

Adição de Metais Tóxicos a Massas Cerâmicas e Avaliação de sua Estabilidade Frente a Agente Lixiviante. Parte 1: Avaliação das Características Físicas

Antonio Carlos de Camargo*, **José Carlos da Silva Portela**,
Humberto Naoyuki Yoshimura

*Laboratório de Tecnologia Cerâmica - LTC, Divisão de Química - DQ,
Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT,
Av. Prof. Almeida Prado, 532, 05508-901 São Paulo - SP,
e-mail: camargoc@ipt.br

Resumo: Neste trabalho foram investigados os efeitos da adição dos metais cádmio, chumbo, cromo, cobre, níquel, zinco, manganês e cobalto em uma massa de argila, típica para produção de cerâmicas estruturais, nas características físicas dos corpos sinterizados. As massas foram preparadas com adição individual destes metais em proporções de 0,3%, 1%, 3% e 10% na forma do respectivo óxido e foram sinterizadas em três temperaturas entre 650 °C e 1050 °C. As características físicas avaliadas foram a tensão de ruptura à flexão, a massa específica aparente, a variação linear dimensional, a absorção de água, a porosidade aparente e a cor. Em geral, observou-se o efeito fundente dos óxidos e/ou o efeito de incremento na resistência mecânica.

Palavras-chave: *resíduo, reciclagem, metais tóxicos, característica físicas, argila*

1. Introdução

Os materiais cerâmicos, principalmente aqueles de cerâmica estrutural, têm sido considerados para o encapsulamento de rejeitos com teores elevados de metais potencialmente tóxicos como o chumbo, cádmio, níquel, cromo e outros. Essa utilização tem embasamento na suposição que os compostos vítreos, ricos em metais tóxicos, que se formam durante a queima, seriam estáveis frente à lixiviação que ocorre durante a vida útil e também na condição de entulho dos materiais cerâmicos. Cumpre ressaltar que os materiais estruturais como tijolos maciços, tijolos furados e telhas, por exemplo, são submetidos a intempéries rigorosas que podem acontecer desde o pátio de estocagem das matérias-primas nas fábricas dos mesmos, passando pela aplicação em construções e, principalmente, no local de descarte. Dessa forma os referidos materiais estão submetidos a ciclos e diferentes condições de ataque com conseqüências imprevisíveis para o homem e o meio ambiente.

Fernandes et al.¹ citam diversos trabalhos mostrando a viabilidade física da incorporação de resíduos industriais provenientes de diversos processos em massas cerâmicas. Alguns trabalhos também mostram a viabilidade de incorporação de resíduos com metais tóxicos, como a lama galvânica². Entretanto, os resíduos normalmente são materiais complexos contendo diversos compostos, o que dificulta a análise isolada dos efeitos de um determinado metal tóxico na estabilidade química e nas propriedades físicas de um produto de cerâmica estrutural.

Neste estudo foi verificada a influência isolada dos metais cádmio (Cd), chumbo (Pb), cromo (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), zinco (Zn), manganês (Mn) e cobalto (Co) adicionados a uma massa argilosa comercial em teores variando de 0,3% a 10%, na forma dos respectivos óxidos, na estabilidade frente ao ensaio de lixiviação e nas características físicas de amostras sinterizadas na faixa de temperatura de 650 °C a 1050 °C. O presente estudo visa obter dados para a utilização, ou não, de rejeitos contendo metais tóxicos na produção de cerâmica estrutural. Neste trabalho são apresentados os resultados das características físicas das amostras sinterizadas com adição de metais tóxicos.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Como matéria-prima básica, utilizou-se uma massa cerâmica a base de argila produzida pela UNICER (União Cerâmica Ltda.), para produção de cerâmicas estruturais. A escolha desta massa teve como propósito a utilização de um material com constância nas propriedades.

Os metais tóxicos foram adicionados na forma de óxidos, com os seguintes dados fornecidos pelos fabricantes:

- óxido de cádmio (CdO): Suzaquim Indústrias Químicas Ltda., teor de 72,0% mínimo de cádmio e granulometria de 300 mesh;
- óxido de chumbo (PbO): Suzaquim Indústrias Químicas Ltda., teor de 75,0% mínimo de chumbo e granulometria de 300 mesh;
- óxido de cromo (Cr₂O₃): PROVERMEX Produtos e Equipamentos para Laboratório Ltda., teor de 98,0% mínimo de Cr₂O₃;
- óxido de cobre (CuO): Suzaquim Indústrias Químicas Ltda., teor de 76,0% mínimo de cobre e granulometria de 200 mesh;
- óxido de níquel (NiO): Suzaquim Indústrias Químicas Ltda., teor de 74,0% mínimo de níquel e granulometria de 325 mesh;
- óxido de zinco (ZnO): Brazinco, teor de 99,9% de ZnO;
- óxido de manganês (MnO): Fermavi, teor de 60,0% de manganês; e
- óxido de cobalto (CoO): Suzaquim Indústrias Químicas Ltda., teor de 71,0% mínimo de cobalto e granulometria de 325 mesh.

2.2. Processamento

Inicialmente tanto a massa de argila quanto os óxidos foram secos a 110 °C por um tempo mínimo de 24 horas. Para garantir uma maior reatividade dos metais com a massa de argila, os óxidos

metálicos foram beneficiados, quando necessário, de forma a terem todos os grãos constituintes com diâmetro equivalente menor que 0,075 mm (200 mesh).

Após a preparação inicial, foram elaboradas as misturas da massa de argila com 0,3%, 1%, 3% e 10% de cada óxido. Estas misturas foram homogeneizadas por um período de 24 horas em equipamento do tipo gira-potes utilizando potes plásticos cilíndricos e esferas de alumina. A seguir as misturas foram descarregadas dos potes e acondicionadas em sacos plásticos fechados. Para conformação dos corpos-de-prova as misturas foram umedecidas com aproximadamente 10% de água deionizada utilizando um granulador.

Obtidas as misturas granuladas, estas foram submetidas ao processo de prensagem uniaxial em prensa manual, sob pressão de 200 kgf/cm² (19,6 MPa), utilizando molde de aço. Foram produzidos corpos-de-prova na forma de prisma reto com dimensões de 6,0 cm x 2,0 cm x 0,5 cm. Além dos corpos-de-prova produzidos com a massa de argila com adição dos óxidos, foram produzidos também corpos-de-prova apenas com a massa de argila pura (como recebida) para definição de parâmetros de processamento e comparação de propriedades.

Os corpos-de-prova, após secagem a 110 °C, foram sinterizados em forno elétrico com patamar de 3 horas, em três diferentes temperaturas. Todas as misturas com óxidos foram sinterizadas a 650 °C e 850 °C. A maior temperatura de sinterização foi definida para cada tipo de óxido adicionado, após a seguinte análise:

- Inicialmente os corpos-de-prova produzidos apenas com a massa de argila foram sinterizados a 650 °C, 850 °C, 1000 °C e 1050 °C e caracterizados; e
- Em seguida foi realizado um teste preliminar, onde os corpos-de-prova produzidos com 10% de óxido foram sinterizados na temperatura de 1000 °C e avaliados visualmente quanto à distorção dos corpos e, manualmente, quanto à resistência mecânica; os corpos-de-prova com óxidos de Cd e Cu apresentaram fusão parcial, os corpos com óxidos de Pb e Mn apresentaram boas características e os corpos com os demais óxidos apresentaram baixa resistência mecânica.

Assim, foram definidas as temperaturas máximas de sinterização de 950 °C para as amostras com óxidos de Cd e Cu, 1000 °C para as amostras com óxidos de Pb e Mn e 1050 °C para as amostras com óxidos de Cr, Ni, Zn e Co.

2.3. Caracterização da massa de argila e dos corpos-de-prova

A massa de argila foi caracterizada por meio de:

- Análise química: calcinação a 1000 °C, espectrometria de fluorescência de raios X (PW 2404, Philips), para Si, Al, Fe, Ti, Ca e K, e espectrofotometria de absorção atômica (AA 670, Shimadzu), para Mg e Na; e
- Análise mineralógica por difratometria de raios X (RINT-2000, Rigaku).

Os corpos-de-prova sinterizados foram caracterizados quanto à:

- Tensão de ruptura à flexão (TRF): com base na Norma ABNT NBR 6113³;
- Massa específica aparente (MEA), absorção de água (AA) e porosidade aparente (PA): com base na Norma ABNT NBR 6220⁴;
- Variação linear dimensional (VLD): com base na Norma ABNT NBR 6225⁵; e
- Cor dos corpos-de-prova após a queima: avaliação visual qualitativa.

3. Resultados e Discussão

Os resultados da análise química da massa de argila, sem adição de óxidos, são apresentados na Tabela 1. A análise qualitativa por espectrometria de fluorescência de raios X, revelou ainda a presença de traços de fósforo, zircônio, estrôncio, rubídio e zinco. A análise por difração de raios X revelou a presença de:

- óxido de silício (quartzo alfa);
- mineral do grupo das micas (provavelmente muscovita);
- mineral do grupo dos feldspatos (provavelmente anortita);
- mineral do grupo das esmectitas (provavelmente montmorillonita);
- óxido de ferro (III) (Hematita); e
- possivelmente, mineral do grupo da caulinita. Dentre os metais tóxicos estudados, a argila não apresentou teores significativos de Cd, Pb, Cr, Cu, Ni, Zn e Co, e apresentou um baixo teor de Mn (0,06% na forma de MnO₂, Tabela 1).

Os resultados de tensão de ruptura à flexão à temperatura ambiente (TRF), massa específica aparente (MEA), variação linear dimensional (VLD), absorção de água (AA) e porosidade aparente (PA) dos corpos cerâmicos sinterizados entre 650 °C e 1050 °C são apresentados nas Tabelas 2 a 10. Os resultados estão apresentados na forma média ± incerteza. (A incerteza foi calculada pelo método de “t de Student” com nível de confiança de 95%.) As representações gráficas dos resultados médios de TRF e AA em função da temperatura de sinterização da massa de argila sem adição de óxido e das massas de argila com adição de óxidos são apresentados na Figura 1.

O corpo cerâmico preparado a partir da massa de argila, sem adição de óxido, apresentou alterações significativas nas temperaturas de queima acima de 850 °C, com aumento da MEA e TRF e diminuição da AA e PA. A massa de argila apresentou expansão até 850 °C e contração acima desta temperatura (Tabela 2). A 1050 °C os valores alcançados de AA, PA, MEA, TRF e VLD foram 0,5%, 1,1%, 2,28 g/cm³, 35,5 MPa (362 kgf/cm²) e -7,8%, respectivamente. Para a massa de argila utilizada neste trabalho, 650 °C e 850 °C são temperaturas baixas de sinterização, 1000 °C é uma temperatura próxima da qual se pode obter produtos de cerâmica vermelha com absorção de água entre ~ 5% e 10% e com resistência à flexão mínima ao redor de 20 MPa, e 1050 °C é uma temperatura de sinterização que pode resultar em produto com baixa porosidade aparente, baixa absorção de água e alta resistência à flexão.

Em geral, as tendências dos resultados das características físicas de AA, PA, MEA, TRF e VLD das massas com óxidos foram próximos ao da massa sem óxido, para temperaturas de queima até 850 °C, tendo variação significativa acima desta temperatura (Tabelas 2 a 10 e Figura 1). As adições dos óxidos não causaram, em geral, diminuição destas propriedades físicas. Ao contrário, em geral, observou-se efeito benéfico da adição dos óxidos, dependendo da temperatura. A análise dos resultados na maior temperatura de sinterização de cada massa mostrou o efeito fundente dos óxidos e/ou o efeito de incremento na resistência mecânica. Exceção foi a massa com óxido de Cd sinterizada a 950 °C que não apresentou estes efeitos benéficos (Figura 1a e 1b). O ensaio preliminar, no entanto, mostrou que acima desta temperatura o óxido de Cd pode beneficiar a queima da massa argilosa. O aumento da massa específica aparente (MEA) com o aumento do teor de óxido decorre, ao menos em parte, da maior densidade dos óxidos adicionados em relação à densidade da argila. O efeito da variação do teor de óxido de 0,3% a 10% nas propriedades físicas varia conforme as condições experimentais: há

Tabela 1. Resultados da análise química da massa de argila.

Óxido	em massa (%)	Óxido	em massa (%)
SiO ₂	69,5 ± 0,6	MgO	2,2 ± 0,1
Al ₂ O ₃	13,5 ± 0,1	Na ₂ O	1,5 ± 0,1
Fe ₂ O ₃	5,3 ± 0,1	K ₂ O	3,3 ± 0,1
TiO ₂	0,60 ± 0,01	MnO ₂	0,06 ± 0,01
CaO	0,64 ± 0,01	Perda ao fogo	3,2 ± 0,1

Notas: Os resultados da análise quantitativa referem-se ao material seco. Os resultados indicam intervalos com 95% de confiança para média de três repetições.

Tabela 2. Resultados da caracterização física da massa de argila sinterizada entre 650 °C e 1050 °C.

Temp. queima	AA (%)	PA (%)	MEA (g/cm ³)	TRF (kgf/cm ²)	VLD (%)	Cor
650 °C	20,8 ± 0,1	35,9 ± 0,2	1,73 ± 0,01	17 ± 1	2,2 ± 0,0	vermelho claro
850 °C	19,6 ± 0,2	34,1 ± 0,3	1,74 ± 0,01	48 ± 3	1,3 ± 0,0	vermelho claro
1000 °C	7,6 ± 0,1	16,3 ± 0,2	2,14 ± 0,02	261 ± 15	- 6,0 ± 0,0	vermelho
1050 °C	0,5 ± 0,1	1,1 ± 0,1	2,28 ± 0,02	362 ± 20	- 7,8 ± 0,0	vermelho escuro

Tabela 3. Resultados da caracterização física da massa de argila com adição de óxido de Cd sinterizada entre 650 °C e 950 °C.

Temp. queima	Teor CdO	AA (%)	PA (%)	MEA (g/cm ³)	TRF (kgf/cm ²)	VLD (%)	Cor
650 °C	0,3%	20,0 ± 1,5	34,6 ± 1,6	1,74 ± 0,05	24 ± 1	0,2 ± 0,0	vermelho
	1%	21,0 ± 1,1	36,1 ± 1,3	1,73 ± 0,03	27 ± 3	0,3 ± 0,3	vermelho
	3%	22,7 ± 1,2	38,0 ± 1,1	1,68 ± 0,05	28 ± 2	0,4 ± 0,0	vermelho
	10%	23,0 ± 0,3	40,4 ± 0,8	1,76 ± 0,03	72 ± 8	- 0,2 ± 0,0	vermelho
850 °C	0,3%	15,3 ± 0,6	28,1 ± 0,8	1,83 ± 0,02	116 ± 18	- 1,1 ± 0,3	vermelho
	1%	15,8 ± 0,3	28,7 ± 0,5	1,82 ± 0,01	122 ± 9	- 1,2 ± 0,5	vermelho
	3%	16,1 ± 0,4	29,2 ± 0,5	1,82 ± 0,02	124 ± 3	- 1,6 ± 0,0	vermelho
	10%	17,5 ± 0,3	31,9 ± 0,4	1,82 ± 0,01	88 ± 9	- 0,9 ± 0,3	vermelho
950 °C	0,3%	14,8 ± 0,3	27,7 ± 0,5	1,87 ± 0,01	99 ± 9	- 3,7 ± 0,3	vermelho escuro
	1%	13,8 ± 0,4	26,4 ± 0,5	1,92 ± 0,02	152 ± 17	- 4,8 ± 0,5	vermelho escuro
	3%	9,8 ± 0,7	20,3 ± 1,2	2,07 ± 0,03	173 ± 33	- 7,4 ± 0,5	vermelho escuro
	10%	12,3 ± 0,8	25,2 ± 1,3	2,06 ± 0,03	157 ± 28	- 5,6 ± 0,5	vermelho escuro

Tabela 4. Resultados da caracterização física da massa de argila com adição de óxido de Pb sinterizada entre 650 °C e 1000 °C.

Temp. queima	Teor PbO	AA (%)	PA (%)	MEA (g/cm ³)	TRF (kgf/cm ²)	VLD (%)	Cor
650 °C	0,3%	21,7 ± 1,1	37,2 ± 1,2	1,72 ± 0,04	26 ± 3	0,3 ± 0,6	vermelho
	1%	22,0 ± 0,8	37,8 ± 0,7	1,72 ± 0,03	30 ± 3	0,5 ± 0,6	vermelho
	3%	23,9 ± 1,3	39,8 ± 1,4	1,67 ± 0,04	31 ± 5	0,8 ± 0,9	vermelho
	10%	21,1 ± 2,0	37,1 ± 3,0	1,77 ± 0,09	32 ± 4	0,4 ± 0,5	vermelho
850 °C	0,3%	15,9 ± 0,4	29,3 ± 0,5	1,84 ± 0,02	103 ± 11	- 1,3 ± 0,8	vermelho claro
	1%	16,9 ± 0,5	30,8 ± 0,6	1,83 ± 0,02	124 ± 15	- 1,3 ± 0,8	vermelho claro
	3%	17,0 ± 0,3	31,4 ± 0,5	1,85 ± 0,01	106 ± 13	- 1,2 ± 0,5	vermelho claro
	10%	19,1 ± 0,2	35,1 ± 0,3	1,84 ± 0,01	67 ± 10	- 0,1 ± 2,2	vermelho claro
1000 °C	0,3%	2,3 ± 0,3	5,5 ± 0,6	2,36 ± 0,02	369 ± 50	- 10,1 ± 0,3	vermelho escuro
	1%	2,0 ± 0,5	4,8 ± 1,1	2,41 ± 0,02	465 ± 34	- 10,7 ± 1,3	vermelho escuro
	3%	1,3 ± 0,1	3,2 ± 0,3	2,47 ± 0,02	456 ± 42	- 11,1 ± 0,8	vermelho escuro
	10%	0,3 ± 0,0	0,8 ± 0,0	2,58 ± 0,01	451 ± 22	- 9,7 ± 0,8	vermelho escuro

Tabela 5. Resultados da caracterização física da massa de argila com adição de óxido de Cr sinterizada entre 650 °C e 1050 °C.

Temp. queima	Teor Cr ₂ O ₃	AA (%)	PA (%)	MEA (g/cm ³)	TRF (kgf/cm ²)	VLD (%)	Cor
650 °C	0,3%	20,6 ± 0,8	35,3 ± 0,7	1,72 ± 0,04	22 ± 2	0,2 ± 0,5	vermelho
	1%	20,8 ± 1,0	36,0 ± 1,1	1,73 ± 0,03	22 ± 1	0,2 ± 0,0	vermelho
	3%	20,9 ± 0,9	36,6 ± 1,0	1,76 ± 0,03	22 ± 1	0,2 ± 0,0	marrom claro
	10%	21,4 ± 1,5	38,0 ± 1,6	1,78 ± 0,05	22 ± 1	0,4 ± 0,9	verde
850 °C	0,3%	16,9 ± 0,4	30,7 ± 0,5	1,82 ± 0,02	95 ± 13	- 0,5 ± 0,3	vermelho
	1%	17,2 ± 0,2	31,3 ± 0,3	1,82 ± 0,02	98 ± 15	- 0,3 ± 0,8	vermelho
	3%	17,4 ± 0,2	31,9 ± 0,3	1,83 ± 0,01	100 ± 9	- 0,2 ± 1,3	marrom claro
	10%	17,5 ± 0,4	32,9 ± 0,5	1,88 ± 0,02	87 ± 14	- 0,5 ± 0,3	verde
1050 °C	0,3%	0,3 ± 0,1	0,7 ± 0,1	2,37 ± 0,01	357 ± 22	- 11,1 ± 0,3	marrom
	1%	0,3 ± 0,1	0,7 ± 0,2	2,41 ± 0,01	479 ± 48	- 11,4 ± 1,8	marrom
	3%	0,3 ± 0,1	0,7 ± 0,2	2,47 ± 0,01	505 ± 38	- 11,7 ± 0,8	marrom escuro
	10%	0,3 ± 0,1	0,7 ± 0,1	2,61 ± 0,01	529 ± 34	- 12,5 ± 0,8	marrom escuro

Tabela 6. Resultados da caracterização física da massa de argila com adição de óxido de Cu sinterizada entre 650 °C e 950 °C.

Temp. queima	Teor CuO	AA (%)	PA (%)	MEA (g/cm ³)	TRF (kgf/cm ²)	VLD (%)	Cor
650 °C	0,3%	18,6 ± 0,5	33,4 ± 0,7	1,80 ± 0,02	19 ± 2	0,4 ± 0,9	vermelho
	1%	18,7 ± 0,1	34,1 ± 0,3	1,83 ± 0,01	22 ± 2	0,3 ± 0,6	vermelho
	3%	18,7 ± 0,2	34,2 ± 0,3	1,83 ± 0,01	23 ± 3	0,2 ± 0,9	vermelho
	10%	17,7 ± 0,9	33,3 ± 1,1	1,89 ± 0,03	23 ± 3	0,2 ± 0,5	marrom
850 °C	0,3%	16,8 ± 0,2	30,8 ± 0,3	1,83 ± 0,01	105 ± 14	- 0,5 ± 0,3	vermelho
	1%	22,9 ± 0,9	37,8 ± 0,9	1,65 ± 0,03	38 ± 4	- 0,5 ± 0,3	vermelho
	3%	21,9 ± 1,0	36,9 ± 1,0	1,69 ± 0,03	46 ± 5	- 0,9 ± 0,6	marrom claro
	10%	20,1 ± 0,7	35,8 ± 0,9	1,78 ± 0,02	39 ± 3	- 0,9 ± 0,8	marrom escuro
950 °C	0,3%	10,4 ± 0,5	21,2 ± 0,8	2,04 ± 0,02	171 ± 15	- 4,1 ± 0,3	vermelho escuro
	1%	12,6 ± 0,4	24,7 ± 0,6	1,96 ± 0,02	134 ± 10	- 4,1 ± 0,3	vermelho escuro
	3%	6,8 ± 0,5	15,1 ± 0,9	2,23 ± 0,02	266 ± 31	- 8,1 ± 0,3	marrom escuro
	10%	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	2,36 ± 0,02	346 ± 18	- 8,1 ± 1,9	cinza

Tabela 7. Resultados da caracterização física da massa de argila com adição de óxido de Ni sinterizada entre 650 °C e 1050 °C.

Temp. queima	Teor NiO	AA (%)	PA (%)	MEA (g/cm ³)	TRF (kgf/cm ²)	VLD (%)	Cor
650 °C	0,3%	19,0 ± 0,9	33,8 ± 1,0	1,78 ± 0,03	28 ± 2	0,1 ± 0,3	vermelho
	1%	21,9 ± 0,8	37,1 ± 0,9	1,70 ± 0,03	19 ± 1	0,4 ± 0,9	vermelho
	3%	21,5 ± 0,2	36,8 ± 0,3	1,72 ± 0,01	16 ± 1	0,3 ± 0,6	vermelho
	10%	20,7 ± 0,7	36,6 ± 0,7	1,77 ± 0,03	20 ± 2	0,4 ± 0,5	vermelho
850 °C	0,3%	17,1 ± 1,0	30,9 ± 1,2	1,81 ± 0,03	122 ± 18	- 0,9 ± 0,3	vermelho
	1%	17,6 ± 0,6	31,5 ± 0,7	1,79 ± 0,02	98 ± 13	- 0,6 ± 0,5	vermelho
	3%	17,8 ± 0,2	32,2 ± 0,3	1,81 ± 0,01	95 ± 8	- 0,5 ± 0,6	marrom claro
	10%	17,0 ± 0,2	32,2 ± 0,3	1,89 ± 0,01	47 ± 9	- 0,2 ± 1,3	marrom claro
1050 °C	0,3%	0,6 ± 0,0	1,3 ± 0,1	2,33 ± 0,02	428 ± 15	- 9,7 ± 0,3	marrom
	1%	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	2,43 ± 0,03	455 ± 57	- 11,3 ± 0,6	marrom
	3%	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	2,51 ± 0,02	523 ± 53	- 12,7 ± 0,3	marrom escuro
	10%	1,5 ± 0,3	3,9 ± 0,8	2,57 ± 0,02	373 ± 47	- 12,3 ± 1,1	marrom escuro

Tabela 8. Resultados da caracterização física da massa de argila com adição de óxido de Zn sinterizada entre 650 °C e 1050 °C.

Temp. queima	Teor ZnO	AA (%)	PA (%)	MEA (g/cm ³)	TRF (kgf/cm ²)	VLD (%)	Cor
650 °C	0,3%	20,4 ± 1,3	35,2 ± 1,5	1,73 ± 0,04	29 ± 2	0,0 ± 0,0	vermelho claro
	1%	20,3 ± 1,4	35,0 ± 1,6	1,73 ± 0,04	22 ± 2	0,5 ± 1,0	vermelho claro
	3%	19,8 ± 0,9	34,7 ± 0,9	1,75 ± 0,04	20 ± 1	0,8 ± 1,8	vermelho
	10%	19,6 ± 1,0	35,1 ± 1,2	1,80 ± 0,03	22 ± 3	0,5 ± 0,6	vermelho claro
850 °C	0,3%	14,6 ± 0,5	27,5 ± 0,7	1,89 ± 0,02	141 ± 13	- 1,3 ± 0,8	vermelho
	1%	15,2 ± 0,2	28,6 ± 0,3	1,88 ± 0,01	88 ± 7	- 1,3 ± 0,8	vermelho
	3%	16,7 ± 0,4	31,1 ± 0,6	1,87 ± 0,01	92 ± 27	- 1,2 ± 0,5	vermelho claro
	10%	16,7 ± 0,3	31,9 ± 0,5	1,91 ± 0,01	86 ± 12	- 0,1 ± 2,2	bege claro
1050 °C	0,3%	0,5 ± 0,1	1,2 ± 0,2	2,29 ± 0,01	418 ± 39	- 9,9 ± 0,3	vermelho escuro
	1%	0,3 ± 0,1	0,7 ± 0,1	2,40 ± 0,02	505 ± 22	- 11,2 ± 0,5	vermelho escuro
	3%	0,2 ± 0,1	0,6 ± 0,3	2,47 ± 0,01	520 ± 42	- 11,5 ± 0,8	marrom claro
	10%	0,4 ± 0,1	0,9 ± 0,2	2,58 ± 0,01	431 ± 50	- 11,8 ± 1,0	bege escuro

casos em que a variação não é significativa, há casos em que não se observa correlação direta entre o teor de óxido e as propriedades, há casos em que o aumento do teor de óxido resulta em melhoria de propriedade e há casos, como na resistência mecânica das massas com óxidos de Ni e Zn a 1050 °C, que um máximo é observado com 3% de óxido (Figura 1). Estes resultados indicam que a presença de algum dos metais Pb, Cr, Cu, Ni, Zn, Mn, Co e, provavelmente, Cd em um resíduo a ser incorporado em uma massa de cerâmica vermelha não deve por si só acarretar em deterioração das características

físicas do produto quando adicionado até o teor de ~ 10% na forma do respectivo óxido.

Um outro aspecto foi a influência da adição dos óxidos na cor das amostras sinterizadas. As Tabelas 2 a 10 apresentam as cores determinadas visualmente. Óxidos de Cu, Mn, Co, Cr e Ni geralmente são usados como pigmentos para colorir o corpo cerâmico após queima. A cor do corpo cerâmico variou com a porcentagem de óxido adicionado e com a temperatura em que o corpo foi sinterizado. Em geral, a tendência das cores em função do aumento da temperatura

de sinterização foi o escurecimento. Foi observado, entretanto, que a adição de óxido de Zn, ao contrário dos outros óxidos adicionados, deixou o corpo cerâmico mais “claro”. O óxido de Zn é uma matéria-prima normalmente utilizada para matizar e opacificar vidrados cerâmicos. Em geral, observou-se que:

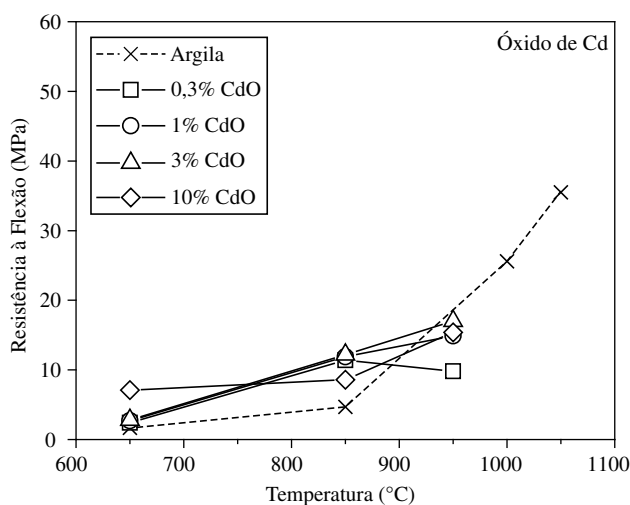
- para a temperatura de 650 °C não ocorreu alteração significativa da cor nas amostras produzidas com massas contendo os óxidos de Zn, Ni, Cd e Pb, enquanto as amostras com os óxidos de Cr, Cu, Mn e Co apresentaram alteração de cor nos corpos com altos teores de óxido; e

Tabela 9. Resultados da caracterização física da massa de argila com adição de óxido de Mn sinterizada entre 650 °C e 1000 °C.

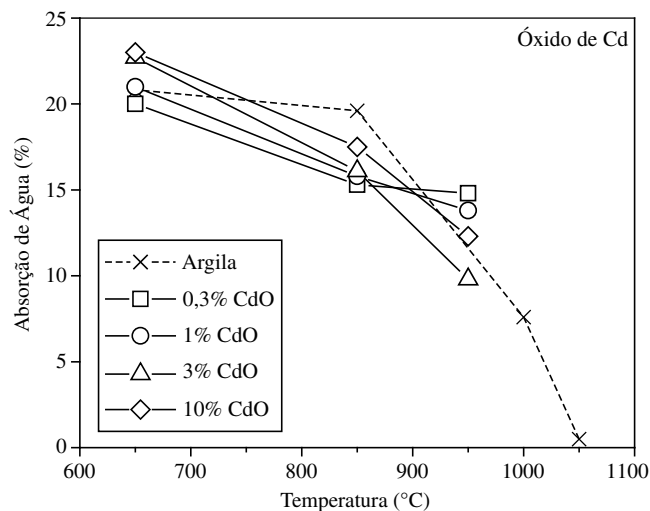
Temp. queima	Teor MnO	AA (%)	PA (%)	MEA (g/cm ³)	TRF (kgf/cm ²)	VLD (%)	Cor
650 °C	0,3%	21,2 ± 1,0	37,1 ± 1,2	1,75 ± 0,03	29 ± 4	0,1 ± 0,3	vermelho
	1%	21,8 ± 0,6	38,1 ± 0,8	1,75 ± 0,01	20 ± 1	0,2 ± 0,0	vermelho
	3%	21,9 ± 1,5	38,4 ± 1,7	1,75 ± 0,04	21 ± 2	0,2 ± 0,0	vermelho
	10%	21,5 ± 0,4	38,5 ± 0,5	1,80 ± 0,02	21 ± 2	0,2 ± 0,0	marrom claro
850 °C	0,3%	16,0 ± 0,6	29,4 ± 0,6	1,84 ± 0,03	159 ± 19	- 1,5 ± 0,3	vermelho
	1%	16,0 ± 0,4	29,7 ± 0,5	1,85 ± 0,02	114 ± 15	- 1,3 ± 0,8	vermelho
	3%	16,1 ± 0,4	30,1 ± 0,6	1,86 ± 0,01	129 ± 16	- 1,3 ± 0,3	marrom claro
	10%	17,3 ± 0,3	32,3 ± 0,5	1,87 ± 0,01	128 ± 18	- 1,3 ± 0,3	marrom
1000 °C	0,3%	1,5 ± 0,2	3,5 ± 0,6	2,39 ± 0,02	316 ± 53	- 11,6 ± 1,0	vermelho
	1%	1,4 ± 0,1	3,4 ± 0,2	2,41 ± 0,01	450 ± 33	- 10,7 ± 0,8	marrom
	3%	0,2 ± 0,1	0,6 ± 0,2	2,49 ± 0,03	546 ± 38	- 10,9 ± 0,6	marrom escuro
	10%	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	2,53 ± 0,01	590 ± 38	- 11,5 ± 0,8	cinza

Tabela 10. Resultados da caracterização física da massa de argila com adição de óxido de Co sinterizada entre 650 °C e 1050 °C.

Temp. queima	Teor CoO	AA (%)	PA (%)	MEA (g/cm ³)	TRF (kgf/cm ²)	VLD (%)	Cor
650 °C	0,3%	22,6 ± 1,2	37,7 ± 1,4	1,67 ± 0,04	16 ± 1	0,3 ± 0,3	vermelho
	1%	21,7 ± 0,7	36,9 ± 0,7	1,70 ± 0,02	21 ± 1	0,2 ± 0,0	vermelho
	3%	20,9 ± 0,6	35,9 ± 0,4	1,72 ± 0,04	26 ± 3	0,2 ± 0,0	marrom claro
	10%	23,5 ± 1,4	39,8 ± 1,3	1,70 ± 0,04	23 ± 2	0,2 ± 0,0	marrom escuro
850 °C	0,3%	18,5 ± 0,7	33,0 ± 0,8	1,78 ± 0,02	83 ± 11	- 0,7 ± 0,3	vermelho
	1%	17,4 ± 0,5	31,7 ± 0,7	1,83 ± 0,02	106 ± 15	- 0,6 ± 0,5	vermelho
	3%	17,9 ± 0,6	34,8 ± 5,5	1,94 ± 0,25	103 ± 8	- 0,5 ± 0,3	marrom
	10%	18,4 ± 0,5	34,2 ± 0,6	1,86 ± 0,02	79 ± 9	- 0,8 ± 0,0	cinza
1050 °C	0,3%	0,4 ± 0,0	0,9 ± 0,1	2,34 ± 0,02	255 ± 35	- 11,8 ± 1,0	marrom
	1%	0,4 ± 0,0	1,0 ± 0,0	2,38 ± 0,02	447 ± 31	- 11,5 ± 0,6	marrom escuro
	3%	0,1 ± 0,1	0,2 ± 0,2	2,43 ± 0,00	468 ± 35	- 11,1 ± 2,3	cinza escuro
	10%	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	2,60 ± 0,01	584 ± 50	- 13,1 ± 0,8	cinza escuro

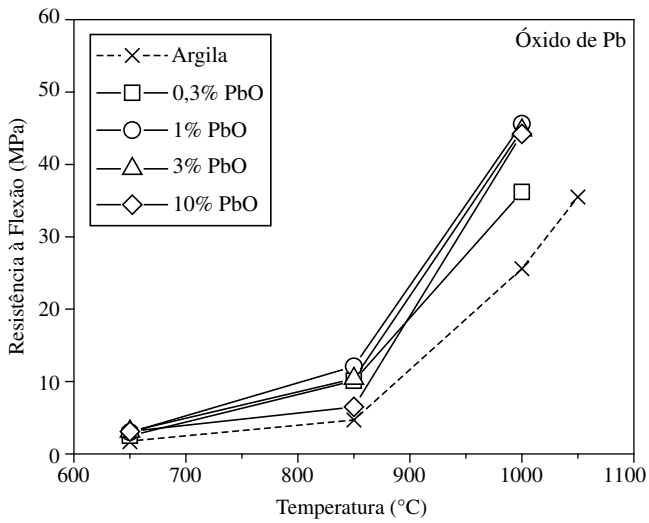


(a)

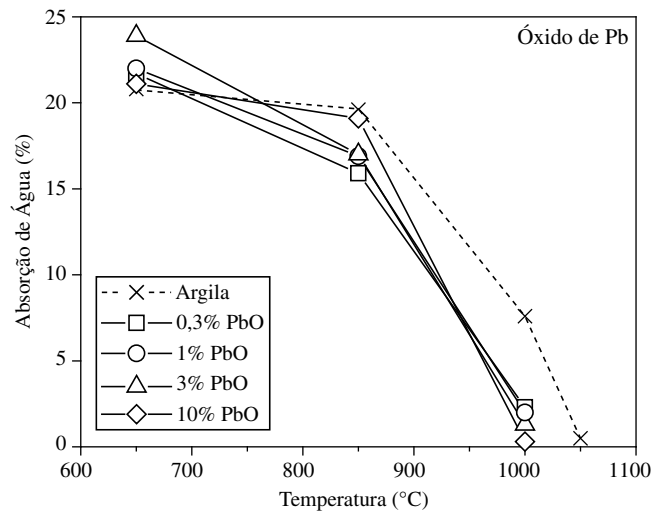


(b)

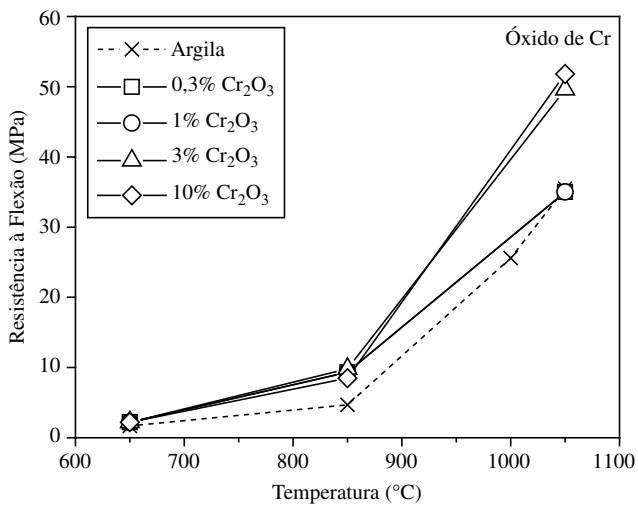
Continuação da figura na próxima página.



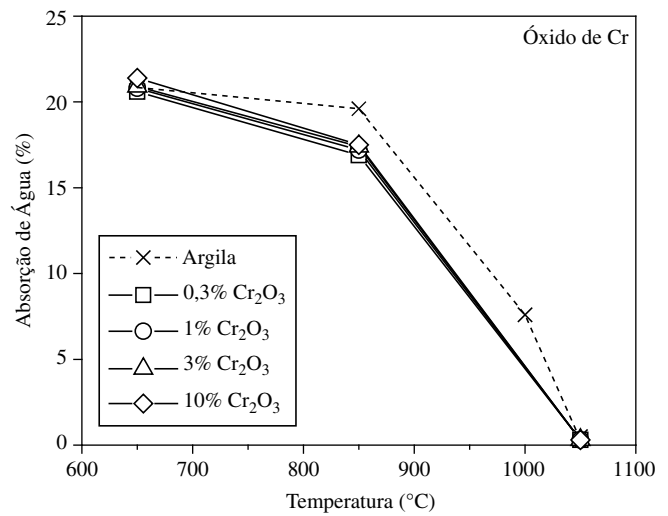
(c)



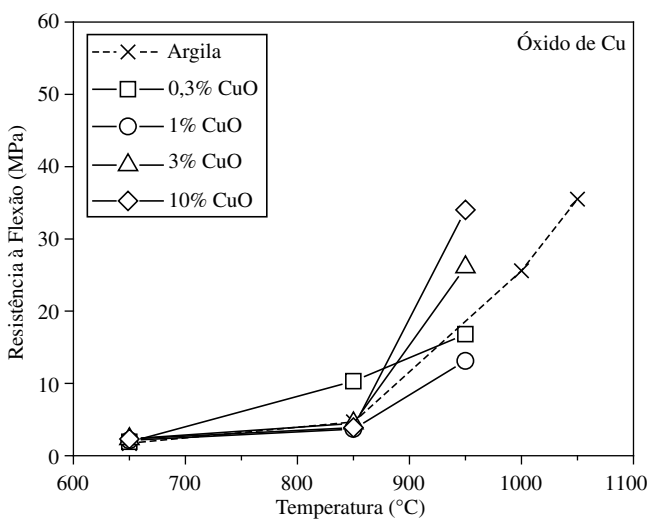
(d)



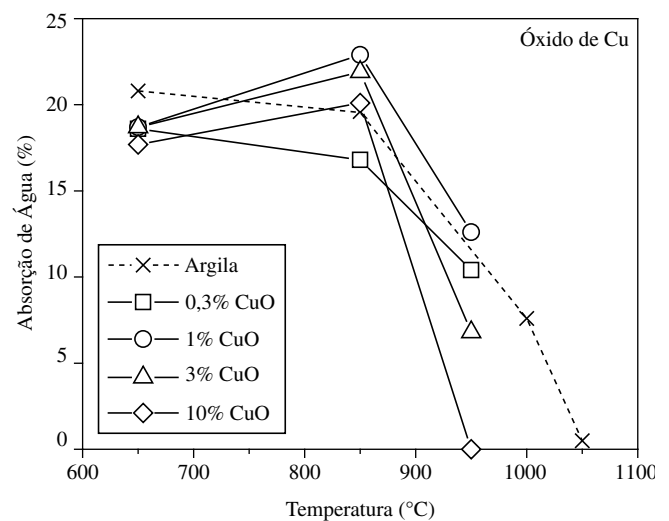
(e)



(f)

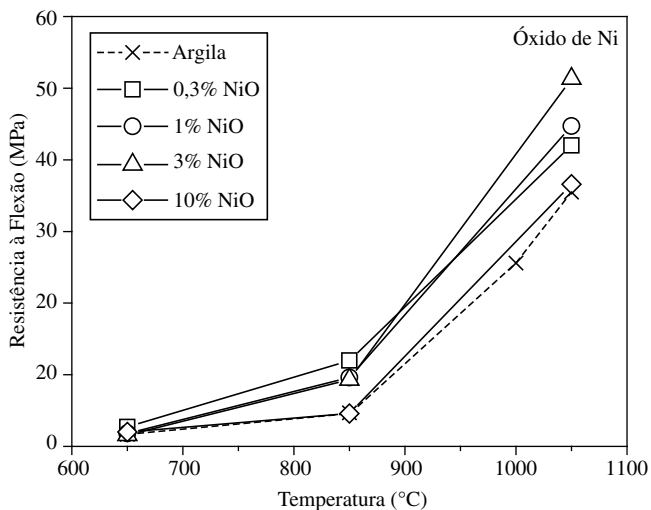


(g)

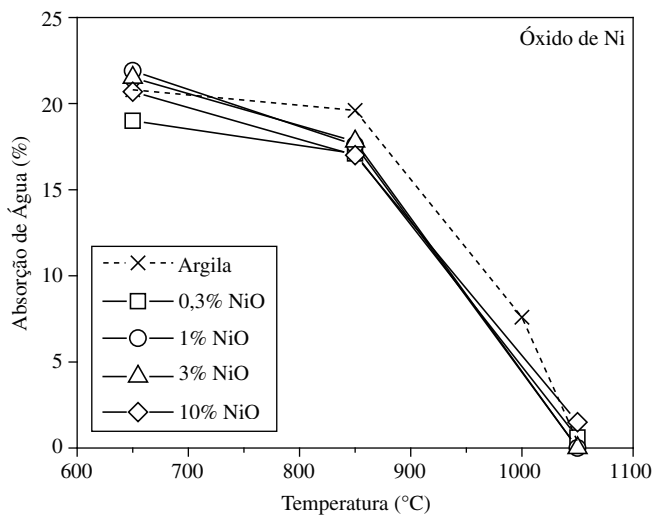


(h)

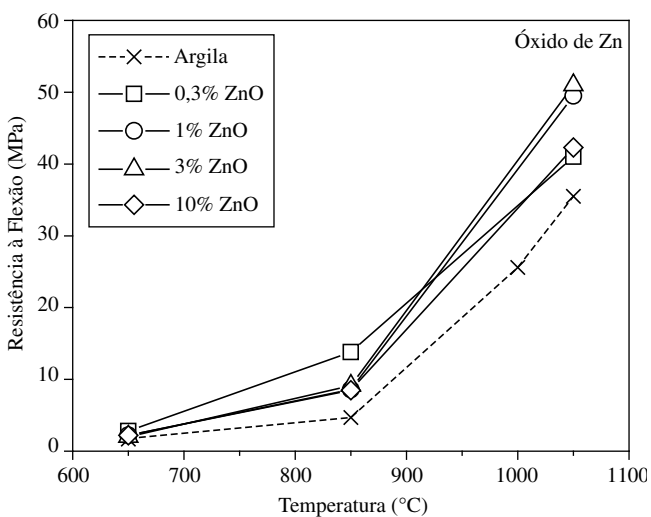
Continuação da figura na próxima página.



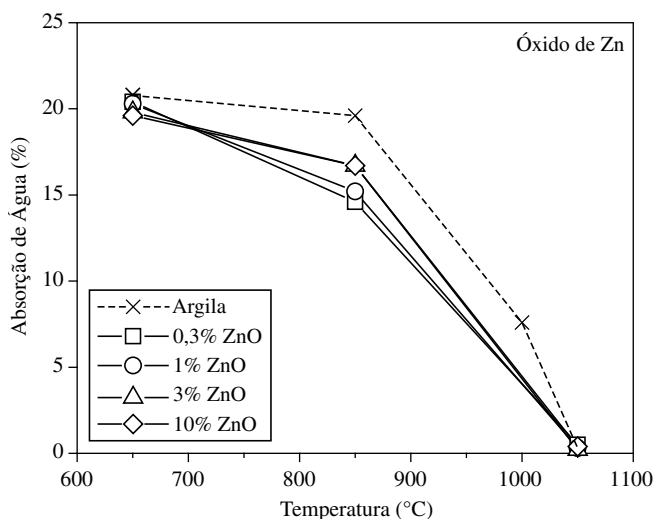
(i)



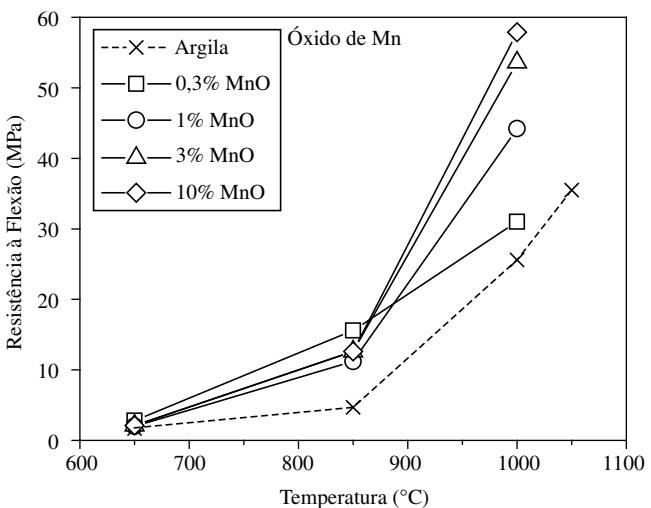
(j)



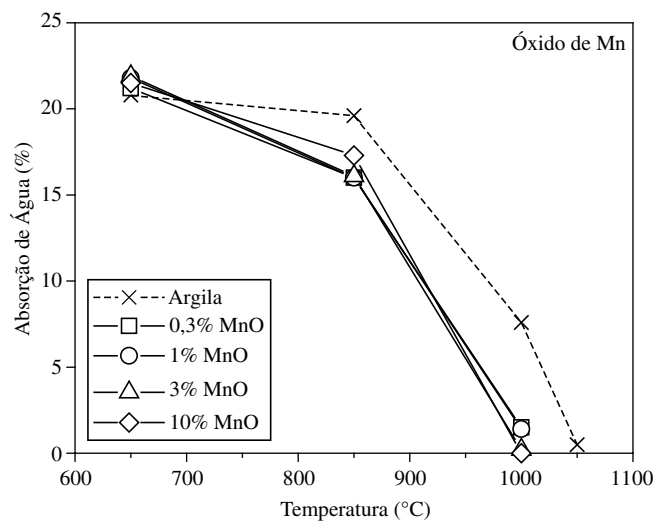
(k)



(l)

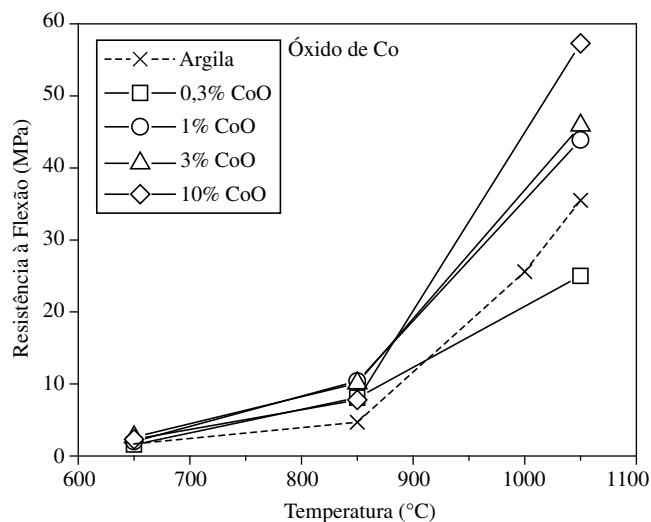


(m)

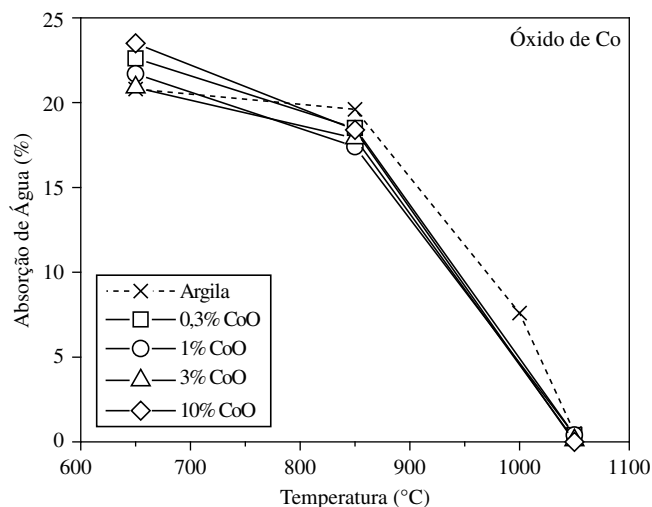


(n)

Continuação da figura na próxima página.



(o)



(p)

Figura 1. Resistência à flexão (a,c,e,g,i,k,m,o) e absorção de água (b,d,f,h,j,l,n,p) em função da temperatura de sinterização das amostras. Os resultados da massa de argila sem adição de óxido são apresentados como referência.

- para a temperatura de 850 °C, as amostras produzidas com massas contendo óxidos de Zn e Ni apresentaram alteração de cor, como ocorreu com os demais óxidos, exceto Cd e Pb;
- para as temperaturas máximas de queima, somente as amostras preparadas com massas contendo óxidos de Cd e Pb não apresentaram variações significativas de cor. Estes óxidos geralmente são usados como fundentes não alterando a cor do corpo cerâmico.

4. Conclusões

Os resultados das características físicas (tensão de ruptura à flexão, massa específica aparente, variação linear dimensional, absorção de água e porosidade aparente) indicam que a presença de algum dos metais Pb, Cr, Cu, Ni, Zn, Mn, Co e, provavelmente, Cd em um resíduo a ser incorporado em uma massa de cerâmica vermelha não deve por si só acarretar em deterioração das características físicas do produto quando adicionado até o teor de ~10% na forma do respectivo óxido. Em geral observou-se o efeito fundente dos óxidos e/ou o efeito de incremento na resistência mecânica. Observou-se também que a adição dos óxidos, com exceção dos óxidos de Cd e Pb, altera a cor do corpo cerâmico, dependendo da porcentagem de óxido adicionado e da temperatura de sinterização.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Secretaria da Ciência, Tecnologia, Desenvolvimento Econômico e Turismo do Estado de São Paulo – SCTDET-SP pelo financiamento para a realização desta pesquisa (Proc. SCTDE n° 123/01). Os autores agradecem também à colaboração de Debora Corvello e Gláucio I. Horita, nas etapas de preparação de amostras e de ensaios físicos, Rosana A. Hoshino, pelas análises químicas, e Joelice L.A. Manholetti, pela análise de difração de raios X.

Referências

1. Fernandes, P. F.; Oliveira, A. P. N.; Hotza, D. Reciclagem do lodo da estação de tratamento de efluentes de uma indústria de revestimentos cerâmicos. Parte 1: Ensaios laboratoriais. **Cerâmica Industrial**, v. 8, n. 2, p. 26-34, 2003.
2. Balaton, V. T.; Gonçalves, P. S.; Ferrer, L. M. Incorporação de resíduos sólidos galvânicos em massas de cerâmica vermelha. **Cerâmica Industrial**, v. 7, n. 6, p. 42-45, 2002.
3. ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. Material refratário denso conformado - Determinação da resistência à flexão à temperatura ambiente: **NBR 6113**, 1990.
4. ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. Materiais refratários densos conformados - Determinação da densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida: **NBR 6220**, 1997.
5. ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. Materiais refratários conformados - Determinação da variação linear dimensional: **NBR 6225**, 2001.