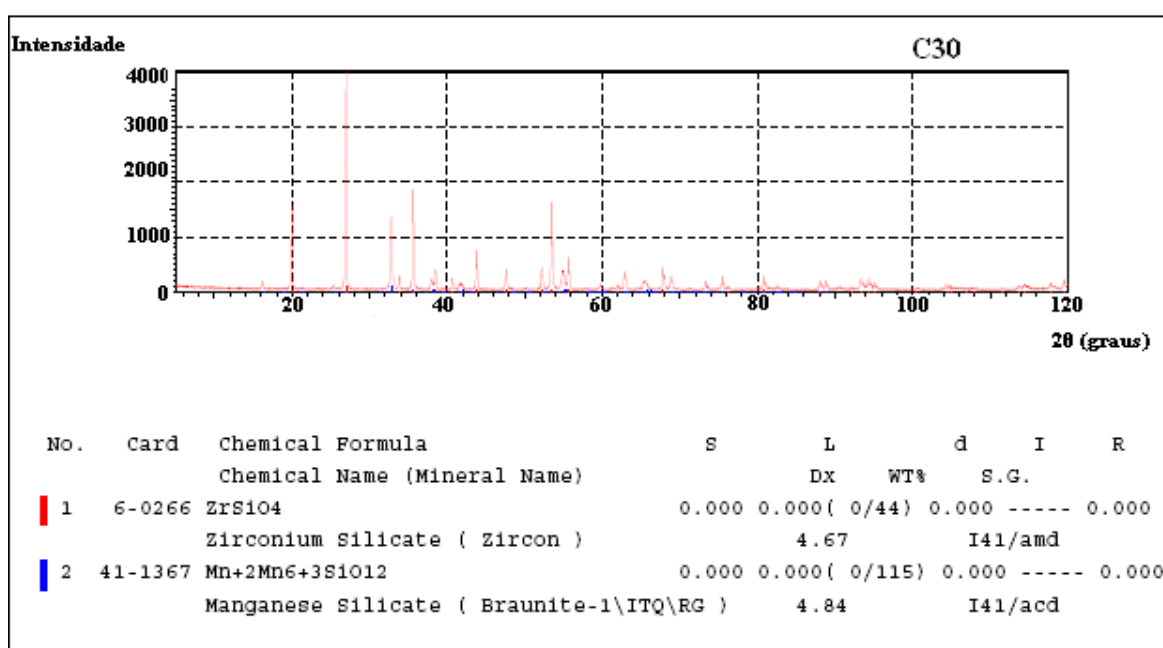


Figura 49 - Difratoograma de raios X e dados referentes às fases identificadas na amostra de pigmento C30.

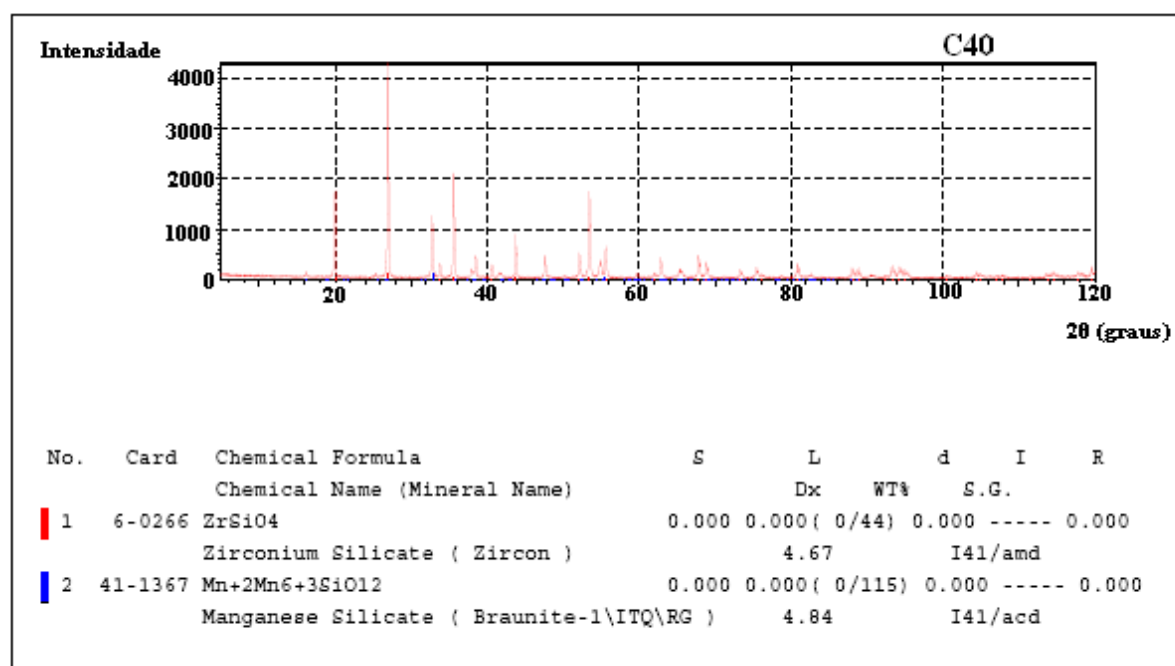


FIGURA 50 - Difratoograma de raios X e dados referentes às fases identificadas na amostra de pigmento C40.

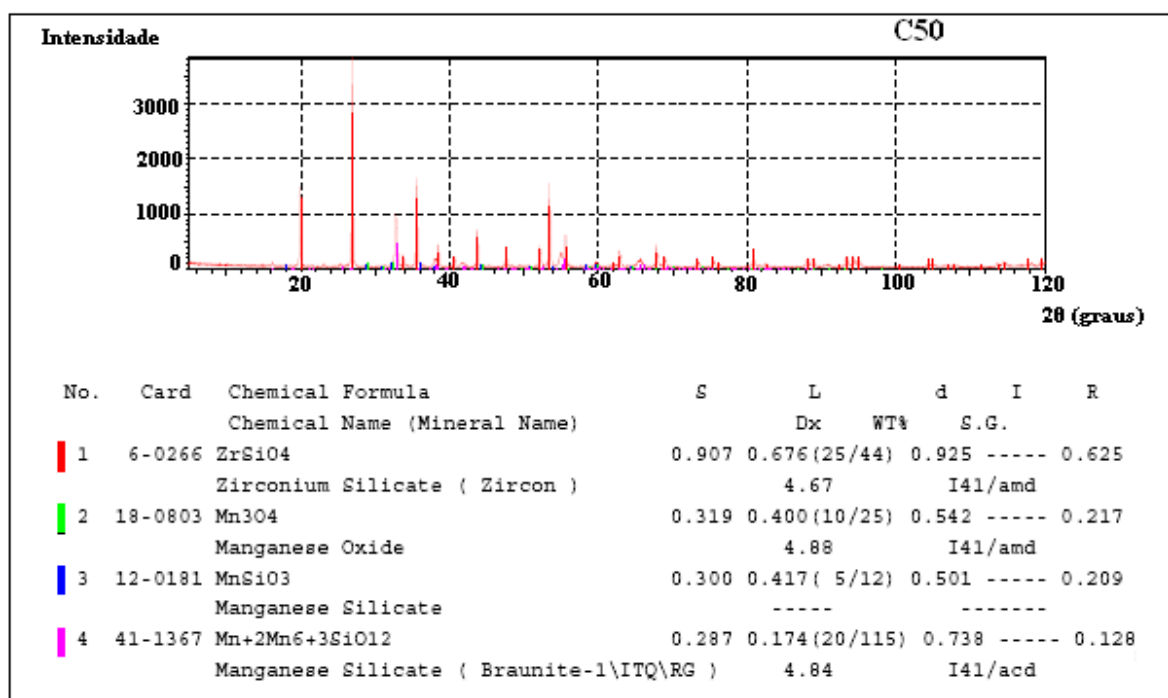


FIGURA 51 - Difratoograma de raios X e dados referentes às fases identificadas na amostra de pigmento C50.

**APÊNDICE C** - EDX das amostras de pigmentos preparadas com pasta eletrolítica das pilhas “A”

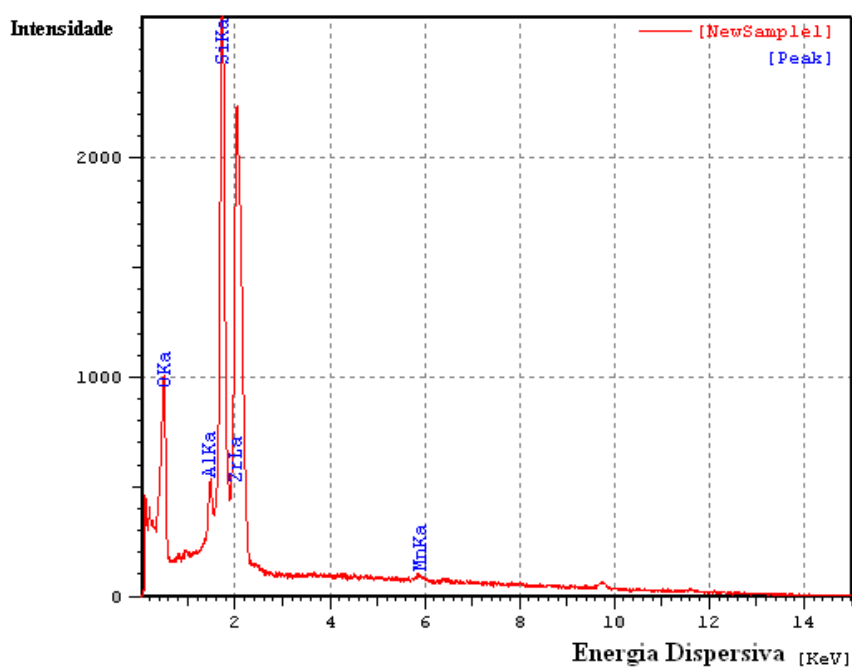


FIGURA 69 - EDX da amostra A1 preparada com pasta eletrolítica das pilhas “A”.

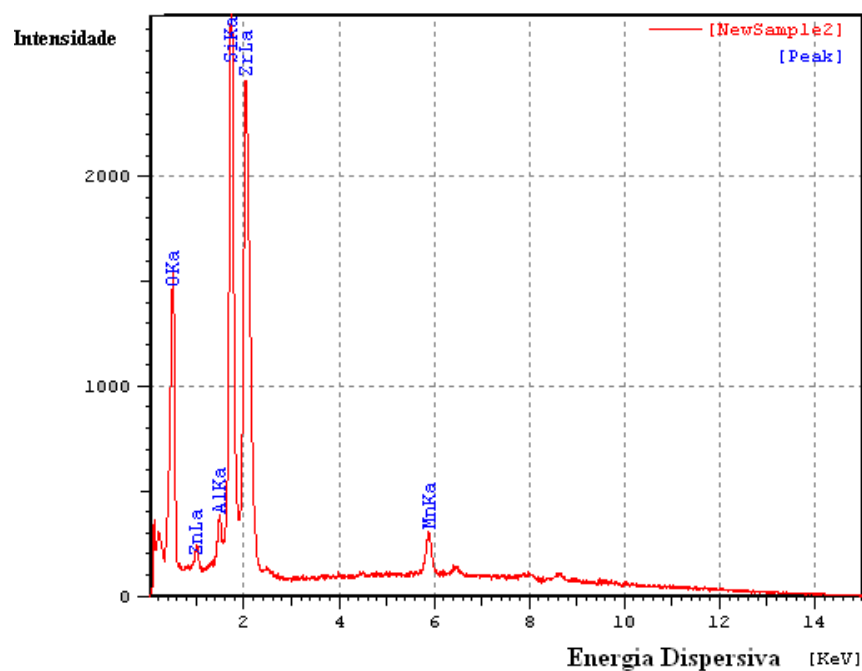


FIGURA 70 - EDX da amostra A5 preparada com pasta eletrolítica das pilhas “A”.

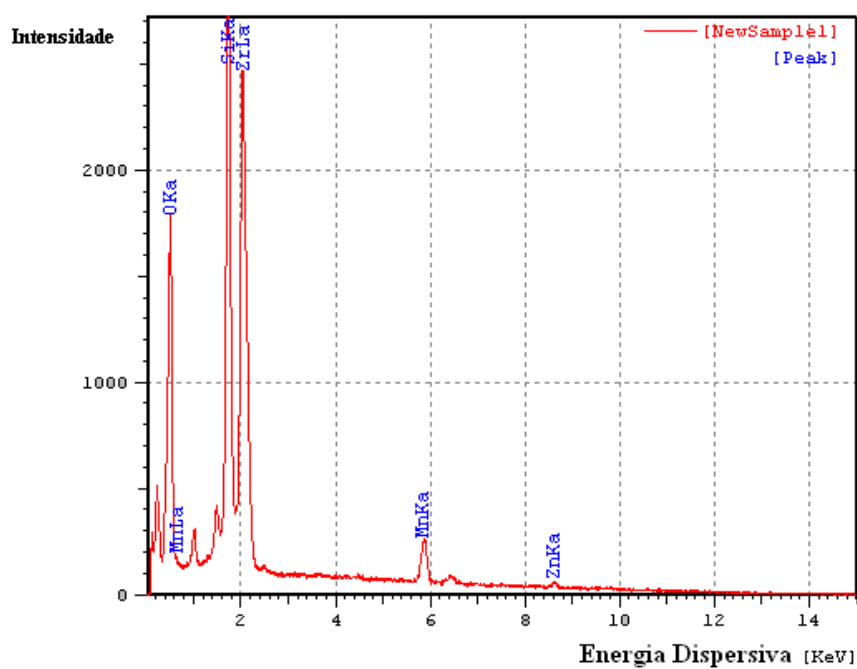


FIGURA 71 - EDX da amostra A10 preparada com pasta eletrolítica das pilhas "A".

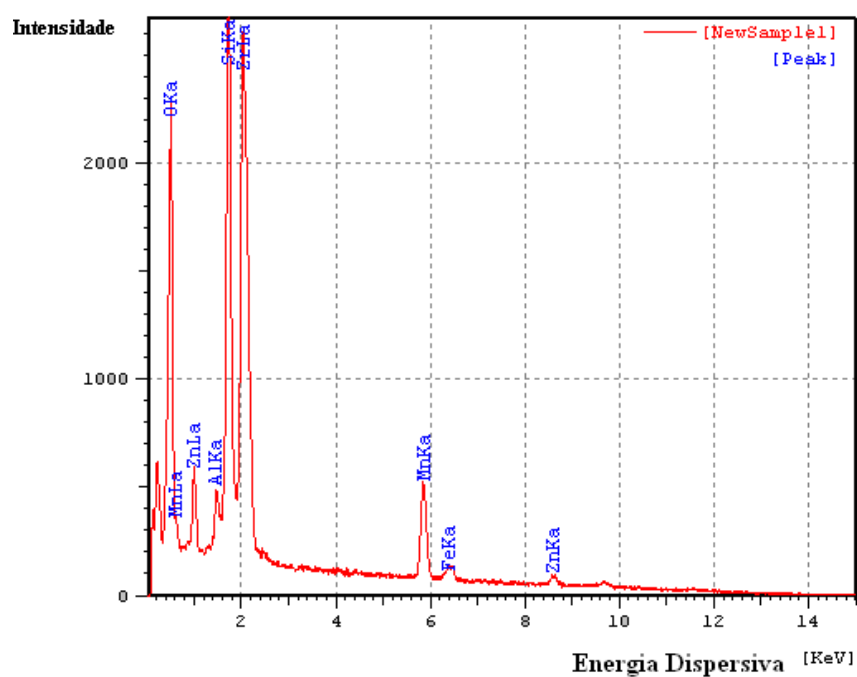


FIGURA 72 - EDX da amostra A20 preparada com pasta eletrolítica das pilhas "A".

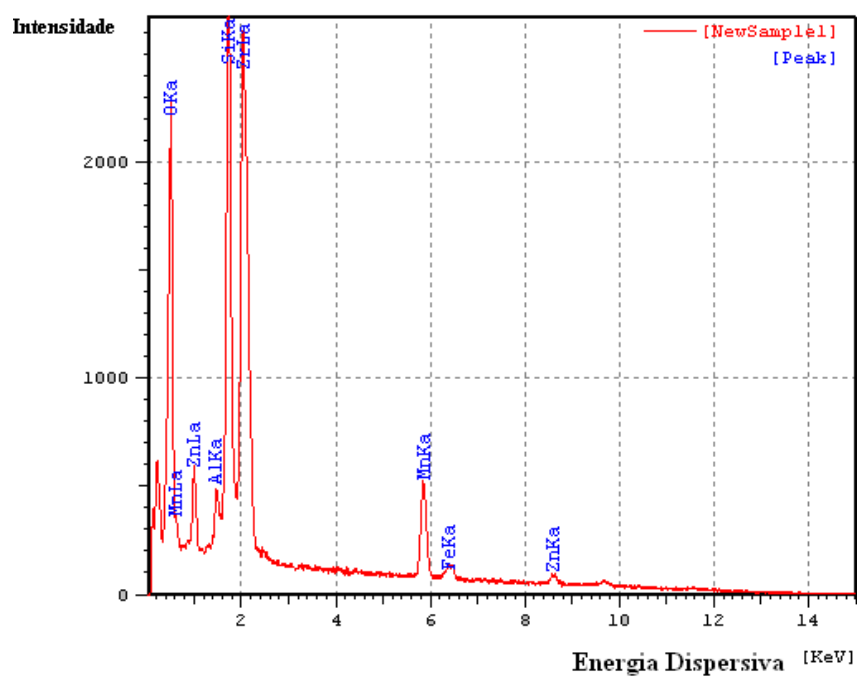


FIGURA 73 - EDX da amostra A30 preparada com pasta eletrolítica das pilhas “A”.

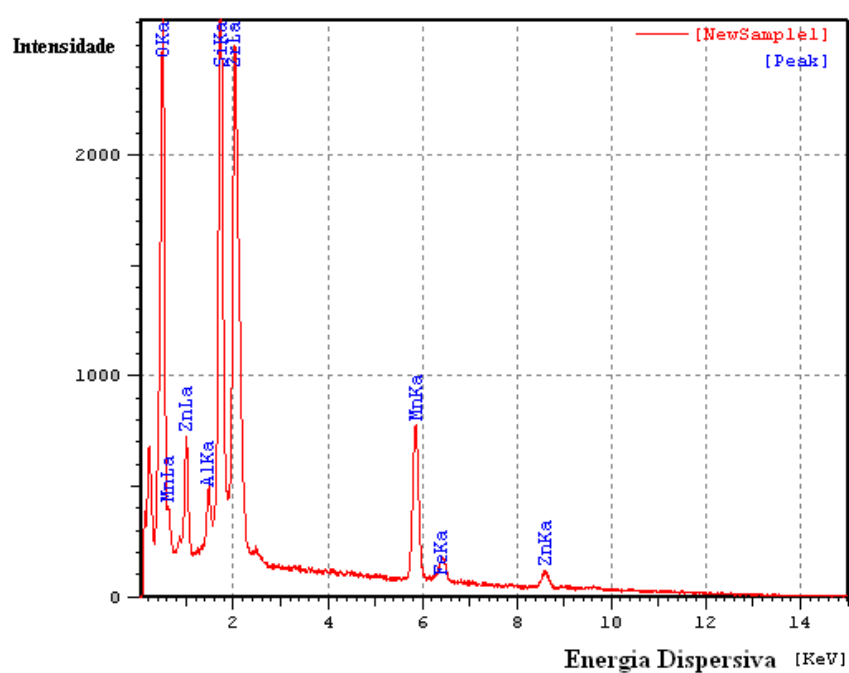


FIGURA 74 - EDX da amostra A40 preparada com pasta eletrolítica das pilhas “A”.

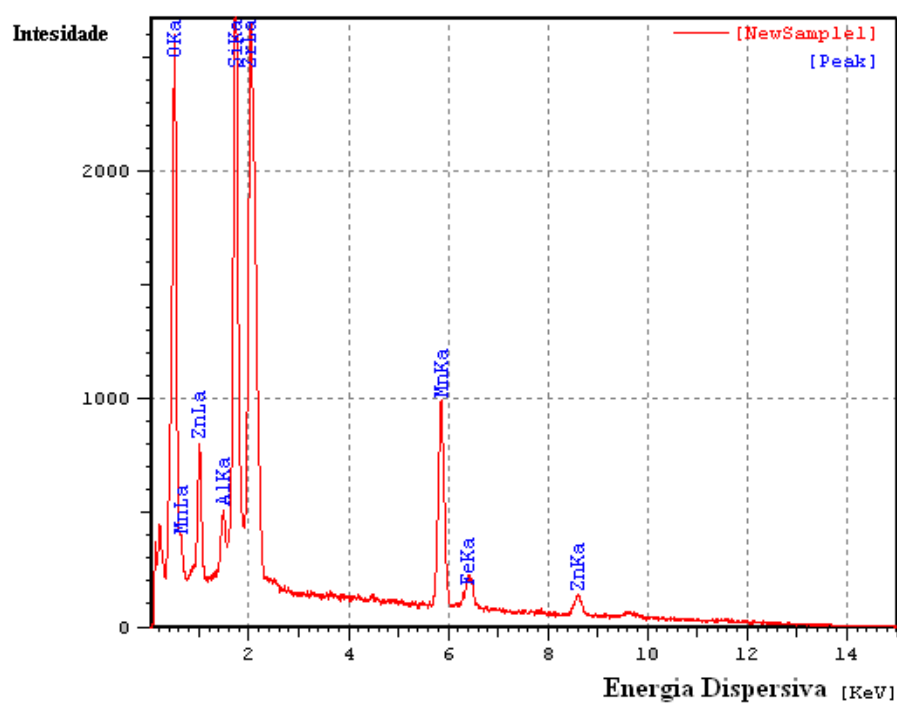


FIGURA 75 - EDX da amostra A50 preparada com pasta eletrolítica das pilhas “A”.

**APÊNDICE D** - Diagramas de raios X e dados referentes às fases identificadas nas amostras preparadas com pasta eletrolítica das pilhas “A” e “P”

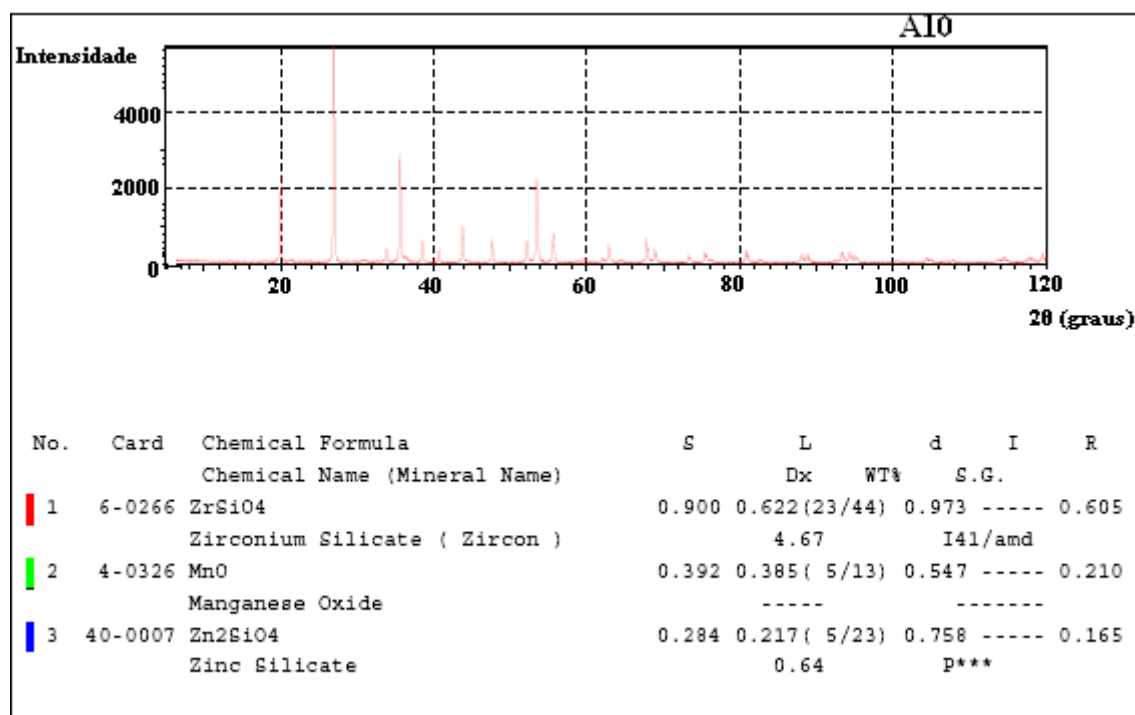


FIGURA 77 - Difratoograma de raios X e dados referentes às fases identificadas na amostra A10.

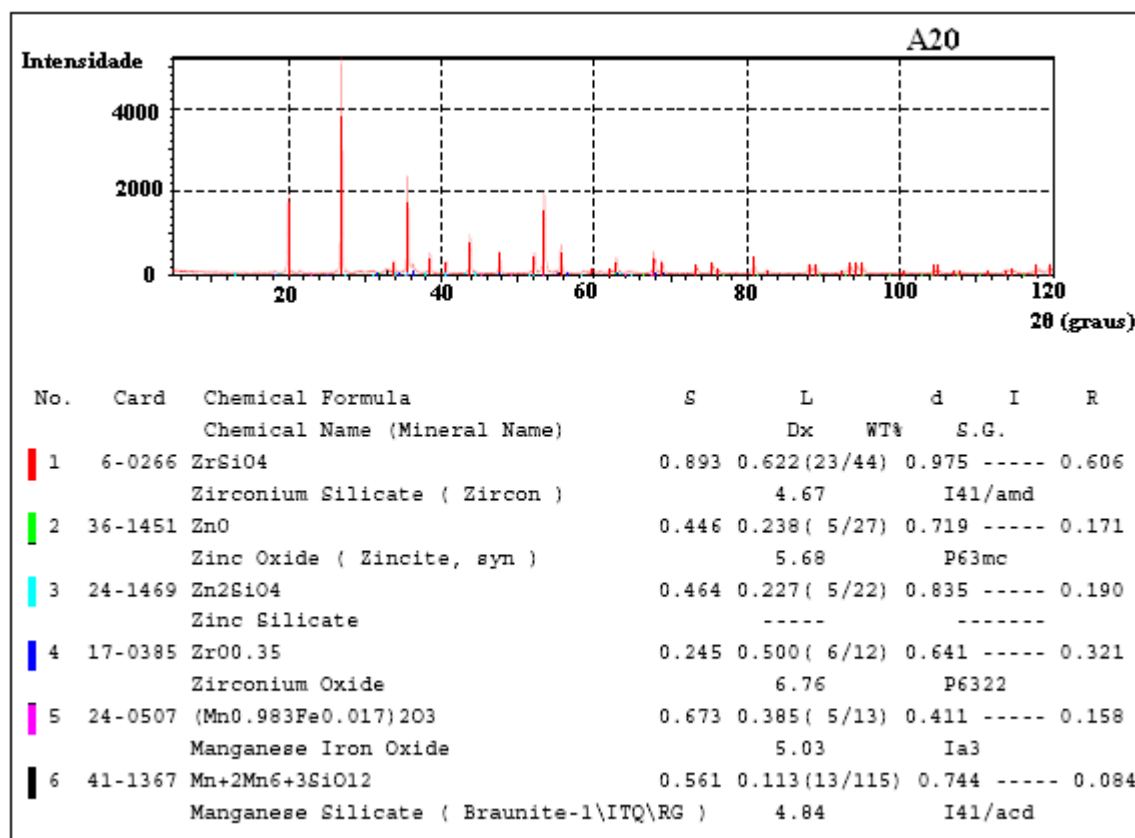


FIGURA 78 - Difratoograma de raios X e dados referentes às fases identificadas na amostra A20.

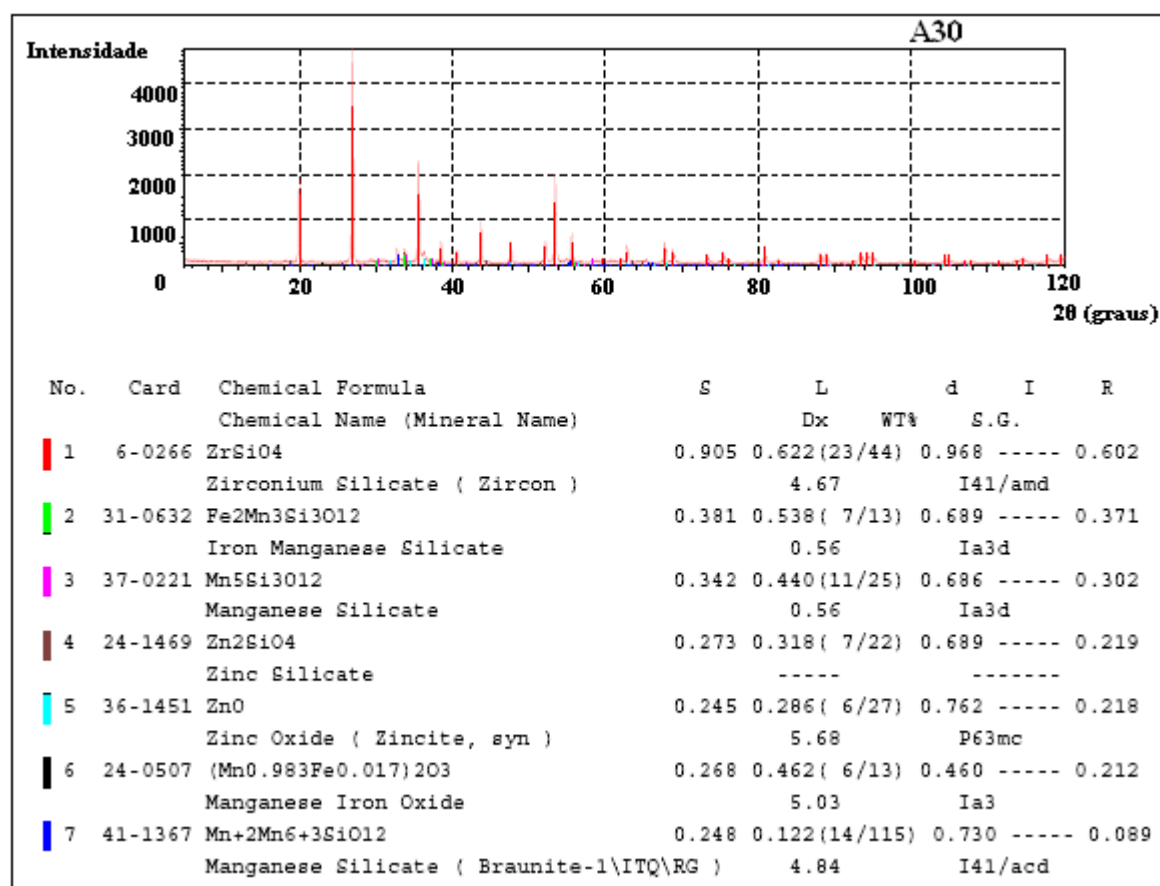


FIGURA 79 - Difratoograma de raios X e dados referentes às fases identificadas na amostra A30.

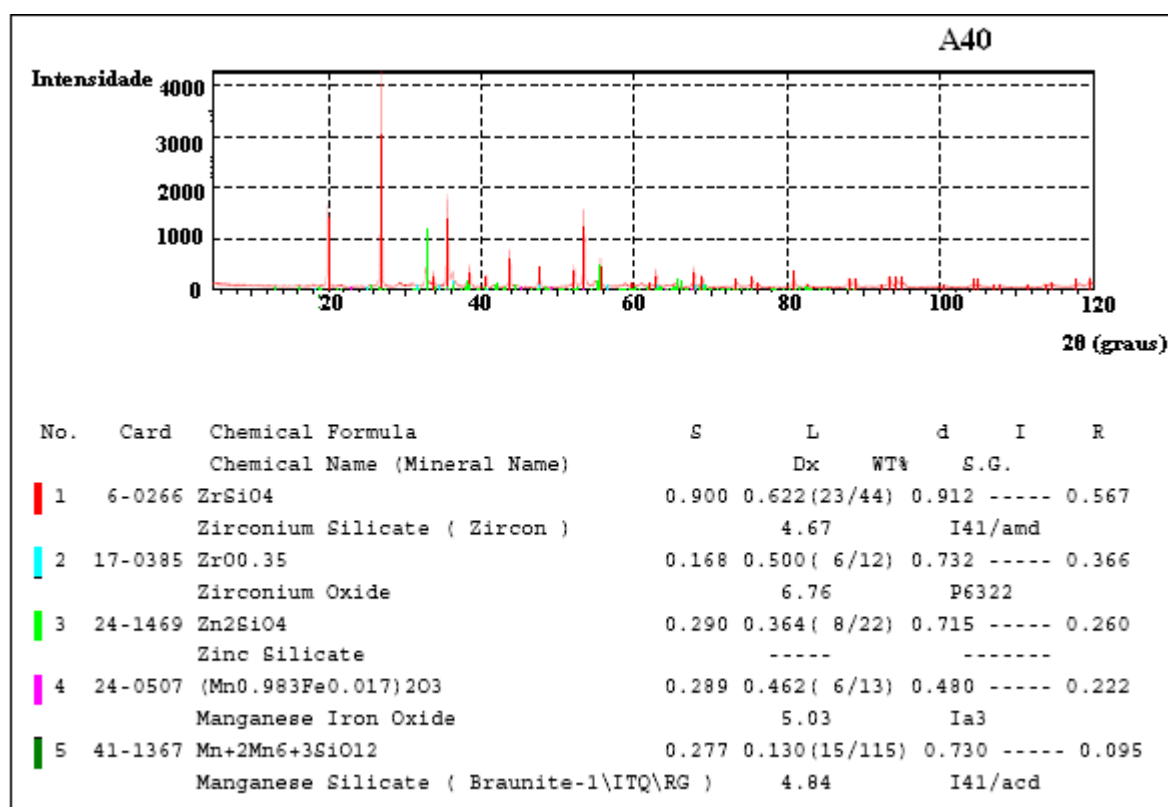


FIGURA 80 - Difratoograma de raios X e dados referentes às fases identificadas na amostra A40.

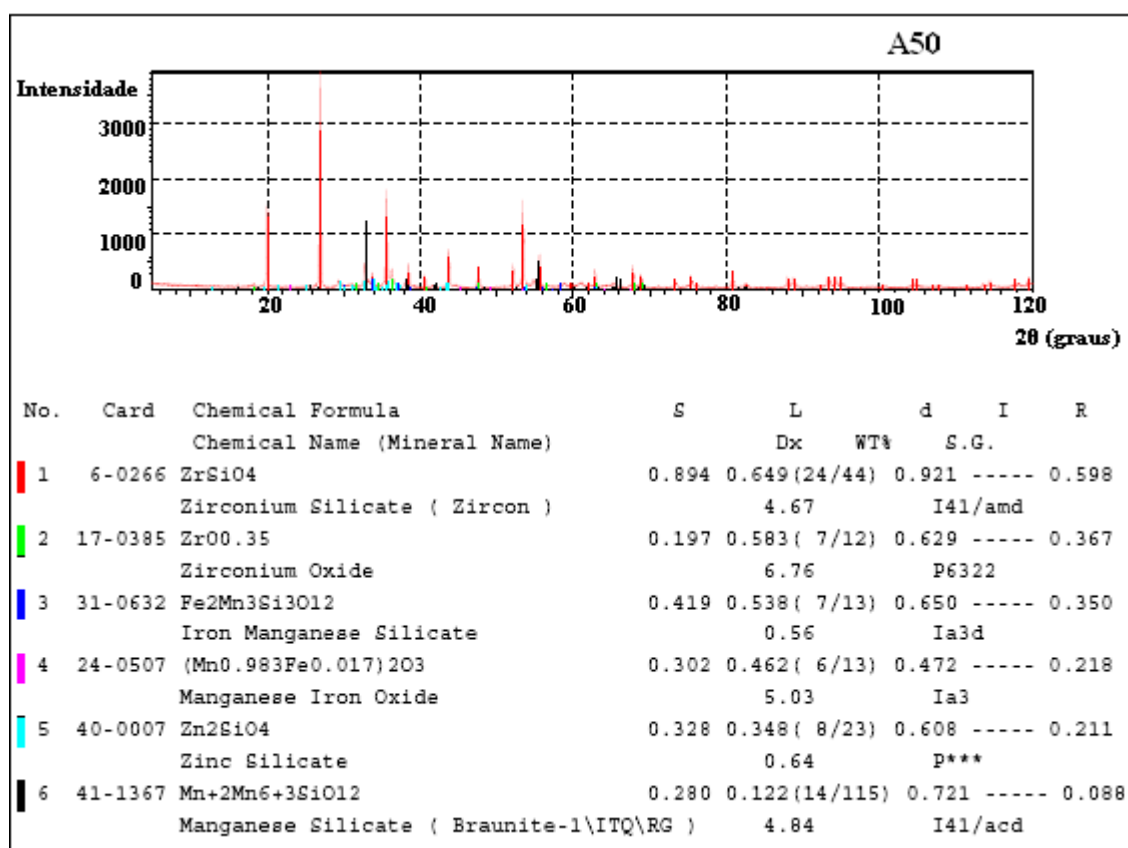


FIGURA 81- Difratoograma de raios X e dados referentes às fases identificadas na amostra A50.

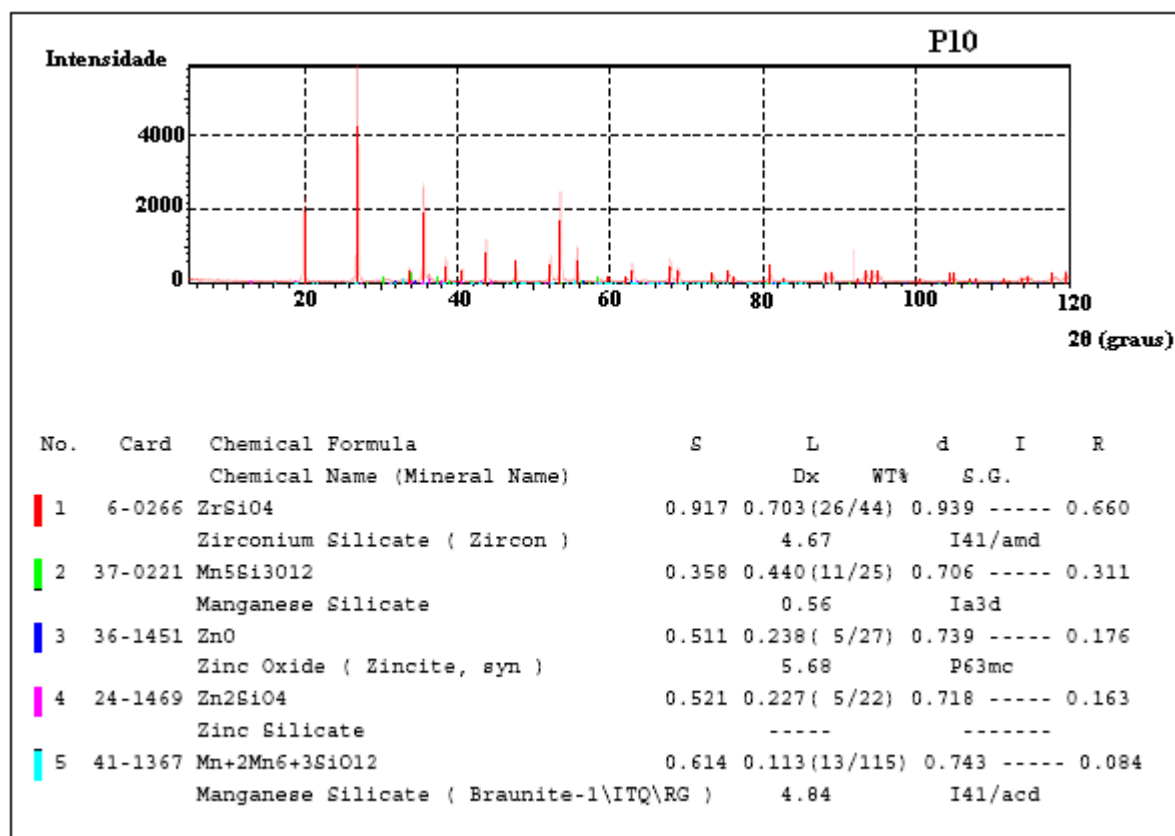


FIGURA 83 - Difratoograma de raios X e dados referentes às fases identificadas na amostra P10.

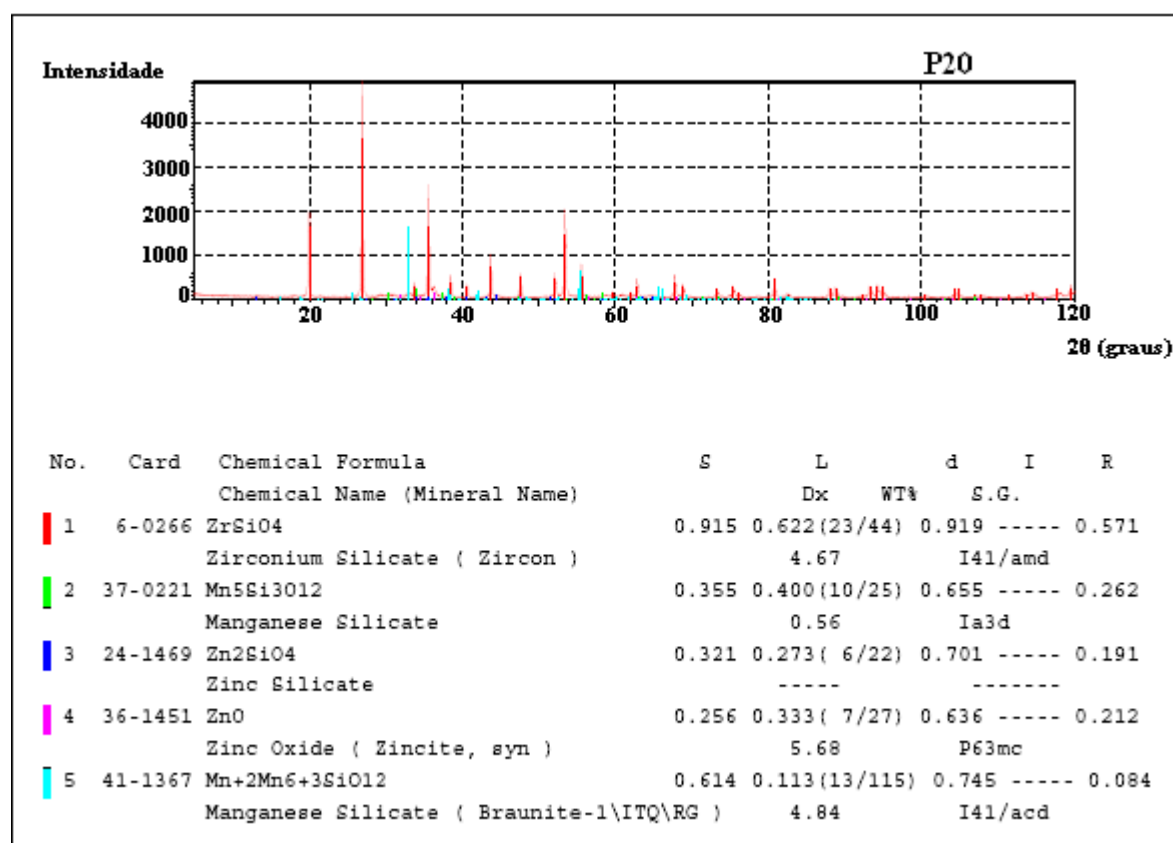


FIGURA 84 - Difratoograma de raios X e dados referentes às fases identificadas na amostra P20.

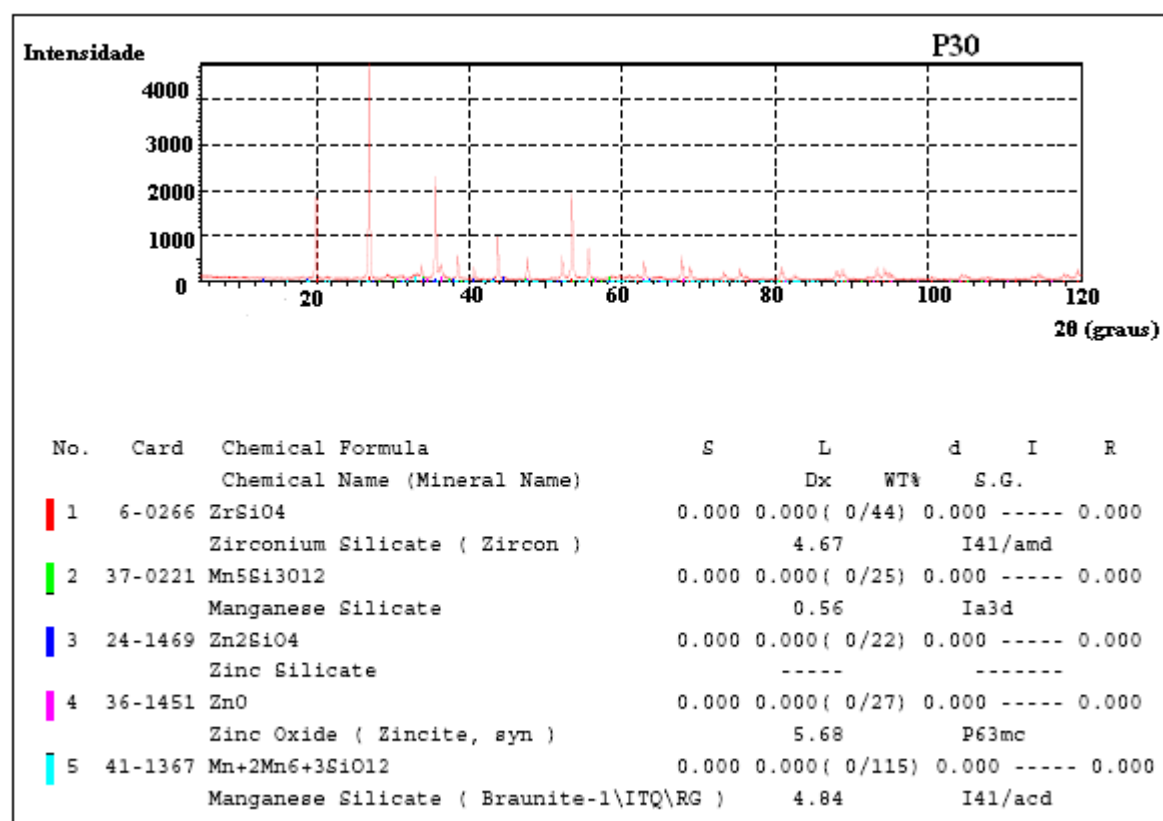


FIGURA 85 - Difratoograma de raios X e dados referentes às fases identificadas na amostra P30.

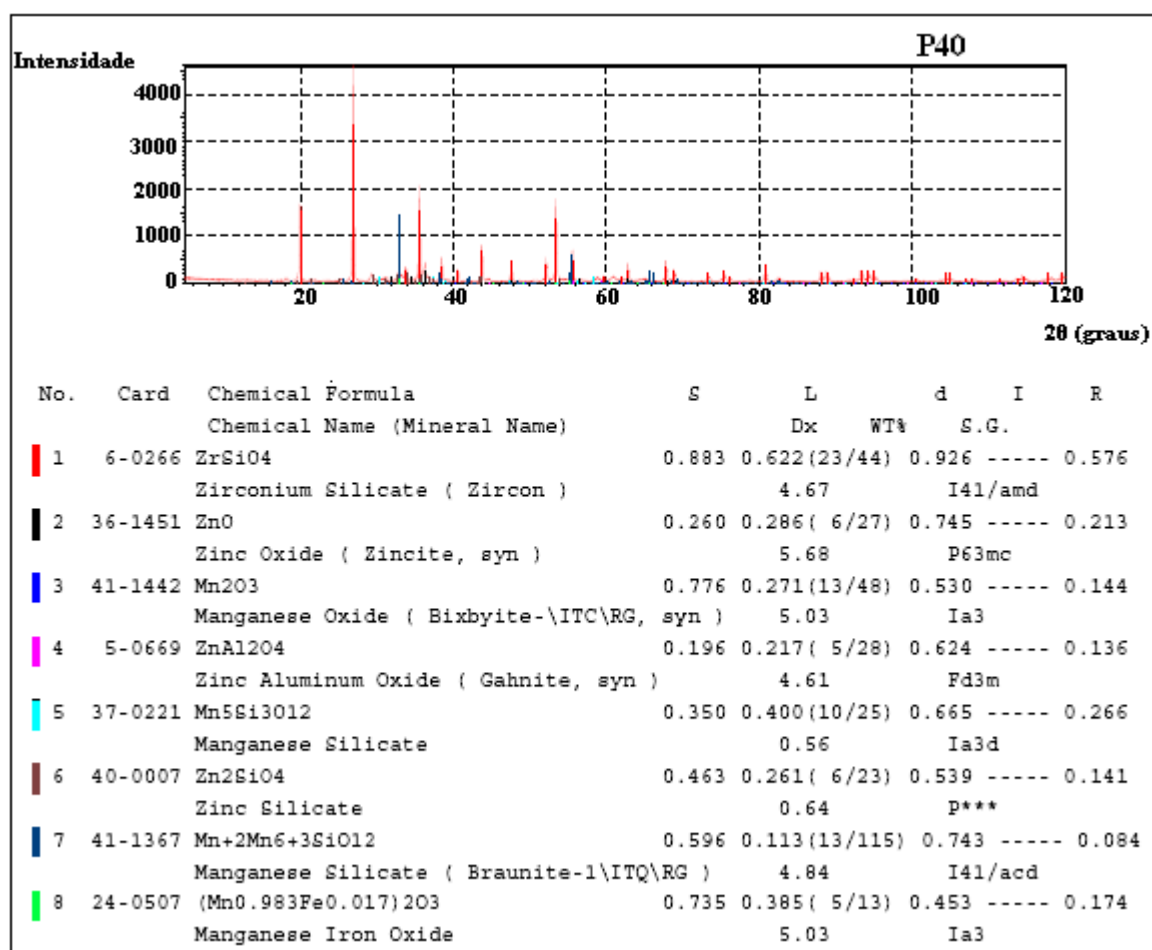


FIGURA 86 - Difratoograma de raios X e dados referentes às fases identificadas na amostra P40.

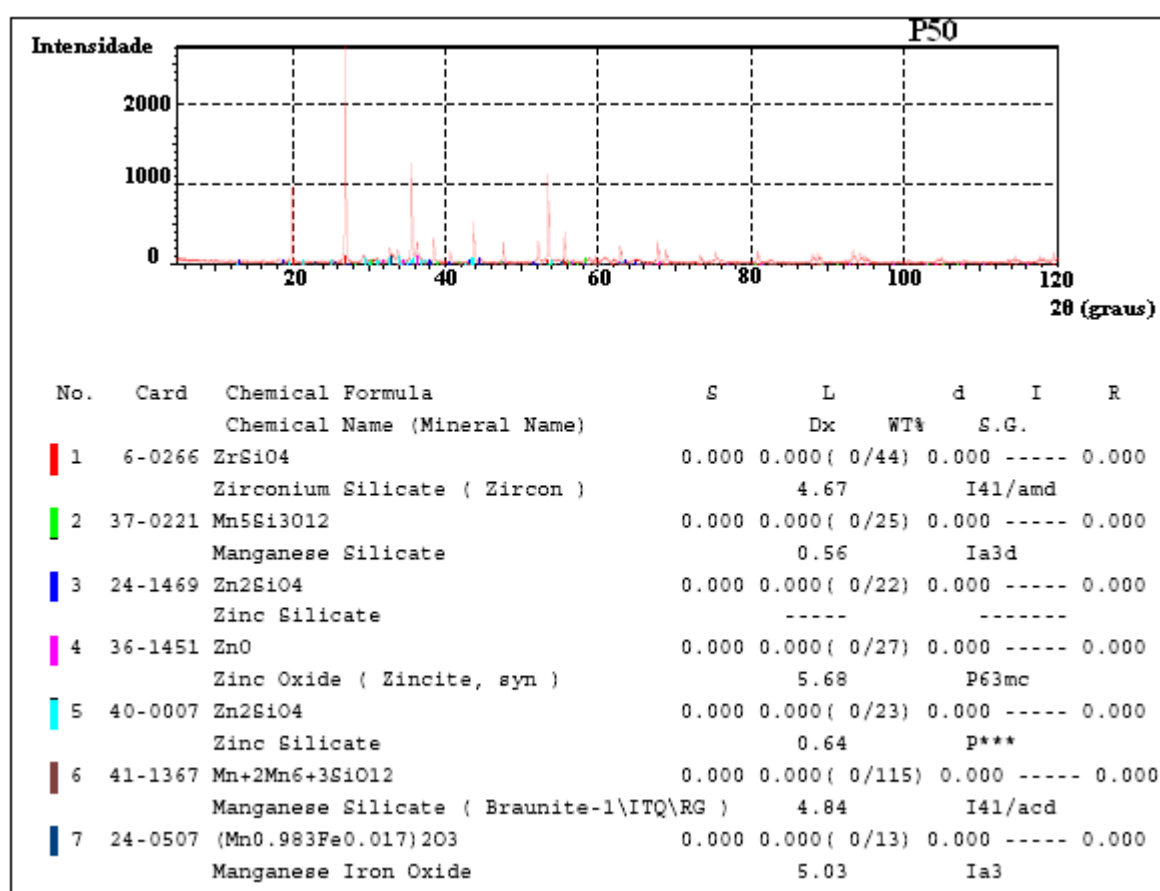


FIGURA 87 - Difratoograma de raios X e dados referentes às fases identificadas na amostra P50.