

## Resíduos de Processos Galvânicos como Principais Componentes da Produção de Cerâmica Vermelha

Vsévolod Mymrin\*, Simone Borgo Canfield, Haroldo A. Ponte

Universidade Federal do Paraná

\*e-mail: seva@ufpr.br

**Resumo:** Foi desenvolvido um novo tipo de cerâmica baseado em resíduos de processo galvânico – lodo de galvanização eletrolítico e vidro de jateamento, combinado com areia de fundição e argila natural. Todos componentes são misturados em proporções de peso mais ou menos equivalentes. Foi obtida a resistência à flexão até 13,5 MPa, baixos valores de absorção de água (0,85-1,54%), baixa solubilidade (Cr, Fe, Ni e Cu <0,05 mL/L, Zn e Al <0,10 mL/L), baixa lixiviação (Cr e Ni <0,05 mg/L, Zn <0,10, Fe = 0,06 mg/L) e alta resistência química em meios alcalinos e ácidos. Ensaio de FRX, DRX e MEV das estruturas explicam as propriedades alcançadas das cerâmicas. Estas propriedades permitem o uso das cerâmicas na fabricação de tijolos e revestimento de pisos, especialmente para indústrias químicas. Os fatores econômicos da eliminação total do resíduo galvânico são aspectos fortes e vantajosos para a utilização da nova cerâmica.

**Palavras-chave:** lodo galvânico, vidro residual, areia de fundição, metais pesados, lixiviação e solubilização, cerâmica vermelha

### 1. Introdução

Processos galvânicos são atividades industriais bastante difundidas no mundo. Os resíduos dessas indústrias geralmente contêm altos teores de metais pesados, como Ni, Zn, Cr, Sn, Cu, Pb, Sb, etc. Uma quantidade significativa de publicações recentes demonstra que a produção de cerâmica é o método mais promissor de metais pesados para prevenção da poluição ambiental. Usai<sup>1</sup> informou, que o reuso maciço de alguns resíduos industriais que contêm metais pesados e/ou produtos na Sardenia, como matéria-prima na indústria da cerâmica é o objetivo de uma pesquisa experimental intensa conduzida por 20 anos. Eles são usados para produção de cerâmica como telhas, tijolos de pavimentação e outros.

Nishida et al.<sup>2</sup> demonstram que lodos amarelos contêm hidróxidos de vários íons de metais pesados, como por exemplo, Cr, Fe, Cu, e Pb. Eles provaram, que Vidro tipo Soda-cal é um meio muito efetivo para a solidificação estável de íons de metais pesados e que resíduos de vidros podem ser reusados para esse propósito. Além disso, o resíduo de vidro pode ser preparado a partir de garrafas de vidro usadas por bebidas comerciais.

Appendino et al.<sup>3</sup> vitrificaram as cinzas de fundo (de incineração) com alta concentração de metais pesados de dois diferentes resíduos sólidos incinerados à 1400 °C. O vidro obtido, misturado com outros resíduos de indústrias metalúrgicas e minerais, foram usados como matéria-prima para a produção de telhas de cerâmica e vidro. Duas diferentes misturas foram usadas para a produção de telhas: a) Vidro de fundo de cinzas mais resíduos de alumina-baseado proveniente da fundição do alumínio; e b) Vidro a partir de cinzas de fundo mais resíduos de caulim-baseado do processo de extração do mineral caulim.

Naga e El-Maghraby<sup>4</sup> realizaram um estudo para prever a adequação de resíduo de cobre como um fluxo para a produção de telhas de cerâmicas sintetizadas. As telhas de cerâmica sintetizadas têm uma alta densidade, considerando baixa temperatura de queima e uma razoável resistência à flexão, podendo ser preparada se as bateladas de queima contiverem 30% em peso úmido de resíduo de cobre por uma hora a 1175 °C

Magalhães et al.<sup>5</sup> reportaram o efeito de vários parâmetros do processo, tais como tempo de mistura, temperatura e duração de calcinações, a quantidade relativa de lodo e os aspectos físicos das

amostras (pulverizadas ou prensadas em pastilha), o nível de fixação das substâncias (SiO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub>, Zn, Ni, Ca, Cu, Cr) por lixiviação em diversos meios. Relativa quantidade de lodo galvânico na mistura, variando de 1 a 10% de peso úmido (Tabela 1).

Balaton et al.<sup>6</sup> usaram com sucesso de 2 a 5% de lodo galvânico com algumas misturas de dois tipos de argila natural. Elas foram queimadas em temperaturas de 850, 900 e 950 °C.

Basegio et al.<sup>7</sup> investigaram a possibilidade da utilização de resíduo de curtime com alta concentração de metais pesados misturados com argila. Resultados dos testes de solubilidade e lixiviação permitiu a recomendação de apenas 10% desse tipo de resíduo.

Outro caminho para o processo de inertização de metais pesados no processo de galvanização foi proposto por Cioffia et al.<sup>8</sup>. Eles usaram uma mistura contendo silicato de cálcio e 2CaO.SiO<sub>2</sub> e sulfoaluminato 4CaO.3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SO<sub>3</sub> e CaSO<sub>4</sub>. O resíduo foi disposto em um aterro de resíduos tóxicos para prevenir o risco da liberação de Cd, Cr e Ni.

Asavapisit e Chotkland<sup>9</sup> tentaram juntar lodo galvânico com uma mistura de 30% de lime e 70% de cinza de combustível pulverizada, ativada pela adição de até 8% de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Eles receberam uma maior resistência e Pb, Cd e Cu não foram encontrados com características tóxicas no lixiviado, mas Cr, Zn e Fe foram detectados e em alguns casos o Cr excedeu os limites permitidos pelo US EPA.

Este presente trabalho apresenta um método mais eficiente para a neutralização de dois tipos de resíduos galvânicos – lodo galvânico e poeira de vidro (resíduos de microesfera de vidro) – com mais de 51,9% em peso úmido de metais pesados. Eles foram usados em uma quantidade total de 45-50% como matéria-prima para a produção de material cerâmico ambientalmente correto.

### 2. Assuntos da Pesquisa

Nessa pesquisa foram usados os seguintes resíduos industriais, lodo galvânico (LG) e poeira de micro-esfera de vidro (PV) e areia de fundição (AF). Como plastificante da mistura destes resíduos foi usada a argila natural extraída de uma jazida próxima da região metropolitana de Curitiba.

O LG e a PV usados neste trabalho foram obtidos em uma empresa galvânica, a Tecno Plating, situada em Curitiba, Paraná, Brasil.

**Tabela 1.** Composição química das matérias-primas estudadas por FRX.

	Componentes (% em peso)				
	Lodo Galvânico		Outros resíduos deste estudo		
	Este estudo	Magalhaes et al. <sup>5</sup>	Poeira de Vidro	Areia de Fundição	Argila
SiO <sub>2</sub>	12,53		75,50	98,75	54,58
CaO	6,03	5,60	8,46		
MgO	2,80		3,04		1,53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,29	29,66		0,31	21,40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,31		0,69	0,41	8,33
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8,22		0,02		0,17
MnO					0,12
Na <sub>2</sub> O	2,70		10,13		
K <sub>2</sub> O	1,44		8,5 ppm		4,98
SO <sub>3</sub>	8,94		0,26		
Cr	28,53	2,20	0,02		
Zn	20,28	1,36	0,07		
TiO <sub>2</sub>			0,07		0,95
Cu	0,53	1,03			
Se	0,31				
Co	0,26				
Ni	0,24	7,12			
W	0,21				
Sn	0,21				
Pb	0,21		0,02		
Sr			0,02		
I <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0,92		
Zr				0,09	
PF	41,82		0,45	0,53	7,91

A amostra de AF foi obtida de uma indústria de fundição de metais, situada próxima de Curitiba, Brasil.

Há uma variação considerável na composição química e mineralógica dos resíduos industriais estudados.

Os principais componentes do lodo galvânico em estudo, Tabela 1, são metais pesados (Cr - 28,53 e Zn - 20,28% em peso) totalizando até 50,78% da composição. O mesmo lodo galvânico utilizado por Magalhães et al.<sup>5</sup>, tinha apenas 11,71% de metais pesados. Os resíduos galvânicos e a areia de fundição também apresentam metais pesados, porém em menor quantidade, 1,21%. A quantidade total de metais pesados em ambos os resíduos em questão resulta 51,90%. Nos testes de difratometria está bem visível duas curvas suaves de material amorfo com seus centros em aproximadamente em 35° e 60° de 2θ de λ Cu K-α.

### 3. Objetivos da Pesquisa

1. Investigar as possibilidades do uso de resíduos galvânicos como matéria-prima para a produção cerâmica, incorporando metais pesados até níveis permitidos pela legislação brasileira e internacional;
2. Pesquisar processos de novas formações de estruturas de cerâmicas com propriedades mecânicas apropriadas; e
3. Desenvolver novos métodos ecologicamente seguros (composições e tecnologias) para fabricação de materiais produzidos em escala industrial utilizando resíduos galvânicos.

### 4. Preparo das Amostras e Método de Pesquisa

Os materiais amostrados foram obtidos através da homogeneização de componentes, inicialmente secos com finura de granulometria de até 0,5 mm. Foi acrescentada água, na mistura, até se obter condi-

ção ótima de umidade (10-12%) e prensado em moldes de aço, sob a pressão de 20 MPa durante um minuto. Os tamanhos das amostras retangulares eram 60 x 20 x 10 mm e estas foram secas novamente a temperatura de 100 °C, ou até atingirem peso constante. As amostras foram queimadas durante 4 e 6 horas em diferentes temperaturas.

A composição e propriedades das matérias-primas e das cerâmicas produzidas foram estudadas a partir dos seguintes testes: retração linear, densidade, ruptura por flexão em três pontos, absorção de água, DRX, FRX e MEV, resistência a soluções ácidas e alcalinas, solubilização e lixiviação. Os valores dos quatro primeiros parâmetros foram obtidos pela média de dez medições de amostras.

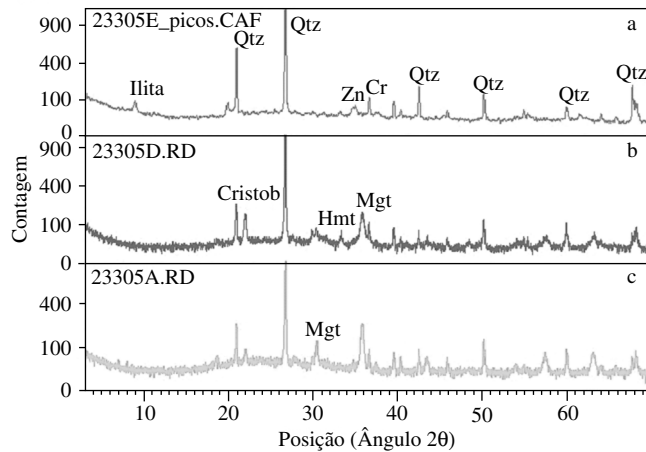
### 5. Resultados de Pesquisa

A Tabela 2 mostra as mudanças na resistência à ruptura por flexão das cerâmicas em diferentes temperaturas, tempo de queima e porcentagem de matérias-primas com considerável percentual em peso de resíduos industriais acima citados.

Os dados na Tabela 2 mostram que todos os materiais desenvolvidos apresentaram boa resistência à ruptura por flexão. A melhor resistência (13,5 MPa) foi obtida na cerâmica M9 com 50% de resíduos galvânicos. Com o aumento do tempo de queima a resistência das amostras não aumentou, como era esperado. Uma possível razão é a formação de poros formados durante a fusão dos materiais, visível na microscopia eletrônica de varredura pela formação da superfície vítrea formada e presença de poro bem delimitado (MEV), Figura 2b.

A retração linear (RL, Tabela 3) da composição das três amostras após todos os procedimentos tecnológicos (secagem e queima) foi entre 8,72 e 9,00% e as médias de absorção de água foram entre 0,86 e 1,54%. Durante de secagem os valores das densidades das CP's diminuem, mas aumentam durante a queima.

A comparação da DRX da amostra M8 antes da queima (Figura 1, Curva A) e depois da queima com temperatura de 950 °C durante 2 horas (Figura 1 Curva B) e depois da queima de 1120 °C durante 6 horas (Figura 1 Curva C), auxilia na interpretação dos

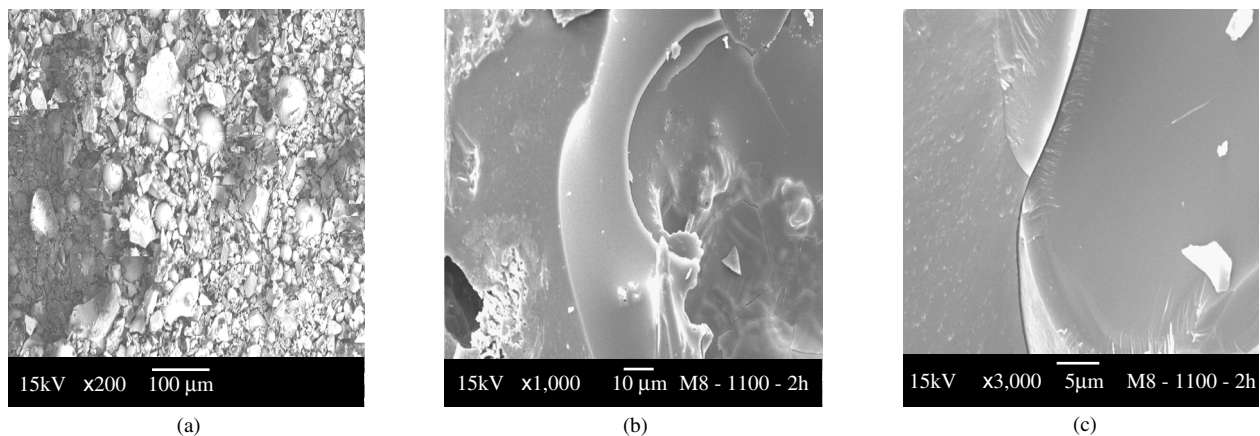


**Figura 1.** Comparação da DRX da amostra M8: Curva A - antes da queima. Curva B - depois da queima com temperatura de 950 °C durante 2 horas. Curva C - depois da queima de 1120 °C durante 6 horas.

processos físico químicos durante a queima das misturas e as suas transformações na cerâmica. É bastante visível o desaparecimento de picos cristalinos em 10° de 2θ e um forte decréscimo dos picos de Quartzo próximos de 21° de 2θ com parcial transformação para Cristobalita próximo de 22° e o aparecimento da Magnetita e Hematita entre 30 e 35 ° de 2θ.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da mistura dos componentes antes da queima mostra a presença de partículas separadas de diferentes tamanhos e formas (Figura 2a). As partículas de lodo Galvânico são percebidas entre os resíduos de microesfera de vidro. Após a queima a micrografia da superfície da amostra apresenta a formação de uma estrutura vítrea (Figuras 2b e c) bastante distinta da amostra inicial. Todos estes dados podem ser interpretados como a completa destruição durante a queima das estruturas cristalinas (completamente – da Ilita, parcialmente – do Quartzo), transformando-se em estruturas amorfas. A melhor evidência deste fato é obtida pela MEV. Tal transformação explica os bons resultados obtidos nos ensaios de resistência de ruptura à flexão (Tabela 4), baixa lixiviação e solubilização para metais pesados nas cerâmicas fabricadas.

A comparação dos valores obtidos nos ensaios experimentais de lixiviação e solubilização com os limites de padrões da NBR 10004:2004 mostram uma grande vantagem nos limites permitidos de até 100x.



**Figura 2.** MEV micrografias da superfície das amostras: a) mistura inicial antes da queima; b) formação de estrutura vítrea pós queima, com poro delimitado; e c) formação de estrutura vítrea pós queima, sem poro delimitado.

**Tabela 2.** Resistência à ruptura por flexão em três pontos das cerâmicas desenvolvidas em diferentes temperaturas e tempo de queima (horas).

Corpo de Prova	Composição das amostras (% em peso)				Módulo de Resistência a Ruptura MPA		
	LG	PV	AF	Arg	1100 °C	1120 °C	1150 °C
M6	20	25	30	25	10,4 (2 h)	-	11,9 (2 h)
					11,0 (4 h)	10,0 (4 h)	-
					9,9 (6 h)	-	-
M8	25	20	25	30	10,2 (2 h)	-	11,0 (2 h)
					10,9 (4 h)	11,7 (4 h)	11,2 (4 h)
					11,7 (6 h)	10,0 (6 h)	-
M9	25	25	20	30	13,5 (2 h)	-	-
					12,8 (4 h)	11,5 (4 h)	-
					12,0 (6 h)	-	-

**Tabela 3.** Retração linear (RL) e mudança de densidade dos materiais durante os processos tecnológicos (compressão, secagem e queima).

CP's	Composição (% de peso)				RL (%)	Densidade CP (g/cm³)		
	LG	PV	AF	Arg		6 h	Úmido	Seco
M6	20	25	30	25	9,00	2,01	1,78	2,02
M8	25	20	25	30	8,91	2,05	1,70	2,03
M9	25	25	20	30	8,72	2,97	1,67	1,92

**Tabela 4.** Lixíviação e solubilização de metais pesados nas cerâmicas fabricadas.

Metais	Lixíviação		Solubilização	
	Resultados obtidos (mg/L)	Limites <i>standards</i> (mg/L)	Resultados obtidos (mg/L)	Limites <i>standards</i> (mg/L)
Cr total	<0,05	5,0	<0,05	0,05
Fe	0,09	*	<0,05	0,3
Ni	<0,05	*	<0,05	*
Zn	<0,10	*	<0,10	5,0
Al			<0,10	0,2
Cu			<0,05	2,0

\*Limites não foram desenvolvidos pela Norma Brasileira NBR-1004.2004.

Experimentalmente os ensaios de lixíviação e solubilização da maioria dos metais pesados resultaram em valores abaixo ao da sensibilidade do método de Análise de Absorção Atômica (AAA). Isto demonstra que, possivelmente, os resultados de outros metais, não estudado neste trabalho, também apresentarão valores bem abaixo dos limites de padrões para lixíviação e solubilização, com vantagens semelhantes.

## 6. Conclusões

- Os resultados desta pesquisa mostram que os resíduos da indústria galvânica, com altos teores de metais pesados (aproximadamente 52% em peso), podem ser usados como matéria-prima na quantidade 40-45% para a produção de novas cerâmicas ambientalmente seguras como tijolos, revestimentos de pisos e outros;
- Os resultados obtidos a partir da investigação da cerâmica produzida demonstram uma alta resistência a ruptura a flexão (13.5 MPa), a qual pode ser explicada pela destruição de estruturas cristalinas da matéria-prima (completamente da Ilita ou parcialmente do quartzo) e da transformação parcial de substâncias cristalinas em estruturas amorfas, bastante visíveis na microscopia eletrônica de varredura;
- Tal transformação, em materiais vítreos, justificam a baixa lixíviação e solubilização dos metais pesados obtidos nos testes das cerâmicas (até 100X menos do que os limites padrão);
- Os materiais desenvolvidos são economicamente atrativos devido à utilização de resíduos industriais na produção de materiais de construção. Uma considerável redução de custos é possível devido; a) ao baixo custo das matérias-primas – resíduos industriais; e b) grandes benefícios adicionais esperados devido ao pagamento, por parte das indústrias, pela destinação final de resíduos através da utilização na fabricação de cerâmicas; e
- A ampla escala de usos do método é ambientalmente efetiva, pois propõe o uso do resíduo industrial, que representa uma ameaça de contaminação ao ambiente e também reduz a necessidade de extração de matérias-primas para a produção de materiais de construção.

## 7. Agradecimentos

Os autores têm seus agradecimentos ao Dr. José Manuel e equipe do Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR) da Universidade Federal do Paraná (UFPR), Brasil, pela realização das análises químicas e mineralógicas dos materiais.

Agradecemos ao Dr. Ney Mattoso e equipe do Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, pela realização das pesquisas na MEV.

## Referências

- Usai, G. Industrial wastes and by products: a massive reuse in ceramic industry. **Ceramurgia**. v. 33, n. 1/2, p. 13-18. 2003
- Nishida, T; Seto, M; Kubuki, S; Miyaji, O; Ariga, T; Matsumoto, Y. Solidification of hazardous heavy metal ions with soda-lime glass - characterisation of iron and zinc in the waste glass. **Journal of the Ceramic Society of Japan**. v. 108, n. 3, p. 245-248. 2000
- Appendino, P; Ferraris, M; Matekovits, I; Salvo, M. Production of glass-ceramic bodies from the bottom ashes of municipal solid waste incinerators. **Journal of the European Ceramics Society**. v. 24, n. 5, p. 803-810. 2004
- Naga, S. M.; El-Maghraby, A. Industrial wastes as raw materials for tile making. **Silicates Industriels**. v. 68, n. 7/8, p. 89-92. 2003
- Magalhaes, J.M., Silva, J.E., Castro, F.P., Labrinca, J.A. Effect of experimental variables on the inertization of galvanic sludge in clay-based ceramics. **Journal of Hazardous materials**, n. 106b, p. 139-147. 2004.
- Balaton V. T., Gonçalves P.S., Ferrer L.M. Incorporação de Resíduos Sólidos Galvânicos em Massa Cerâmica Vermelha. SENAI/SP. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 7, n. 6, nov/dez. 2002.
- Basegio T.M., Berutti F.A., Bergmann C.P. 2001. Aspectos Ambientais no Uso de Lodo de Curtume como Matéria Prima para Cerâmica Vermelha. UFRS/ Laboratório de Materiais Cerâmicos. in: 45º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. **Anais...** Florianópolis, SC
- Cioffia R., Lavorgna M., Santoro L. B., 2002. Environmental and technological effectiveness of a process for the stabilization of a galvanic sludge. **Journal of Hazardous Materials**, n. B89, p. 165-175. 2002.
- Asavapisit S.; Chotkland D. Solidification of electroplating sludge using alkali-activated pulverized fuel ash as cementitious binder. **Cement and Concrete Research**, n. 34, p. 349-353. 2004.