

Cerâmica a partir de Lodo Galvânico, Lodo de Anodização do Alumínio e Areia de Fundição

Andreia Pichorim (Universidade Tecnológica Federal do Paraná) pichorim.andreia@gamil.com

Vsévold Mynrine (Universidade Tecnológica Federal do Paraná) seva6219@gmail.com

Resumo:

O principal objetivo deste estudo é desenvolver um compósito cerâmico e tecnologia de laboratório para a produção de materiais de construção com maior percentual de lodo galvânico, lodo de anodização do alumínio, areia de fundição e argila taguá como material ligante. A concentração destes resíduos, utilizados como matérias-primas, variou nos seguintes limites: lodo galvânico 0-10%, lodo de anodização do alumínio 0-75%, areia de fundição 0-20% e argila 0-80%. Os valores de resistência do módulo de flexão na composição 1 a 900 °C alcançou 5,87 MPa e a 1250 °C alcançou 12,99 MPa, na composição 7 a 900 °C – 1,40 MPa, e a 1250 °C – 26,82 MPa. Através de métodos de XRF, SEM, determinou-se que a temperatura de 900 °C a interação das partículas é mecânica e a temperatura de 1250 °C esta interação torna-se coesa e a argila funde-se transforma-se em um material semelhante ao vidro. Os resultados do estudo indicam que os resíduos da indústria metal mecânica podem ser utilizados como componentes valiosos na produção dos materiais de construção, sem a necessidade da exploração de materiais naturais.

Palavras-chave: Cerâmica a partir de resíduos industriais perigosos; Interação química; Poluição Ambiental.

Ceramics from Galvanic Sludge Anodizing Aluminum and Sand Green

Abstract

The aim objective of this study is to develop a ceramic composer and laboratory technology for the production of building materials with the highest percentage of galvanic sludge, aluminum anodizing sludge, foundry sand and clay Taguá as a binder material. The concentration of the wastes used as raw materials, varied within the following limits: 0-10% galvanic sludge, sludge anodizing of aluminum 0-75%, 0-20% foundry sand and clay 0-80%. The resistance values of the flexural modulus of the composition 1 at 900 °C reached 5.87 MPa and 12.99 MPa 1250 °C reached, the composition 7-900 °C - 1.40 MPa and 1250 °C - 26.82 MPa. Through methods of XRF, SEM, it was found that at temperatures of 900 °C the interaction of the particles is in mechanical majority and at a temperature of 1250 °C, this interaction becomes cohesive and the clay is transformed into glass. The results indicate that residues of the metalworking industry can be used as valuable components in the production of building materials, without requiring the use of natural materials.

Key-words: Ceramics from hazardous industrial waste; chemical interaction; Pollution Environmental.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial da indústria metalúrgica ao longo das últimas décadas tem gerado grandes quantidades de resíduos tóxicos, como por exemplo lodo galvânico, lodo de anodização do alumínio e areia de fundição.

Do ponto de vista ambiental e econômico, uma das maiores preocupações é o tratamento, ou a disposição adequada da crescente quantidade desses resíduos industriais, classificados segundo a ABNT NBR 10004 (2004) como Resíduos Perigosos (classe 1). Portanto, existe uma crescente busca por metodologias de valorização e reciclagem desses resíduos, que devem ser economicamente viáveis e de extrema importância, a fim de contribuir para um desenvolvimento sustentável (TRAVAR et al, 2009).

O objetivo deste estudo consiste em investigar, experimentalmente a eficiência dos lodos e

areia de fundição extremamente poluidores e possuindo alto teor de vários metais pesados e outras substâncias; estudar o processo físico-químico de formação das estruturas da cerâmica vermelha após a sinterização da mistura e desenvolver um compósito ambientalmente correto, para produção de cerâmica, com propriedades mecânicas que atendam as normas técnicas brasileiras. Promovendo um reaproveitamento destes resíduos sem desperdício, poupando os recursos naturais, convertendo em um material útil que não apresenta toxicidade significativa.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Para a realização desta pesquisa a amostra de lodo galvânico foi obtida do leito de secagem de uma empresa de galvanização em Curitiba, a amostra de lodo anódico foi cedida por Pedroso, Daniela Evaniki, 2016; e a amostra de areia de fundição e argila Taguá foi cedida por Borgo, Simone Canfield, 2005. O lodo de anodização, a areia de fundição e a argila cedidos foram sobras de matérias primas utilizados nos trabalhos das mesmas autoras citadas.

2.2 Métodos de Pesquisa

As matérias primas e cerâmicas foram caracterizadas usando vários métodos. Para determinar a composição química, foi utilizado um o Espectrômetro de Fluorescência de Raios-x modelo Philips/Panalytical PW2400. As estruturas morfológicas e as microanálises foram estudadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando energia dispersiva espectroscopia (EDS), Balzers Union SI 9496, modelo 030, com magnificação de até 30.000 vezes e aceleração de voltagem de 20Kv. A resistência mecânica foi testada usando o método de força de resistência à flexão de três pontos em uma máquina de ensaio universal EMIC. O coeficiente de absorção de água por imersão foi determinado com uma balança digital de precisão, modelo Instrutherm BD 200, segundo a ABNT NBR 15270/2005. A retração linear foi determinada utilizando um paquímetro digital (DIGIMESS). Os valores das propriedades mecânicas e os desvios padrão foram obtidos a partir da média de 5 amostras.

2.2 Cálculos

A resistência de ruptura à flexão das amostras testadas foi medida seguindo a norma ABNT NBR 15270 (2005) por meio da seguinte equação:

$$RF = (3PL) / (2bh^2)$$

Onde: RF é a resistência à ruptura à flexão (MPa), P é a carga máxima suportada pelo corpo de prova (N), L é a distância entre os suportes (mm), b é a largura do corpo de prova e h é a espessura do corpo de prova (mm).

Absorção de água (WA) foi medida de acordo com a ABNT NBR 15270, (2005), que usa a seguinte equação:

$$WA = [(MSAT - MD) / MD] \times 100$$

Onde: MSAT é a massa do corpo de prova saturado, após 24 horas de imersão em água, e o MD é a massa do corpo de prova seco após a sinterização.

Densidade Aparente (d_A) foi medida utilizando um paquímetro digital e uma balança de precisão com duas casas decimais. O cálculo da densidade aparente (d_A) do CP através da fórmula da razão entre a sua massa seca e o volume dada pela equação:

$$d_A = \frac{MD}{V}$$

Onde: d_A é a densidade aparente (g/cm^3), MD é a massa seca da amostra (g), V é o volume do CP (cm^3).

Retração linear pós queima – RL, não é um parâmetro que tem sua classificação cerâmica normalizado pela NBR's, mas é um importante parâmetro industrial. Para o cálculo da RL foi utilizada a equação de GALDINO, SILVA e NOGUEIRA (2004):

$$3 RLQ = \frac{(L1 - L2)}{L1} \times 100$$

Onde: L1 é o comprimento do corpo de prova seco (mm), L2 é o comprimento do corpo de prova sinterizado (mm).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização das Matérias Primas

3.1.1 Composição Química das Matérias Primas

O elemento predominante na composição química das matérias primas (Tabela 1) estudado pelo método FRX, encontrado no lodo galvânico é o Ni 35,1%, no lodo de anodização é o Al₂O₃ com 52,6%, na areia de fundição destacamos o SiO₂ com 98,5% e na argila Taguá, também ha predominância de SiO₂ com 54,58%, além de outros componentes em menores percentuais. A perda ao fogo dos lodos teve um valor semelhante com 33,55% para o lodo Galvânico e 32,58% para o lodo de anodização, enquanto que a areia de fundição apresentou 0,53% e a argila Taguá 7,91%. Esta perda ao fogo se dá pela calcinação de material orgânico.

Composição	Lodo Galvânico %	Lodo Anódico %	Areia de Fundição %	Argila Taguá %
NiO	35,1			
Na ₂ O	10,2	12,9		
CuO	9,8	<0,1		
Fe ₂ O ₃	4,1	0,3	0,408	8,33
SO ₃	2,9	0,2		
ZnO	1,6	<0,1		
Cr ₂ O ₃	1,0			
Cl	0,5	0,2		
F	0,5			
SiO ₂	0,3	0,2	98,5	54,58
CaO	0,2	0,1		
Al ₂ O ₃	0,1	52,6	0,306	21,40
PbO	0,1			
K ₂ O	0,1	0,1		
P ₂ O ₅	<0,1	0,1		0,17
MgO	<0,1	0,5		1,53
MnO	<0,1	0,1		0,12
Zr			<0,1	<0,1
TiO		<0,1		0,95
K ₂ O				4,98
P.F.	33,55	32,58	0,53	7,91

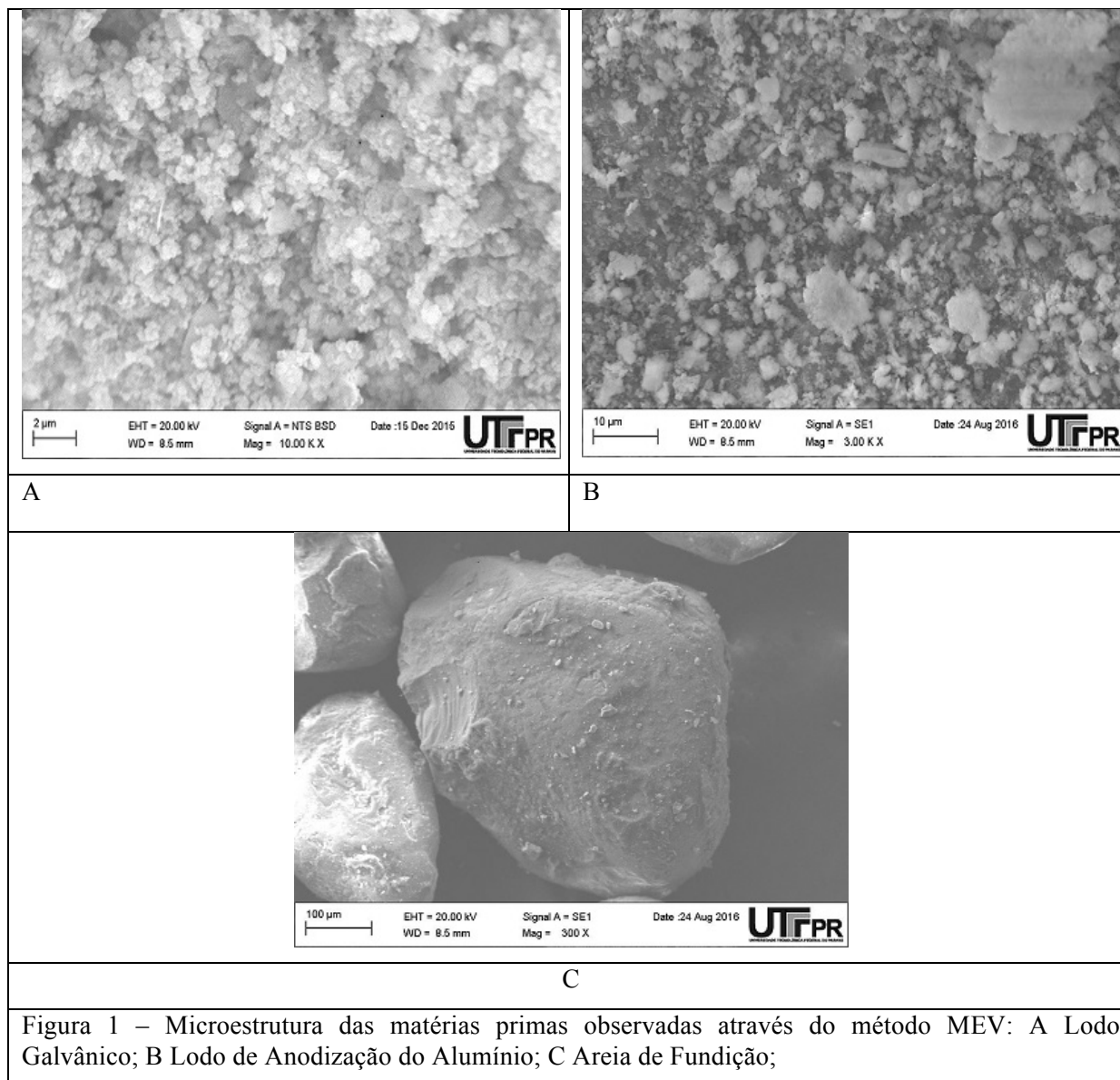
Tabela 1 Composição química das matérias primas por FRX

3.1.2 Composição Morfológica das Matérias Primas

A imagem da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), mostra na imagem A, que morfológicamente as partículas de lodo galvânico secas são bastante distintas e não agregadas devido a grande diversidade de elementos presentes no material usado, os quais têm diferenças significativas quanto as suas composições químicas, conforme confirmado na Fluorescência de Raio X. Uma análise mais detalhada quanto as estruturas morfológicas das partículas pode ser feita na mesma. Pode-se observar formações esféricas, ovais, etc. As presenças destas formas geométricas no lodo galvânico são explicadas devido este ser composto por vários produtos, os quais são usados no tratamento físico químico das águas residuais, como carbonatos, metassilicatos, polímeros, além dos óxidos metálicos e sais solúveis formados.

Pode-se observar na imagem B que se trata de um material poroso, com partículas arredondadas muito parecidas entre si, semelhante a nuvens, típicos para substâncias amorfas. Ainda observamos que as partículas estão muito próximas umas das outras, porém não há nenhuma ligação química entre elas, apenas estão mecanicamente encostadas

Na imagens C observamos que se trata de um material poroso, com formas mais arredondadas, provavelmente resultante do processo de fundição a altas temperaturas, onde também aconteceu a descamação do grão de areia que sofreu com as altas temperaturas e o choque térmico.



3.1.3 Preparação das Amostras

Os corpos de prova cerâmicos foram fabricados pela mistura e homogeneização das matérias-primas em diferentes proporções (tabela 2), adicionando água a uma umidade ideal aproximadamente entre (10-12%), e a compactação em uma prensa de 10 Mpa, utilizando um molde retangular com

dimensões 60 x 20 x 10 mm, feitos em quintuplicata, secos em estufa a 100°C, por 24 horas e sinterizados por 6 horas a 950°C – 1000°C – 1050°C – 1100°C – 1120°C – 1150°C - 1200°C e 1250°C.

Composições	Matéria Prima %			
	Lodo Galvânico	Lodo Anodização Alumínio	Areia de Fundição	Argila Tagua
1	--	--	20	80
2	5	75	20	--
3	--	60	20	20
4	5	--	20	75
5	10	50	20	20
6	10	30	20	40
7	5	50	--	45

Tabela 2 Composição dos corpos de prova

3.2 Propriedades mecânicas das composições

3.2.1 Resistência a Flexão

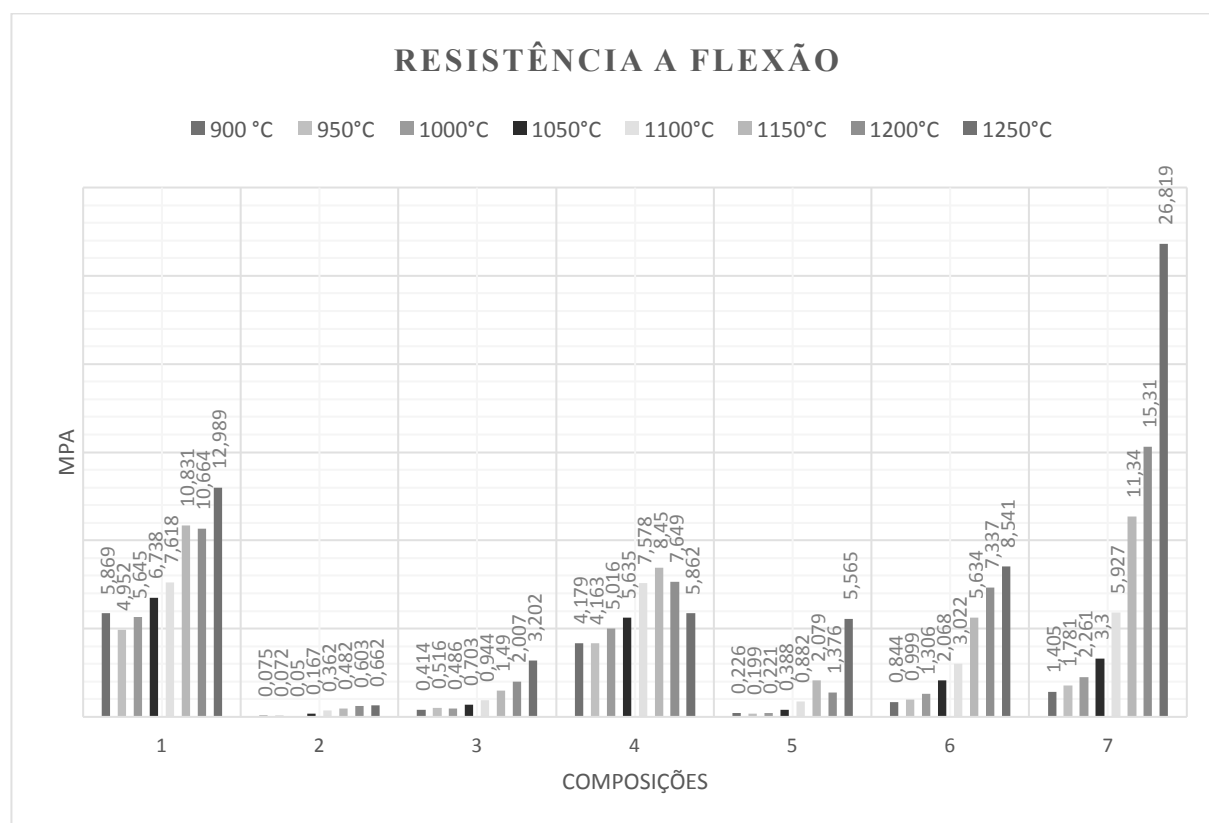


Figura 2 Resistência a Flexão

Segundo a NBR 7170:1983, classifica os tijolos maciços em três classes: Classe A < 1,5 MPa; Classe B < 2,5 MPa e; Classe C < 4,0 MPa

NBR 6136:2006 que regulamenta os critérios mínimos de utilização de blocos de concreto para vedação. A norma apresenta 4 classes de resistência: Classe A $\geq 2,0$ MPa, Classe B $\geq 3,0$ MPa, Classe C $\geq 4,0$ MPa e classe D $\geq 6,0$ MPa.

Os resultados do Módulo de Resistência a Flexão – MRF, estão contidos na tabela 3 a análise mostra que a resistência mínima obtida entre as composições foi de 0,05 Mpa na composição 2 a 1000 oC, e a máxima foi na composição 7 a 1250 oC de 26,82 Mpa.

3.2.2 Retração Linear

Um estudo do coeficiente de retração linear (tabela 4), mostra sua dependência com a temperatura de sinterização, a medida que a temperatura aumenta, a retração também aumenta. Na composição 1 a retração variou de 3,79% a 900 oC até 9,03% a 1250 oC; Na composição 2 a retração variou de 4,05% a 900 oC até 8,11% a 1250 oC; na composição 3 a 900 oC temos 1,83% até 11,71% a 1250 oC; Na composição 4 temos 3,88% a 900 oC até 8,29%q a 1100 oC diminuindo até 1,71% a 1250 oC, apresentando um comportamento diferente dos demais; Na composição 5 a retração vaiou de 2,23% a 900 oC até 13,65% a 1250 oC; Na composição 6 a retração permaneceu crescente iniciando-se em 1,96% até 13,30% a 1200 oC reduzindo para 11,87% em 1250 oC e na composição 7 a retração apresentou uma taxa elevada nas temperaturas mais altas, iniciando com 2,52% a 900 oC até 21,12% a 1250 oC.

A cerâmica porosa 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).

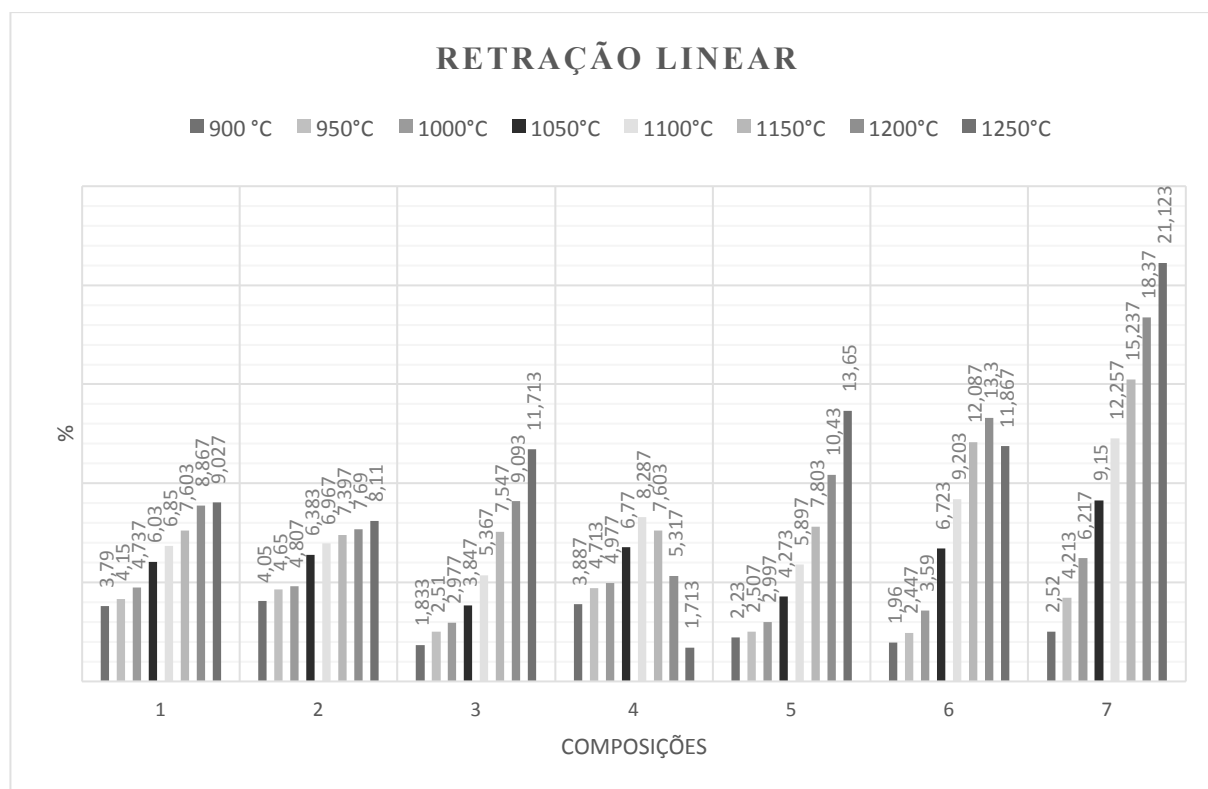


Figura 3 - Retração Linear

3.2.3 Densidade Aparente

A comparação entre os valores de densidade dos compostos em estudo (tabela 5), e suas alterações durante a sinterização indicam mudanças na adsorção do Co2 entre outras.

Este parâmetro explica com maior clareza as mudanças dos valores das densidades durante a queima dos corpos de prova, pois à medida que o material entra em fusão ocorre o aumento da densificação do mesmo.

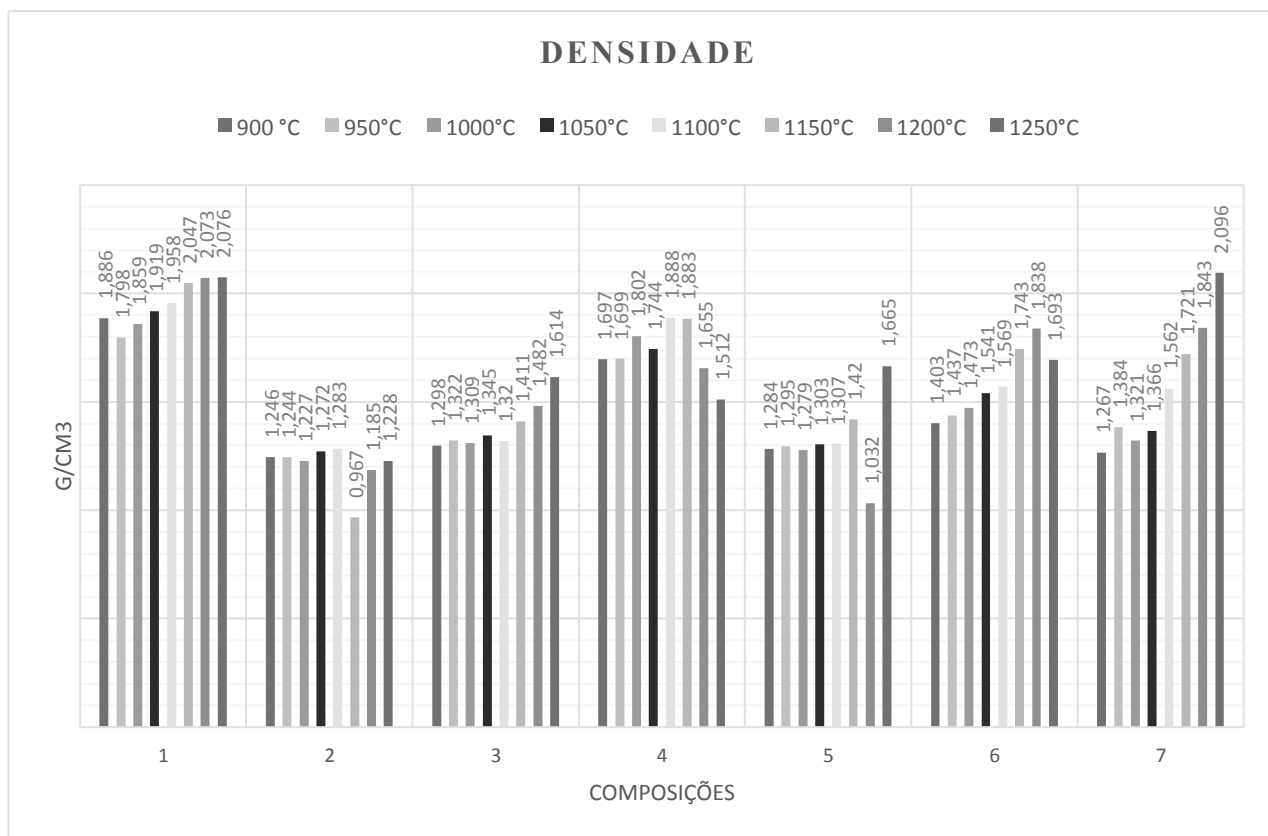


Figura 4 - Densidade Aparente

3.2.4 Absorção de Água

A comparação dos valores da absorção de água (tabela 6), evidenciam que a medida que a temperatura de sinterização é maior a absorção de água diminui, constata-se nas composições: 1 com variação de 11,74% a 1,03, 3 com variação de 32,38% a 17,04, 4 com variação de 32,18% a 11,37%, 6 com variação de 27,04% a 1,84%, 7 com variação de 33,88% a 1,96%, apenas a composição 2 apresentou comportamento diferente com uma absorção que variou entre 32,32% a 37,22%.

A título de comparação utilizamos a NBR 15270:2005, que define um intervalo de tolerância para o índice de absorção de água nos blocos cerâmicos de vedação de 8% a 22%.

ABSORÇÃO DE ÁGUA

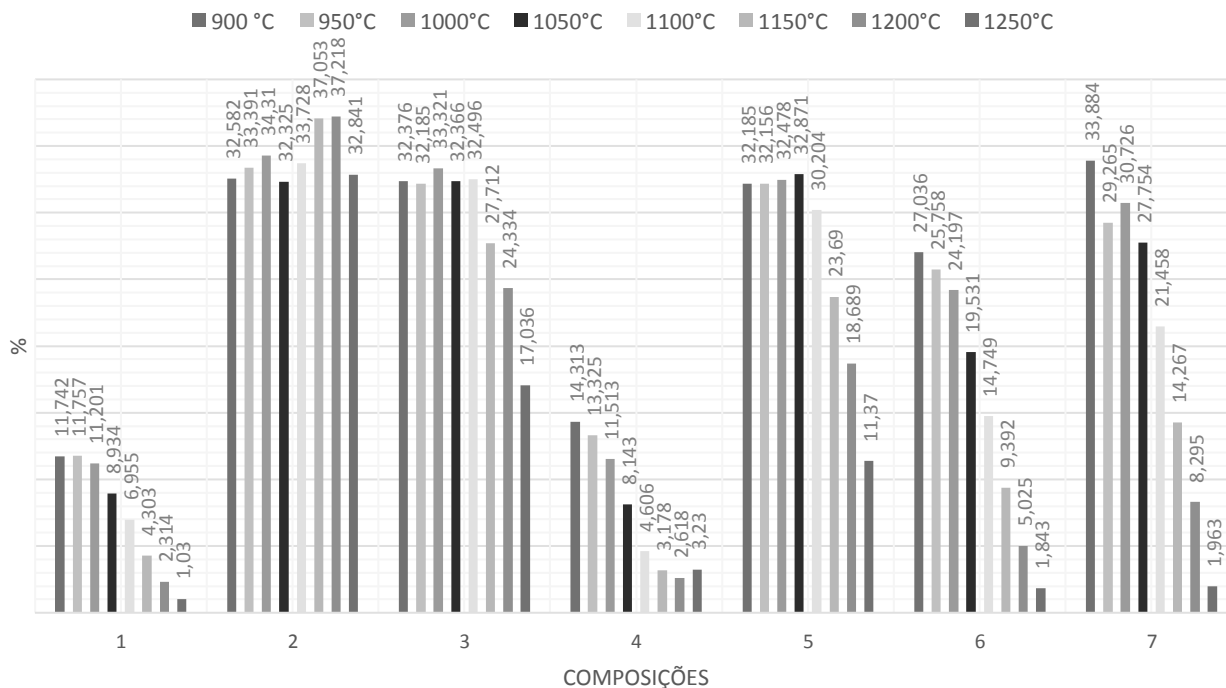
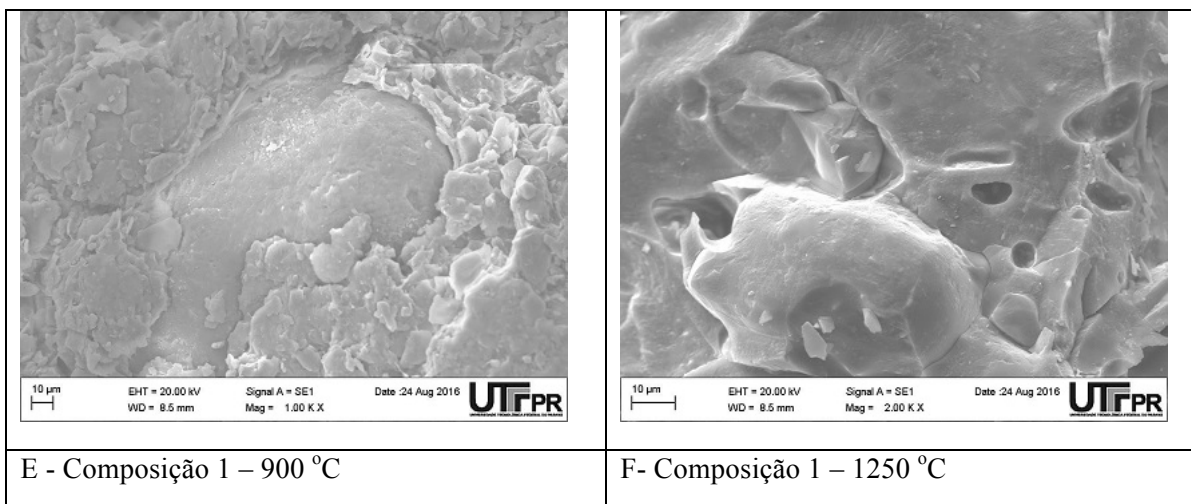


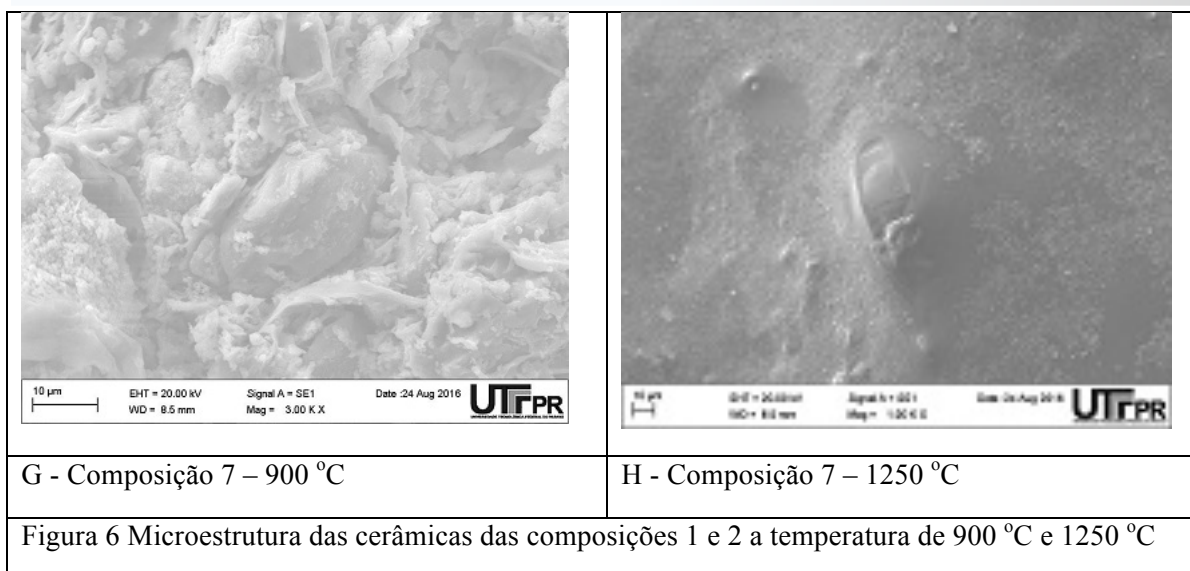
Figura 5 Absorção de Água

4 PROCESSOS FISICO-QUIMICO DE FORMAÇÃO DE NOVAS ESTRUTURAS

Este estudo avaliou as razões para as mudanças nos materiais desenvolvidos, as propriedades mecânicas devido à interação e mudanças em suas composições mineralógicas, estruturas morfológicas e composições micro-químicas das novas formações, que são responsáveis por essas propriedades químicas dos componentes iniciais. Eles foram estudados na composição 1 e 7 devido as melhores propriedades mecânicas após a sinterização.

4.1 Alterações de composições mineralógicas durante a sinterização





Na imagem E, observamos uma ligação mecânica entre o grão de areia e demais componentes, enquanto que a mesma temperatura na imagem G podemos notar uma diferença nesta interligação, já com reações químicas e ligações entre as partículas. Entretanto essas ligações são mais intensificadas a medida que a temperatura de sinterização aumenta, como observamos nas imagens F e H, sendo que na composição 7 a 1250 °C, ocorre uma fusão dos componentes da cerâmica.

5 CONCLUSÕES

1. Os resíduos estudados podem ser utilizados como matéria-prima principal em construção civil, pois demonstram propriedades mecânicas superiores a cerâmica vermelha tradicional.;
2. Os valores das propriedades mecânicas da cerâmica estudada ultrapassam as exigências da Associação Brasileira de Normas Técnicas. A resistência a compressão uniaxial cresce com relação ao aumento da temperatura de sinterização. Alcançando na composição 7 a 1250 °C a resistência de 26,82 MPa.
3. Através dos métodos de microscopia eletrônica de Varredura (MEV) foi determinada que durante a sinterização ocorre a fusão dos resíduos, e favorecendo o que chamamos de encapsulamento ou neutralização de componentes tóxicos, e com isso estes resíduos podem não liberar poluentes no ambiente, o que contribui para a saúde humana e para a preservação do planeta.
4. Este trabalho tem sua importância justificada uma vez que os resíduos trabalhados ainda não tem uma reutilização adequada, em sua maioria acabam em aterros industriais ou armazenados nas empresas, o que pode gerar contaminação do solo e lençol freático, causando sérios prejuízos a saúde da população. Demonstramos que é possível uma aplicabilidade economicamente viável na fabricação de cerâmicas, uma vez que foi utilizado basicamente resíduos em sua composição. retirada de lodos da indústria metal mecânica do ambiente e a reutilização dos mesmos para a produção da cerâmica, impedindo que os mesmos contaminem

Agradecimentos

Os autores agradecem o Laboratório de Tecnologia Ambiental (LTA), o Laboratório de análise mineralógica (Lamir) da Universidade Federal do Paraná – UFPR e a CAPES seu apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- _____. **NBR 15270-1**: Componentes cerâmicos Parte 1: Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação – Terminologia e requisitos. Rio de Janeiro 2005.
- _____. **NBR 15270-1**: Componentes cerâmicos Parte 2: Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação – Terminologia e requisitos. Rio de Janeiro 2005.

NBR 15270-1: Componentes cerâmicos Parte 3: Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação – Terminologia e requisitos. Rio de Janeiro 2005.

NBR 7170: Tijolo maciço cerâmico para alvenaria. Rio de Janeiro, 1983.

NBR. 10004: Resíduos sólidos–Classificação, Rio de Janeiro, 2004.

NBR 6136: Bloco vazado de concreto alvenaria estrutural, Rio de Janeiro, 2006.

ABDURAKHMANOV, A. K.; ÉMINOV, A. M.; MASLENNIKOVA, G. N. Use of galvanic slime in production of ceramic facade tiles. *Glass and ceramics*, v. 57, n. 11-12, p. 385-386, 2000.

ALVES, L.C.; SEO, E.S.M. Caracterização do resíduo sólido proveniente do processo galvânico para valoração econômica ambiental. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v.19 n.4, Páginas 423-434, 2014.

BALATON, Vitor T.; GONÇALVES, Paulo S.; FERRER, Luciana M. Incorporação de resíduos sólidos galvânicos em massas de cerâmica vermelha. *Cerâmica Industrial*, v. 7, n. 6, p. 42-45, 2002.

BORGIO, Simone Canfield. Minimização e reciclagem de lodo galvânico e poeira de jateamento. 2005.

CAPATINA, C.; SIMONESCU, C.M. Researches regarding the vitrification of a galvanic waste. *Revista de Chimie*, 58 (8), pp. 747-750, 2007.

HUANG, Chihpin; PAN, Jill Ruhsing; LIU, Yaorey. Mixing water treatment residual with excavation waste soil in brick and artificial aggregate making. *Journal of environmental engineering*, v. 131, n. 2, p. 272-277, 2005.

LEVITSKII, I.A.; POZNYAK, A. I. Thermophysical Characteristics of Furnace Tiles Obtained Using Galvanic Production Wastes. *Glass and Ceramics*, Volume 72, Issue 3, pp 130-134, 2015.

MATTOS, Cleiton dos Santos. Geração de resíduos sólidos de galvanoplastia em regiões densamente povoadas-avaliação, inertização e destinação. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2011.

OSIŃSKA, MALGORZATA; ŚLOSARCZYK, AGNIESZKA. Stabilization of post-galvanic sludge using portland cement and silica fume. *Archives of Environmental Protection*, v. 35, p. 117-125, 2009.

PEDROSO, Daniele Evaniki Compósitos a base de resíduos de concreto, lodo da anodização de alumínio e resíduos de produção da cal, 2016.

PÉREZ-VILLAREJO, L.; MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, S.; CARRASCO-HURTADO, B.; ELICHE-QUESADA, D.; UREÑA-NIETO, C.; SANCHEZ-SOTO, P.J. Valorization and inertization of galvanic sludge waste in clay bricks. *Applied Clay Science*, Volumes 105–106, Pages 89–99, 2015.

RAUPP-PEREIRA, F. et al. Extrusion and property characterisation of waste-based ceramic formulations. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, n. 5, p. 2333-2340, 2007.

SETHU et al, 2008 SETHU, V.S.; AZIZ, A.R.; AROUA, M.K. Recovery and reutilisation of copper from metal hydroxide sludges. *Clean Technologies and Environmental Policy*, Volume 10, Issue 2, pp 131-136, 2008.

SILVA, Antonio C. et al. Incorporation of Galvanic Waste (Cr, Ni, Cu, Zn, Pb) in a Soda–Lime–Borosilicate Glass. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 91, n. 4, p. 1300-1305, 2008.

SILVA, João Eudes da et al. Leaching behaviour of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media. *Journal of hazardous materials*, v. 121, n. 1, p. 195-202, 2005.

STANISAVLJEVIĆ, M.; KRSTIĆ, I.; ZEC, S. Eco-technological process of glass-ceramic production from galvanic sludge and aluminium slag. *Science of Sintering*, 42.1: 125-130, 2010.

TRAVAR, I. et al. Assessing the environmental impact of ashes used in a landfill cover construction. *Waste management*, v. 29, n. 4, p. 1336-1346, 2009.

VILARINHO, Cândida; CASTRO, F.; RIBEIRO, André. Small sized pilot scale experiments on the recovery cooper and nickel hydroxide from galvanic sludge. 2011.

YILMAZ, M.S.; OZDEMIR, O.D.; KASAP, S.; PISKIN, S. The kinetics and thermodynamics of nickel adsorption from galvanic sludge leachate on nanometer titania powders. *Research on Chemical Intermediates*, Volume 41, Issue 3, pp 1499-1515, 2015.

ZHONGFU LI, Y.D.; ZHONGTAO, C.; DANDAN, S.; CHAOFENG, Z. Synthesis and characterization of cobalt doped green ceramic pigment from tannery sludge. *Ceramics International*, Volume 41, Issue 10, Part A, Pages 12693–12699, 2015.