



PRODUÇÃO DE PIGMENTOS INORGÂNICOS A PARTIR DA SOLUÇÃO DE CLORETO FERROSO PROVENIENTE DAS LINHAS DE DECAPAGEM CONTÍNUA DA CSN¹

Sidiney Nascimento Silva²
Fernando Vernilli³
Andre Tarcizo De Oliveira Vieira⁴
Elson Longo⁵

Resumo

O presente estudo avalia a utilização do excedente de solução iônica aquosa de cloreto ferroso gerado nas Linhas de Decapagem Contínua (LDC) da CSN / UPV, cerca de 500 m³ / mês, na síntese de maghemita, $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$, magnetita, Fe_3O_4 , goethita, $\alpha - \text{FeOOH}$, e hematita, $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, como uma nova rota de produção de pigmentos inorgânicos. A goethita, $\alpha - \text{FeOOH}$, pigmento amarelo, é obtida diretamente da oxidação do hidróxido de ferro, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, que é gerado da reação de dupla troca entre o hidróxido de amônio, NH_4OH , e a solução iônica aquosa de cloreto ferroso, FeCl_2 . O pigmento marrom é uma mistura de goethita, $\alpha - \text{FeOOH}$, e maghemita, $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$, ou seja, ele é produzido tanto a partir da oxidação do hidróxido de ferro $\text{Fe}(\text{OH})_2$, como da calcinação da lepidocrocita, $\gamma - \text{FeOOH}$. A hematita, $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, é obtida a partir da calcinação do precipitado de goethita, $\alpha - \text{FeOOH}$, e/ou da calcinação da maghemita, $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Palavras-chave: Pigmento; Decapagem; Cloreto de ferro; Óxido de ferro.

INORGANIC PIGMENTS SYNTHESIS FROM IRON CHLORATE SOLUTION OF CONTINUOUS PICKLING LINE OF CSN

Abstract

In this work is analyzed the synthesis of maghemite, $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$, magnetite, Fe_3O_4 , goethite, $\alpha - \text{FeOOH}$, and hematite, $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, by application of excess of iron chlorate ionic aqueous solution from Continuous Pickling line (CPL) of Companhia Siderurgica Nacional (CSN), about of 500 m³/month, as a new production rote of inorganic pigments. The goethite, $\alpha - \text{FeOOH}$, yellow pigment, was obtained by direct oxidation of iron hydroxide, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, which was obtained from double change reaction between ammonium hydroxide, NH_4OH , and iron chlorate ionic aqueous solution, FeCl_2 . The brown pigment is a mix of goethite, $\alpha - \text{FeOOH}$, and maghemite, $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$, in other hand, the brown pigment was obtained from iron hydroxide $\text{Fe}(\text{OH})_2$, oxidation or from lepidocrocita, $\gamma - \text{FeOOH}$ calcination. The hematite, $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, was obtained from goethite, $\alpha - \text{FeOOH}$, calcination and/or maghemita, $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ calcination.

Key words: Pigment; Pickling; Iron chlorate; Iron oxide.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² PhD. Engenharia de Materiais, Gerente – GGPS/CSN

³ PhD. em Química, Docente – EEL/USP

⁴ Químico, Coordenador – GGPS/CSN

⁵ PhD. em Química, Docente – CMDMC/UNESP



1 INTRODUÇÃO

Todo processo industrial gera resíduos ou co-produtos, que devem ser equacionados adequadamente do ponto de vista ambiental, sem causar danos à saúde e ao meio ambiente. No presente estudo avaliou-se uma rota alternativa para o co-produto gerado pelas Linhas de Decapagem Contínua (LDC) da CSN UPV – solução iônica aquosa de cloreto ferroso, cujo principal constituinte são os íons de ferro com valência 2+. Essa solução iônica é proveniente do processo de decapagem ácida das bobinas de aço após a laminação a quente. A decapagem química é realizada para remoção da camada superficial de óxido, carepa, gerada durante o processo de laminação a quente.

Os dados operacionais das Linhas de Decapagem Contínua (LDC) da CSN UPV, Tabela I, mostram uma geração de solução iônica de cloreto ferroso da ordem de 9.000m³/mês. Todavia, a capacidade máxima da Unidade de Regeneração de Ácido Clorídrico é de apenas 8.500 m³/mês, resultando num excedente de 500 m³/mês. Sob condições normais, toda a solução de cloreto ferroso, FeCl₂, gerada nas Linhas de Decapagem Contínua da CSN UPV, deveria ser bombeada para a Unidade de Regeneração de Ácido Clorídrico, que possui uma capacidade de estocagem de 500 m³ (condição normal) a 700 m³ (condição de emergência). À medida que é gerada, a solução de cloreto ferroso é armazenada em 7 tanques de 100 m³, antes de ser bombeada para a Unidade de Regeneração de Ácido Clorídrico. Na eventualidade de algum problema operacional com a Unidade de Regeneração de Ácido Clorídrico, esses tanques funcionam como um “pulmão”, garantindo a operação das Linhas de Decapagem Contínua até a sua capacidade máxima de estocagem (700 m³). Quando o volume de solução de cloreto ferroso excede a capacidade dos tanques, a alternativa é enviar o volume excedente para a Unidade de Regeneração de Ácido Clorídrico da CSN PR, em Araucária, Paraná, com um custo total da ordem de R\$ 144/m³, incluindo-se os custos de transporte de R\$ 134,10/t, seguros de carga - RCTR-C, 0,033% e RCF-DC, 0,035%, e ICMS, de acordo com a legislação em vigor. O óxido de ferro sintético, Fe₂O₃, co-produto decorrente do processo de regeneração da solução, é comercializado ou retorna à CSN UPV.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a produção do pigmento em escala laboratorial, elaborou-se um plano de amostragem baseado no problema das Linhas de Decapagem Contínua (LDC) da CSN/UPV, comentado anteriormente, caracterizado pela geração de um excedente de solução de cloreto ferroso (resíduo líquido). A amostragem do excedente da solução de cloreto ferroso foi realizada em conjunto com o pessoal da Unidade de Regeneração de Ácido Clorídrico (URA) visando a garantir a sua representatividade.

Foram coletadas 20 amostras de solução de cloreto ferroso, registrando-se a data, hora e tanque de estocagem amostrado, a fim de determinar a faixa de concentração de íons Fe²⁺ em solução.

Diversos testes de síntese de pigmento foram conduzidos analisando os seguintes parâmetros: concentrações dos reagentes, pH da reação, temperatura de reação, temperatura de secagem e temperatura e tempo de calcinação. A fim de estabelecer as melhores condições reacionais para obter os pigmentos.

3 RESULTADOS

As análises químicas das amostras de soluções de cloreto de ferro II retiradas da LTC/CSN determinaram que a concentração do íons Fe^{2+} varia de 80 g/L a 120 g/L de solução

De acordo com os resultados dos experimentos realizados em escala laboratorial, a síntese dos pigmentos à base de óxido de ferro a partir de reações químicas com uma base forte, NaOH, hidróxido de sódio, e uma base fraca, NH_4OH , hidróxido de amônio, os pigmentos marrom, vermelho, preto e roxo não apresentaram nenhuma adversidade com relação à sua obtenção e caracterização, conforme mostrado na Figura 1.



Figura 1. Pigmentos marrom, vermelho, preto e roxo sintetizados em escala laboratorial.

Para a obtenção dos pigmentos vermelho e marrom (Figuras 2 e 3), a base forte, NaOH, hidróxido de sódio, é a mais favorável. Com a elevação do pH, $pH > 12$, os compostos $FeOOH$, goethita, são estáveis, ocorrendo a formação preferencial de goethita, $\alpha - FeOOH$, e lepidocrocita, $\gamma - FeOOH$, a temperatura ambiente. Com a transformação, calcinação da lepidocrocita, $\gamma - FeOOH$, em maghemita, $\gamma - Fe_2O_3$, obtem-se uma mistura de maghemita, $\gamma - Fe_2O_3$, goethita, $FeOOH$, e magnetita, Fe_3O_4 , obtendo-se assim um pigmento marrom. O pigmento vermelho é obtido através da calcinação completa da goethita, $FeOOH$, e lepidocrocita, $\gamma - FeOOH$, formando-se a hematita, $\alpha - Fe_2O_3$.



Figura 2. Pigmento vermelho.



Figura 3. Pigmento marrom.

Para a obtenção do pigmento preto, Figura 4, a base fraca, NH_4OH , hidróxido de amônio, é mais favorável, uma vez que ele é obtido na faixa de pH de 6 a 12, e em temperaturas elevadas. Com a adição de hidróxido de amônio, NH_4OH , na solução de cloreto ferroso, FeCl_2 , o pH atingiu valores próximos de 11, favorecendo assim a obtenção do composto Fe_3O_4 , magnetita.

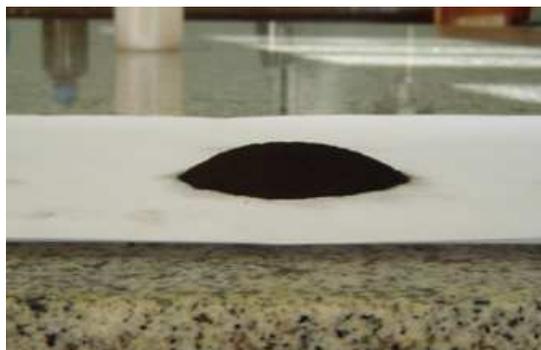


Figura 4. Pigmento preto produzido na faixa de temperatura de 40°C a 70° C em pH 11.

Com o objetivo de obter um laudo técnico da Indústria de Tintas, foi sintetizado, em escala semi-piloto, um lote de amostra de 800 g de pigmento vermelho, enviada à Sherwin Williams, São Paulo, para ensaios de caracterização. Os resultados dos ensaios de caracterização do lote de amostra de pigmento, juntamente com a especificação técnica do mercado, são apresentados na Tabela 1. O requisito de propriedade primordial é a força colorística, que expressa o poder de tingimento e define a quantidade de pigmento necessária para atingir uma determinada tonalidade. De acordo com os resultados da caracterização da Sherwin Williams, confirma que o valor da força colorística, 97,75%, atendeu à especificação técnica do produto.

Tabela 1. Resultado dos ensaios de caracterização pela Sherwin Williams do pigmento vermelho produzido

Requisito	Especificação		Pigmento CSN
	Mínimo	Máximo	
Força Colorística [%]	95	105	97,75
Luminosidade [δL]	-0,80	1,00	2,77
Pureza [δC]	-0,80	1,00	6,82
Tonalidade [δH]	-0,80	1,00	6,98
δE CMC		1,73	7,87
Resíduo #325 [%]	0,00	0,05	0,2
δb			9,64
δa			1,49

4 DISCUSSÕES

A síntese dos pigmentos amarelo, vermelho e preto, via solução iônica de $FeCl_2$, é o principal objetivo do presente estudo. Os pigmentos inorgânicos podem ser produzidos tanto via processos químicos de co-produtos, rota sintética, como extraídos de minerais, rota natural. O óxido de ferro sintético pode ser obtido por dois processos similares: (1) oxidação do íon de ferro 2+ em soluções salinas; e (2) oxidação do hidróxido de ferro. A oxidação do óxido de ferro em soluções salinas é conhecida como Pennimam-Zoph. Este método utiliza a goetita, $\alpha - FeOOH$, hematita, $\alpha - Fe_2O_3$, e a magnetita, Fe_3O_4 , em soluções salinas para catalisar a formação dos pigmentos amarelo, vermelho e preto.^(1,2)

A reação de dupla troca da solução de cloreto ferroso com uma base, hidróxido de amônio, NH_4OH , ou hidróxido de sódio, $NaOH$, possibilita a formação de um precipitado de hidróxido de ferro, $Fe(OH)_2$, e uma solução salina de cloreto de amônio, NH_4Cl . O hidróxido de ferro, $Fe(OH)_2$, não tem estabilidade microestrutural quando em contato com agentes oxidantes, tais como, O_2 , HNO_3 , H_2O_2 ou $NaClO_3$, sofrendo oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} .⁽¹⁻⁵⁾ Dessa instabilidade estrutural são gerados os compostos goethita, $\alpha - FeOOH$, e lepidocrocita, $\gamma - FeOOH$.⁽⁶⁾

Para a produção de um pigmento amarelo de boa qualidade é necessária uma otimização do processo, ou seja, evitar a obtenção da lepidocrocita, $\gamma - FeOOH$. Para essa otimização, torna-se necessário trabalhar em pH ácidos ($ph < 4,5$) ou em pH básicos ($ph > 12$), e em temperaturas baixas (temperaturas abaixo de $40^\circ C$).⁽⁷⁾

Análises térmicas e gravimétricas e ciclos térmicos mostraram que compostos com a composição $\alpha - FeOOH$, goetita, não tem estabilidade dimensional em temperaturas acima de $300^\circ C$, sofrendo assim uma transformação microestrutural de $\alpha - FeOOH$, goetita, para $\alpha - Fe_2O_3$, hematita, ou seja, ao mesmo tempo em que essa instabilidade estrutural limita a aplicação da goethita, $\alpha - FeOOH$, para temperaturas até $300^\circ C$, ela possibilita a obtenção da hematita, $\alpha - Fe_2O_3$, pigmento vermelho.⁽⁸⁾

O pigmento marrom é uma mistura dos pigmentos amarelo, vermelho e preto, sendo possível a sua obtenção com a decomposição da lepidocrocita, $\gamma - FeOOH$, para maghemita, $\gamma - Fe_2O_3$, na faixa de $70^\circ C$ a $300^\circ C$ e no intervalo de pH de 3 a 12. Já o pigmento preto é formado numa faixa de temperatura de $40^\circ C$ a $70^\circ C$ e numa faixa de pH de 6 a 12, a partir da oxidação direta do hidróxido de ferro, $Fe(OH)_2$.



A temperatura e o pH são as variáveis mais importantes na obtenção e na qualidade do pigmento. Quando comparados aos pigmentos naturais, as características do óxido de ferro sintético são mais homogêneas, tais como, tamanho de partícula, cor e poder colorimétrico. Por estes motivos, e também pelo maior custo de produção, os pigmentos naturais estão sendo substituídos pelos pigmentos sintéticos.

A Figura 5 apresenta esquematicamente a rota de síntese do pigmento à base de óxido de ferro via solução alcalina.

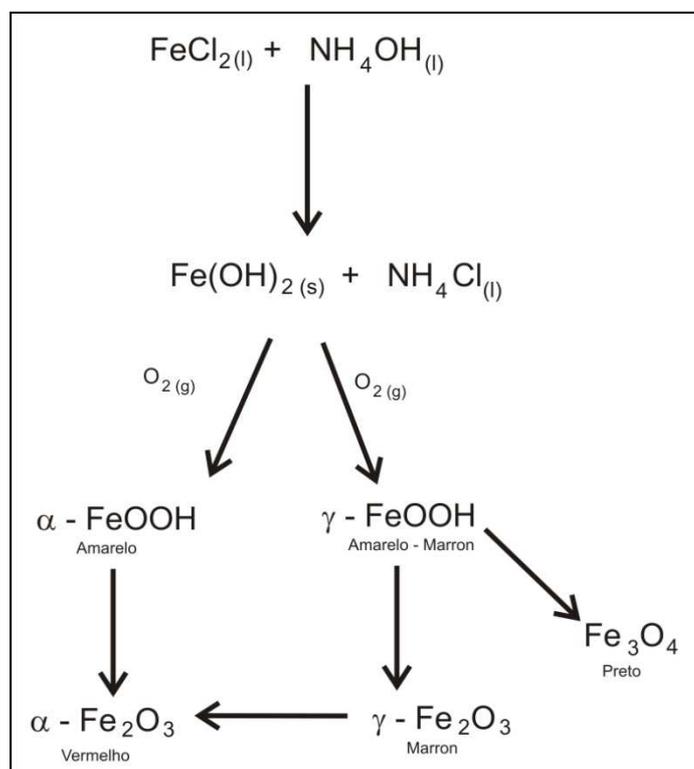
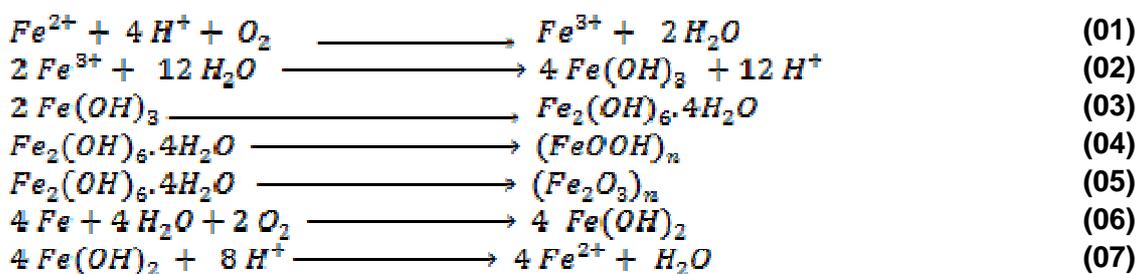


Figura 5. Fluxograma esquemático da obtenção de pigmento via solução alcalina.

O segundo método de obtenção de pigmento à base de óxido de ferro é conhecido como método Penniman and Zoph. Esse método é caracterizado pela não utilização de uma base para a produção do hidróxido de ferro, $Fe(OH)_2$, e pela não produção de um sal.^(9,10)

Na metodologia de produção do pigmento inorgânico via oxidação da solução iônica de cloreto ferroso, no range de $0,0 < pH < 4,5$, acontecem as Reações de 01 a 07:



As Reações de 01 a 07 mostram como é possível a obtenção dos pigmentos amarelo e vermelho na faixa de pH entre 0,0 e 4,5. Todavia para a obtenção do



pigmento vermelho é necessária a introdução de sementes de hematita, $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, porque a energia de nucleação homogênea da hematita, $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, é maior que a energia de formação da goetita, $\alpha\text{-FeOOH}$, ou seja, é espontânea a formação de pigmento amarelo sem o uso de sementes de hematita, $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

As Figuras 6 e 7 mostram a formação preferencial dos pigmentos em função do pH. De acordo com a Figura 6, a energia de ativação do pigmento vermelho é maior em relação ao amarelo.

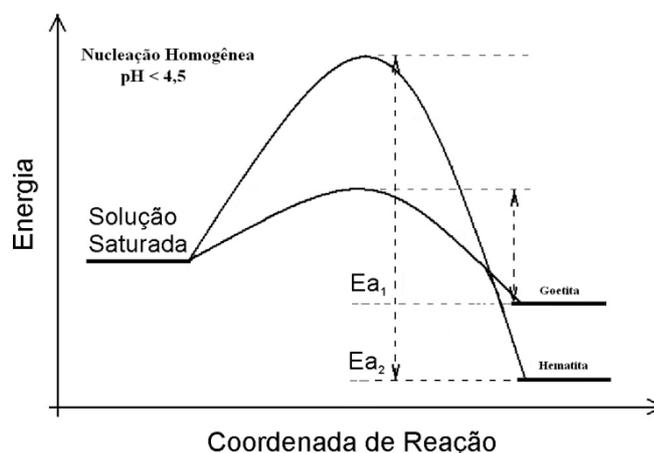


Figura 6. Formação preferencial dos pigmentos em função do pH.

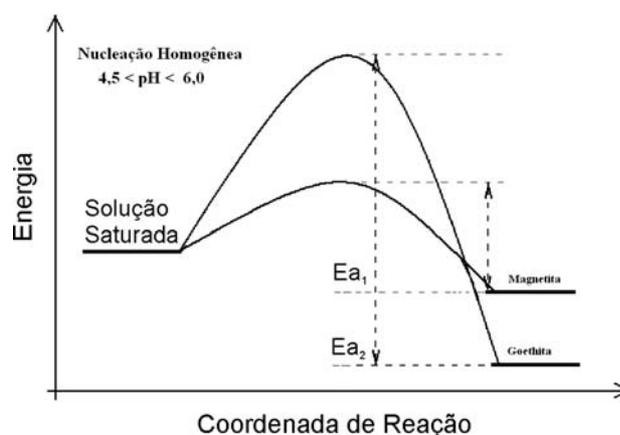
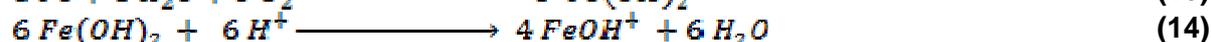
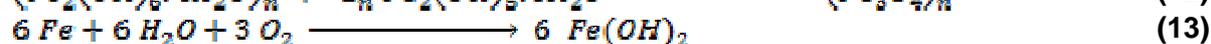
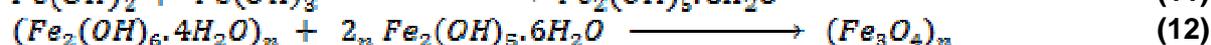
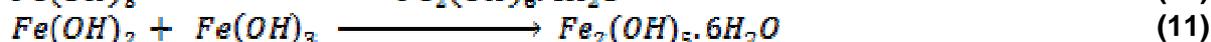
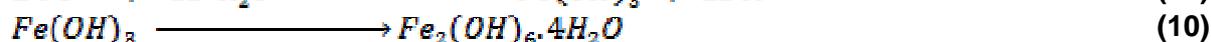
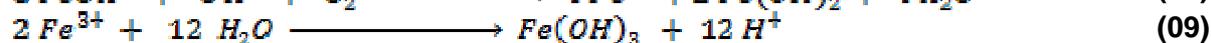
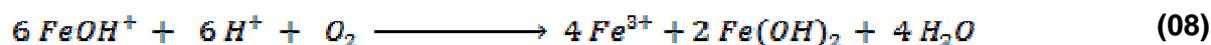


Figura 7. Formação preferencial de pigmento em função do pH.

As Figuras 6 e 7 sinalizam que o pigmento vermelho é formado apenas com a inserção de sementes na solução de cloreto ferroso, FeCl_2 . Todavia, esse pigmento é o mais estável, ou seja, apresenta um estado de menor energia em relação aos pigmentos amarelo e preto. Os pigmentos amarelo e preto são metaestáveis a temperatura ambiente. Com o aumento da temperatura, eles vão gradativamente se decompondo para o vermelho.

No range de $4,5 < \text{pH} < 6,0$ acontecem as Reações de 08 a 14:





Na faixa de pH entre 4,5 e 6,0, existe apenas a possibilidade da nucleação homogênea do Fe_3O_4 , magnetita. Com a inserção de sementes de outro pigmento, essa ação acarretaria numa mistura de pigmento preto, devido à nucleação homogênea, e de um segundo pigmento, formado devido à ação da nucleação heterogênea.

5 CONCLUSÃO

A solução proposta aponta uma alternativa às situações de emergência operacional da Unidade de Regeneração de Ácido Clorídrico da CSN UPV bem como para um eventual aumento de produção das Linhas de Decapagem Contínua. O presente estudo propõe a inertização da solução iônica de cloreto ferroso, resultando na geração de dois co-produtos: um pigmento inorgânico, destinado à Indústria de Tintas e Corantes e um sal, cloreto de amônio, destinado à Indústria de Fertilizantes e/ou produção de ração animal.

A produção de pigmentos inorgânicos atóxicos, além de consistir em uma solução ecologicamente correta, permitindo a substituição dos pigmentos inorgânicos de metais pesados críticos, como chumbo, molibdênio, cromo e cádmio, oferece ainda um produto com excelentes propriedades reológicas, coloríficas e de durabilidade compatíveis com os pigmentos oferecidos no mercado.

Outro fator relevante na síntese do pigmento em comparação ao co-produto gerado na URA é o valor agregado do pigmento em relação a gralha gerada. Se utilizarmos como base de comparação os valores praticados no mercado em fev/2010 teremos: uma variação de R\$ 0,20 por kg para a gralha (co-produto URA) para R\$ 3,00 por kg para o pigmento vermelho ou ainda R\$ 6,00 por kg para o pigmento amarelo, ou seja na pior das hipóteses o valor agregado aumentará em uma ordem de grandeza.

Para o presente trabalho foi requerido privilégio de propriedade industrial depositado no INPI e recebeu o número de protocolo 020090108540.

REFERÊNCIAS

- 1 Adamsm, Reg, 2000, Iron oxide pigments in perspective, *in Iron Oxides for Colorant & Chemical Application*, Berlin, March 9-10, 2000, Proceedings: Portland, ME, Intertech, 11p.
- 2 Gao, F.J., 2006, China iron oxide industry annual report 2005, *in Proceedings of Iron Oxides for Colorant and Chemical Applications 2006*, Shanghai, China, September 12-15, 2006: Portland, ME, Intertech Corp., p. 1-13 [separately paginated].
- 3 Chemical Market Reporter, 1999, Chemical prices: **Chemical Market Reporter**, V. 256, no 26, December 27, p. 21.
- 4 Fouad NE, Ismail HM, Zaki MI. **J. Mater Sci Lett** 1998; 17:27 – 9.
- 5 K. B. Cambuim, M. A. Vilar, D. S. Gouveia, J. B. L. Oliveira, A. G. Sousa, **Anais 44^o Congresso Brasileiro de Cerâmica**, S. Pedro, SP (2000).
- 6 Ismail HM, Fouad NE, Zaki MI, Magar MN. **Power Technol** 1992; 70:183-8
- 7 Metcaf, G.L., 2000, Iron Oxides- Lessons learned yesterday & today, applied to tomorrow, *in Iron Oxide Pigment for Colorant & Chemical Application*, Berlin, March 9-10-2000, Proceedings: Portland, ME, Intertech, 12 p.
- 8 Podolsky, George, and Keller, D.P., 1994, Pigment, iron oxide, *in Carr, D.D., and others, eds., Industrial mineral and rocks, 6 th ed. : Littleton, CO, Society for mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., p. 765-781.*

- 9 Zhang, Wenjun, 2006, Challenges and opportunities for the Chinese iron oxide industry and Deqing Huayuan Pigment Co. Ltd., *in Proceedings of Iron Oxides for Colorant and Chemical Applications 2006*, Shanghai, China, September 12-15, 2006: Portland, ME, Intertech Corp., p. 1-8
- 10 Will, Raymond, 2006, Global markets for iron oxide pigments—Construction market update, *in Proceedings of Iron Oxides for Colorant and Chemical Applications 2006*, Shanghai, China, September 12-15, 2006: Portland, ME, Intertech Corp. p. 1-17.