



O uso do Lodo Galvânico como Pigmento Inorgânico: Uma revisão¹

Franklin Monteiro Brasil², Genilson Pereira Santana³

Resumo

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

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

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

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

1. Introdução

Os impactos ambientais causados pelas atividades industriais, como metalurgia, indústria automobilística, indústrias de tintas e de revestimentos metálicos (como a galvanoplastia) entre outras, tornaram-se uma preocupação na conservação e sustentabilidade do planeta. No caso específico da galvanoplastia, o LG produzido durante a metalização é considerado um problema de poluição grave e os impactos ambientais gerados pelo aumento da concentração de MPT são de proporções incalculáveis. Os impactos

decorrentes do descarte de MPT representam acima de 80% dos problemas ambientais no planeta, sendo que a indústria de galvanoplastia contribui com cerca de 56%. Dentre os MPT a galvanoplastia é responsável pelos altos níveis de Cu, Ni, Zn e Cr (VURDOVA e LEBEDEV, 2000).

O LG é gerado nas plantas de galvanoplastias como resultado da precipitação de íons metálicos presentes em efluentes líquidos (SARI; OZGUL e OZDEMIR, 2015). De acordo com Magalhães et al (2004), esses efluentes são tratados com hidróxidos após uma série de etapas:

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

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

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

CIÊNCIA EXATAS E DA TERRA

i) redução do Cr^{6+} para Cr^{3+} ; ii) neutralização para valor de pH em torno de 8,5; iii) coagulação, floculação e filtração por prensagem. Esse processo gera cerca de 40% de LG.

A literatura reporta que a principal forma de redução do impacto ambiental do LG é a imobilização dos MPT. Para isso, existem diversos métodos que incluem processos físico-químicos de troca iônica, adsorção, encapsulamento, purificação, complexação, incorporação na fabricação de cimento e em minerais como zeólitas, óxidos de ferro apatitas, entre outras (ÁLVAREZ-AYUSO; GARCÍA-SÁNCHEZ e QUEROL, 2003; GARCIA-VALLES et al., 2007; LI et al., 2010; HUYEN et al., 2016). Dois métodos que devem ser destacados são a calcinação (ALPER e AYDIN, 2014) e a inertização em material cerâmico (MAGALHÃES et al., 2004; MYMRIN et al.,

2014; PÉREZ-VILLAREJO et al., 2015). Sob esse ponto de vista, reporta-se produção de PI a partir de LG como uma importante opção de reaproveitamento de passivo ambiental. (LLUSAR et al., 2001; CAVALCANTE et al., 2009).

A Tabela 1 mostra os PI obtidos a partir do lodo de alguns processos industriais como: curtume, misturas de resíduos, mármore e areia fundida, produção de aço, etc. Nota-se que a composição química e a cor de todos os PI de lodo dependem de sua origem. A cor dos PI está relacionada à temperatura de calcinação e composição química. É possível obter PI com diversas cores (rósea, verde, azul, castanho, preto, marrom e vermelho), dependendo da temperatura de sinterização, que varia de 700 a 1400 °C (CHEN et al., 2015).

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

Origem Lodo	Composição química	Cor	T (°C)	Referência
Curtume	$CaCr_{0,04}Sn_{0,97}SiO_5, Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$	Rósea e verde	1000-1100	Andreola et al. (2008)
	$(CoCr_2O_4), Cr_2O_3$ (Espinélio)	Verde	1200	Zhongfu et al. (2015)
Misturas de resíduos	$CaAl_2Si_2O_8$, (Anorthita), $Ca_2Al_2SiO_7$, (Gehlenita), $CaAl_{12-2x}Ti_xCo_xO_{19}$ (hebonita distorcida)	Azul	1350-1400	Leite et al. (2009)
Resíduo produção aço a frio	$NiFe_2O_4$ (Trevorita), $NiCr_2O_4$ (Nicromita)	Castanho Escuro, Preto	1000	Hajjaji; Seabra e Labrincha (2011)
Lodo rico em Ferro	$SrFe_{12}O_{19}$, Hexaferrita ou M-Ferrita Estequiométrica, $SrFe_{11-10}O_{18-17}$, Hexaferrita, Não- Estequiométrica	Preto	1000-1100	Hajjaji et al. (2013)
Minas de carvão	Gypsum, Goethite, Anhydrite, Magnetite, Hematite, Gehlenite	Marron	1250	Marcello et al. (2008)
Resíduo de petróleo	$MgCr_{1,6}Al_{0,4}O_4, MgCr_{1,2}Al_{0,4}Fe_{0,4}O_4$	Verde Vermelho	700-1100	Doynov, Dimitrov e Kozhukharov (2016)

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

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

(ANDRADE ANDREAZZA e CAMARGO, 2016).

A literatura reporta várias formas de reaproveitamento do LG. Dentre as quais, destaca-se a reutilização como matéria-prima em novos produtos. O LG mostrou ser excelente opção na produção de PI usados na indústria civil (COSTA et al., 2008) e pintura (OL'SHANSKAYA; LAZAREVA e BULKINA, 2016). O reaproveitamento do LG como PI, além da obtenção de um produto de qualidade, aumenta o ciclo de vida de um rejeito extremamente perigoso contribuindo para preservar o ambiente e efetivamente agregando valor a um passivo desmerecido economicamente.

A produção de PI a partir de LG tornou-se uma linha de pesquisa da tecnologia limpa bastante viável. Altos teores de MPT e seus compostos, por exemplo, óxidos, sulfetos, silicatos, sulfatos ou carbonatos, etc., são imobilizados com relativa facilidade em estruturas cristalinas bem definidas e



CIÊNCIA EXATAS E DA TERRA

de pequeno tamanho de partículas. A sua aplicação deve obedecer a vários fatores e características. Dentre os fatores podem ser citados estabilidade térmica, intensidade e uniformidade de cores, tamanho de partículas e custo final.

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

2. Metodologia

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

Tabela 2 Palavras chaves com o número de trabalhos encontrados das respectivas bases de dados

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

O total de referências publicadas referente ao tema PI provenientes de LG ou produzidos de outras fontes industriais foi de 7.871 trabalhos. Como critério de exclusão utilizou-se frequência de mesmos trabalhos em determinadas bases de dados, publicações em congressos exceto uma, trabalhos em outros idiomas diferentes da língua inglesa, portuguesa e espanhol, capítulos de livros, teses, dissertações e títulos que não correspondiam ao tema deste trabalho. O critério de inclusão foi adicionado as seguintes palavras *metals*, *high toxic metal e Pigments Industry* para selecionar artigos específicos de PI produzido de LG.

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

3. Pigmentos inorgânicos

3.1 Definições e classificações

Os PI são descritos como substâncias inorgânicas coloridas, sendo classificado segundo cor, estrutura, natureza química e cristal química, e aspectos de sua utilização industrial. A mais aceita pela ISO (*International Organization for Standardization*) é aquela baseada nas cores e propriedades químicas dos PI que são: ISO-787

Métodos gerais de teste para pigmentos e extensores e ISO-8780 Métodos de dispersão para avaliação de características de dispersão (Tabela 3).

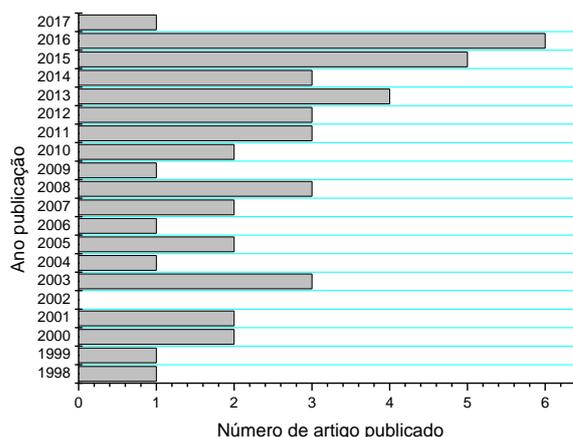


Figura 1 – Quantidade de artigos publicados no período de 1998 a 2017.

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



CIÊNCIA EXATAS E DA TERRA

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

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

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

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

Fonte: MILANEZ et al., 2005

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

Tabela 4 – Algumas propriedades dos pigmentos usados em cerâmicas

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

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

3.2 Aplicações

Comercialmente, os PI são usados na produção de cerâmicas de revestimento e pavimento, seja na preparação de esmaltes ou cerâmica de grês porcelanato, mas a sua maior utilização, ainda, concentra-se nas indústrias de papel, tecidos e couro para decoração e materiais de construção (BONDIOLI; BARBIERI; MANFREDINI, 2000). Além disso, os PI também são aplicados em revestimentos decorativos e de proteção, coloração de massas de diversos materiais, entre outros (ANDREOLA; BARBIERI; BONDIOLI, 2012). Nos objetos decorativos, o PI

é apenas um componente, devendo ser incluído o esmalte e corpo cerâmico, opacificadores, aditivos, e o veículo de aplicação. (BONDIOLI; BARBIERI; MANFREDINI, 2000) (BONDIOLI; MANFREDINI; OLIVEIRA, 1998).

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

3.3 Mercado de PI

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

CIÊNCIA EXATAS E DA TERRA

relacionadas ao desenvolvimento de nanopartículas tem proporcionado uma performance melhor do mercado de PI, com previsões de aumento de aproximadamente 31.983 milhões de dólares até 2023.(OLIVEIRA, M., C.; MAGANHA, M., F., 2006)

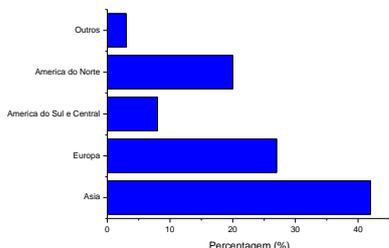


Figura 2 – Mercado mundial de PI conforme seus consumidores. Fonte: Disponível em http://www.coatingsworld.com/contents/view_breaking-news/2012-08-23/kusumgar-nerlfi-amp-growney-says-global-coatings-m/

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

3.4. Produção de PI de LG

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

Além do MPT, no processo de produção do LG é acrescentada a calcita, devido à adição de carbonato de cálcio e/ou de alumina proveniente de oxi-hidróxidos adicionados no processo de neutralização. Nesse contexto, a Tabela 6 apresenta

diversas proporções formadas por CaCO_3 , SiO_2 , SnO_2 , Cr_2O_3 , Sílica, oxi-hidróxidos de Cr, Ni, Co, entre outros.

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

Quimicamente, os PI são constituídos de óxidos complexos, como zircônia e espinélio, classe de compostos que possuem grande estabilidade em matrizes vítreas de silicatos. O espinélio é uma das formas mais interessantes para a produção de PI, pois apresentam elementos com dois estados de oxidação: 2+ e 3+. Os espinélios são caracterizados por ter distribuição de cátions entre dois sítios: tetraédrico e octaédrico. Se o cátion com o estado de oxidação 2+ está no sítio octaédrico e dois cátion 3+ no sítio tetraédrico, o espinélio é denominado normal. Agora, se o cátion 2+ estiver no sítio octaédrico, um cátion 3+ no sítio tetraédrico e outro no sítio octaédrico, o espinélio é denominado invertido. Existem também os espinélios parcialmente invertidos, que são aqueles que tem parte dos cátions do espinélio invertido (MASLENNIKOVA, 2001; COSTA et al., 2013). Geralmente, os PI são representados como $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}\text{O}_4$, que é uma associação de óxido trivalente com óxido bivalente (Figura 3).

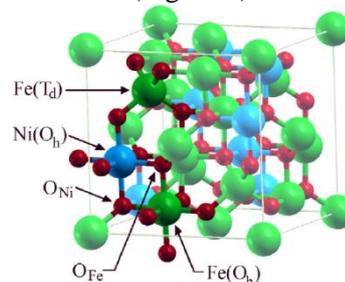


Figura 3. Representação do modelo de uma célula unitária- estrutura espinélio trevorita (FeNi_2O_4). T_d = sítio tetraédrico, O_h = sítio octaédrico. Fonte: (PERRON et al., 2007).

A Tabela 6 mostra, também, que o Cr é o metal que mais forma PI dentre os MPT (Cu, Ni, Zn e Cr), comumente encontrados no LG. Deve ser mencionado que a forma química predominante entre os PI são os espinélios, cujo Cr ocupa o sítio tetraédrico sugerindo que seu estado de oxidação é o 3+. Por outro lado, Ni, Cu e Zn ocupam o sítio octaédrico, cujo estado de oxidação é 2+. Baseado nessa informação pode ser afirmado que os espinélios de PI produzidos com os LG apresentam

CIÊNCIA EXATAS E DA TERRA

a seguinte fórmula geral: CrM_2O_4 , em que $M = \text{Ni}$, Cu e Zn . Geralmente, a temperatura usada para a síntese dos espinélio aproxima-se a 1200 °C. A

Tabela 5 mostra os principais espinélios que compõem os PI provenientes do LG.

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

Origem do LG	Estrutura cristalina	Cor	Proporção mistura (%)	T (°C)	Referência
Mistura de óxidos	NiFe_2O_4 , CuCr_2O_4 , NiCr_2O_4 etc.	Preto	35-55	1200	(CHEN et al., 2015)
Reagentes puros	$\text{Ca}(\text{Sn},\text{Cr})\text{SiO}_5$ Malayaita	Rósea	31,6(CaCO_3); 19,0(SiO_2); 47,5(SnO_2) e 1,7(Cr_2O_3)	1300	(COSTA et al., 2008)
Reagentes puros	$\text{CaAl}_{12-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_{19}$ (hebonita distorcida)	Azul	63,5(Alumina); 18,6(Calcita); 11,2(Sílica); 3,4($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$) e 0,45[nCo (Mol)]/4nTi(Mol)]	1350-1400	(LEITE et al., 2009)
Mistura de LG com reagentes puros	$\text{Ca}(\text{Sn},\text{Cr})\text{SiO}_5$ (Malayaita)	Rósea	10,8(LG); 28,7(CaCO_3); 17,2 (SiO_2) e 43,3(SnO_2)	1300	(COSTA et al., 2008)
	$\text{Ca}(\text{Sn},\text{Cr})\text{SiO}_5$ Malayaita		6,2(LG); 30,2(CaCO_3); 18,1(SiO_2) e 45,5(SnO_2)		
	$\text{Ca}(\text{Sn},\text{Cr})\text{SiO}_5$ Malayaita		5,2(LG); 30,5(CaCO_3); 18,3 (SiO_2) e 46,0(SnO_2)		
	$\text{Ca}(\text{Sn},\text{Cr})\text{SiO}_5$ Malayaita		1,7(LG); 31,6(CaCO_3); 19,0(SiO_2) e 47,7(SnO_2)		
Lodo anodizante rico em Al,	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ou $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ Hibonita Pura	Azul ou Turquesa		1300-1450	
Lodo de galvanização Cr / Ni, Areia de fundição,	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ou $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (Hibonita-Cobalto)	Azul Forte		1300-1450	
Lama de corte de mármore	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ou $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (Hibonita-níquel)	Azul Turquesa	65(Alumina); 19(Calcita); 11,4(Silica); 2,3(Óxido de Cobalto); 2,3(Titanita)		(HAJJAJI et al., 2012)
	$\text{Ca}(\text{Sn},\text{Cr})\text{SiO}_5$ Malayaita (Esfeno)	Vinho – Vermelho		1200	
	CaTiSiO_5 Titanita(Esfeno)	Castanho			
	$(\text{Ca},\text{Cr})\text{TiO}_3$ (Perovskita)	Vermelho			
	$(\text{Ti},\text{Cr})\text{O}_2$, Rutila	Marron			
Resíduo de Galvanoplastia (RG) e misturas de óxidos	ZnFeCrO_4 FeCr_2O_4 ZnCr_2O_4	Marron	5,10 e 20%	1200	(MILANEZ et al., 2005)
Resíduo de Galvanoplastia (RG)	SiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , $(\text{Al}_{0.948}\text{Cr}_{0.052})_2\text{O}_3$, $(\text{Zn}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})\text{Cr}_2\text{O}_4$	-	5,10,20 e 25%	1200	(BOSS, A.; KNISS, C.T.; DE AGUIAR, B.M.; PRATES, P.B.; MILANEZ, 2011)
Lama de galvanização Cr / Ni (GS) e areia de fundição (FS)	Ni_2SiO_4 Ni-Olivina	Verde	(83,6)GS e (16,4)FS, (50,0)GS e (50,0)FS (90,6) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e (9,4) SiO_2	1050 1100 1200	(ESTEVEZ et al., 2013)

4. Considerações Finais

Os aspectos tratados sobre os PI demonstram que essa área se encontra em ampla expansão comercial. Anualmente e previsões futuras indicam

que serão gastos bilhões de dólares tanto na comercialização como no desenvolvimento de novos PI. Especificamente, os dados obtidos da literatura caracterizam-se por apresentar os PI de

CIÊNCIA EXATAS E DA TERRA

LG como uma alternativa viável ao reuso de um passivo ambiental altamente perigoso. Apesar de se tratar de uma mistura formada de acordo com o processo industrial, o levantamento bibliográfico mostra que a estrutura cristalina espinélios,

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

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

MPT	Nome do Mineral	Fórmula	Tipo espinélio
Cu	Cobrocromita	CuCr_2O_4	Inverso
	Ferrocromita de Zinco	ZnFeCrO_4	Normal
Zn	Zincromita	ZnCr_2O_4	Normal
	Zincromita ou Nicromita	$(\text{Zn}_{0,6}\text{Ni}_{0,4})\text{Cr}_2\text{O}_4$	Parcialmente inverso
	Nicromita	NiCr_2O_4	Normal
	Malayaita	$\text{Ca}(\text{Sn},\text{Cr})\text{SiO}_5$	Solução sólida
	Perovskita	$(\text{Ca},\text{Cr})\text{TiO}_3$	Solução sólida
Cr	Rutila	$(\text{Ti},\text{Cr})\text{O}_2$	Solução sólida
	Ferrocromita de Zinco	ZnFeCrO_4	Normal
	Cromita de Ferro	FeCr_2O_4	Normal
	Zincromita	ZnCr_2O_4	Normal
	Óxido de alumínio e Cromio	$(\text{Al}_{0,948}\text{Cr}_{0,052})_2\text{O}_3$	Solução sólida
	Zincromita ou Nicromita	$(\text{Zn}_{0,6}\text{Ni}_{0,4})\text{Cr}_2\text{O}_4$	Parcialmente inverso
	Hebonita distorcida	$\text{CaAl}_{12-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_{19}$	Solução sólida
Co	Trevorita	NiFe_2O_4	Inverso
	Nicromita	NiCr_2O_4	Normal
Ni	Ni-Olivina	Ni_2SiO_4	Silicato
	Trevorita	NiFe_2O_4	Inverso
Fe	Ferrocromita de Zinco	ZnFeCrO_4	Normal
	Ferrocromita	FeCr_2O_4	Normal

Fonte: Todas as referências da Tabela 5.

Referências

ACOSTA, J. A. et al. Estudio de estabilidad en depósitos de lodos del distrito minero de mazarrón (SE España): Riesgos potenciales sobre la rambla de las moreras. **Boletín Geológico y Minero**, v. 122, n. 2, p. 145–160, 2011.

ALPER, A.; AYDIN, A. Development of an immobilization process for heavy metal containing galvanic solid wastes by use of sodium silicate and sodium tetraborate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 270, p. 35–44, 2014.

ÁLVAREZ-AYUSO, E.; GARCÍA-SÁNCHEZ, A.; QUEROL, X. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. **Water Research**, v. 37, n. 20, p. 4855–4862, 2003.

ANDRADE, L. C. DE; ANDREAZZA, R.; CAMARGO, F. A. DE O. Atividade microbiana em solos sob doses de lodo de estação de tratamento de efluentes de um aterro industrial. **Ciência Rural**, v. 46, n. 2, p. 267–272, 2016.

ANDREOLA, F. et al. Synthesis of chromium containing pigments from chromium galvanic sludges. **Journal of Hazardous Materials**, v.

156, n. 1–3, p. 466–471, 2008.

ANDREOLA, F.; BARBIERI, L.; BONDIOLI, F. Agricultural waste in the synthesis of coral ceramic pigment. **Dyes and Pigments**, v. 94, n. 2, p. 207–211, 2012.

BONDIOLI, F.; BARBIERI, L.; MANFREDINI, T. Grey ceramic pigment (Fe, Zn) Cr_2O_4 obtained from industrial fly-ash. **Tile & brick international**, v. 16, n. 4, p. 246–248, 2000.

BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A. P. N. DE. Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial. **Cerâmica Industrial**, v. 3, n. 4–6, p. 13–17, 1998.

BOSS, A.; KNISS, C.T.; DE AGUIAR, B.M.; PRATES, P.B.; MILANEZ, K. OBTENÇÃO DE PIGMENTOS CERÂMICOS A PARTIR DE RESÍDUO DE GALVANOPLASTIA. **55º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, p. 3262–3273, 2011.

CAVALCANTE, P. M. T. et al. Dyes and Pigments Colour performance of ceramic nanoparticles. **Dyes and Pigments**, v. 80, n. 2, p. 226–232, 2009.



CIÊNCIA EXATAS E DA TERRA

- CHEN, Z. et al. Synthesis of black pigments containing chromium from leather sludge. **Ceramics International**, v. 41, n. 8, p. 9455–9460, 2015.
- COSTA, A. F. et al. Gelatin synthesis of CuFe_2O_4 and CuFeCrO_4 ceramic pigments. **Materials Letters**, v. 112, p. 58–61, 2013.
- COSTA, G. et al. Malayaite ceramic pigments prepared with galvanic sludge. **Dyes and Pigments**, v. 78, n. 2, p. 157–164, 2008.
- DOYNOV, M.; DIMITROV, T.; KOZHUKHAROV, S. Alternative technological approach for synthesis of ceramic pigments by waste materials recycling. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 55, n. 2, p. 63–70, 2016.
- ESTEVEZ, D. et al. Use of industrial wastes in the formulation of olivine green pigments. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 15, p. 3079–3085, 2013.
- GARCIA-VALLES, M. et al. Heavy metal-rich wastes sequester in mineral phases through a glass – ceramic process. **Chemosphere**, v. 68, p. 1946–1953, 2007.
- GORODYLOVA, N. et al. New purple-blue ceramic pigments based on $\text{CoZr}_4(\text{PO}_4)_6$. **Dyes and Pigments**, v. 98, n. 3, p. 393–404, 2013.
- HAJJAJI, W. et al. Cr-doped titanite pigment based on industrial rejects. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 2, p. 167–172, 2010.
- HAJJAJI, W. et al. An overview of using solid wastes for pigment industry. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 4, p. 753–764, 2012.
- HAJJAJI, W. et al. Compositional and chromatic properties of strontium hexaferrite as pigment for ceramic bodies and alternative synthesis from wiredrawing sludge. **Dyes and Pigments**, v. 96, n. 3, p. 659–664, 2013.
- HAJJAJI, W.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Evaluation of metal-ions containing sludges in the preparation of black inorganic pigments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2–3, p. 619–625, 2011.
- LEITE, A. et al. Blue cobalt doped-hibonite pigments prepared from industrial sludges: Formulation and characterization. **Dyes and Pigments**, v. 81, n. 3, p. 211–217, 2009.
- LI, C. et al. Multiple heavy metals extraction and recovery from hazardous electroplating sludge waste via ultrasonically enhanced two-stage acid leaching. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1–3, p. 823–833, 2010.
- LLUSAR, M. et al. Colour analysis of some cobalt-based blue pigments. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 8, p. 1121–1130, 2001.
- LUXOVA, J.;SULCOVA, P.;TROJAN, M.;TROJAN, J. Study of thermal behaviour and stability of Co-doped malayaite ceramic pigments. **Journal Therm Anal Calorim**, v. 116, p. 571–580, 2014.
- MAGALHÃES, J. M. et al. Role of the mixing conditions and composition of galvanic sludges on the inertization process in clay-based ceramics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 106, n. 2–3, p. 169–176, 2004.
- MARCELLO, R. R. et al. Inorganic pigments made from the recycling of coal mine drainage treatment sludge. **Journal of Environmental Management**, v. 88, p. 1280–1284, 2008.
- MASLENNIKOVA, G. N. Pigments of the spinell type. **Glass and Ceramic**, v. 58, p. 216–220, 2001.
- MILANEZ, K. W. et al. Caracterização de pigmentos inorgânicos à base de Fe, Zn e Cr utilizando resíduo de galvanoplastia como matéria-prima. **Cerâmica**, v. 51, n. 318, p. 107–110, 2005.
- MYMRIN, V. A. et al. Industrial sewage slurry utilization for red ceramics production. **Construction and Building Materials**, v. 66, p. 368–374, 2014.
- MYMRIN, V. A. et al. Structure formation processes of composites on the base of ink rejected sludge. **Construction and Building Materials**, v. 102, p. 141–148, 2016.
- OL'SHANSKAYA, L. N.; LAZAREVA, E. N.; BULKINA, L. A. Recycling of Heavy Metals and Their Compounds from Galvanic Sludges to Produce Pigments and Fillers and the Active Species of Nickel???Iron (Cadmium) Battery Cathodes. **Chemical and Petroleum Engineering**, v. 52, n. 1–2, p. 1–5, 2016.
- OLIVEIRA, M., C.; MAGANHA, M., F., B. **GUIA TÉCNICO AMBIENTAL DA INDÚSTRIA DE CERÂMICA BRANCA E DE REVESTIMENTO - SÉRIE P+L**. 21. ed. São Paulo: CETESB, 2006.
- OZDEMIR, O. D.; PISKIN, S. Characterization and environment risk assessment of galvanic sludge. **Journal of the Chemical Society of Pakistan**, v. 34, n. 4, p. 1032–1036, 2012.
- PATHAK, A.; ROY, A.; MANNA, M. Recovery of zinc from industrial waste pickling liquor. **Hydrometallurgy**, v. 163, p. 161–166, 2016.
- PEREZ-VILLAREJO, L. et al. Valorization and inertization of galvanic sludge waste in clay bricks. **Applied Clay Science**, v. 105–106, p. 89–99, 2015.
- PERRON, H. et al. Structural investigation and electronic properties of the nickel ferrite NiFe_2O_4 : A periodic density functional theory approach. **Journal Physical: Condensed Matter**, v. 19, n. July 2007, p. 1–10, 2007.



CIÊNCIA EXATAS E DA TERRA

SARI, M.; OZGUL, Y.; OZDEMIR, D. The kinetics and thermodynamics of nickel adsorption from galvanic sludge leachate on nanometer titania powders. **Research Chemical Intermed**, p. 1499–1515, 2015.

SPINELLI, A.; OLIVEIRA, A. P. N. **Avaliação do efeito provocado pela redução do diâmetro médio de partículas nas propriedades ópticas e luminescentes de pigmentos.**In: 47o Congresso Brasileiro de Cerâmicas. João Pessoa/ Paraíba, , 2003.

VURDOVA, N. G.; LEBEDEV, D. N.

Environment protection - Promising approaches to recycling effluent residues from galvanizing operations. **Metallurgist**, v. 44, n. 9, p. 24–25, 2000.

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

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