

VANDERLEI MATEUS TALLINI JUNIOR

DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS CERÂMICOS A PARTIR DE
LODO DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA, MICRO ESFERAS DE
VIDRO DE JATEAMENTO, SAIS DE NEUTRALIZAÇÃO DE ÁCIDOS DE
BATERIAS E AREIA DE FUNDIÇÃO.

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE), Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. PhD. Vsevolod Mymrine

CURITIBA

2009

VANDERLEI MATEUS TALLINI JUNIOR

DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS CERÂMICOS A PARTIR DE
LODO DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA, MICRO ESFERAS DE
VIDRO DE JATEAMENTO, SAIS DE NEUTRALIZAÇÃO DE ÁCIDOS DE
BATERIAS E AREIA DE FUNDIÇÃO.

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE), Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. PhD. Vsevolod Mymrine

CURITIBA

2009

Dedico este trabalho as pessoas mais importantes de minha vida, meus pais Vanderlei e Normélia, e minha namorada Cristiane Stacechen.

AGRADECIMENTOS

Em especial ao professor PhD. Dsc. Vsévolod Mymrine, pela orientação, compreensão, incentivo, amizade, paciência e dedicação em todas as fases do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte, pelo incentivo e possibilidade de utilização dos equipamentos e materiais do Laboratório de Tecnologia Ambiental – LTA e de outros Laboratórios do Grupo de Eletroquímica Aplicada – GEA.

Ao Prof. José Manuel, coordenador do Laboratório de Análises de Minerais e Rochas da UFPR, pela possibilidade de realização de alguns ensaios, sem os quais não seria possível a realização desta pesquisa. Agradeço também a sua equipe, principalmente ao Rodrigo e a Luciane pela gentileza e presteza que sempre fui recebido.

A Profa. Graciela, coordenadora da pós-graduação em Engenharia Florestal, que disponibilizou os equipamentos necessários para realização dos ensaios de resistência mecânica à flexão no Laboratório de Anatomia e Qualidade da Madeira.

Agradeço aos funcionários do Laboratório de Absorção Atômica do LACTEC pelas análises realizadas e aos funcionários do Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

Aos membros do GEA, Artem, Nice, Patrícia, Cláudia, Lílian, Alek, Jéferson, Vanessa, Luciana e Cléber pelo apoio e companheirismo, em especial ao Ricardo Ribeiro, pela amizade e auxílio na realização deste trabalho.

Enfim, agradeço todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de cerâmica vermelha a partir de resíduos industriais como alternativa de reciclagem para as empresas geradoras. Os resíduos industriais que neste trabalho foram utilizados como matéria prima foram: Lodo de Estações de Tratamento de Água, areia de fundição, micro esferas de vidro de jateamento, sais de neutralização de ácidos de baterias e argila. A cerâmica elaborada com 80% de resíduos industriais, destes, utilizando 50% de lodo de ETA apresentou uma resistência máxima a flexão de 10,8 MPa a 1000°C, com o aumento da temperatura para 1050°C houve um decréscimo da resistência para 9,6 MPa. As amostras das 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. 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 vermelha.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduos Industriais, Cerâmica Vermelha, Lodo de ETA, Areia de Fundição, Vidro Residual, Sais de Neutralização.

ABSTRACT

This work aims at the red ceramics development from industrial residues as alternative of recycling for the generating companies. The industrial residues that in this work had been used as substance cousin had been: water treatment plant sludge, glass residues, residual salts and clay. The chemical, mineralogical and structural compositions of the residues used as raw material and the new ceramic compounds were analyzed and studied using XRF, XRD, SEM and chemical microanalysis (EDAX). The results obtained indicate that the ceramic prepared with 80% of residues presented the highest strength (10,8 MPa) at 1000°C. The results showed high flexural strength and low values of water absorption and linear retraction, characterizing the good sintering of the materials and vitreous formation, ensuring low values of solubilization and leaching.

KEY-WORDS: Red Ceramic, WTP Sludge, Glass Residues, Residual Salts

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Difratoograma do lodo de ETA.....	54
Figura 2 – Microimagem do lodo de ETA através do método de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	55
Figura 3 – Difratoograma da areia verde.....	56
Figura 4 – Microimagem da areia de fundição através do método de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	57
Figura 5 – Difratoograma do vidro de jateamento galvânico	59
Figura 6 – Microimagem das micro esferas de vidro através do método de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	60
Figura 7 – Difratoograma dos sais de neutralização	61
Figura 8 – Microimagem dos sais de neutralização através do método de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	62
Figura 9 – Difratoograma da argila.....	64
Figura 10 – Microimagem da argila através do método de microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	65
Figura 11: Difratoograma da amostra da cerâmica - DRX	71
Figura 12 – Microimagem da cerâmica verde e queimada através do método de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	72
Figura 13 – Microimagem das cerâmicas queimadas através do método de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do lodo de Estação de Tratamento.....	21
Tabela 2 – Classificação dos revestimentos cerâmicos: NBR 13817.....	40
Tabela 3 – Classificação do produto cerâmico e o uso recomendado	40
Tabela 4 – Classificação de tijolos maciços NBR 7170.....	40
Tabela 5 – Composições dos CP's	46
Tabela 6 – Melhores composições.....	66
Tabela 7 – Principais componentes do lodo de ETA (%)	53
Tabela 8 – Identificação dos picos do difratograma do lodo de ETA.....	54
Tabela 9 – Análise química da areia verde	56
Tabela 10 – Identificação dos picos do difratograma da areia verde	57
Tabela 11 – Análise química do vidro de jateamento galvânico.....	58
Tabela 12 – Análise química dos sais de neutralização.....	61
Tabela 13 – Identificação dos picos do difratograma dos sais	62
Tabela 14 – Análise química da argila	63
Tabela 15 – Identificação dos picos do difratograma da argila.....	64
Tabela 16 – Resultados da resistência mecânica à flexão.....	67
Tabela 17 – Valores de retração linear após queima	68
Tabela 18 – Valores de absorção de água.....	69
Tabela 19 – Valores de massa específica aparente.....	70
Tabela 20 – Resultado de lixiviação (composição 1)	73
Tabela 21 – Resultado de solubilização (composição 1)	74

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CMMAD	Comissão Mundial Sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento
SEMA	Secretária do Meio Ambiente e Recursos Hídricos
ONU	Organização das Nações Unidas
ABETRE	Associação Brasileira de Tratamento de Resíduos
ECO 92	Conferência das Nações Unidas para o Meio Ambiente e o Desenvolvimento (CNUMAD)
RAF	Resíduos de Areia de Fundição
CBUQ	Concreto Betuminoso Usinado a Quente
ABC	Associação Brasileira de Cerâmica
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – SP
PR	Paraná
SP	São Paulo
LTA	Laboratório de Tecnologia Ambiental
UFPR	Universidade Federal do Paraná
PIPE	Programa de Pós Graduação em Engenharia
CP	Corpo de Prova
ETA	Estação de Tratamento de Água
LAMIR	Laboratório de Análises de Minerais e Rochas
LACTEC	Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento

LISTA DE SÍMBOLOS

pH	Potencial Hidrogeniônico
µm	Micrômetro ou micron – Unidade de comprimento
%	Porcentagem
°C	Graus Celsius
cm	Centímetro – Unidade de comprimento
Kg	Quilograma – Unidade de Peso
g	Gramma – Unidade de Peso
MPa	Mega Pascal – Unidade de Tensão
MEV	Microscopia Eletrônica Varredura
Ton	Toneladas – Unidade de Peso
Mesh	Mesh Tyler – Medida de abertura de peneira
Abs	Absorção de água
RL	Retração Linear
MEA	Massa Específica Aparente (%)
PA	Porosidade Aparente (%)
Mi	Massa do corpo de prova imerso em água (g)
Ms	Massa do corpo de prova seco (g)
Mu	Massa do corpo de prova úmido (g)
MRF	Módulo de Resistência a Flexão (kgf/cm ²)
g/cm ³	gramas/ centímetro cúbico – Unidade de medida de volume
P.F.	Perda ao fogo
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE SIGLAS	ix
LISTA DE SÍMBOLOS.....	x
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vi
1. INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVOS.....	17
1.1.1 Objetivo Geral	17
1.1.2 Objetivos Específicos	17
1.2 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO.....	18
2. REVISÃO DA LITERATURA	20
2.1 LODO DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA (ETA)	20
2.2 FORMAS DE DISPOSIÇÃO FINAL DO LODO DE ETA.....	22
2.2.1 Lançamento em Rios	22
2.2.2 Aterro Sanitário	23
2.2.3 Estações de Tratamento de Esgotos (ETES).....	24
2.2.4 Indústrias de Cimento	25
2.2.5 Concreto.....	26
2.2.6 Cerâmica.....	27
2.2.7 Agricultura	29
2.2.8 Compostagem.....	30
2.2.9 Disposição no Solo.....	30
2.3 AREIA VERDE DE FUNDIÇÃO.....	31
2.4 MICRO ESFERA DE VIDRO PARA JATEAMENTO	32
2.5 SAIS DE NEUTRALIZAÇÃO DE ÁCIDOS.....	34
2.6 CERÂMICA.....	35
2.7 PROPRIEDADES DO MATERIAL CERÂMICO.....	37
2.7.1 Retração Linear.....	37
2.7.2 Absorção de Água.....	37

2.7.3 Porosidade	38
2.7.4 Massa Específica Aparente.....	38
2.7.5 Resistência Mecânica	39
2.8 CLASSIFICAÇÃO DOS PRODUTOS CERÂMICOS	40
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
3.1 COLETA E PREPARAÇÃO DOS RESÍDUOS E ARGILA	42
3.1.1 Lodo de Estações de Tratamento de Água	42
3.1.2 Micro Esferas de Vidro	42
3.1.3 Sais de Neutralização	42
3.1.4 Areia de Fundição	43
3.1.5 Argila	43
3.2 PREPARO DOS CORPOS-DE-PROVA (CP'S).....	45
3.3 COMPOSIÇÕES E TEMPERATURAS UTILIZADAS	46
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ENSAIOS LABORATORIAIS	47
3.4.1 Perda ao Fogo	47
3.4.2 Fluorescência de Raios-X	48
3.4.3 Difração de Raios-X	48
3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	49
3.4.5 Retração Linear.....	49
3.4.6 Absorção de Água.....	50
3.4.7 Massa Específica Aparente.....	50
3.4.8 Resistência Mecânica	51
3.4.9 Lixiviação	51
3.4.10 Solubilização	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS	53
4.1.1 Lodo de ETA	53
4.1.1.1 Fluorescência de Raios-X.....	53
4.1.1.2 Difração de Raios-X.....	54
4.1.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	55
4.1.2 Areia Verde	55
4.1.2.1 Fluorescência de Raios-X.....	55

4.1.2.2 Difratomia de Raios-X	56
4.1.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	57
4.1.3 Vidro de Jateamento Galvânico	58
4.1.3.1 Fluorescência de Raios-X.....	58
4.1.3.2 Difratomia de Raio X	58
4.1.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	59
4.1.4 Sais de Neutralização	60
4.1.4.1 Fluorescência de Raios-X.....	60
4.1.4.2 Difratomia de Raios-X	61
4.1.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	62
4.1.5 Argila	63
4.1.5.1 Fluorescência de Raios-X.....	63
4.1.5.2 Difratomia de Raios-X	64
4.1.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	65
4.2 RESULTADOS DO EXPERIMENTO	66
4.2.1 Resistência Mecânica à Flexão.....	66
4.2.2 Retração Linear.....	68
4.2.3 Absorção de Água.....	69
4.2.4 Resultados dos Ensaios de Massa Específica Aparente	70
4.2.5 Difração de Raios-X da Cerâmica	70
4.2.6 Microscopia Eletrônica Varredura	71
5. CONCLUSÕES	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

CAPÍTULO 1

- INTRODUÇÃO -

1. INTRODUÇÃO

O aumento populacional, a industrialização e o incremento nas atividades foram os principais motivos da multiplicação dos resíduos. O crescimento acelerado da população implica na expansão automática da industrialização para atender às novas demandas, o que significa um aumento considerável no volume de resíduos gerados, tanto do ponto de vista doméstico quanto industrial. O tratamento não adequado desta quantidade de resíduos pode representar um aumento na degradação ambiental em detrimento da qualidade de vida (SENAI-RS, 2003).

Os resíduos industriais e urbanos vêm se tornando um dos mais sérios problemas que a sociedade moderna enfrenta. Sua deposição de forma inadequada provoca a degradação do meio ambiente e a contaminação dos mananciais de água e do solo (MENEZES et al., 2002).

Durante a ECO/92, realizada no Rio de Janeiro, em 1992, houve destaque sobre a necessidade de mudança dos padrões não sustentáveis de produção e consumo, como gerenciamento dos resíduos sólidos concentrados em quatro áreas: reduzir ao mínimo a geração; aumentar ao máximo a reutilização e a reciclagem; providenciar depósitos e tratamentos ambientalmente corretos e ampliar os serviços que se ocupam dos resíduos.

No Brasil, o gerenciamento dos resíduos sólidos industriais ainda é inexpressivo. Segundo dados da Associação Brasileira de Tratamento de Resíduos - ABETRE, mais de 70% do lixo industrial acabam em lugares inapropriados, ou seja, “a maioria dos descartes industriais é feita de forma inadequada, misturada em lixões domésticos, sejam eles municipais ou clandestinos” (FURTADO, 2005). Uma das formas de solucionar este problema é através da reciclagem, que proporciona a utilização do resíduo como matéria prima para fabricação de outros bens de consumo. A reciclagem de resíduos industriais ainda possui índices insignificantes frente ao montante de resíduos produzidos (MENEZES et al., 2002).

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.

Alguns técnicos da indústria cerâmica já se deparam com a escassez de reservas de matérias-primas de boa qualidade em locais economicamente viáveis de exploração (MENEZES et al.,2002).

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. (JOHN, 2000; PINTO,1999; LEVY, 1997).

As indústrias gradativamente estão buscando novas alternativas para a disposição de seus resíduos sólidos industriais, devido às pressões dos órgãos ambientais ou pelo fato de adquirirem certificações ambientais para se tornarem mais competitivas diante ao mercado.

O tratamento de água também é considerado uma indústria, pois, para se obter a água tratada (potável) que é o produto final, gera-se o lodo durante o tratamento. O resíduo gerado neste processo de tratamento no decantador e filtro é denominado de lodo de ETA. A composição química do lodo de ETA é bem diversificada, contendo diversos metais e podendo variar de acordo com o tipo de coagulante e auxiliares utilizados no tratamento da água. Devido a sua composição química, o lodo de ETA trata-se de um resíduo sólido não inerte que necessita de uma disposição final adequada. Atualmente um grande desafio das empresas de saneamento é o de encontrar alternativas viáveis economicamente e tecnicamente, para dispor o lodo de ETA sem causar danos ao meio ambiente.

Devido às características físico-químicas do resíduo (lodo de ETA), a alternativa proposta neste trabalho é a utilização do lodo associada á outros resíduos na fabricação de cerâmica vermelha. Os demais resíduos, areia de fundição, microesferas de vidro e os sais de neutralização de ácidos de baterias empregados na massa cerâmica, podem ser usados basicamente para reduzir o tempo de queima (fundente), economizando energia, e para melhorarem as características mecânicas da cerâmica, tornando-a mais vítrea e conseqüentemente reduzindo a lixiviação e solubilização de metais pesados.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver novos materiais cerâmicos e tecnologias de fabricação, a partir de resíduos industriais, como alternativa de disposição final adequada para o lodo gerado nas Estações de Tratamento de Água, resíduos de vidro de jateamento, sais de neutralização de ácido de baterias automotivas e areia de fundição.

1.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Determinar quais as melhores combinações de incorporação destes resíduos em massa cerâmica.
- Verificar o desempenho físico e mecânico da cerâmica por meio de ensaios de resistência a flexão em três pontos, retração linear e absorção de água.
- Avaliar a qualidade ambiental da cerâmica desenvolvida, por meio de ensaios de solubilização e lixiviação.
- Caracterizar a formação de novas estruturas minerais obtidas após a sinterização.

1.2 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

Para melhor compreensão do presente trabalho, neste tópico os capítulos são brevemente descritos para que o leitor entenda a estrutura da dissertação.

A Revisão da Literatura fornece uma descrição sobre a origem e composição química do Lodo das Estações de Tratamento de Água, assim, como alternativas de disposição final encontradas na bibliografia, como forma de minimizar o impacto ambiental ocasionado pela destinação incorreta deste resíduo. Além, de uma sucinta descrição dos demais resíduos utilizados na composição da cerâmica, e um breve histórico sobre as alternativas de utilização destes resíduos. O capítulo aborda também, uma caracterização sobre as propriedades dos materiais cerâmicos com suas principais classificações.

No capítulo de Materiais e Métodos está descrita toda a metodologia experimental adotada durante a pesquisa, bem como as técnicas, os materiais e os equipamentos empregues durante a execução do trabalho.

Em seguida, no capítulo Resultados e Discussões são apresentados e discutidos todos os resultados obtidos por meio das técnicas descritas no capítulo anterior.

O capítulo seguinte, Conclusões, apresenta as principais conclusões obtidas no decorrer da pesquisa, demonstrando a possibilidade do material desenvolvido ser utilizado na fabricação de materiais de construção, com inúmeras vantagens sobre os materiais de construção convencionais.

CAPÍTULO 2

- REVISÃO DA LITERATURA -

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 LODO DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA (ETA)

Em cidades urbanizadas como Curitiba e região metropolitana, a água dos rios e córregos é usada para carrear efluentes industriais, resíduos domésticos, excrementos da população, papéis, detergentes, etc. Estes resíduos são misturados, nos cursos d'água, com sólidos inorgânicos, como argilas e areias, e outros poluentes lavados das superfícies de escoamento. Como resultado da purificação destas águas, nas Estações de Tratamento de Água, obtêm-se lodos decantados, parcialmente desidratados, constituídos essencialmente por sólidos inorgânicos e muitos microorganismos patogênicos vivos ou mortos que podem multiplicar-se à custa de inúmeras espécies de substâncias orgânicas presentes.

Segundo Grandin, Além Sobrinho E Garcia Jr, (1993) o lodo de ETA é constituído, basicamente, de resíduos sólidos orgânicos e inorgânicos provenientes da água bruta, tais como: algas, bactérias, vírus, partículas orgânicas em suspensão, colóides, areias, argila, siltes, cálcio, magnésio, ferro, manganês, etc. Estes constituintes são observados em formas de hidróxidos de alumínio em grande quantidade, provenientes da adição de produtos químicos e, em alguns casos, polímeros condicionantes também utilizados no processo (SILVA, BIDONE E MARQUES, 2000).

O processo de tratamento de água convencional, utilizado na grande maioria dos sistemas de abastecimento produz, na fase de sedimentação e filtração, um resíduo composto basicamente com as características da água bruta, acrescido de hidróxidos de alumínio ou ferro e carbonatos.

Além disso, os lodos podem conter materiais tóxicos como metais pesados (cobre, níquel, estanho, mercúrio, cromo, etc.), descartados nos esgotos industriais. Os principais elementos detectados no Lodo, segundo Portella, 2003 são os óxidos: de alumínio (Al_2O_3), silício (SiO_2), ferro (Fe_2O_3), titânio (TiO_2), magnésio (MgO), cálcio (CaO), sódio (Na_2O), potássio (K_2O) e pentóxido de difósforo (P_2O_5), conforme números constantes na Tabela 1.0, contendo dois tipos de amostras de lodo de ETA e a média dos principais óxidos.

Tabela 1 - Composição química do Lodo de Estação de Tratamento de Água

Elementos (%)	Lodo 01	Lodo 02	Média
SiO ₂	14,10	12,75	13,425
Al ₂ O ₃	23,62	20,8	22,21
TiO ₂	0,35	0,68	0,515
Fe ₂ O ₃	8,39	7,58	7,985
MgO	0,15	0,42	0,285
CaO	0,33	0,36	0,345
Na ₂ O	< 0,02	0,1	0,06
K ₂ O	0,11	0,27	0,19
P ₂ O ₅	0,34	0,69	0,515
Outros elementos não detectados	3,60	5,23	4,415

Fonte: Portella, 2003

Barroso e Cordeiro, (2001) descrevem que alguns metais como cobre, zinco, níquel, chumbo, cádmio, cromo e manganês e, em especial, o alumínio, presente no lodo de ETA, possuem ação tóxica, podendo apresentar efeitos positivos ou negativos nas técnicas de tratamento, disposição final e, até mesmo, na reutilização destes resíduos.

Segundo Silva e Isaac, (2002) a quantidade de lodo originária dos decantadores representa cerca de 60 a 95% da quantidade total de resíduos produzidos na ETA, sendo o restante oriundo do processo de filtração. Gerado em todas as estações de tratamento de água, o volume de lodo produzido representa de 0,2 – 5,0 % do volume tratado de água.

De acordo com Reali, (1999), o lodo de sulfato de alumínio tem coloração marrom, com viscosidade e consistência que lembram chocolate líquido, além de apresentar dificuldade para sua sedimentação ou flotação em seu estado natural.

Segundo Richter, (2001), este lodo é basicamente líquido, com o teor de sólidos totais presentes em um lodo de ETA variando entre 1.000 a 40.000 mg/l (0,1 a 4%), sendo 75 a 90% de sólidos suspensos e 20 a 35% de compostos

voláteis, apresentando, portanto, uma pequena porção biodegradável que pode ser prontamente oxidável.

Deve-se considerar também que os dados mais recentes apontam que cerca de 10% das estações possui alguma forma de disposição final, e outras 10% estão com projeto/obras em andamento. Estima-se que para equacionar o problema com as soluções clássicas existentes, seriam necessários investimentos significativos e que atualmente não estão disponíveis (TSUTIYA; HIRATA, 2001).

Um dos grandes desafios é a busca de alternativas economicamente e tecnicamente viáveis, e ambientalmente vantajosas de destinação final do lodo de ETA. A utilização benéfica do lodo de ETA pode ser considerada uma oportunidade para aumentar a receita das empresas de saneamento, mas, principalmente, reduzir custos e impactos ambientais associados a este resíduo (TSUTIYA; HIRATA, 2001).

Cordeiro, (2000) complementa que a utilização de lodo de ETA como matéria – prima pode reduzir a quantidade de recursos naturais utilizados, além de deixar de ocupar espaços em aterro sanitário.

Segundo Richter, (2001), o destino final para o lodo de ETA é uma das tarefas mais difíceis no tratamento de água, pois envolve transporte e restrições ambientais. Entre as alternativas mais utilizadas de disposição final, são destacadas: lançamento em curso d'água; lançamento no mar; lançamento na rede de esgoto sanitário; lagoa; aplicação no solo; e aterro sanitário.

2.2 FORMAS DE DISPOSIÇÃO FINAL DO LODO DE ETA

2.2.1 Lançamento em Rios

De acordo com Cordeiro, (2003), a maioria das estações de tratamento de água brasileiras lança os seus resíduos sólidos nos corpos d'água mais próximos ou na rede de águas pluviais, sem nenhum tipo de tratamento. Este procedimento favorece o aumento do grau de poluição dos corpos d'água e contribui para uma maior degradação do meio ambiente.

O lançamento direto do lodo de ETA nos corpos d'água, acarreta no aumento na quantidade de sólidos, provocando assoreamento indesejável do

corpo hídrico, mudanças de cor, turbidez e alterações em termos de composição química e DQO (Demanda Química de Oxigênio), (YUZHU, 1996).

Segundo Barbosa *et al.*, (2000), os principais parâmetros que influenciam o aumento desta degradação são: turbidez, série de sólidos, nitrogênio, fósforo, DQO e metais, principalmente alumínio, manganês e ferro.

Cornwell *et al.*, (1987) e Cordeiro, (1981), alertam sobre a tendência do resíduo sedimentar próximo ao local de lançamento, formando bancos de sedimentos de lodo. Esta situação de acordo com os autores resulta no aumento da DBO, inibição da atividade biológica, criar condições anaeróbias, causar redução de pH, resultar na solubilização de metais contidos no lodo, liberar odores e reduzir o oxigênio dissolvido imprescindível para a vida aquática.

Segundo Cordeiro *et al.*, (2003), mesmo sem o conhecimento necessário dos efeitos adversos causados por este procedimento, estima-se que cerca de 2.000 toneladas diárias de sólidos são lançados em coleções de água brasileiras, sem nenhum tratamento (proveniente de 7500 ETAs). Este dado alarmante justifica a importância de se discutir e encontrar alternativas para a disposição e o uso benéfico do lodo proveniente das ETAs brasileiras.

2.2.2 Aterro Sanitário

Para que o lodo seja disposto em aterros sanitários, em células impermeabilizadas e recoberto com terra, é necessário que ele siga padrões e não ultrapasse alguns valores máximos especificados para certos parâmetros. É de extrema importância que ele não seja classificado como resíduo perigoso, assim, não pode ser tóxico, corrosivo, inflamável, irritante, sensibilizador forte ou material que produz calor ou pressão através da decomposição (CORDEIRO, 1993).

Deve-se evitar que existam líquidos livres em sua composição. Assim, não haverá percolação e nem a possibilidade de elementos carreados contaminarem águas subterrâneas ou comprometerem a qualidade do solo. Além destas características, Cordeiro, (1993), destaca que ele seja desaguado até que apresente um teor de sólidos superior a 25%. Somente com estas análises será

possível garantir que o lodo pode ser disposto junto com os outros resíduos sólidos sem causar impactos negativos.

Silva, Bidone e Marques, (2000) afirmam que no Brasil o aterro sanitário também pode ser uma alternativa viável para disposição final dos lodos de ETAs, principalmente em cidades de pequeno e médio porte, com disponibilidade de áreas economicamente acessíveis. A aplicação dos lodos em aterros é considerada, por muitos, a mais segura no sentido de conter a contaminação ao ambiente.

No entanto, deve-se considerar que, no Brasil, a maioria dos aterros já não é capaz de receber os resíduos sólidos domiciliares. Além disto, as altas taxas cobradas pelos aterros, para recebimento do lodo, torna recomendável o estudo de alternativas de disposição do lodo de ETAs. Para Richter, (2001), a disposição do lodo de ETA em aterros sanitários deve ser a última alternativa a ser considerada.

2.2.3 Estações de Tratamento de Esgotos (ETES)

Uma alternativa de destinação do lodo de ETA é o lançamento deste na rede coletora de esgoto doméstico. Porém, suas características diferem muito das que possuem os esgotos domésticos. Caso as análises químicas apontem toxicidade do lodo de ETA, este tipo de disposição pode comprometer o bom funcionamento da ETE e afetar a qualidade do corpo d'água que recebe o efluente do tratamento.

Esta prática é muito comum na Europa e nos EUA, sendo exigido um pré-tratamento do lodo de ETA antes do lançamento na rede coletora. A ASCE; AWWA; USEPA (1996), afirmaram que os requisitos mais comuns, indicados pelas concessionárias, para a aplicação do lodo de ETA na ETE são: equalização do volume a ser disposto; ajuste do pH quando necessário; atendimento aos limites para recebimento de efluentes não domésticos em sistema público de esgotos, tais como sólidos totais, metais pesados, sulfatos, sulfetos, etc.

As principais limitações para esta prática se devem: à aplicação de padrões mais rígidos no pré-tratamento de esgotos, à baixa capacidade das estações de tratamento de esgoto para receber este resíduo sólido, a possíveis impactos no

desempenho dos digestores e a necessidade de atender padrões de emissão mais restritivos para o efluente final.

Outra limitação, que pode tornar inviável esta disposição, é a tarifa aplicada pelas concessionárias para recebimento deste tipo de resíduo.

2.2.4 Indústrias de Cimento

O lodo de ETA apresenta diversos elementos em sua composição semelhantes ao cimento, de acordo com Richter, (2001), os principais componentes do cimento encontrados também nos lodos de ETA, são o CaO, SiO e Fe₂O. O lodo de ETA pode ser utilizado em determinadas proporções como fonte de menor custo de óxidos.

Além disso, ele possui grande quantidade de areia e argila em sua composição, o que pode ampliar seu uso. Os materiais naturais usados na produção do cimento são calcário, xisto e argila. Os elementos cruciais para a produção do cimento são: cálcio, sílica, alumínio e ferro. O calcário, que corresponde a 70 a 80% do total de matéria prima utilizada, contém baixos teores de Al, Si e Fe.

Para atingir as quantidades ideais de cada elemento, as indústrias de cimento adicionam outros materiais como argilas, xistos, minério de ferro e bauxita. A diminuição de matéria prima requerida pode reduzir os custos da indústria (RICHTER, 2001).

Por outro lado, existem algumas propriedades químicas associadas ao lodo que são danosas à produção de cimento, como a de matéria orgânica, de antracito e/ou carvão ativado granular (CAG), enxofre, permanganato de potássio e altas concentrações de metais pesados.

A Taiheiyo Cement Corporation (2003) afirmou que nas 10 indústrias de cimento da corporação, localizadas no Japão, são utilizados, 6,64 milhões de toneladas de resíduos e subprodutos como matéria prima e combustível. Isto, representa 280kg de resíduo para cada tonelada de cimento produzida. A meta desta companhia para 2010 é atingir a quantia de 400kg de resíduo por tonelada de cimento. A preocupação da Taiheiyo Cement em efetuar a reciclagem de

resíduos deve-se, principalmente, aos problemas que o Japão enfrenta com a falta de espaço para aterros sanitários.

A viabilidade comercial da inclusão destes resíduos no cimento, a garantia de abastecimento regular de matéria prima e a economia com transporte foram consideradas detentoras da mesma importância que a composição qualitativa dos resíduos. Este estudo de viabilidade foi recomendado para trabalhos futuros.

2.2.5 Concreto

A incorporação do lodo de ETA em matriz de concreto é outra alternativa considerada por Cordeiro, (2000), pois além de ser uma prática ecologicamente correta de disposição final do resíduo, pode trazer benefícios para as estruturas. Ensaios de resistência axial e absorção realizada por Sales e Cordeiro, (2001) em amostras de concreto com adição de lodo seco, demonstraram que este tipo de concreto é recomendado para aplicações não-estruturais, como: construção de contra piso, argamassas para assentamento de componentes e confecção de blocos de concreto de uso não-estrutural, além de outras aplicações que não exijam resistências elevadas.

Conforme Hoppen *et al.*, (2003), a incorporação do lodo centrifugado de ETA em matriz de concreto pode ser uma alternativa para minimizar os impactos ambientais oriundos da disposição inadequada em corpos d'água, porém, destaca-se que mesmo que o concreto no qual foi adicionado lodo de ETA atingisse os padrões necessários para utilização em concreto estrutural, este uso deveria ser evitado pelo desconhecimento das interações químicas existentes entre o mesmo e o concreto e, principalmente, pela provável ocorrência de atividade corrosiva.

2.2.6 Cerâmica

O reaproveitamento de resíduos provenientes de processos industriais para obtenção de produtos cerâmicos na construção civil. É uma das soluções para o problema ambiental associado ao descarte de resíduos poluentes (OLIVEIRA e HOLANDA, 2004).

Dentro do segmento da construção civil, o lodo de ETA , além de ser utilizado na fabricação de cimento e concreto, pode ser aplicado na confecção de peças cerâmicas, tais como tijolos, telhas e outros blocos.

Vários são os resíduos industriais absorvidos pela indústria cerâmica, podendo se citar os resíduos de mineração, da indústria do papel e celulose, metalúrgica etc. que, independente de sua origem, têm utilização cada dia maior como matérias-primas alternativas na indústria cerâmica. As massas utilizadas na indústria de cerâmica tradicional são de natureza heterogênea, geralmente constituídas de materiais plásticos e não plásticos, com um vasto espectro de composições, motivo pelo qual permitem a presença de materiais residuais de vários tipos, mesmo em porcentagens significantes (OLIVEIRA e HOLANDA, 2004).

Segundo Tsutiya E Hirata, (2001), as propriedades físico-químicas do lodo de ETA são semelhantes às encontradas nas argilas naturais, comumente utilizadas nas olarias para fabricação de peças cerâmicas. O lodo de ETA consiste basicamente em argila, silte e areia, além de matéria orgânica e outros compostos químicos formados durante a coagulação, resíduos de alumínio e ferro, dependendo do tipo de coagulante utilizado. Além disso, os lodos podem conter materiais tóxicos como metais pesados (cobre, níquel, estanho, mercúrio, cromo, etc.), que são descartados indevidamente nos esgotos industriais.

A aplicação do lodo de ETA pode ser realizada durante o processo de fabricação de tijolos ou indiretamente na própria jazida onde a argila é extraída.

O sucesso ou falha da utilização do lodo em peças cerâmicas segundo Cornwell *et al.*, (2000), depende dos seguintes fatores: proximidade entre a indústria cerâmica e a estação de tratamento de água, características físicoquímicas dos resíduos, coagulantes e outros produtos químicos utilizados no

processo de tratamento, aceitação deste resíduo pelos ceramistas e os impactos que este uso possa causar nas operações normais da indústria.

A composição granulométrica das massas de cerâmica vermelha exerce papel fundamental no processamento e nas propriedades dos diversos tipos de produtos. A introdução de materiais não-plásticos, como a areia e o pó de carvão, que o lodo de ETA pode possuir, em maior ou menor quantidade, altera a granulometria das massas, podendo haver alterações em seu comportamento, durante o processo. Isto ocorre porque a areia e o pó de carvão são constituídos de partículas de tamanhos consideravelmente maiores que as das argilas (CORNWELL *et al.*, 2000),

Ainda segundo o autor, a umidade contida no resíduo é muito importante para seu manuseio e incorporação no processo de obtenção de materiais cerâmicos.

Em seus estudos, Teixeira, (2002) verificou que em geral a adição do lodo à massa cerâmica sempre piora suas propriedades, dependendo das características deste lodo, da concentração utilizada e da temperatura de queima, entretanto, as suas características permanecem dentro dos limites aceitáveis para tijolos.

Mais recentemente, em estudos realizados pelo autor, com a adição de 0, 10, 20 e 30% de lodo em massa cerâmica, demonstraram que a resistência mecânica à flexão diminui em função do aumento da concentração de lodo à massa cerâmica (TEIXEIRA, 2006).

A Companhia de Saneamento do Paraná também desenvolveu uma série de estudos visando à utilização do lodo de ETA em pequenas proporções, de 0,2 a 4% em massa cerâmica, como forma de disposição final do resíduo.

David *et al.*, (2002), realizaram ensaios de incorporação de lodo da ETA Cubatão na argila, em diferentes dosagens, para confecção de blocos cerâmicos pela mistura de lodo mais argila. Com estes estudos foi verificado que a incorporação deve ser feita caso a caso de modo a verificar a compatibilidade entre os materiais e os processos de fabricação envolvidos.

Conforme estudo de caso apresentado por Cornwell *et al.*, (2000), as cidades Cary e Apex na Carolina do Norte entraram em acordo com indústrias

cerâmicas da região, a fim de substituir a disposição do lodo em aterros pelo uso na produção de materiais de construção. A mistura do resíduo às outras matérias primas era feita ainda na jazida. A contribuição do lodo da ETA como matéria prima era insignificante. Porém, tanto a indústria cerâmica quanto a estação concordaram que esta aplicação era ambientalmente correta e que poderia preservar espaço valioso nos aterros sanitários.

Outro estudo de caso apresentado por Cantó *et al.*, (2002) foi realizado em Barcelona na ETA Saint Joan Despí. A aplicação do lodo na fabricação de tijolos tornou-se uma opção para esta ETA porque a legislação ambiental espanhola tornou-se mais restritiva.

2.2.7 Agricultura

A aplicação na agricultura é uma das formas de disposição de lodo de ETAs comumente utilizada. Vários estudos (CORNWELL *et al.*, 2000; WHORTON *et al.* 2002; GODBOLD *et al.*, 2003) demonstraram que a aplicação de lodos de ETAs na agricultura não provoca impactos significativos ao crescimento das espécies vegetais. Alguns benefícios associados à adição de resíduos de ETAs em solos agricultáveis são: melhoria da estrutura, ajuste do pH, adição de traços de minerais, aumento da capacidade de retenção de umidade e aeração do solo. Este tipo de disposição também apresentou aspectos negativos tais como: a tendência do ferro do resíduo de capturar o fósforo disponível para a planta e do alumínio causar problema de toxicidade para a mesma, caso o pH do solo não fosse mantido em valores iguais ou inferiores a 6,5 (CORNWELL *et al.*, 2000; WHORTON *et al.* 2002; GODBOLD *et al.*, 2003).

A aplicação de lodo no solo pode ser feita na forma líquida ou desaguada. Neste último caso, é importante considerar: a distância entre a estação de tratamento e o local de aplicação, a disponibilidade de áreas para estocagem, a quantidade de água contida no resíduo e as preferências do agricultor que fará uso do lodo. Outro cuidado que se deve ter com a aplicação do resíduo, principalmente na forma líquida, é realizar análises para garantir que não haja

elementos tóxicos, que possam ser carregados, contaminando o solo e o lençol freático.

Dillon *et al.* (1996) apud Godbold *et al.*, (2003) registraram que a adição de resíduos de estação de tratamento de água, condicionados com cal, a um solo ácido, trouxe benefícios ao crescimento de plantas. O aumento de pH resultante compensou qualquer decréscimo na disponibilidade de fósforo, geralmente constatado quando há aplicação de coagulantes de alumínio no solo.

Em solos onde são cultivadas plantas cítricas como limão e laranja, normalmente existem deficiências de ferro. O ferro é vital para o desenvolvimento das culturas de cítricos e pode ser suprido através da aplicação no solo de lodos das ETAs. Entretanto é necessário que a estação de tratamento utilize como coagulante o sulfato de ferro (TSUTIYA, 2001).

2.2.8 Compostagem

O processo de compostagem é utilizado para preparar o lodo de ETA que será aplicado na agricultura. Este processo possibilita uma transformação biológica na fração orgânica que leva à estabilização e redução no peso e volume do produto final – o composto. O material final obtido é de natureza orgânica, sendo estável e muito similar ao húmus (UNIVERSIDAD DE ALICANTE, 2004).

Este processo é ecológico, dinâmico e complexo e a temperatura e assimilação de nutrientes são variáveis com a atividade microbiana. Com o objetivo de uso agrícola, o lodo deve ser processado para reduzir a umidade, aumentar a proporção Carbono/Nitrogênio (C/N), alterar a estrutura física e diminuir a presença de microrganismos patogênicos.

2.2.9 Disposição no Solo

O resíduo de ETA pode ser usado na recuperação do solo, a fim de reabilitá-lo para o crescimento de plantas, ao contrário do uso na agricultura, onde ele funciona como um condicionador. Esta prática pode ser adotada em áreas susceptíveis a erosões, como locais que foram utilizados para extração de mineral

ou onde se desenvolveram outras atividades, nas quais era necessária a remoção do solo de superfície (CORNWELL *et al.*, 2000).

Este tipo de aplicação pôde ser realizado, pois, apesar do resíduo da estação de tratamento de água possuir poucos nutrientes, ele contém argila, areia, silte e traços de minerais que podem ajudar no crescimento das plantas. Segundo SCALIZE (2003), este método de disposição tem limitações com relação à concentração de certos metais e a possível contaminação que pode causar.

O Departamento de Saúde Pública e Ambiente do Colorado (COLORADO, 2004) elaborou um documento para regulamentar e assegurar que a aplicação do lodo de ETA no solo constitui um uso benéfico que não afeta negativamente a saúde pública. Tal documento estabelece regras e normas para o projeto e a operação de locais de disposição deste tipo de lodo.

O mesmo documento determinou ainda que o lodo de tratamento de água não deve ser usado em raízes comestíveis, em plantas frutíferas rasteiras ou em verduras destinadas ao consumo humano direto.

2.3 AREIA VERDE DE FUNDIÇÃO

A areia de fundição é conhecida como areia de sílica, constituídas de partículas extremamente pequenas (1 a 10 μm) (BARTH, 2003).

O processo de fabricação de peças fundidas utiliza grande quantidade de areia para confecção dos moldes e machos. O índice de consumo de areia, dependendo do tipo de peça, varia de 800kg a 1000kg de areia para cada 1000 kg de peças produzidas.

Essa areia normalmente é extraída de jazidas de cava ou rios, com granulometrias variadas. No preparo dos moldes, a areia é misturada com materiais ligantes como a Bentonita Sódica Ativada, pó de carvão, outros aditivos e água, para obtenção da areia verde, utilizada na produção de peças de menor peso e tamanho. Na maioria dos processos é adicionada resina fenólica, dificultando sua recuperação e reutilização, gerando assim, grande quantidade de areia a ser descartada em aterros industriais.

Bonet (2002) estudou o reaproveitamento dos resíduos de areia de fundição – RAF nas massas asfálticas do tipo concreto betuminoso usinado a quente (CBUQ). Os resultados foram satisfatórios comprovando a viabilidade técnica da incorporação de 8% dos RAF no traço de massa asfáltica em CBUQ.

A CETESB (2003) dissemina e incentiva a adoção de medidas de Produção mais Limpa no Estado de São Paulo com estudo de Reuso de Areia de Fundição e Reciclagem de Resíduos da Recuperação da areia de fundição.

Hörlle, Baseglio e Bergmann (2004) desenvolvem um trabalho com areias provenientes de processo de fundição (areia verde, macharia do processo *Cold Box*, e macharia do processo CO₂, conhecido como Magazine, e pó de exaustão) para incorporação na argila vermelha na intenção de minimizar este tipo de resíduos nos aterros industriais.

2.4 MICRO ESFERA DE VIDRO PARA JATEAMENTO

A poeira de jateamento é gerada nas câmaras de jateamento no setor de limpeza mecânica, que é a primeira etapa da maioria das peças que são submetidas ao processo de tratamento de superfície. Este equipamento lança em alta velocidade, microesferas de vidro contra as peças metálicas com o objetivo de retirar, através de efeito abrasivo, carepas e asperezas, assim como sujidades presentes na superfície da peça. Após as microesferas de vidro terem sido usadas no processo de limpeza mecânica, elas partem-se, após algumas vezes de reuso, perdendo sua propriedade de remoção, sendo então descartadas (BORGO, 2005).

Sua classificação segundo a ABNT NBR-10004/2004 é Resíduo Sólido Inerte, classe II B, porém é um rejeito industrial que não pode ser reaproveitado no próprio processo, pois se misturado às matérias-primas, para produzir o próprio vidro, é suspenso ao ar devido à ação de queimadores que sopram sobre os constituintes da mistura para que ocorra a fusão do mesmo. Além disso, o pó adicionado gera bolhas no material porque possui ar adsorvido nas partículas. É considerado um material inerte, mas se disposto em rios pode aumentar o pH e a

turbidez da água (LUZ e RIBEIRO, 2004) além de não ser biodegradável diminuindo a vida útil de vários aterros e assoreando rios.

O vidro é obtido pela fusão de rochas e minerais, seguida por resfriamento rápido, que não permite a cristalização. Certos materiais são mais adequados para este procedimento, por exemplo, a sílica (SiO_2), na forma de quartzo, proveniente de arenitos. Como o ponto de fusão do quartzo é muito elevado (1713°C), adicionam-se certos ingredientes, como calcário (CaCO_3), carbonato de sódio (NaCO_3) e bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), para reduzir a temperatura de fusão (SKINNER, 1996).

De acordo com o Boletim Técnico do produto comercialmente denominado Micro esfera de Vidro, fornecido pela empresa Abraspar Comercial de Abrasivos Ltda, o material é constituído por micro esferas de vidro produzidas com vidro incolor de alta qualidade do tipo Soda-Cal, com teor de sílica nunca inferior a 65%. Contém padrão de esfericidade de no mínimo 80%, limpeza e uniformidade de tamanho. Possuem ausência de material contaminante como ferro (Fe), carbono (C), chumbo (Pb) e outros, sendo assim, um material inerte e atóxico. São utilizadas em tintas para sinalização, com efeito retro reflexivo, em pistolas de alta pressão, com efeito abrasivo uniforme e delicado (BORGGO, 2005).

Luz e Ribeiro (2004) desenvolveram trabalhos analisando a incorporação de pó de vidro na argila em substituição ao feldspato como fundente, concluindo que o vidro é um bom fundente, permitindo a queima das amostras em temperaturas menores do que as encontradas na literatura quando comparadas ao feldspato.

Bragança e Bergmann (2004) comparam as propriedades mecânicas de uma porcelana que utiliza vidro alcalino como fundente, com uma porcelana tradicional (utilização de feldspato de potássio como fundente) e constataram que apesar da incorporação do vidro na massa diminuir o módulo de ruptura e a densidade da porcelana, apresentou a vantagem por ter a temperatura de queima reduzido em 100°C .

Godinho, *et al.*, (2004) investigaram o efeito da adição de pó de vidro de diferentes tipos (vasilhame, vidro de janela e funil de tubo de imagem de TV) na concentração de 6% em massa cerâmica. Observou-se que a adição diminui a absorção de água enquanto que a retração linear e a tensão de ruptura à flexão

aumentam. Este comportamento foi explicado pelos autores devido a quantidade de óxidos fundentes dos vidros adicionados e da quantidade da dispersão das partículas de pó de vidro na argila.

OLIVEIRA, et al (2004) fizeram ensaios de incorporação de vidro nas concentrações de 3%, 5%, 7% e 10% na cerâmica vermelha observando a diminuição da retração linear de secagem e queima, e a diminuição do ponto crítico de secagem (curva de Bigot).

2.5 SAIS DE NEUTRALIZAÇÃO DE ÁCIDOS DE BATERIAS AUTOMOTIVAS

A bateria ácida de chumbo é um produto industrial complexo, composto pôr distintos materiais: componentes metálicos, solução ácida, plásticos e polímeros. (JOLLY et al.,1994). 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, à neutralização do ácido sulfúrico.

Para que as baterias dos automóveis sejam descartadas de forma ambientalmente correta, torna-se necessária a neutralização do ácido contido em seu interior antes que este material seja descartado. São usados neste caso hidróxidos de sódio $\text{Na}(\text{OH})_2$ que possuem alto potencial alcalino, neutralizando assim, os ácidos contidos nas baterias.

Estes sais contêm pequenas porcentagens de metais pesados, principalmente chumbo, dificultando e encarecendo sua disposição final.

Uma forma encontrada de reutilização dos resíduos de sais foi apresentada por Ribeiro (2008), que utilizou estes sais na composição da massa cerâmica com o objetivo de reduzir a temperatura de queima. Em seus estudos ficou comprovada a ação fundente dos sais, sendo mais eficaz que o feldspato de potássio, comumente utilizado como fundente pela indústria cerâmica.

2.6 CERÂMICA

O termo “cerâmica” vem da palavra grega *keramikos*, que significa “matéria-prima queimada”, indicando que as propriedades desejáveis destes materiais são normalmente atingidas por meio de um processo de tratamento térmico a alta temperatura conhecido como ignição (CALLISTER, 2002).

Os materiais cerâmicos são compostos de elementos metálicos e não-metálicos, para os quais as ligações interatômicas ou são totalmente iônicas ou parcialmente iônicas com alguma natureza covalente. Eles são frequentemente óxidos, nitretos e carbetos. Estes materiais são tipicamente isolantes à passagem de eletricidade e calor, e são mais resistentes a altas temperaturas e ambientes abrasivos do que os metais e polímeros. Com relação ao comportamento mecânico, os cerâmicos são duros, porém mais quebradiços (CALLISTER, 2002).

Uma das propriedades que as argilas apresentam, que favorecem a inertização de resíduos, é a capacidade de troca de cátions, fazendo com que os metais encontrados na forma de íons, sejam adsorvidos pela argila em uso, porém não garante a possibilidade de estarem completamente inertes, tornando-se necessária a realização dos ensaios de lixiviação e solubilização no produto final após a adição do resíduo. Outra vantagem é que o processo térmico potencializa as reações químicas entre os metais da argila e os demais componentes da massa (BALATON, GONÇALVES e FERRER, 2002) apud (BORGO, 2005).

A argila é uma matéria-prima utilizada na fabricação de uma série de produtos cerâmicos. As razões para isto são: a) apresenta plasticidade; b) apresenta resistência mecânica após queima adequada para uma série de aplicações; c) possibilita a aplicação de técnicas de processamento simples; e d) é disponível em grandes quantidades.

A argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que pode ser aglomerado ou um pó, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade (SOUZA e SANTOS, 1989).

Plasticidade em argilas é essencialmente resultante das forças de atração entre partículas de argilominerais e a ação lubrificante da água entre as partículas

(SOUZA e SANTOS, 1989). Diversos experimentos demonstraram que quanto maior a superfície específica do material, maior a sua plasticidade.

A cor de um material queimado depende exclusivamente do conteúdo em óxidos corantes presentes na composição, principalmente de óxidos de ferro. Este fato condiciona o tipo de matéria-prima a ser empregada e, portanto, é responsável pela diferença existente entre as composições que se utiliza na fabricação dos materiais de queima vermelha e branca (CASAGRANDE, 2002). Os materiais com elevados teores de ferro resultam em uma cor vermelha após a queima.

Segundo a Associação Brasileira de Cerâmica, cerâmica vermelha compreende aqueles materiais com coloração avermelhada empregados na construção civil (tijolos, blocos, telhas, elementos vazados, lajes, tubos cerâmicos e argilas expandidas) e também utensílios de uso doméstico e de adorno. São materiais que possuem argila em sua composição e que devido a este fator apresentam cor avermelhada, justificando sua nomenclatura.

A partir de argilas naturais ou como matéria-prima separada, o quartzo é um dos minerais mais abundantes e está presente na maioria das massas empregadas em cerâmicas. Os materiais que possuem quartzo desempenham funções nas massas e nos produtos cerâmicos, como diminuição da plasticidade da mistura de matérias-primas e aumento da permeabilidade da peça crua e do coeficiente de expansão térmica linear da peça queimada, evitando assim que esta se deforme ou se retraia demasiadamente, tanto a seco como durante a queima (FERNANDES, 2002).

Além das características técnicas que devem ser satisfeitas, outro fator muito importante em se tratando de cerâmica vermelha é a exigência do baixo custo das matérias-primas, considerando que o produto final geralmente possui um baixo valor agregado (DOS SANTOS *et al.*, 2005).

2.7 PROPRIEDADES DO MATERIAL CERÂMICO

As propriedades dos materiais cerâmicos são determinadas pelas características atômicas e microestruturais dos materiais que os compõem. Estas características podem ser controladas pela seleção das matérias-primas, processo de fabricação e produto; é fundamental o controle para que os defeitos microestruturais sejam minimizados (REED, 1995).

2.7.1 Retração Linear

A retração linear de queima depende fundamentalmente da densidade aparente da peça prensada, da composição da massa e das condições de queima (MELCHIADES *et al.*, 2001).

O volume da peça prensada seca é a soma do volume das partículas sólidas e dos poros entre as mesmas. Na queima, durante o aquecimento, inicia-se um processo de formação de fases líquidas no interior do produto, em decorrência da fusão parcial dos componentes menos refratários presentes na massa. O aumento da temperatura provoca a redução da viscosidade das fases líquidas, facilitando assim o seu “escorrimento” para dentro dos espaços vazios entre as partículas que ainda não se fundiram, resultando em uma diminuição do volume de poros e na retração da peça.

2.7.2 Absorção de Água

A absorção de água do material cerâmico queimado é um parâmetro utilizado para medir a porosidade aberta e avaliar a fundência do material. A absorção da água é definida como o ganho em peso, expresso em porcentagem, que a peça apresenta quando introduzidas em água em ebulição durante um período de tempo determinado, segundo Casagrande, (2002).

Segundo Chih-Huang *et al.*, (2003), a absorção de água é um fator chave no efeito da durabilidade do tijolo. A menor infiltração de água nos mesmos, determina maior durabilidade e resistência ao ambiente natural ao qual o material é exposto. Assim, a estrutura interna do tijolo precisa ter uma superfície capaz de evitar a entrada de água.

2.7.3 Porosidade

A porosidade final do produto queimado é influenciada pela porosidade inicial do material recém formado verde, seco, da formação da fase líquida na queima, e o rearranjo das fases cristalinas (SANCHEZ-MUNÓZ *et al.*, 2002).

Quanto maior a porosidade de uma amostra, mais fácil será a sua penetração por líquidos e vapores. Usualmente, a penetração do líquido (em geral água) é acompanhada por um dano potencial na estrutura do material (JONES *et al.*, 1985). Logo, tijolos e telhas (usualmente bastante porosos) estarão sujeitos à penetração de água, com conseqüências danosas à resistência mecânica do material. Um alto grau de porosidade só é útil em materiais que deverão por natureza ser isolantes (ao calor).

A porosidade também afeta o módulo de elasticidade do material. O aumento da porosidade sempre resulta num decréscimo do módulo de elasticidade (RICHERSON, 1982). Logo, o aumento da porosidade aumenta a fragilidade dos materiais, diminuindo a sua resistência mecânica, por potencializar o surgimento de falhas no material. Uma propriedade bastante relacionada com a porosidade é a absorção de água.

2.7.4 Massa Específica Aparente

O aumento da massa específica aparente (densidade) durante a compactação é uma decorrência da deformação plástica dos grânulos que ao se deformarem passam a ocupar os espaços vazios que havia entre eles (porosidade intergranular).

Portanto, a densificação depende da facilidade com que os grânulos se deformam plasticamente, ou seja, da sua plasticidade. Ao se aumentar a pressão, aumenta-se o grau de deformação, mas o efeito plastificante de água continua sendo o mesmo. Entretanto, ao se aumentar a massa específica aparente (densidade), o volume de espaços vazios entre as partículas por unidade de volume da amostra diminui e, com ele, a mobilidade das partículas. Assim sendo, resta um volume cada vez menor para que a água adicionada, além de revestir a

superfície das partículas e torná-las plásticas, possa se movimentar sobre elas (CASAGRANDE, 2002).

Como a massa específica aparente do compacto é dada pela razão entre a massa e o volume do mesmo, e a massa permanece constante durante a compactação, a única forma de se aumentar a massa específica aparente (densidade) é através da redução do volume (PAULA *et al.*, 1997). A massa específica aparente é uma propriedade importante no processo cerâmico que está relacionada com os valores de resistência à flexão das peças, absorção de água e retração linear.

2.7.5 Resistência Mecânica

De uma maneira genérica, os materiais cerâmicos apresentam alto módulo de elasticidade, são frágeis e bastante duros. A presença de fase vítrea e porosidade nas cerâmicas tradicionais reduzem consideravelmente a resistência mecânica (PADILHA, 1997, *apud* CASAGRANDE, 2002).

Durante o aumento da temperatura de queima, antes mesmo de atingir a temperatura máxima (ideal), ocorre modificação das fases cristalinas da argila. Na temperatura máxima ocorrem reações químicas e com isso a formação de nova fase cristalina e fusões parciais (fase líquida); finalmente consolidação do material através da formação de uma estrutura, que em processo de resfriamento se torna rígido e com mais resistência que o material seco.

2.8 CLASSIFICAÇÃO DOS PRODUTOS CERÂMICOS

As normas para classificação de produtos cerâmicos definem os parâmetros de absorção de água e resistência mecânica. A Tabela 2 apresenta a classificação dos revestimentos mecânicos segundo a ABNT – NBR 13817.

Tabela 2 – Classificação dos revestimentos cerâmicos: ABNT –NBR 13817

Grupo	Absorção de Água (%)	Resistência Mecânica (kgf/cm²)	Definição do Grupo
Bla	0 < Abs = 0,5	350 a 500	Porcelanato
BIIb	0,5 < Abs = 3	300 a 450	Grês
BIIa	3 < Abs = 6	220 a 350	Semi-grês
BIIb	6 < Abs = 10	150 a 220	Semi-poroso
BIII	Abs > 10	150 a 220	Poroso

Segundo CASAGRANDE (2002), o uso recomendado para o produto pela ISO 13006 - 6 - Especificações, está definido na Tabela 3.

Tabela 3 – Classificação do produto cerâmico e o uso recomendado

Definição do Grupo	Uso Recomendado
Porcelanato	Piso e parede
Grês	Piso e parede
Semi-grês	Piso e parede
Semi-poroso	Parede
Poroso	Parede

Na Tabela 3, estão os valores para os produtos cerâmicos estruturais segundo a ABNT NBR 7170, de tijolo maciço cerâmico para alvenaria. MENEZES *et al.*, (2002).

Tabela 4 – Classificação de tijolos maciços ABNT –NBR 7170

Classificação do tijolo maciço	Resistência mecânica à Flexão	
	(kgf/cm²)	MPa
Tijolo maciço	> 15	> 1,5
Classe A	15 < 25	1,5 < 2,5
Classe B	25 < 40	2,5 < 4,0
Classe C	> 40	> 4,0

CAPÍTULO 3

- MATERIAIS E MÉTODOS -

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 COLETA E PREPARAÇÃO DOS RESÍDUOS E ARGILA

Os resíduos industriais que neste trabalho serão utilizados como matérias primas na fabricação de cerâmica vermelha, foram obtidos em distintas empresas e preparados no Laboratório de Tecnologia Ambiental.

3.1.1 Lodo de Estações de Tratamento de Água

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. O lodo coletado apresentava uma alta umidade, 80% aproximadamente, por este motivo, foi seco a temperatura ambiente por uma semana, e em seguida, submetida à estufa (100°C) durante 48 horas. Após esta secagem, os torrões de lodo foram desagregados, pulverizados em moinho de carvão de tungstênio e submetidos à peneira com abertura de 500µm, e acondicionado em recipiente plástico com identificação.

3.1.2 Micro Esferas de Vidro

O vidro residual foi fornecido por uma indústria galvânica, que utiliza micro esferas de vidro como abrasivo para a limpeza das peças metálicas, antes do tratamento galvânico. O vidro não necessitou passar pelo moinho de mandíbulas, por se tratar de um pó extremamente fino. Foi diretamente submetido à estufa para secagem permanecendo por um período de 24 horas a 100 - 110° C e peneirado posteriormente em peneira com abertura de 500µm e acondicionado em recipiente plástico identificado.

3.1.3 Sais de Neutralização

Os sais gerados nos tanques durante o processo de neutralização da solução ácida das baterias automotivas, foram fornecidos por uma empresa recicladora de chumbo 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. Estes sais se apresentam na forma de “torrões” bastante coeso. Devido a isto, foi necessário submeter este material a um moinho de mandíbulas até apresentar granulometria inferior a 1 cm e então secá-lo em uma estufa a 100°C por aproximadamente 24 horas.

Após o material estar seco foi levado ao moinho de carbeto de tungstênio até que adquirisse granulometria inferior a malha com 500µm de abertura, sendo depois armazenado em recipiente plástico identificado.

3.1.4 Areia de Fundição

O resíduo de areia utilizado nesta pesquisa denomina-se areia verde. Oriunda da indústria de fundição, que a utiliza na fabricação de moldes que são utilizados para dar forma às peças metálicas. Este resíduo foi coletado na forma de moldes, que necessitaram ser desagregados antes de ser submetido à peneira de abertura de 500µm.

A utilização deste resíduo na formulação da cerâmica foi atribuído ao seu potencial de contaminação, quando disposto ou armazenado inadequadamente, além, de possuir grande quantidade de Si, na forma de quartzo em sua composição, que atua como estabilizador de tamanho da peça cerâmica, reduzindo sua retração linear.

3.1.5 Argila

Como único componente natural da cerâmica vermelha, será utilizada em pequenas proporções argila proveniente de São José dos Pinhais (RMC) que é comumente utilizada pelas olarias locais na produção de cerâmica vermelha. Coletada logo após a extrusão, a amostra de argila foi seca a temperatura ambiente por uma semana, e em seguida, submetida à estufa (100°C) durante 48 horas. Após esta secagem, os torrões de argila foram desagregados, pulverizados em moinho de carbeto de tungstênio e submetidos à peneira com abertura de 500µm.

Foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Balança digital Marte AS5500 C com capacidade de 5000g e com sensibilidade de 0,01g;
- Estufa FANEM modelo Orion 515 com controle de temperatura entre 0° e 300°C;
- Peneira Bertel com abertura 32 mesh;
- Agitador mecânico de peneiras Bertel;
- Vidrarias e utensílios de laboratório como béquer, pipeta, espátulas, almofariz, etc.;
- Moinho de carbeto de tungstênio AMEF AMP1-M;
- Prensa uniaxial para prensagem manual BOVENAU para até 15 Ton;
- Molde de aço temperado com dimensões de 60x20 mm;
- Banho de areia LABSTORE com controle de temperatura de até 320°C;
- Forno Linn Elektro Therm com controle de temperatura de até 1300°C, termopar de Pt-Pt/Rh e cones pirométricos com variação de 5°C;
- Paquímetro digital DIGIMESS 150 mm;
- Equipamento universal de ensaios EMIC, modelo DL 10000;
- Equipamento Raios-X Difractometria Philips modelo PW 1830;
- Equipamento Raio X Fluorescência Philips modelo PW 2400;
- Metalizador de ouro SCD 030 – BALZERS UNION SL 9496 com evaporação catódica à vácuo;
- Microscópio Eletrônico Varredura JEOL – JSM-6360 LV;
- Agitador rotativo para não voláteis TECNAL TE-743;
- Bomba a vácuo TECNAL TE-058;
- Sistema de filtração TECNAL TE-0591;
- pHmetro pH 330i/SET WTW.

3.2 PREPARO DOS CORPOS-DE-PROVA (Cp's)

A preparação dos corpos de prova foi realizada no LTA-UFPR (Laboratório de Tecnologia Ambiental) com o auxílio dos equipamentos necessários, (balança digital, molde metálico, prensa hidráulica, estufa, forno, etc.).

Para cada composição determinada, foram confeccionadas 10 amostras (Corpos de Prova – Cp's) com o objetivo de representar estatisticamente os resultados obtidos nos ensaios. Cada corpo de prova foi preparado de modo que seu peso seco fosse igual a 20g. Os materiais foram pesados em balança digital com precisão de 0,01g e colocados em um almofariz de porcelana para incorporação de água na concentração de 10% do peso de cada Cp.

Após a mistura ter sido homogeneizada com um pistilo, umedecida e novamente homogeneizada, a mistura foi então pesada e colocada no molde metálico retangular (60x20mm) para compactação, através de uma prensa uniaxial por 45 segundos com 20 MPa.

Após a compactação o Cp foi desmoldado, identificado e colocado para secagem em uma bandeja metálica no banho de areia, com temperatura entre 50 e 60°C por 24 horas. Os Cp's após saírem deste período de secagem no banho de areia, tinham suas dimensões verificadas e anotadas as antes da queima, com o intuito de calcular posteriormente a retração linear e densidade da amostra.

Para a queima, os Cp's foram acomodados no forno elétrico sobre uma base refratária coberta com caolim, respeitando uma distância mínima entre os Cp's, para não haver diferenças no gradiente de temperatura. O forno era programado para que atingisse a temperatura desejada através de estágios de queima, sendo:

- a) 2 horas para atingir 450 °C;
- b) Mais 4 horas para atingir a temperatura desejada (800, 850, 900, 950 ou 1000°C).
- c) Fixação na temperatura desejada durante 6 horas;
- d) Resfriamento até temperatura de 250 °C;
- e) Desligamento e resfriamento até temperatura ambiente.

Ao serem retirados do forno os Cp's eram identificados com fita adesiva e verificado e anotado suas dimensões para avaliar a retração linear, absorção, massa aparente e resistência à flexão.

3.3 COMPOSIÇÕES E TEMPERATURAS UTILIZADAS

As composições, 1 a 20, foram elaboradas objetivando compreender a influência e o comportamento de cada componente na massa cerâmica, estabelecendo um limite de utilização para os elementos.

O lodo de ETA, principal constituinte da massa cerâmica, foi utilizado em concentrações entre 30 e 60%, com variações de 5%. O vidro residual e os sais foram incorporados à massa cerâmica em concentrações de 15, 20 e 25%. A areia de fundição foi utilizada (5, 10 e 15%) apenas em algumas composições, para verificar sua interferência na retração linear das peças. A concentração total de resíduos na massa cerâmica neste grupo de amostras foi de 65, 70, 75, 80 e 85%, conforme demonstra a Tabela 5.

Tabela 5 – Composições dos CP's

Composição	Lodo de ETA (%)	Vidro (%)	Sais (%)	Areia de Fundição (%)	Argila (%)
1	50	15	15	-	20
2	30	25	15	-	30
3	35	20	15	15	15
4	30	20	15	20	15
5	35	15	15	20	15
6	40	15	15	15	15
7	30	25	15	5	25
8	30	20	15	5	30
9	35	20	15	5	25
10	40	20	15	5	20
11	40	20	15	-	25
12	45	20	15	-	20
13	45	15	15	-	25
14	35	15	15	-	35
15	30	20	20	-	30
16	30	25	15	-	30
17	50	20	10	-	20
18	60	15	10	-	15
19	55	15	10	-	20
20	40	20	20	-	20

Todas as composições foram queimadas em diferentes temperaturas, durante seis horas, com variação de 50°C, sendo elas: 900, 950, 1000 e 1050°C.

Além das combinações supracitadas, elaborou-se uma série de amostras com 100% de argila, denominada de A, para servir como referência para os resultados dos ensaios mecânicos.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ENSAIOS LABORATORIAIS

Os ensaios laboratoriais foram realizados objetivando conhecer as características químicas, mineralógicas e morfológicas das matérias primas utilizadas e caracterização mecânica, mineralógica e morfológica dos corpos de prova confeccionados.

As análises de perda ao fogo, difração de Raios-X e fluorescência de Raios-X foram realizadas sob supervisão no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas da Universidade Federal do Paraná (LAMIR-UFPR). Os testes de resistência mecânica foram realizados no Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC e no Laboratório de Anatomia Vegetal da UFPR. A microscopia eletrônica de varredura foi realizada no Centro de Microscopia da Universidade Federal do Paraná. Os demais ensaios, retração linear, absorção de água, massa específica aparente, foram realizados no Laboratório de Tecnologia Ambiental (LTA – UFPR).

3.4.1 Perda ao Fogo

Na perda ao fogo – PF as matérias primas pulverizadas em moinho de carbeto de tungstênio são colocadas em estufa a 100 - 110°C por aproximadamente 24 horas. Após secos os materiais são pesados em cadinhos de porcelana e submetidos à mufla a temperatura de 990 - 1010°C por aproximadamente 24 horas. Após este período o cadinho é pesado novamente para se obter a diferença de peso.

3.4.2 Fluorescência de Raios-X

O espectrômetro de fluorescência de raios-x é um instrumento que determina quantitativamente os elementos contidos em uma determinada amostra, através da aplicação de raios-X na superfície da amostra e posterior análise dos fluorescentes.

Para a preparação das amostras, o material após ter sido pulverizado e seco em estufa por aproximadamente 24 horas a uma temperatura média de 100°C, foi pesado uma porção de 7g e adicionado 1,4g de resina, após uma mistura manual este material foi submetido a uma prensagem automática. O material prensado em forma de pastilhas é analisado por feixes de raios-X no equipamento PHILIPS ANALITICAL modelo PW 2400/00.

3.4.3 Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-x é utilizada para a determinação das fases cristalinas onde estão presentes os elementos químicos. Quando o feixe de Raio-X difrata em um cristal desconhecido, a medida do ângulo de difração do raio emergente pode elucidar a distância dos átomos no cristal e, conseqüentemente, a estrutura cristalina.

Com a utilização de um dispositivo capaz de detectar os raios difratados, pode-se definir a forma da estrutura gerada pelo espalhamento que refletiu e difratou os raios-X, gerando o difratograma.

Para a preparação das amostras, o material após ter sido pulverizado e seco, é colocado em um molde de metal e pressionado manualmente com o auxílio de uma placa de metal e de vidro, para que se possa obter uma superfície plana. Após a leitura da amostra no equipamento modelo PW-1830, marca PHILIPS ANALITICAL foi utilizado um *software* (X'Pert HighScore Report) interpretar os resultados e auxiliar na identificação das fases cristalinas dos materiais.

3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV foi utilizada para caracterizar a morfologia das matérias primas e analisar a estrutura do material cerâmico quanto à porosidade e superfície vítrea. Para esta caracterização os materiais foram secos em estufa a 100 - 110°C por 24 horas e metalizados a vácuo com uma camada de ouro. O microscópio utilizado foi da marca JEOL, modelo JSM-6360 LV e o material foi metalizado em um equipamento SCD 030 – BALZERS UNION SL 9496.

3.4.5 Retração Linear

A retração linear pós queima – RL, não é um parâmetro que tem sua classificação cerâmica normalizada pela NBR's, mas é um importante parâmetro industrial. Quando a cerâmica apresenta-se porosa é caracterizada por baixa retração, na ordem de 3%, o semiporoso é caracterizado por uma retração de 4-6% e o gresificado por uma retração linear de 8%. BORLINI (2002) apud BORGIO (2005).

Para o cálculo da RL foi utilizada a fórmula de Galdino, Silva e Nogueira (2004), expresso na Equação 1:

$$RL = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

RL = Retração Linear (%)

L₁ = Comprimento do corpo de prova seco (mm)

L₂ = Comprimento do corpo de prova queimado (mm)

3.4.6 Absorção de Água

A determinação da absorção de água foi feita conforme descreve a NBR 13818/1997 – Anexo B. A equação 2 demonstra como foi calculado o percentual de absorção de água.

$$\text{Abs} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:

Abs = Absorção de água (%)

m_1 = massa seca (g)

m_2 = massa saturada (g)

3.4.7 Massa Específica Aparente

A massa específica aparente é uma propriedade importante no processo cerâmico que está relacionada com os valores de resistência à flexão das peças, absorção de água e retração linear CAMPREGHER (2005). A massa específica é dada pela Equação 3.

$$\text{MEA} = \frac{M_s}{M_u - M_i} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde:

MEA = massa específica aparente (g/cm^3)

M_s = massa do corpo de prova seco (g)

M_u = massa do corpo de prova úmido (g)

M_i = Massa do corpo de prova imerso em água (g)

3.4.8 Resistência Mecânica

Para a determinação do módulo de resistência à flexão das placas foram seguidos os procedimentos conforme descreve a NBR 13818/1997 – Anexo C. A Equação 4 demonstra como foi calculado o módulo de resistência à flexão.

$$\text{MRF} = \frac{3 \times F \times L}{2 \times b \times h^2} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde:

MRF = Módulo de resistência à flexão (MPa)

F = Força de ruptura (Kgf)

L = Distância entre as barras de apoio (cm)

b = Largura do corpo de prova (cm)

h = Mínima espessura do corpo de prova (cm)

3.4.9 Lixiviação

Realizou-se a preparação do extrato lixiviado no Laboratório de Tecnologia Ambiental seguindo a Norma Técnica Brasileira – NBR 10005/2004 - Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Depois de preparado, o extrato lixiviado foi analisado pelo Espectrofotômetro de Absorção Atômica do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC, para verificar se a nova cerâmica atende os padrões de lixiviação de metais.

3.4.10 Solubilização

Realizou-se o ensaio de solubilização no Laboratório de Tecnologia Ambiental seguindo a Norma Técnica Brasileira – NBR 10006/2004 - Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Depois de preparado, o extrato solubilizado foi analisado pelo Espectrofotômetro de Absorção Atômica do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC, para verificar se a nova cerâmica atende os padrões de solubilização de metais.

CAPÍTULO 4

- RESULTADOS E DISCUSSÕES -

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

4.1.1 Lodo de ETA

Os resultados a seguir apresentados fornecem as características químicas, mineralógicas e morfológicas do lodo de ETA, proporcionando obter um maior conhecimento sobre este resíduo, objetivando incorporá-lo na maior concentração possível na massa cerâmica.

4.1.1.1 Fluorescência de Raios-X

Os principais elementos constituintes do lodo de ETA foram detectados através do método fluorescência de raio-X, sendo constatado os óxidos como os principais elementos: de alumínio (Al_2O_3), silício (SiO_2), ferro (Fe_2O_3) nas maiores concentrações, compreendendo 54,47%, titânio (TiO_2), manganês (MnO), cálcio (CaO), enxofre (SO_3), sódio (Na_2O), potássio (K_2O) e pentóxido de difósforo (P_2O_5), conforme valores constantes na tabela 6.

Tabela 6 – Principais componentes do lodo de ETA (%)

Elemento	%	E.A.	Elemento	%	E.A.
Al_2O_3	24,46	0,05	Cl	0,32	0,005
SiO_2	17,01	0,06	K_2O	0,18	0,001
Fe_2O_3	13,00	0,03	BA	0,12	0,001
MnO	3,20	0,02	BR	0,03	0,001
SO_3	0,61	0,007	Na	<<	-
CaO	0,46	0,006	MG	<<	-
P_2O_5	0,44	0,005	Sr	<<	-
TiO_2	0,40	0,005	P.F.	39,77	-

4.1.1.2 Difractometria de Raios-X

Através da utilização do método de difratometria de Raios-X foram pesquisadas as fases minerais presentes no lodo de ETA, que apresentou três fases semelhantes das argilas, como podem ser observados na figura 1 e na Tabela 7: Quartzo (SiO_2), Caolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5 (\text{OH})_4$ e a Gibbsita $\text{Al} (\text{OH})_3$.

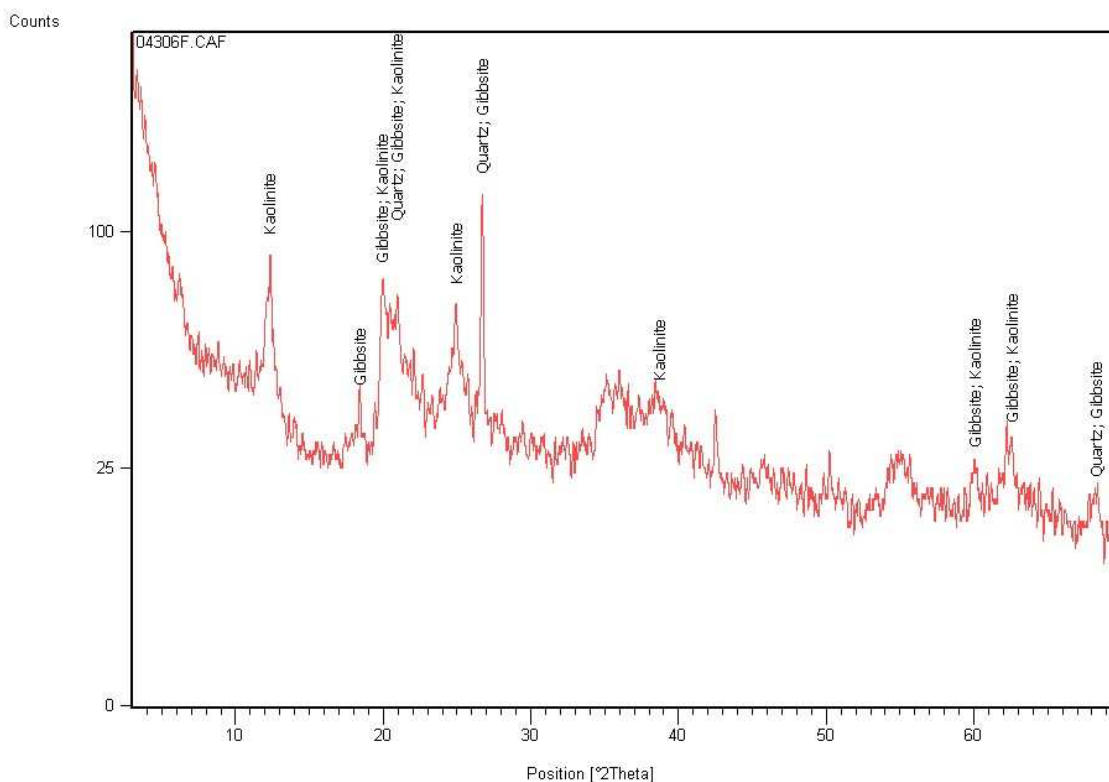


Figura 1 – Difractograma do Lodo de ETA

Tabela 7 – Identificação dos picos do difratograma do Lodo de ETA

Código de Referência ICP	Nome do Composto	Fórmula Química
29-1488	Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5 (\text{OH})_4$
79-1911	Quartzo	(SiO_2)
07-0324	Gibbsita	$\text{Al} (\text{OH})_3$

4.1.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As figuras 2-A e 2-B tratam-se de imagens bem representativas da morfologia do lodo de ETA, onde é possível verificar um material com as partículas dispersas, com formatos irregulares, distribuídas sem estrutura e ligação com muitos poros visíveis.

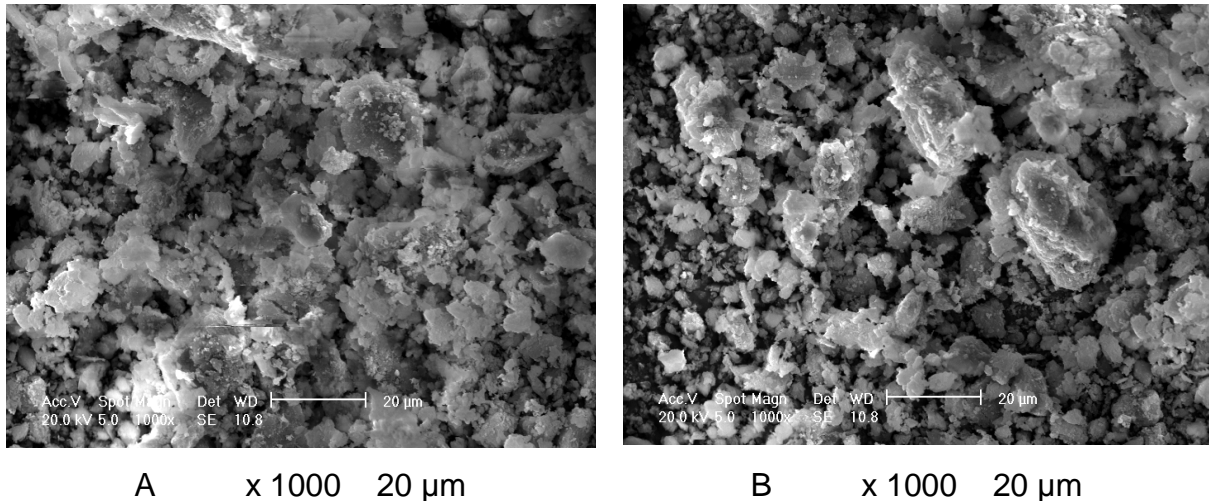


Figura 2 – Microimagem do Lodo de ETA através do método de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

4.1.2 Areia Verde

Os resultados a seguir apresentados fornecem as características químicas, mineralógicas e morfológicas da areia verde, proporcionando obter maior conhecimento do referido material para incorporá-lo a massa cerâmica como estabilizador de tamanhos, reduzindo a retração linear das amostras.

4.1.2.1 Fluorescência de Raios-X

Na análise química da areia verde pode-se observar na Tabela 8 a grande predominância de SiO_2 (91,15%). Existem também teores menores de outras substâncias como Al_2O_3 e Fe_2O_3 de aproximadamente 2%.

Este material apresenta teores de Cr e TiO_2 cujo somatório é de 0,23%, acima do que permitem as normas brasileiras. A soma de todos os outros elementos constituintes da areia verde não chega a 1%.

Tabela 8 – Análise química da Areia Verde

Elemento	%	E.A.	Elemento	%	E.A.
Na ₂ O	0,26	0,01	Cr	0,12	0,003
MgO	0,24	0,01	Mn	<<	-
Al ₂ O ₃	2,26	0,01	Fe ₂ O ₃	1,96	0,01
SiO ₂	94,65	0,10	Cl	<<	-
SO ₃	0,19	0,004	BA	<<	-
K ₂ O	0,08	0,003	P	<<	-
CaO	0,14	0,004	Sr	<<	-
TiO ₂	0,13	0,004	P.F.	3,7	-

4.1.2.2 Difractometria de Raios-X

Os resultados da Fluorescência de Raios-X são comprovados pelo difratograma da Figura 3, que apresenta somente picos clássicos de quartzo em sua composição.

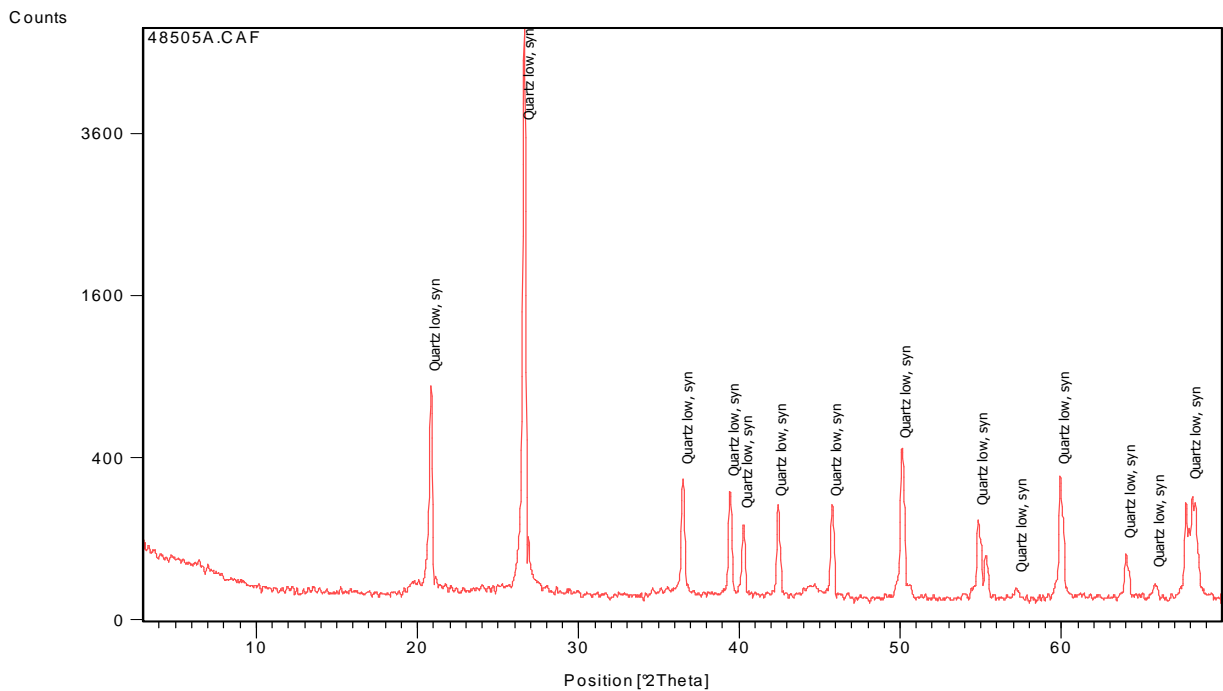


Figura 3 – Difractograma da Areia Verde

Tabela 9 – Identificação dos picos do difratograma da Areia Verde

Código de Referência	Nome do Composto	Fórmula Química
ICP		
65-0466	Quartzo	Si O ₂

4.1.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Observa-se na imagem de MEV da Figura 4 – A, com magnificação de 77 vezes os grãos de diferentes tamanhos, mas com predominância de partículas com diâmetros próximos a 200 µm. Os grãos apresentam-se arredondados e sem nenhuma ligação entre eles.

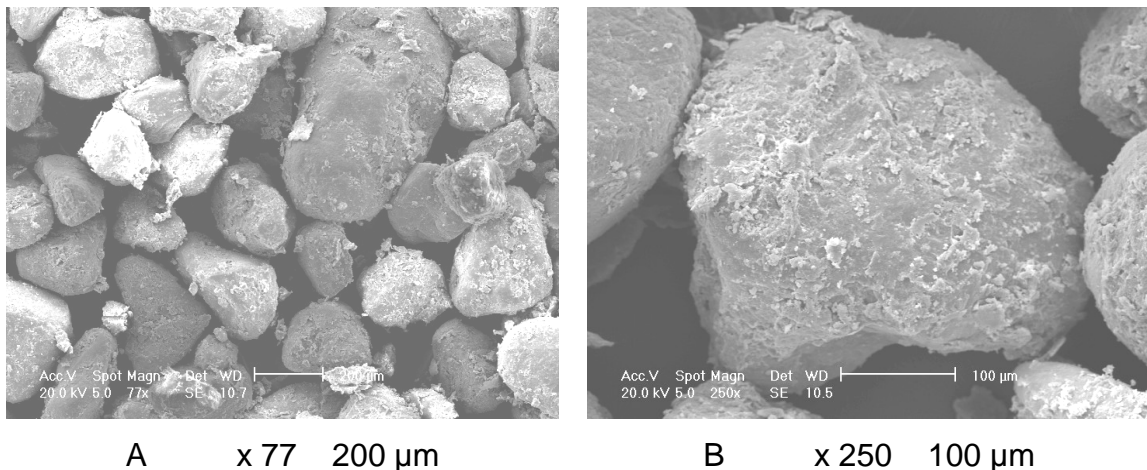


Figura 4 – Microimagem da areia de fundição através do método de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Observa-se na Figura 4 – B, com magnificação de 250 vezes, que na superfície do grão existe uma camada de material semelhante a escamas que não está completamente ligado ao corpo da partícula. Este fenômeno é resultado de choques térmicos durante o processo de moldagem do metal líquido com temperaturas de até 1300° C. As camadas externas durante o choque térmico transformam-se do estado cristalino para o estado amorfo.

4.1.3 Vidro de Jateamento Galvânico

Os resultados a seguir apresentados fornecem as características químicas, mineralógicas e morfológicas do vidro de jateamento, proporcionando obter maior conhecimento do referido material para incorporá-lo a massa cerâmica como material fundente das amostras, auxiliando no encapsulamento dos metais pesados.

4.1.3.1 Fluorescência de Raios-X

Através da análise química do vidro de jateamento galvânico observa-se na Tabela 10 a predominância de SiO_2 (76,31%), e de forma decrescente Na_2O (8,75%), CaO , MgO até Fe_2O_3 (2,24%). As somatórias dos outros elementos não alcançam 2% do total analisado pelo Raio-X.

Tabela 10 – Análise química do vidro de jateamento galvânico

Elemento	%	E.A.	Elemento	%	E.A.
Na_2O	8,75	0,05	Cr	<<	-
MgO	2,50	0,02	MnO	<<	-
Al_2O_3	0,85	0,01	Fe_2O_3	2,24	0,01
SiO_2	76,31	0,1	Cl	<<	-
SO_3	0,26	0,005	Zr	0,01	0,001
K_2O	0,31	0,006	PB	0,11	0,002
CaO	8,31	0,03	Sr	0,01	0,001
TiO_2	<<	-	P.F.	0,34	-

4.1.3.2 Difractometria de Raio X

O DRX do vidro de jateamento galvânico (Figura 5) demonstra praticamente completa ausência de materiais cristalinos. No DRX existem apenas dois picos pequenos:

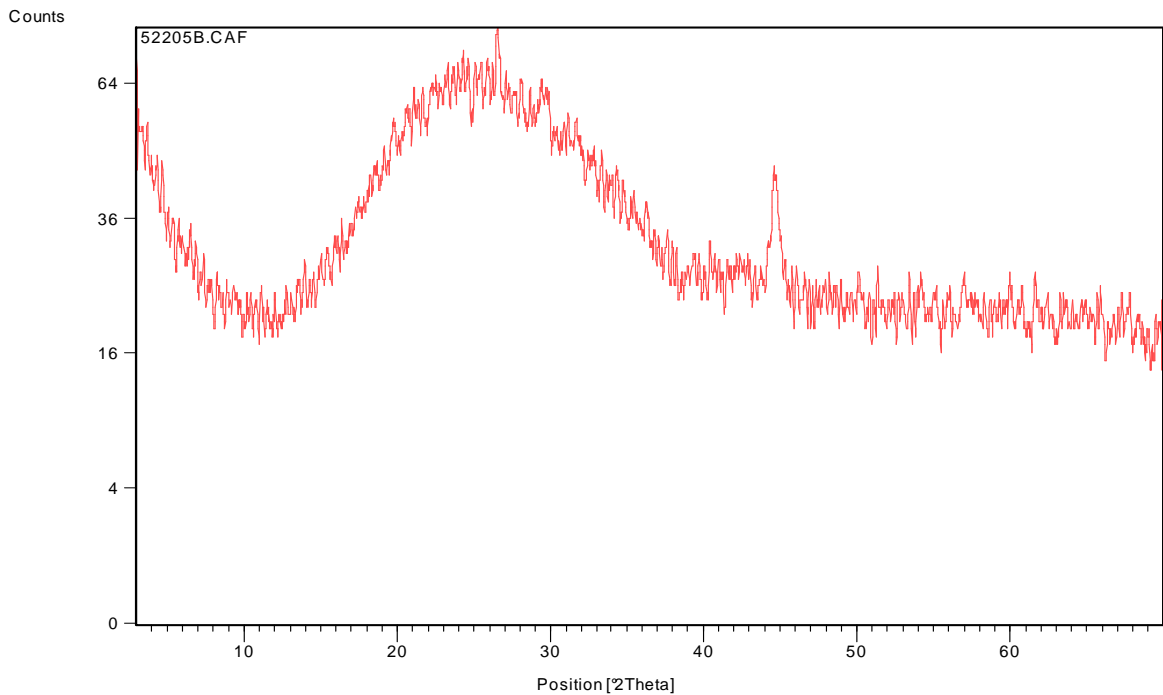


Figura 5 – Difratograma do Vidro de Jateamento Galvânico

O primeiro pico em $26,5^\circ$ de 2θ representante do quartzo e o segundo em $44,5^\circ$ em 2θ representa o alumínio metálico proveniente do suporte da amostra quando submetido ao aparelho de DRX.

Observa-se também um halo de grande intensidade de matéria vítrea entre 11° e 38° em 2θ . Abaixo do halo (entre linha zero da curva do DRX e a linha zero no gráfico) tem-se somente material amorfo.

4.1.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 6 – A observa-se claramente que se trata de micro esferas de vidro, além de fragmentos provenientes da quebra de algumas esferas, de areia que é misturado junto com o vidro para aumentar o poder abrasivo e impurezas provenientes da limpeza das peças para o processo de galvanização.

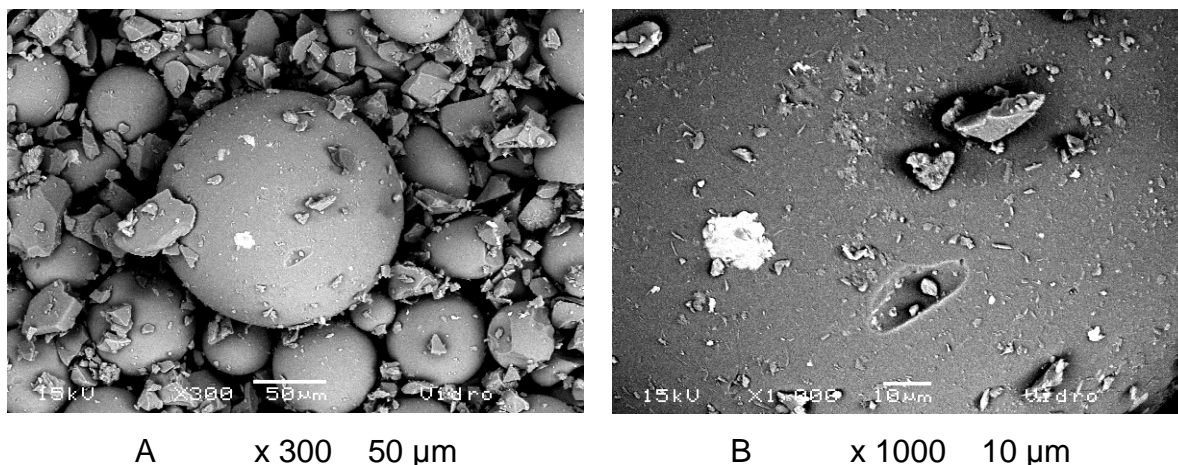


Figura 6 – Microimagem das micro esferas de Vidro através do método de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com o aumento da magnificação para 1000 vezes (Figura 6 – B) as sujeiras são mais claramente visíveis além de algumas crateras e pedaços de vidro.

4.1.4 Sais de Neutralização

A utilização deste resíduo ocorreu primeiramente pelo seu potencial fundente devido a presença de Sódio em sua composição, reduzindo a temperatura de fundição dos constituintes da composição em torno de 100° C, fazendo com que haja considerável economia de energia no processo de produção e evite o uso de materiais mais nobres como o feldspato de potássio. Outro fator para adição deste material nas misturas foi o fato de se tratar de um resíduo industrial com alto potencial poluidor e por este motivo agregar maior valor à pesquisa uma vez que dá destino adequado a este material.

4.1.4.1 Fluorescência de Raios-X

Através da Fluorescência de Raios-X demonstrada na Tabela 11, pode-se observar que o SO₃ apresenta-se com maior concentração (29,39%) seguido pelo Na₂O (18,67%) e pelo Cl (4,56%). A perda ao fogo dos sais foi de 44,64%.

Tabela 11 – Análise Química dos Sais de Neutralização

Elemento	%	E.A.	Elemento	%	E.A.
Na ₂ O	33,72	0,07	Sb	0,38	0,001
Sn	0,25	0,001	BA	0,18	0,001
SiO ₂	0,34	0,005	Fe ₂ O ₃	0,36	0,004
P ₂ O ₅	0,40	0,003	Cl	8,24	0,02
SO ₃	53,10	0,04	As	0,47	0,003
K ₂ O	1,16	0,008	PB	1,25	0,003
Ca	<<	-	BR	0,04	0,001
I	0,11	0,001	P.F.	44,64	-

4.1.4.2 Difractometria de Raios-X

A neutralização dos ácidos contidos nas baterias automotivas (H₂SO₄) ocorre por meio da aplicação de hidróxido de sódio (NaOH) e por este motivo no fim da interação recebe-se dois tipos de sais: ternardita de sódio (Na₂SO₄) e Halita (NaCl), ambos visíveis na Figura 7 e na Tabela 12.

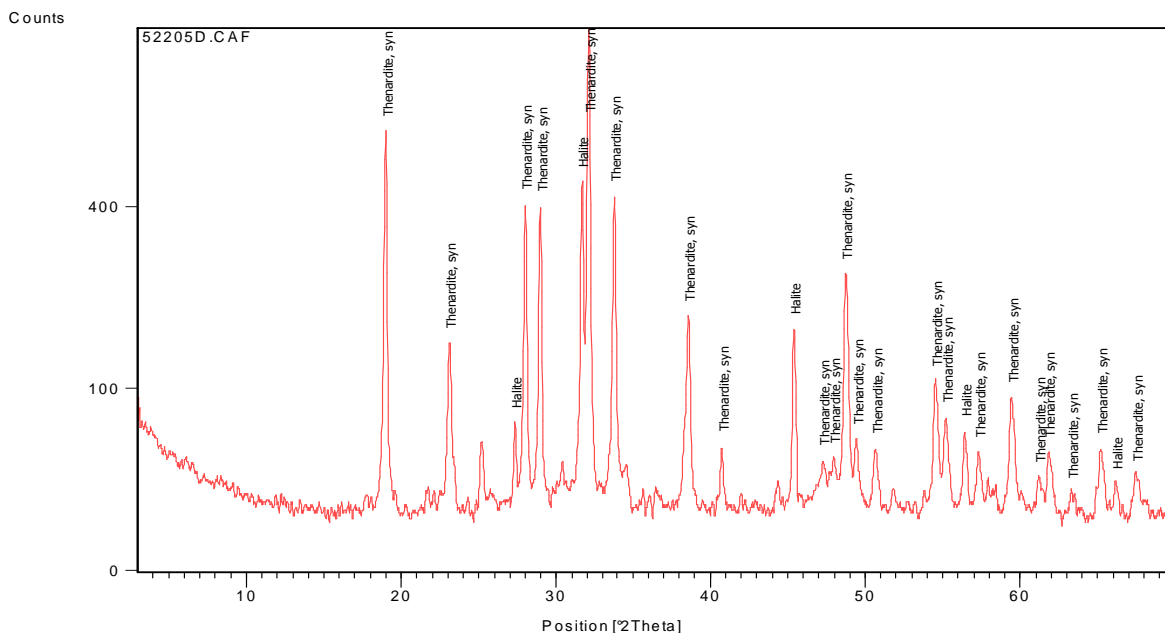


Figura 7 – Difractograma dos Sais de Neutralização

Tabela 12 – Identificação dos picos do difratograma dos Sais

Código de Referência ICP	Nome do Composto	Fórmula Química
74-1738	Thenardita	Na_2SO_4
75-0306	Halita	Na Cl

4.1.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas figuras 8 A e 8 B observa-se que a granulometria das partículas dos sais são bastante homogêneas sendo todas arredondadas e ligadas entre si com grandes poros de diferentes tamanhos e formas.

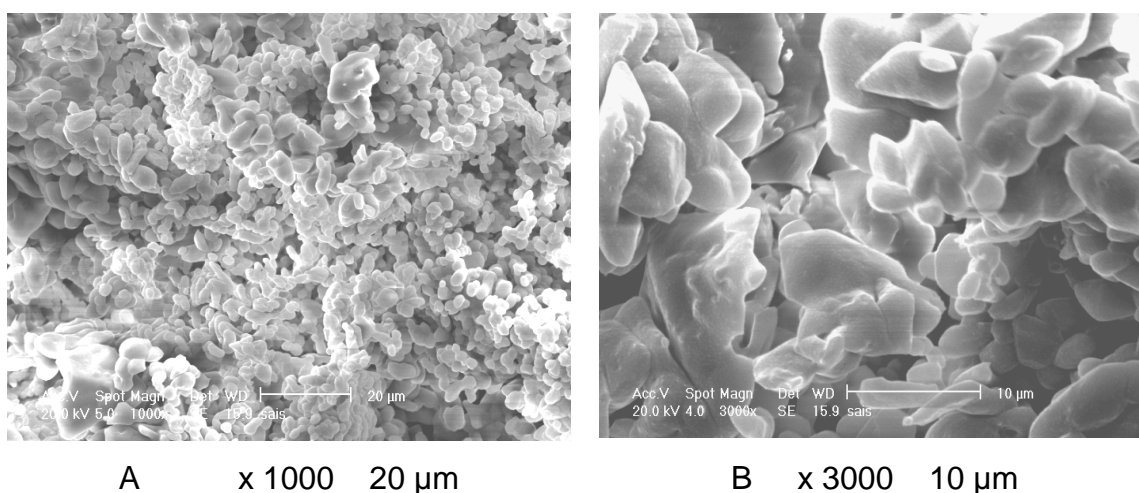


Figura 8 – Microimagem dos sais de neutralização através do método de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

4.1.5 Argila

Os resultados a seguir apresentados fornecem as características químicas, mineralógicas e morfológicas da argila, proporcionando obter maior conhecimento do referido material para incorporá-lo a massa cerâmica como único material natural das amostras, auxiliando no encapsulamento dos metais pesados devido a suas propriedades plásticas e ligantes.

4.1.5.1 Fluorescência de Raios-X

Através da Fluorescência de Raios-X apresentada na Tabela 13, observa-se que o óxido de maior concentração é o SiO_2 com 54,82%, seguido pelo Al_2O_3 (18,77%), Fe_2O_3 (11,90%) e K_2O (4,13%). A soma das porcentagens dos outros elementos não chega a 2,5%, porém verifica-se a presença de metais pesados (TiO_2 , Zr e Rb). A perda ao fogo desta argila foi de 8%.

Tabela 13 – Análise Química da Argila

Elemento	%	E.A.	Elemento	%	E.A.
Na	<<	-	Ag	<<	-
MgO	1,35	0,01	Mn	<<	-
Al_2O_3	20,4	0,05	Fe_2O_3	12,93	0,03
SiO_2	59,59	0,1	Y	<<	
Rb	0,022	0,001	Zr	0,022	0,001
K_2O	4,13	0,02	P_2O_5	0,195	0,004
Ca	<<	-	S	<<	-
TiO_2	1,02	0,01	P.F.	8,0	-

4.1.5.2 Difractometria de Raios-X

A pesquisa das fases mineralógicas presentes na argila natural (Figura 9 e Tabela 14) demonstram a presença de três materiais principais: quartzo, illita e magnetita. Observa-se também grande teor de substâncias amorfas como resultado de processos geológico da argila

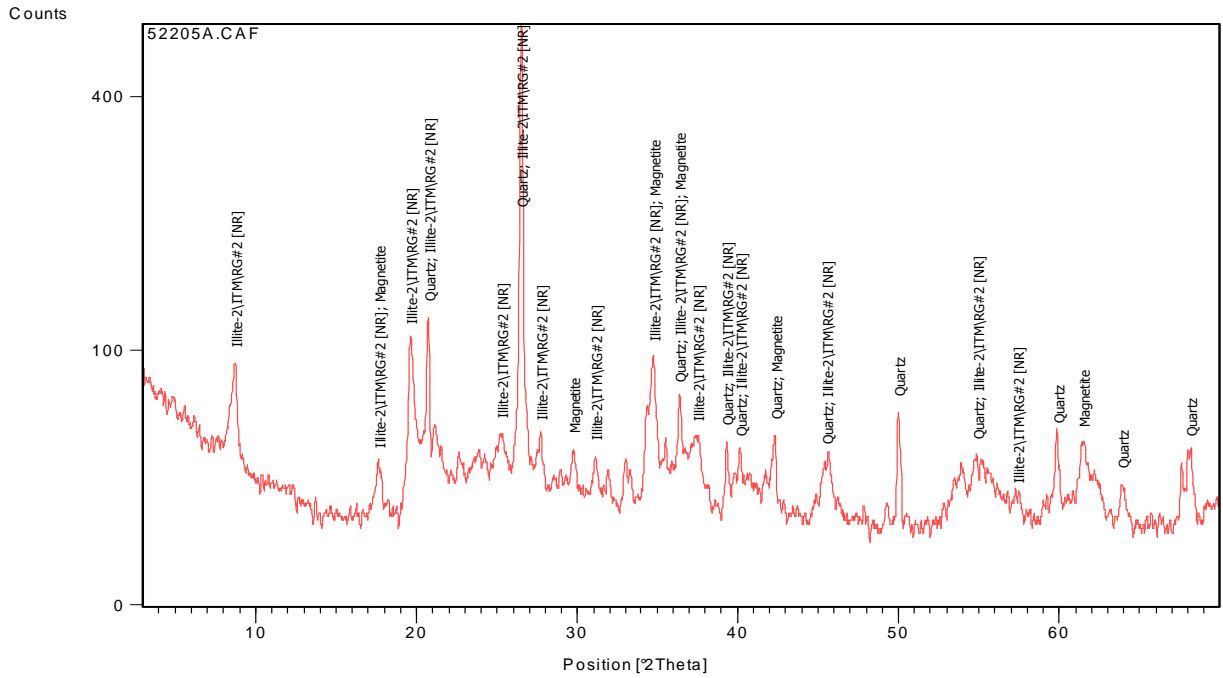


Figura 9 – Difractograma da Argila

Tabela 14 – Identificação dos picos do difratograma da Argila

Código de Referência ICP	Nome do Composto	Fórmula Química
83-0539	Quartzo	Si O_2
43-0685	Illita	$\text{K Al}_2 (\text{Si}_3 \text{Al}) \text{O}_{10} (\text{O H})_2$
89-0951	Magnetita	$\text{Fe}_3 \text{O}_4$

4.1.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas figuras 10-A e 10-B observa-se através das microimagens que a argila utilizada nesta pesquisa, devido a estar em forma de pó, apresenta diversos poros entre as partículas com diferentes granulometrias e formas laminares.

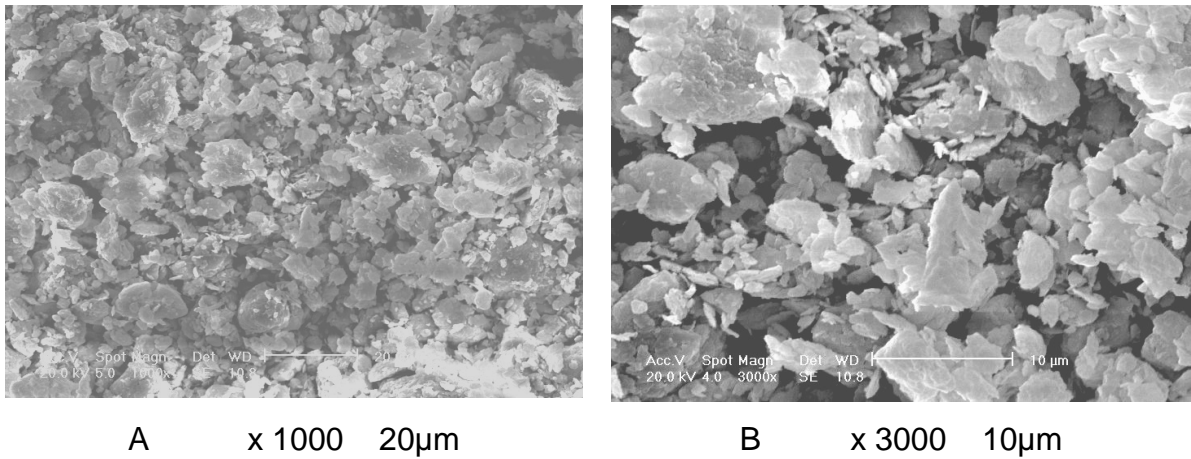


Figura 10 – Microimagem da argila através do método de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

4.2 RESULTADOS DO EXPERIMENTO

Após a etapa de sinterização os melhores corpos-de-prova, ou seja, os que apresentavam melhor aparência e resultados quanto às características mecânicas (retração linear e resistência mecânica), foram selecionados. Outro fator levado em consideração nesta etapa foi selecionar as amostras com as maiores concentrações totais de resíduos. Para que os resultados tivessem valores de referência foi elaborada uma combinação denominada de A, com 100% de argila que será utilizada como amostra controle.

Para o grupo de amostra escolhido como sendo o melhor e mais representativo, tabela 15, avaliaram-se mais detalhadamente os demais parâmetros mecânicos, tais como: absorção de água, retração linear e massa específica.

Tabela 15 – Melhores composições

Composição	Lodo de ETA (%)	Vidro (%)	Sais (%)	Areia de Fundição (%)	Argila (%)
1	50	15	15	-	20
2	30	25	15	-	30
3	35	20	15	15	15
5	35	15	15	20	15
7	30	25	15	5	25
10	40	20	15	5	20
13	45	15	15	-	25
14	35	15	15	-	35

4.2.1 Resistência Mecânica à Flexão

Os resultados obtidos de resistência mecânica à flexão referem-se a uma média de 10 corpos-de-prova gêmeos e podem ser observados na tabela 16, com o respectivo desvio padrão, que demonstra a resistência mecânica para cada temperatura testada. Cabe frisar, que segundo a classificação de tijolos maciços (tabela 4), a resistência mínima que a peça cerâmica deve possuir é de 1,5 MPa para assegurar sua utilização.

Através da análise dos valores obtidos na Tabela 16 pode-se observar que a composição 2, foi a que obteve maior valor do MRF (20,0 Mpa), valor obtido a 1050° C durante 6 hs. Este fato pode ser explicado, pois se trata da amostra com a maior quantidade de argila e vidro, sem a adição de areia em sua composição.

As menores resistências observadas (3,4 e 3,0 MPa) foram verificadas nas composições 3 e 5 a 900°C, em função das maiores concentrações de resíduos, 85%, e de areia 15 e 20% respectivamente. Porém, as duas composições apresentam um salto crescente nos valores de resistência, nas temperaturas de 1000° para 1050°C, em virtude do início da sinterização do quartzo presente na areia.

Tabela 16 – Resultados da Resistência Mecânica à Flexão

	Lodo de ETA (%)	Vidro (%)	Sais (%)	Areia (%)	Argila (%)	900°C MPa	950°C MPa	1000°C MPa	1050°C MPa
1	50	15	15	-	20	6.6 ±1,2	7,6±1,8	10,8±0,7	9,6±1,9
2	30	25	15	-	30	8.1±2,1	14,1±2,4	14,0±1,5	20,0±2,6
3	35	20	15	15	15	3.4±0,7	5,8±1,3	6,2±1,7	11,6±1,9
5	30	15	15	20	15	3.0±1,1	4,3±1,1	5,5±0,8	11,5±0,8
7	30	25	15	5	25	7.2±1,7	12,5±0,9	12,6±1,1	15,1±1,3
10	40	20	15	5	20	5.1±1,7	7,0±1,6	7,4±1,3	10,9±2,1
13	45	15	15	-	25	7.1±2,2	8,6±2,3	12,5±1,5	16,9±2,3
14	35	15	15	-	35	8.7±1,9	8,7±2,1	17,1±2,6	15,3±1,7
A	-	-	-	-	100	3.9±0,5	6,1±0,9	6,7±1,2	4,5±0,7

A cerâmica elaborada com 80% de resíduos (composição 1), destes, utilizando 50% de lodo de ETA apresentou uma resistência crescente entre 900°, 950° e 1000°C, onde apresentou uma resistência máxima a flexão de 10,8 MPa a 1000°C. A composição 13, que utiliza 5% menos lodo e 5% mais argila que a composição 1, também apresentou valores crescentes de resistência em função da temperatura de queima, porém, a diferença na concentração de lodo e argila em 5% na composição, fez com que os valores de maneira geral fossem bem superiores (16,9 MPa – 1050°C) que a composição 1.

Com uma concentração total de resíduos de 75%, destes, 45% de lodo de ETA, a composição 13 apresentou uma resistência crescente em todas as

temperaturas de queima, sendo a máxima resistência (16,9 MPa) obtida a 1050°C, tornando-se a maior resistência obtida em função da concentração de lodo de ETA.

A composição 14, composta de 65% de resíduo, destes, 35% de lodo de ETA também apresentou um alto valor de resistência, sendo de 17,1 MPa a 1000°C. Este valor de resistência não se apresentou crescente em função da temperatura e decaiu para 15.3 MPa quando sinterizada a 1050°C.

Os resultados de resistência mecânica da amostra denominada como A, com 100% de argila, apresentaram-se bem inferiores as demais composições testadas, sendo que o valor máximo obtido para esta amostra foi de 6.7 MPa em 1000°C

4.2.2 Retração Linear

O ensaio de retração linear para classificação cerâmica não é um parâmetro normmatizado pelas NBR's, mas é um importante parâmetro e deve ser levado em consideração, pois quando a cerâmica apresenta-se porosa, ela é caracterizada por baixa retração, na ordem de 3%, o semi-poroso é caracterizado por uma retração de 4-6% e o gresificado por uma retração linear de 8% (BORLINI, 2002).

Tabela 17 – Valores de Retração Linear Após Queima

	Lodo de ETA (%)	Vidro (%)	Sais (%)	Areia (%)	Argila (%)	900°C (%)	950°C (%)	1000°C (%)	1050°C (%)
1	50	15	15	-	20	6,6±0,3	7,3±0,4	7,8±0,8	8,5±0,5
2	30	25	15	-	30	5,8±0,8	6,6±0,6	7,0±0,5	7,5±0,2
3	35	20	15	15	15	5,3±0,6	5,7±0,3	6,3±0,9	6,7±0,6
5	35	15	15	20	15	5,1±0,5	5,4±0,8	5,9±0,8	6,3±0,7
7	30	25	15	5	25	5,5±0,9	6,2±0,8	6,5±0,4	6,9±0,4
10	40	20	15	5	20	5,9±0,9	6,4±0,5	7,0±0,6	7,9±0,8
13	45	15	15	-	25	6,8±0,6	7,1±0,3	7,7±1,1	8,4±0,7
14	35	15	15	-	35	6,0±0,7	6,6±0,7	7,3±0,8	8,0±0,9
A	-	-	-	-	100	3,9±0,7	4,6±0,7	5,3±0,7	6,1±0,7

De acordo com esta classificação, a cerâmica caracteriza-se como sendo predominantemente semi-poroso e gresificado. Os resultados apresentados na tabela 17 demonstram que os valores de retração linear das amostras permaneceram na faixa de 5,1 a 8,5%. Com o aumento da temperatura houve um acréscimo nos valores de retração linear em todas as combinações, devido ao aumento da fase vítrea. De maneira geral, as amostras contendo areia apresentaram os menores valores de retração linear. Sendo registrados, os maiores valores a 1050°C nas combinações com as maiores concentrações de lodo de ETA.

4.2.3 Absorção de Água

Os resultados obtidos demonstram que a maioria das amostras se enquadram de acordo com a (tabela 2) classificação dos revestimentos cerâmicos, como sendo semi-poroso. Exceto as composições 5, a 900, 950 e 1000°C e 3, a 1000°C que devido aos valores de absorção de água superiores a 10%, classificam-se como sendo poroso. Os altos valores de absorção, acima de 10%, para as composições 3 e 5 podem ser atribuídos às concentrações de 15 e 20% areia respectivamente nas composições. A composição A, também se classifica como porosa, pois apresentou valores de absorção de água superiores a 10%, em todas as temperaturas experimentadas.

Tabela 18 – Valores de Absorção de Água

Composição	Lodo de ETA (%)	Vidro (%)	Sais (%)	Areia (%)	Argila (%)	900°C (%)	950°C (%)	1000°C (%)	1050°C (%)
1	50	15	15	-	20	8,9	8,1	7,9	7,5
2	30	25	15	-	30	8,0	7,3	7,1	6,3
3	35	20	15	15	15	10,1	9,5	8,8	7,8
5	35	15	15	20	15	10,7	10,2	10,1	8,1
7	30	25	15	5	25	8,3	7,5	7,3	6,9
10	40	20	15	5	20	9,8	8,7	8,4	7,9
13	45	15	15	-	25	8,3	8,9	7,7	6,7
14	35	15	15	-	35	8,3	8,7	6,5	6,9
A	-	-	-	-	100	11,3	10,9	10,3	9,9

4.2.4 Resultados dos Ensaio de Massa Específica Aparente

Analisando-se os valores da tabela 19, observa-se que com o aumento da temperatura de queima, houve um acréscimo nos valores de massa específica aparente, decorrentes do aumento da fase líquida no interior da amostra e conseqüente fechamento dos poros.

Ao se aumentar a massa específica aparente (densidade), o volume de espaços vazios entre as partículas por unidade de volume da amostra diminui e, com ele, a mobilidade das partículas (CASAGRANDE 2002).

Tabela 19 – Valores de Massa Específica Aparente

Composição	Lodo de ETA (%)	Vidro (%)	Sais (%)	Areia (%)	Argila (%)	900°C g/cm ³	950°C g/cm ³	1000°C g/cm ³	1050°C g/cm ³
1	50	15	15	-	20	2,4±0,3	2,7±0,2	2,8±0,6	3,4±0,3
2	30	25	15	-	30	2,4±0,5	2,5±0,4	2,9±0,4	3,2±0,5
3	35	20	15	15	15	2,3±0,5	2,3±0,3	2,5±0,4	2,8±0,4
5	30	15	15	20	15	2,0±0,2	2,2±0,1	2,5±0,5	2,7±0,4
7	30	25	15	5	25	2,5±0,6	2,1±0,2	2,6±0,3	3,1±0,3
10	40	20	15	5	20	2,6±0,3	2,7±0,2	2,9±0,6	3,2±0,2
13	45	15	15	-	25	2,6±0,4	2,8±0,5	2,8±0,1	3,3±0,2
14	35	15	15	-	35	2,2±0,2	2,5±0,4	2,9±0,5	3,1±0,3
A	-	-	-	-	100	1,6±0,3	1,9±0,2	2,0±0,1	2,3±0,3

4.2.5 Difração de Raios-X da Cerâmica

A amostra de cerâmica referente à composição 1, com 50% de lodo de ETA, foi escolhida em função da maior concentração de lodo, preparada e submetida 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 11), 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.

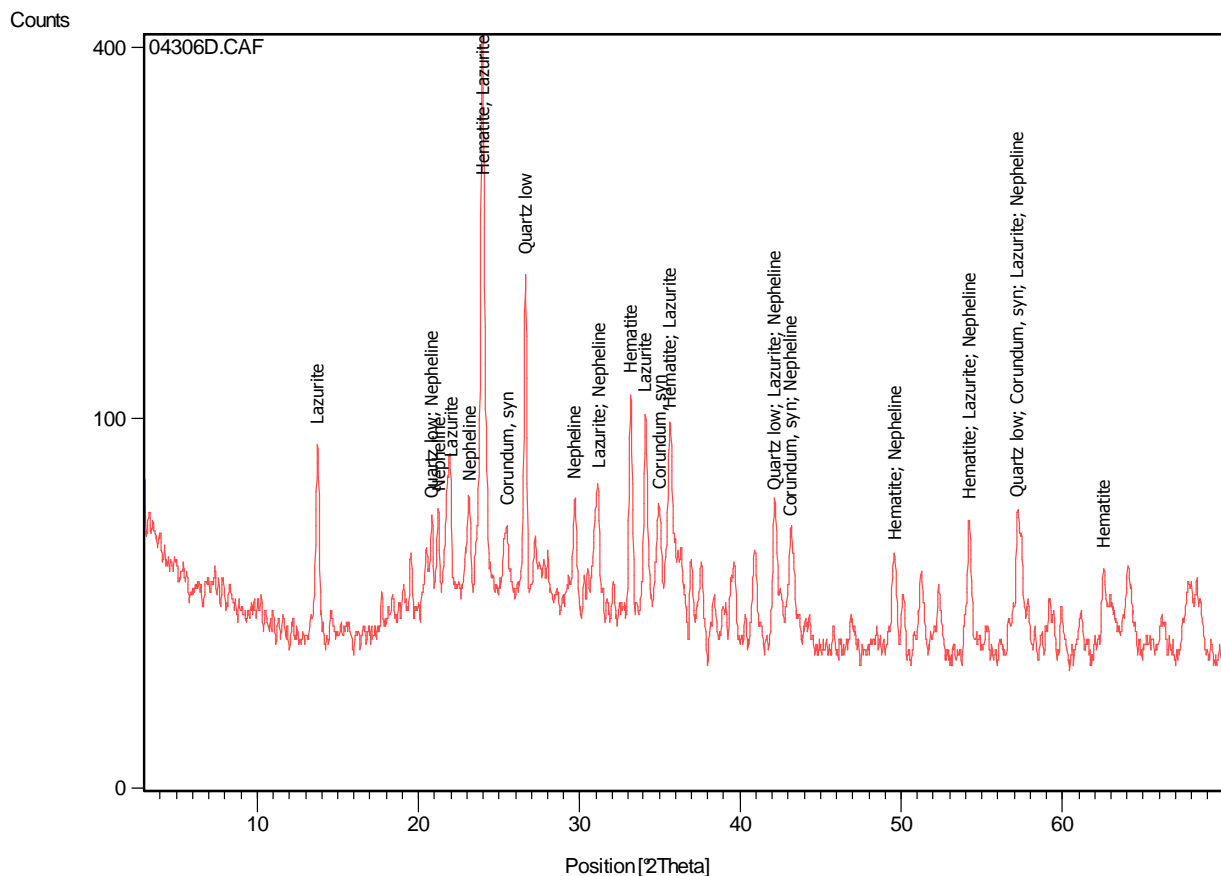


Figura 11: Difratoograma da amostra da cerâmica - DRX

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 ($\text{Na}_{8.56} (\text{Al}_6 \text{Si}_6 \text{O}_{24}) (\text{S O}_4)_{1.56} \text{S}_{.44}$), 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 ($\text{Na}_3 \text{K} (\text{Si}_{0.553} \text{Al}_{0.447})_8 \text{O}_{16}$).

4.2.6 Microscopia Eletrônica Varredura

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.

Os diferentes níveis de vitrificação podem ser observados analisando as microimagens da figura 12 – A e 12 – B, que demonstram uma amostra de cerâmica verde após compactação e uma amostra de cerâmica submetida a 900°C. Observa-se na imagem 12 – A que todas as partículas se apresentam desagregadas, sem interação entre si, com diferentes tamanhos e formas. Ao contrário, na figura 12 – B, correspondente a uma amostra sinterizada a 900°C pode-se observar que as partículas possuem alguma ligação através de uma fase vítrea. É possível observar também na figura, que a 900°C as micro esferas de vidro não se fundiram, encontram-se praticamente inteiras, justificando a baixa resistência de algumas amostras a 900°C.

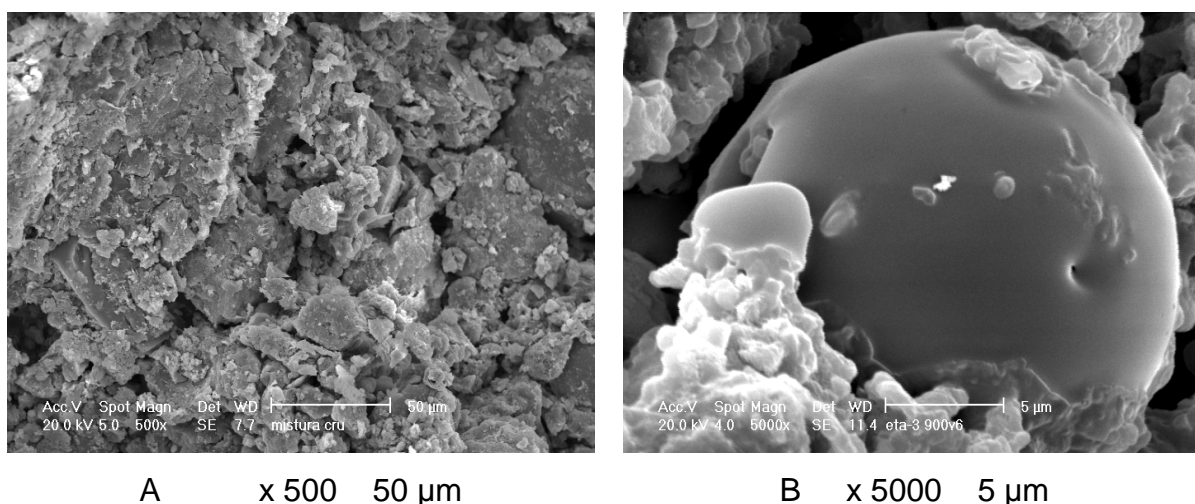
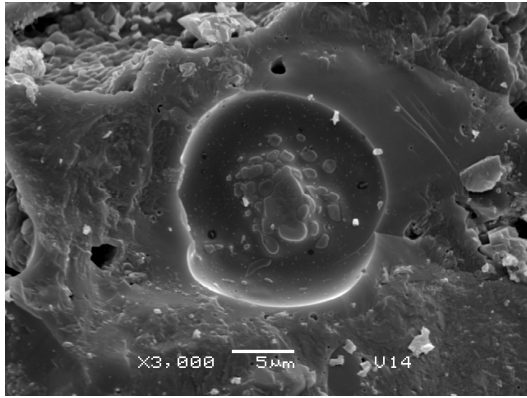


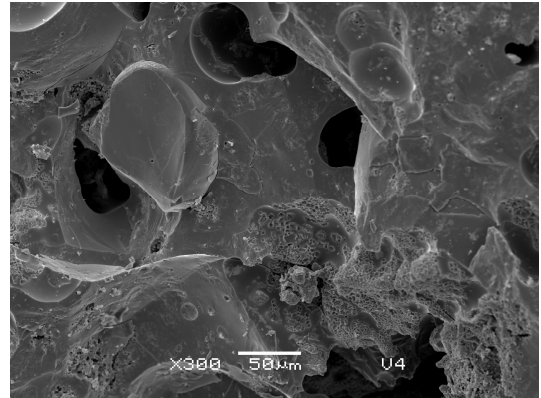
Figura 12 – Microimagem da cerâmica verde e queimada através do método de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A máxima resistência obtida 20 MPa na composição 2, a 1050°C, pode ser aumentada através de mudanças nos regimes de queima, porque a micrografia demonstra que apesar da boa formação vítrea a amostra não se apresenta totalmente homogeneia na sua superfície (especialmente Figura 13 - C) , possuindo muitos poros e aparentes zonas de fraqueza na sua estrutura.

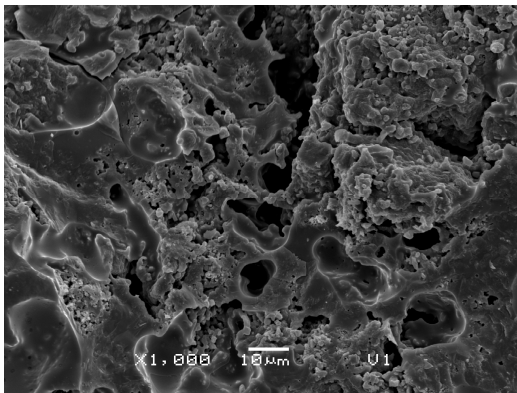
Nas demais imagens correspondentes à figura 13 A-B e D pode-se observar claramente a predominância de matéria vítrea contínua, com poros fechados e abertos, basicamente semi-esféricos ou ovais.



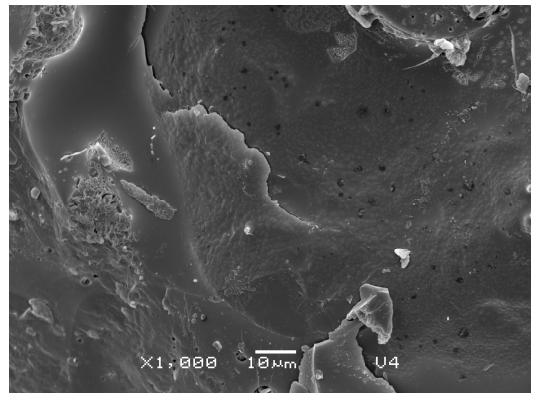
A x 3000 5 µm



B x 300 50 µm



C x 100 10 µm



D x 1000 10 µm

Figura 13 – Microimagem das cerâmicas queimadas através do método de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

4.2.7 Resultados dos Ensaio de Lixiviação

A amostra de cerâmica referente à composição 1 (1.000°C), com 50% de lodo de ETA, foi escolhida para realização dos ensaios de lixiviação e solubilização, em função da maior concentração de lodo de ETA.

Os resultados de lixiviação obtidos, apresentados na Tabela 19 demonstram que a cerâmica desenvolvida principalmente com resíduos industriais, apresenta estabilidade química após sinterização no que diz respeito às ligações geradas entre os diferentes resíduos utilizados e a argila.

Todos os metais analisados apresentaram baixos valores de lixiviação em comparação com os limites estabelecidos pela NBR 10004. Com relação ao chumbo, que apresentou uma concentração mais elevada, porém abaixo do limite estabelecido pela norma, os valores de lixiviação podem ser reduzidos, aumentando-se a temperatura e o regime de queima, ou simplesmente diminuindo a porcentagem de sais na composição cerâmica.

Tabela 20– Resultado de Lixiviação (Composição 1)

	Unidade	Limites NBR 10004/04	Composição 1
Arsênio	mg/L	1,0	< 0,001
Bário	mg/L	70,0	< 0,1
Cádmio	mg/L	0,5	< 0,005
Chumbo	mg/L	1,0	< 0,62
Cromo	mg/L	5,0	< 0,01
Mercúrio	mg/L	0,1	< 0,0002
Selênio	mg/L	1,0	< 0,001

Os baixos resultados de lixiviação obtidos resultam da interação química extremamente forte entre os resíduos utilizados e argila, após a sinterização a 1000°C, originando uma estrutura cristalina e predominantemente vítrea, conforme comprovado nos ensaios de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X.

4.2.8 Resultados dos Ensaio de Solubilização

Os resultados de solubilização também se apresentaram baixos e dentro dos limites exigidos pela ABNT NBR 10004 – 2004 anexo G, como pode ser observado na Tabela 21, a seguir:

Tabela 21 - Resultado de Solubilização (Composição 1)

	Unidade	Limites NBR 10004/04	Amostra 1
Alumínio	mg/L	0,2	< 0,1
Arsênio	mg/L	0,01	< 0,001
Bário	mg/L	0,7	< 0,1
Cádmio	mg/L	0,005	< 0,005
Chumbo	mg/L	0,01	< 0,01
Cromo	mg/L	0,05	< 0,01
Ferro	mg/L	0,3	0,05
Manganês	mg/L	0,1	< 0,01
Mercúrio	mg/L	0,001	< 0,0002
Zinco	mg/L	5,0	0,15

Quase todos os metais analisados apresentaram-se dentro do limite da sensibilidade do método de absorção atômica.

CAPÍTULO 5

- CONCLUSÕES -

5. CONCLUSÕES

1. Com esta pesquisa foi comprovada a possibilidade de utilização como matéria prima cerâmica, diferentes tipos de resíduos industriais em diferentes proporções, tais como: Lodo gerado nas Estações de Tratamento de Água (30 a 60%), areia de fundição (5 a 20%), resíduos de vidro de jateamento (15 a 25%) e sais de neutralização de ácido de baterias automotivas (10 a 20%). A melhor combinação deve ser definida em função da geração de resíduos, devendo ser respeitadas as relações estabelecidas.

2. Os materiais cerâmicos obtidos nesta pesquisa possuem as seguintes propriedades mecânicas: módulo de resistência à flexão em três pontos de 3,0 a 20,0 MPa, massa específica aparente de 2,0 a 3,4 g/cm³, absorção de água de 6,3 a 10,2% e retração linear de 5,1 a 8,5%. As novas cerâmicas desenvolvidas apresentam propriedades mecânicas superiores às convencionais, principalmente no referente a resistência mecânica a flexão.

3. O estudo dos processos físico-químicos de interação destes materiais durante a sinterização através dos métodos de Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura, possuem como resultado a sinterização de novas formações, com estruturas vítreas e pequenas inclusões de novas formas cristalinas, tais 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 ($\text{Na}_8 \text{Al}_6 \text{Si}_6\text{O}_{24}\text{SO}_4$), Hematite ($\text{Fe}_2 \text{O}_3$), Alumina (Al_2O_3) e Nepheline ($\text{Na}_3 \text{K} (\text{Si}_{0,553} \text{Al}_{0,447})_8 \text{O}_{16}$).

4. Os materiais cerâmicos obtidos nesta pesquisa apresentaram resultados de lixiviação e solubilização satisfatórios, ou seja, todos os metais analisados estão dentro dos padrões estabelecidos pela norma ABNT-NBR 10004, garantindo a qualidade ambiental da cerâmica desenvolvida com resíduos industriais.

5. Entre os objetivos desta pesquisa não foram incluídos os cálculos de eficiência econômica, mas, é provável que a utilização de resíduos industriais em

substituição as matérias primas naturais, tendo em vista o baixo custo dos resíduos em comparação com os materiais tradicionais, pode ser lucrativo. Cabe frisar, que esta pesquisa foi realizada a nível laboratorial, necessitando de mais estudos e adaptações tecnológicas para a aplicação dos resultados em escala industrial.

6. A maior importância para a utilização dos resultados obtidos neste projeto pode ser para o meio ambiente, tendo em vista a real possibilidade de utilização de diversos resíduos industriais como matéria prima, como forma adequada de destinação final, prevenindo uma possível contaminação do meio ambiente, e minimização da extração de recursos naturais para a fabricação de cerâmicas.

CAPÍTULO 6

- REFERÊNCIAS -

REFERÊNCIAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10.004: Resíduos Sólidos: classificação.** Rio de Janeiro, 2004a.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10.005: Procedimentos para obtenção do extrato lixiviado de resíduos sólidos.** Rio de Janeiro, 2004b.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10.006: Procedimentos para obtenção do extrato solubilizado de resíduos sólidos.** Rio de Janeiro, 2004c.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13816. Placas cerâmicas para revestimento – Terminologia.** Rio de Janeiro, 1997a.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13817. Placas cerâmicas para revestimento – Classificação.** Rio de Janeiro, 1997b.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13818. Placas cerâmicas para revestimento – Especificação e métodos de ensaios.** Rio de Janeiro, 1997c.

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 > Acesso em: 3. jul. 2006.

BARTH, N. **A fundição.** Curitiba, 2003. Monografia da disciplina de fundição. Curso Técnico de Mecânica. Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná.

BIGÉLLI, E. M., **Utilização de escória de chumbo em massa cerâmica vermelha**. Curitiba, 2005. Dissertação. Universidade Federal do Paraná.

BONET, I.I. **Valorização do resíduo de areia de fundição (RAF): incorporação nas massas asfálticas do tipo CBUQ**. Florianópolis, 2002. Dissertação de mestrado. Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina.

BORGO S. C. **Minimização e reciclagem de lodo galvânico e poeira de jateamento**. Curitiba, 2005. Dissertação. Universidade Federal do Paraná.

BRAGANÇA, S.R., BERGMANN C.P. **Comparação das propriedades de uma porcelana que utiliza vidro como fundente com uma tradicional – parte II; análise de fases e propriedades mecânicas**. 2004. Curitiba. 48º Congresso Brasileiro e Encontro Nacional de Cerâmica. Anais.

CALLISTER W. D.. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Tradução. Sergio Murilo S. Soares. Rio de Janeiro. LTC Editora. 5ª edição. 2002.

CASAGRANDE M. N., **Efeito da adição de chamote semi-gresificado no comportamento físico de massa cerâmica para pavimento**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2002, UFSC, Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais.

CHIN-TSON LIAW; HUI-LAN CHANG; WEN-CHING HSU; CHI-RU HUANG, **A novel method to reuse paper sludge and co-geration ashes from paper mill**, Journal of Hazardous Materials, 58 (1998), p.93-102.

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.

FUJITA, H. **Estudo dos fatores que influenciam na formação do “coração negro”**. 1993, Curitiba – Paraná. 37º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Anais.

GODINHO, K., RABELO, T. R., HOLANDA A. G. P. **Incorporação de resíduo de vidro em cerâmica vermelha**. 2004. Curitiba. 48º Congresso Brasileiro e Encontro Nacional de Cerâmica. Anais.

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.

HÖRLE, L.F., BASEGLIO, T.M., BERGMANN, C.P. **Incorporação de Resíduos de Fundição em Cerâmica de Argila Vermelha**. Departamento de Materiais / UFPRGS. 48º Congresso Brasileiro e Encontro Nacional de Cerâmica. Anais.

JOLLY, R., RHIN, C., **The Recycling of Lead-acid Batteries: Production of Lead and Polypropylene**. Resources, Conservations and Recycling, v.10, p. 137 – 143, 1994.

LARANJEIRA e BRANDÃO. **Adição de escória de alto-forno em argamassas de cimento Portland: Resistência mecânica e microestrutura**. 1992, Caxambu – Minas Gerais. 36º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Anais.

LUZ A.P., RIBEIRO S.. **Comportamento de queima de uma massa cerâmica contendo pó de vidro como fundente visando a obtenção de grês porcelanato**. 2004, Curitiba. 48º Congresso Brasileiro e Encontro Anual de Cerâmica. Anais.

MENEZES R. R.; FERREIRA H. S.; NEVES G. de A.; FERREIRA H. C., **Uso de rejeitos de granitos como matéria-primas cerâmicas**, Cerâmica 48 (306) Abr/Mai/Jun,(2002).

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.

RIBEIRO, R.A.C., **Desenvolvimento de novos materiais cerâmicos a partir de resíduos industriais metal – mecânicos.** Curitiba, 2008. Dissertação. Universidade Federal do Paraná.

TEIXEIRA S.R, P. ALÉSSIO, SANTOS G.T.A, DIAS F.C. **Influência da data da coleta do lodo de ETA incorporado em massas cerâmicas nas suas propriedades tecnológicas.** 2004, Campinas. 48º Congresso Brasileiro e Encontro Anual de Cerâmica. Anais.

TSUTUYA, M. T.; HIRATA, A. Y. **Aproveitamento e Disposição Final de Lodos de Estação de Tratamento de Água do Estado de São Paulo.** In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 21., 2001, João Pessoa. *Anais...* João Pessoa: ABES, 2001. 1 CD-ROM.

ZORDAN, S.E., **A utilização de entulho como agregado, na confecção de concreto.** Campinas, 1997. 140 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil na área de Saneamento). Universidade Estadual de Campinas.