

# INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS EM MASSAS DE CERÂMICA VERMELHA<sup>1</sup>

Vanderlei Mateus Tallini Jr<sup>2</sup>  
Vsévolod Myrnie<sup>3</sup>  
Haroldo de Araújo Ponte<sup>4</sup>  
Ricardo Augusto Cruz Ribeiro<sup>5</sup>

## Resumo

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de cerâmica vermelha a partir de resíduos industriais, como uma alternativa de disposição final para as empresas geradoras. Entre os resíduos industriais utilizados como matéria-prima neste trabalho, estão: lodo de Estações de Tratamento de Água, micro esferas de vidro, sais de neutralização de ácidos de baterias e argila. A cerâmica elaborada com a concentração máxima de resíduos (80%), destes, utilizando 50% de lodo de ETA apresentou uma resistência máxima a flexão de 10,8 MPa a 1.000°C, com o aumento da temperatura para 1.050°C houve um decréscimo da resistência para 9,6 MPa. As amostras cerâmicas foram submetidas à análise de raios-X difratometria e verificou-se a formação de novas estruturas minerais que não constavam nas matérias-primas iniciais.

**Palavras-chave:** Resíduos industriais; Cerâmica vermelha; Lodo de ETA.

## INCORPORATION OF INDUSTRIAL WASTES IN RED CERAMICS SAMPLES

### Abstract

The objective of this work is the red ceramics development from industrial wastes, as a final alternative of disposal for the generating companies. It enters the used industrial residues as raw material in this work, is: sludge of Stations of Water Treatment, micron glass spheres, neutralization salts of acid of batteries and clay. The ceramics elaborated with the maximum concentration of wastes (80%), of these, using 50% of WTP sludge presented an ultimate strength the flexão of 10,8 MPa 1000°C, with the increase of the temperature for 1050°C had a decrease of the resistance for 9,6 MPa. The ceramic samples had been submitted to the analysis of rays-x difratometry and verified it formation of new mineral structures that initial cousins did not consist in the substances.

**Key words:** Industrial wastes; Red ceramic; WTP sludge.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

<sup>2</sup> *Engenheiro Ambiental (LTA-UFPR).*

<sup>3</sup> *Ph.D,D.Sc Engenharia Geológica e Ambiental (UFPR).*

<sup>4</sup> *Dr.Engenharia Mecânica (UFPR).*

<sup>5</sup> *Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais (UFPR).*

## 1 INTRODUÇÃO

As indústrias gradativamente estão buscando novas alternativas para a disposição de seus resíduos sólidos, devido às pressões dos órgãos ambientais ou pelo fato de adquirirem certificações ambientais para se tornarem mais competitivas no mercado. A prática da reciclagem através da utilização de resíduos industriais como principal componente na fabricação de materiais de construção civil, pode trazer inúmeros benefícios ambientais, pois, substitui a utilização de recursos naturais por resíduos reciclados. De acordo com Ângulo,<sup>(1)</sup> estima-se que o setor da construção civil é responsável pelo consumo de até 75% dos nossos recursos naturais, o que a torna uma consumidora em potencial de grande parte dos resíduos gerados nos diferentes setores industriais. Todos os processos industriais geram resíduos que são inerentes de suas atividades industriais. Na indústria galvânica, por exemplo, além do lodo gerado com um alto teor de metais pesados, peculiar da indústria galvânica, é gerado também resíduos de vidro. Estes vidros consistem em micro-esferas utilizadas como abrasivos para a limpeza das peças metálicas antes do tratamento químico, que após alguns ciclos de uso no processo de limpeza se tornam resíduos. Jolly<sup>(2)</sup> descreve a bateria ácida de chumbo como: “um produto industrial complexo, composto por distintos materiais: componentes metálicos, solução ácida, plásticos e polímeros”. A Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica (ABINEE), em parceria com várias empresas produtoras de baterias automotivas no Brasil, desenvolveu um trabalho de orientação para minimizar os resíduos gerados no processo de reciclagem das baterias automotivas, sendo uma das recomendações deste estudo, a neutralização do ácido sulfúrico. As indústrias de reciclagem de baterias automotivas geram sais no processo de neutralização do ácido das baterias antes do descarte, estes sais, contêm pequenas porcentagens de metais pesados.

Segundo Cordeiro,<sup>(3)</sup> o tratamento de água também é considerado uma indústria, pois, para se obter a água tratada que é o produto final, gera-se o lodo. A maioria das Estações de Tratamento de Água (ETA) utilizam os mesmos processos de tratamento para transformar água bruta em água potável. O resíduo gerado neste processo de tratamento no decantador e filtro é denominado lodo de ETA.

De acordo com Reali,<sup>(4)</sup> composição química do lodo de ETA é bem diversificada, contendo vários metais e podendo variar de acordo com o tipo de coagulante e auxiliares utilizados no tratamento da água e a qualidade da água captada. Os coagulantes mais utilizados são o sulfato de alumínio e o cloreto férrico. Devido a sua composição química, o lodo de ETA trata-se de um resíduo sólido não inerte (classe IIA) que necessita de uma disposição final adequada. Com relação a geração de lodo nas estações de tratamento de água, estimasse que no Paraná seja gerado aproximadamente, 4.000 ton/mês de matéria seca. Segundo Hoppen<sup>(5)</sup> a capital do estado possui quatro estações de tratamento de água que abastecem Curitiba e grande parte da região metropolitana, estas, são responsáveis por 50% da geração de todo o lodo do estado. Atualmente um grande desafio das empresas de saneamento é o de encontrar alternativas viáveis economicamente e tecnicamente, para dispor o lodo de ETA sem impactos ambientais.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa experimental deste trabalho foi realizada em três etapas: caracterização das matérias-primas (lodo de ETA, sais de neutralização, micro esferas de vidro e argila); preparação e estudo dos melhores corpos de prova, com diferentes proporções dos resíduos em diferentes temperaturas de queima; e, por último, caracterização e avaliação das propriedades mecânicas do novo composto cerâmico.

Os resíduos industriais que neste trabalho foram utilizados como matéria prima, foram obtidos em distintas empresas. O lodo de ETA foi fornecido pela empresa de saneamento do Paraná (Sanepar) da estação de tratamento de água Passaúna (Curitiba-PR) que gera aproximadamente 12 ton/dia deste resíduo, de acordo com Hoppen.<sup>(5)</sup> O vidro residual é proveniente de uma indústria galvânica que utiliza micro esferas de vidro para a limpeza das peças metálicas antes do tratamento galvânico. Os sais gerados nos tanques durante o processo de neutralização da solução ácida foram fornecidos por uma empresa de reciclagem de chumbo de baterias automotivas em Londrina (PR). A utilização dos sais na composição da cerâmica tem por finalidade solucionar o problema de descarte do resíduo, além, de reduzir a temperatura de queima da cerâmica, visto que ele age como um fundente devido a sua composição química. Como único componente natural da cerâmica vermelha foi utilizada em pequenas proporções argila proveniente de São José dos Pinhais (RMC) que comumente é utilizada pelas empresas locais na produção de cerâmica vermelha.

A caracterização dos compostos iniciais e o produto final, que é a cerâmica com diferentes proporções dos resíduos foram estudados utilizando os seguintes métodos: FRX, DRX, MEV e Micro análise química EDS, que determinaram as composições químicas, fases dos minerais e as novas estruturas dos compostos cerâmicos. Os corpos de prova foram elaborados com diferentes proporções dos resíduos (80%, 75% e 65%), homogeneizados manualmente, umedecidos no nível de 10% e compactados com força de 23 MPa por 45 segundos, secos em estufa à temperatura de 100°C até atingirem seus pesos constantes e queimados em diferentes temperaturas entre 900° e 1.050°C durante seis horas. Estas amostras foram submetidas posteriormente a diversos ensaios para determinar: resistência mecânica à flexão, retração linear e absorção de água.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Caracterização das Matérias-primas

O resultado da composição química da argila foi obtido com a utilização do método de espectrometria de fluorescência de raios-x e apresentou como sendo seus principais compostos o SiO<sub>2</sub> - 53,29%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 24,13%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 3,32% e TiO<sub>2</sub> - 1,65%. O resultado da análise de raios-X difratometria da argila apresentou três fases minerais típicas das argilas: Quartzo, Caulinita e Montmorilonita.

O resultado da composição química do rejeito de vidro (micro-esferas) é característico de vários tipos de vidro, pois, apresentou um alto teor de SiO<sub>2</sub> - 75,15%, Na<sub>2</sub>O - 10,69%, CaO - 8,30% e MgO - 3,15%. Também foi constatada a presença em pequenas percentagens de alguns metais (TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn) provenientes da limpeza das peças metálicas. Na análise de raio-X difratometria foi verificada as fases químicas do material, que apresentou um difratograma com o

halo muito amplo e com poucos picos de estruturas cristalinas. O único pico cristalino, qual separa o fundo na área de  $44,66^\circ$  de  $2\theta$  foi decifrado como sendo o pico de Ferro metálico, oriundo das impurezas das peças metálicas. Através da microscopia eletrônica de varredura ficou mais evidente que o resíduo é constituído basicamente de três materiais: esferas de vidro perfeitas, partículas das esferas e outras matérias que foram identificados como sendo abrasivos auxiliares que a empresa utiliza para aumentar o poder de abrasão e velocidade de limpeza.

A composição química foi obtida de duas áreas da superfície da amostra com o método de micro-análise (EDX). O resultado obtido teve de ser recalculado para descontar o alto teor de ouro durante a metalização da amostra para a análise MEV. O resultado apresentou um alto teor de Sódio (41,62% e 44,21%) respectivamente e um baixo teor de Potássio (1,64% e 1,93%), sendo estes dois componentes os mais utilizados como fundentes. Além disso, o material possui um alto teor de Enxofre (27,96% e 26,74%). Existe o fato da contaminação desta matéria-prima com Cobre (11,07% e 6,58%) – produto da interação do Cobre com o meio ambiente ácido dos acumuladores. Também há uma possível contaminação com Chumbo e outros metais pesados em baixas concentrações. Através da utilização do método de Raios-X difratometria foi pesquisado a fase mineral destes sais. O difratograma apresenta uma grande quantidade de picos, que coincidem completamente ou parcialmente na escala de  $2\theta$ , que dificulta o processo de decifração. A identificação e decifração dos picos demonstram a presença de dois minerais: Thenardita  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e Halita  $\text{NaCl}$ .

Os principais compostos constituintes do lodo de ETA foram detectados através do método de espectrometria de fluorescência de raios-x, que constaram como sendo são os óxidos: de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), silício ( $\text{SiO}_2$ ), ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), titânio ( $\text{TiO}_2$ ), manganês ( $\text{MnO}$ ), cálcio ( $\text{CaO}$ ), enxofre ( $\text{SO}_3$ ), sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ) e pentóxido de difósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), conforme valores constantes na Tabela 1.

**Tabela 1**– Principais componentes do lodo de ETA (%).

$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}$	$\text{SO}_3$	$\text{CaO}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	P.F
24,46	17,01	13	3,2	0,61	0,46	0,44	39,77

Através da utilização do método de Raios-X difratometria foi pesquisado a fases minerais que apresentaram duas fases semelhantes das argilas: Quartzo( $\text{SiO}_2$ ) e Caolinita  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ .

### 3.2 Resultado do Experimento

Após caracterizar todos os componentes e com base no conhecimento teórico sobre os processos de formação de estruturas cerâmicas, foi preparada uma série de corpos-de-prova com diferentes percentagens, variando a concentração total de resíduos de 65% a 80%; destes, foram selecionados os corpos de prova que apresentaram melhor resistência mecânica nas distintas temperaturas de queima.

Os resultados obtidos referem-se a uma média de corpos de prova e podem ser observados na Tabela 2I. A cerâmica elaborada com 80% de resíduos (composição 1), destes, utilizando 50% de lodo de ETA apresentou uma resistência crescente entre  $900^\circ$ ,  $950^\circ$  e  $1.000^\circ\text{C}$ , onde apresentou uma resistência máxima a flexão de

10,8 MPa. Com o aumento da temperatura para 1050°C houve um decréscimo da resistência de 1,2MPa.

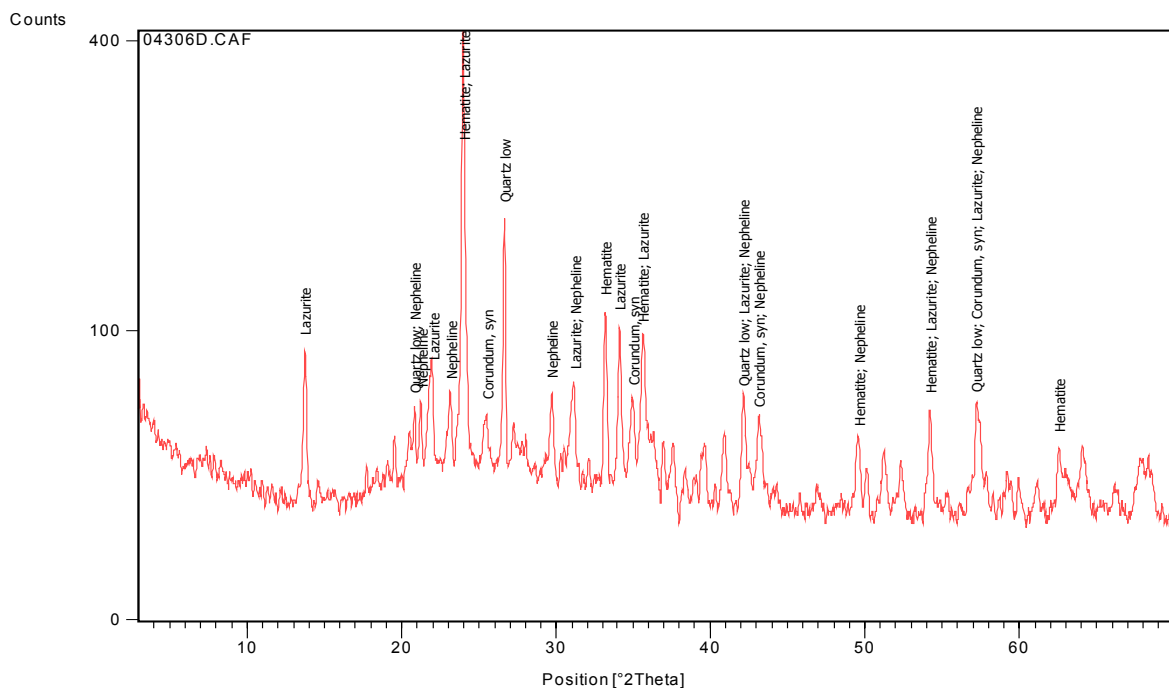
**Tabela 2 – Resultado de resistência mecânica à flexão em diferentes temperaturas de queima.**

Composições	LODO DE ETA (%)	VIDRO SAIS (%)	ARGILA (%)	900° C-6h MPa	950° C-6h MPa	1000° C-6h MPa	1050° C-6h MPa
1	50	30	20	6.6	7.6	10.8	9.6
2	45	30	25	7.1	8.6	12.5	16.9
3	35	30	35	8.7	8.7	17.1	15.3

Com a redução da concentração total de resíduos para 75% (composição 2), destes 45% de lodo, apresentou uma resistência crescente em todas as temperaturas de queima, sendo a máxima resistência (16,9 MPa) obtida na temperatura máxima do experimento.

A resistência máxima (17,1 MPa) foi obtida a temperatura de 1000°C com a utilização de 65% de resíduos (composição 3), sendo destes, 35% de lodo ETA e 35% de argila, o que explica o fato desta combinação apresentar o máximo valor de resistência. Os novos compostos cerâmicos apresentaram retração linear entre 6,6 e 9,5% e valores de absorção de água entre 10 a 14%.

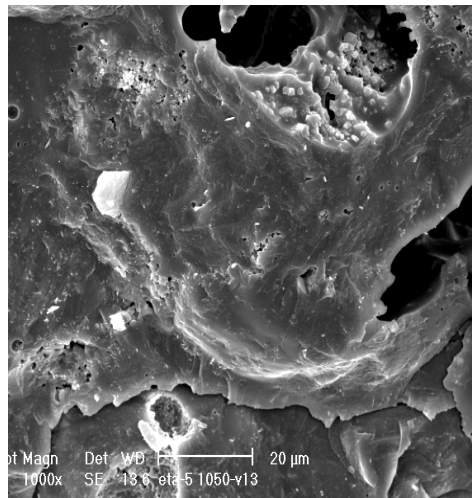
As amostras das cerâmicas foram submetidas à análise de raios-X difratometria e verificou-se a síntese de dois tipos de estruturas – Vítreas e Cristalinas. Isto pode ser observado através da interpretação do difratograma (Figura 1), que demonstra uma grande altura entre a linha de base e o eixo horizontal, e, a presença de pequenos picos em relação com a altura do fundo da parte amorfa do material.



**Figura 1: Difratograma da amostra da cerâmica – DRX**

A estrutura vítrea destaca-se como sendo de predominante ocorrência na estrutura da amostra, devido à altura e característica do fundo do difratograma. Os altos valores de resistência obtidos podem ser atribuídos em grande parte principalmente a esta formação predominante, embora haja a síntese de novos minerais após a queima da mistura inicial, como: Lazurite ( $\text{Na}_{8.56} (\text{Al}_6 \text{Si}_6 \text{O}_{24}) \text{SO}_4)_{1.56} \text{S}_{.44}$ ), Magnetite ( $\text{Fe}_3 \text{O}_4$ ), Nosean ( $\text{Na}_8 \text{Al}_6 \text{Si}_6 \text{O}_{24} \text{S O}_4$ ), Hematite ( $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ ), Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e Nepheline ( $\text{Na}_3 \text{K} (\text{Si}_{0.553} \text{Al}_{0.447})_8 \text{O}_{16}$ ). Através da análise realizada com a utilização do método da microscopia eletrônica varredura foi possível atestar visualmente a interpretação da análise de raios-x difratometria, pois, todas as amostras apresentaram diferentes níveis de vitrificação e interação química nas diferentes temperaturas.

A máxima resistência obtida 17,1 MPa na amostra 3, pode ser ampliada através de mudanças nos regimes de queima, porque a micrografia demonstra que apesar da boa formação vítrea a amostra não se apresenta homogênea em toda a sua superfície (Figura 2), possuindo muitos poros e aparentes zonas de fraqueza na sua estrutura.



**Figura 2:** Imagem da microscopia eletrônica varredura – A (3000X).

Com o bom nível de vitrificação obtido é provável que não ocorra lixiviação e solubilização das pequenas concentrações de metais pesados presente em alguns dos resíduos, porém, isto deverá ser comprovado com as análises referentes, que serão realizadas posteriormente.

#### 4 CONCLUSÃO

1. A nova cerâmica apresentou um alto valor de resistência mecânica, o que torna possível e viável a utilização destes resíduos para a produção de cerâmica.
2. Devido aos altos valores de resistência obtidos, foi comprovado que as estruturas possuem diferentes níveis de vitrificação e porosidade para as distintas composições e temperaturas de queima.
3. Os diferentes níveis de vitrificação obtidos poderão garantir que não haja lixiviação e solubilização de metais pesados.
4. Os valores dos resultados de retração linear e absorção de água são pequenos se comparado aos valores obtidos nas indústrias de cerâmica vermelha convencionais.
5. A utilização de resíduos na fabricação de cerâmica fará com que haja uma redução do consumo de matérias-primas naturais.

## **Agradecimentos**

Os autores agradecem ao Laboratório de Tecnologia Ambiental da UFPR – LTA, ao Laboratório de Análise de Minerais e Rochas – LAMIR e ao Centro de Microscopia eletrônica – MEV-UFPR.

## **REFERÊNCIAS**

- 1 ÂNGULO, C. S.; ZORDAN, S. E.; JOHN, V.M.J. Desenvolvimento Sustentável e a Reciclagem de Resíduos na Construção Civil. In: SEMINÁRIO DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL E A RECICLAGEM NA CONSTRUÇÃO CIVIL – MATERIAIS RECICLADOS E SUAS APLICAÇÕES, IV, 2001, São Paulo. Anais eletrônicos. Disponível em:  
< [www.reciclagem.pcc.usp.br/ftp/artigo%20IV\\_CT206\\_2001.pdf](http://www.reciclagem.pcc.usp.br/ftp/artigo%20IV_CT206_2001.pdf) > Acesso em: 3. jul. 2006.
- 2 JOLLY, R., RHIN, C., The Recycling of Lead-acid Batteries: Production of Lead and Polypropilene. Resources, Conservations and Recycling, v.10, p. 137 – 143, 1994.
- 3 CORDEIRO, J. S. Importância do Tratamento e Disposição Final Adequada dos Lodos de ETAs. In: REALI, M. A. P. Noções Gerais de Tratamento e Disposição Final do Lodo de ETA. Rio de Janeiro: ABES/PROSAB, 1999. p. 1-19.
- 4 REALI, M. P. Principais Características Quantitativas e Qualitativas do Lodo de ETAs. In: REALI, M. P. (coord.) Noções Gerais de Tratamento e Disposição Final de Lodos de ETA. Rio de Janeiro: ABES/PROSAB, 1999. p. 21-39.
- 5 HOPPEN, C. Reciclagem de Lodo de ETA Centrifugado na construção civil, Método alternativo de preservação ambiental. 2004, 149p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, UFPR, Curitiba, PR.