

Uso de Resíduo de Tinta Automobilística para a Fabricação de Cerâmica Vermelha

**Tiago Correia Mendes, Humberto Gracher Riella,
Nivaldo Cabral Kuhnen, Adriano Michael Bernardin***

*Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química,
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC
Campus Universitário, Trindade, CP 476, 88040-900 Florianópolis - SC, Brasil
e-mail: adriano@unesc.net

Resumo: A indústria automobilística é uma grande geradora de resíduos sólidos, rejeitos estes que normalmente são depositados em aterros. Visando a recuperação e reciclagem de resíduos de valor econômico, a incorporação do resíduo de pintura automobilístico em cerâmica vermelha é uma atraente forma de redução de custos com matéria-prima e do impacto ambiental. Neste contexto, este trabalho propõe a adição de até 10% do resíduo em massa, para então obter telhas cerâmicas ecologicamente corretas. Na moagem o resíduo foi adicionado em proporções de 0,5 e 10%, as misturas foram então moldadas por prensagem, em pressões de 300, 350 e 400 kgf.cm⁻², obtendo-se corpos de prova de 60 × 20 × 5 mm³. As amostras foram então sinterizadas em temperaturas de 800, 1000 e 1200 °C por 2 horas. Finalmente, as amostras foram submetidas aos ensaios de absorção de água e resistência mecânica à flexão. Os resultados mostraram que, para a produção de telhas, a adição de até 10% do resíduo é perfeitamente viável, sendo que em algumas delas a adição de 5% do resíduo mostrou ser equivalente àqueles materiais produzidos com 100% de argila (sem resíduo), porém é necessário que as amostras sejam sinterizadas em temperaturas acima de 1000 °C para atender os padrões mínimos exigidos por norma.

Palavras-chave: *reciclagem, resíduos sólidos, tintas, cerâmica vermelha, planejamento de misturas.*

1. Introdução

Os resíduos de diversas indústrias geralmente contêm altos teores de metais pesados (Ni, Zn, Cr, Sn, Cu, Pb e Sb), sendo que uma quantidade significativa de publicações recentes¹⁻³ mostra que a produção de cerâmica é o método mais adequado e promissor para tornar inertes metais pesados e como meio de prevenção da poluição ambiental. O reuso maciço de resíduos industriais que contêm metais pesados tem sido eficientemente comprovado para a produção de cerâmica vermelha (telhas, tijolos, pavimentação e outros)¹⁻³. Lodos amarelos contendo hidróxidos de vários íons de metais pesados (como por exemplo, Cr, Fe, Cu e Pb) podem ser tornados inertes pela solidificação estável destes íons durante o processo de fusão de vidros calcossódicos e resíduos de vidros como garrafas descartadas podem ser reusadas para esse propósito⁴.

Cinzas (de incineração de vários processos) com alta concentração de metais pesados podem ser misturadas a outros resíduos de indústrias metalúrgicas (resíduos de galvanização e de fundição de alumínio) e minerais (extração de caulim, feldspato e outros minerais), resultando em matéria-prima para a produção de telhas de cerâmica e vidro^{5,6}. Resíduo de cobre (30% em massa úmida) pode ser utilizado como um fluxo para a produção de telhas cerâmicas, resultando em produtos com alta densidade, baixa temperatura de queima e uma razoável resistência à flexão⁶⁻⁸. Estudos mostram que os principais parâmetros de processo a serem controlados são o tempo de mistura do resíduo, a temperatura e a duração dos tratamentos térmicos, a quantidade relativa de resíduos adicionado e os aspectos físicos das amostras (se pulverizadas ou prensadas em pastilha)⁹⁻¹⁵, e principalmente a análise do nível de fixação das substâncias (SiO₂, SO₄, Zn, Ni, Ca, Cu, Cr) nos produtos cerâmicos por testes de lixiviação em diversos meios.

Uma parte desses estudos analisa a mistura do resíduo industrial em argilas destinadas à fabricação de cerâmica vermelha,

incorporando o material ao produto, o que de certa forma dá uma destinação adequada ao resíduo. Entre os diversos estudos do uso de resíduos em cerâmica vermelha estão o uso de lodo galvânico misturado à argila natural; resíduo de curtume com alta concentração de metais pesados misturados com argila; resíduo de galvanização misturado a silicato de cálcio (2CaO.SiO₂), sulfoaluminato de cálcio (4CaO.3Al₂O₃.SO₃) e sulfato de cálcio (CaSO₄) para prevenir o risco da liberação de Cd, Cr e Ni em aterros; lodo galvânico misturado à cal e cinza de combustível pulverizada ativada pela adição de silicato de sódio (Na₂SiO₃) ou carbonato de sódio (Na₂CO₃), porém sendo encontrados Cr, Zn e Fe no lixiviado; citando apenas um mínimo de exemplos^{1-5,7,8,13}.

Outros estudos têm sido desenvolvidos para o reaproveitamento dos resíduos em outras atividades industriais ou para a recolocação do resíduo na mesma linha de produção que o gerou, pois a legislação determina que as indústrias sejam responsáveis pelos resíduos que geram^{4,7,8,13}.

A cerâmica vermelha tem sido escolhida devido à grande quantidade de ferro contida nas argilas que as compõem, e pelo fato deste segmento da cerâmica apresentar maiores tolerâncias em suas especificações. Uma das propriedades que as argilas apresentam que favorece a inertização é sua capacidade de troca de cátions. Isso faz com que os metais encontrados na forma de íons sejam adsorvidos pela argila em uso, porém não garante a possibilidade de estarem completamente inertes, fazendo-se necessária a realização de ensaios de lixiviação e solubilização no produto após a adição do resíduo. Além disso, o próprio processo térmico potencializa as reações químicas entre os metais do resíduo e os demais componentes da massa¹⁻⁴.

O presente trabalho apresenta um estudo para a neutralização de resíduos de tinta automobilística na formulação de massas cerâmicas para telhas. Eles foram usados em uma quantidade total de até 10% como matéria-prima para a produção de material cerâmico ambientalmente correto. Foi utilizado planejamento experimental estatístico por misturas para estudo da formulação e análise dos resultados.

2. Procedimento Experimental

As misturas cerâmicas foram processadas por moagem a seco. O resíduo industrial foi adicionado na etapa de moagem. Em função das diferenças de tamanho de partículas entre as matérias-primas argilosas e o subproduto industrial, a massa cerâmica foi então armazenada em sacos plásticos distinguindo as três composições do resíduo na mistura (0, 5 e 10%). Após a moagem, as massas foram umidificadas com 8% ($\pm 0,5$) em massa de água, granuladas manualmente e peneiradas em malha 18 mesh (841 μm) para homogeneizar e facilitar a prensagem.

Após a etapa de mistura, corpos de prova foram preparados com dimensões de $60 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$. Os corpos de prova foram obtidos por compactação uniaxial em prensa hidráulica laboratorial, utilizando pressões de compactação de 300, 350 e 400 kgf.cm^{-2} .

As peças depois de prensadas foram secas em estufa em temperatura de $110 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ até atingirem massa constante. Os corpos de prova posteriormente foram sinterizados em forno nas temperaturas de 800, 1000 e 1200 $^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$, permanecendo no patamar de queima por 2 horas. Após o ciclo da

queima as amostras foram resfriadas por convecção natural até atingir temperatura ambiente.

No presente trabalho optou-se por um planejamento fatorial do tipo (3^{3-1}), ou seja, três fatores analisados variados em três níveis cada. Para a caracterização dos materiais, os corpos de prova queimados foram submetidos aos seguintes ensaios: absorção de água (ABS) e resistência mecânica à flexão (RMF).

3. Resultados e Discussão

Observando-se a Tabela 2 com ênfase na propriedade absorção de água, a análise de variância resulta em valores maiores de F para a temperatura e composição, os valores p indicam que somente a temperatura é significativa sobre a variável dependente ABS ao nível de 5% de significância, embora a composição também seja uma variável que influencie a absorção de água, fato evidenciado pelo valor de F para a composição. O modelo apresentou coeficiente de determinação $R^2 = 0,97$, confirmando a qualidade do ajuste do modelo aos dados experimentais.

Com relação à resistência mecânica pode-se observar que a temperatura e a composição são fatores que mais influenciam os resultados obtidos para a resistência à flexão dos corpos cerâmicos, porém somente a temperatura influi significativamente ao nível de 5% de significância na resistência das peças. O modelo foi bem ajustado aos dados experimentais, com $R^2 = 0,96$.

As Figuras 1 e 2 mostram as curvas de níveis para as propriedades do material cerâmico (resistência mecânica e absorção de água), evidenciando as variáveis: temperatura de queima, pressão de

Tabela 1. Composição das misturas cerâmicas e correspondentes medidas de ABS e RMF.

Resíduo (%)	Pressão (kgf.cm^{-2})	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	ABS (%)	RMF (kgf.cm^{-2})
0	300	800	$12,41 \pm 0,19$	$45,7 \pm 4,24$
5	400	800	$13,27 \pm 0,37$	$40,15 \pm 3,92$
10	350	800	$15,34 \pm 0,50$	$25,19 \pm 2,88$
0	400	1000	$13,09 \pm 0,36$	$71,44 \pm 3,08$
5	350	1000	$13,08 \pm 0,24$	$79,37 \pm 10,74$
10	300	1000	$15,12 \pm 0,63$	$56,50 \pm 10,06$
0	350	1200	$8,86 \pm 0,19$	$101,30 \pm 8,05$
5	300	1200	$10,83 \pm 0,46$	$81,37 \pm 9,04$
10	400	1200	$11,59 \pm 0,41$	$84,59 \pm 8,89$

Tabela 2. Parâmetros estatísticos do modelo de regressão para as propriedades do material cerâmico.

Absorção de água						
Fator	SQ	gl	MQ	F	p	R ²
Composição (%)	0,04146	2	0,020729	0,20890	0,827197	–
Pressão (kgf.cm^{-2})	0,19741	2	0,098705	0,99471	0,501326	–
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	13,00702	2	6,503509	65,53953	0,015029	–
Erro	0,19846	2	0,099230	–	–	–
Total	13,44435	8	–	–	–	0,98524
Resistência mecânica						
Fator	SQ	gl	MQ	F	p	R ²
Composição (%)	469,613	2	234,807	2,74899	0,266739	–
Pressão (kgf.cm^{-2})	83,284	2	41,642	0,48752	0,672258	–
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	4140,734	2	2070,367	24,23872	0,039622	–
Erro	170,831	2	85,416	–	–	–
Total	4864,463	8	–	–	–	0,96488

*SQ: Soma dos desvios quadráticos em relação à média; gl: graus de liberdade; MQ: média quadrática; F: significância estatística F; p: confiabilidade; R²: coeficiente de múltipla determinação.

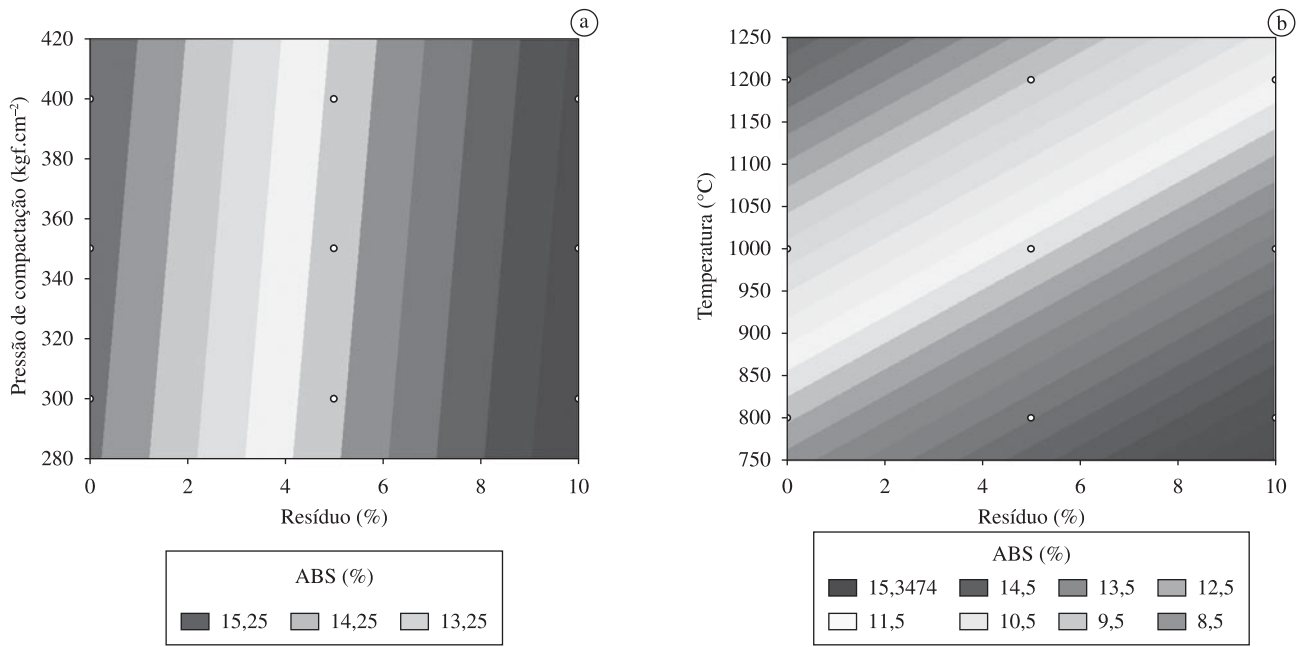


Figura 1. Superfície de resposta para a propriedade ABS em função da temperatura, pressão de compactação e composição do resíduo.

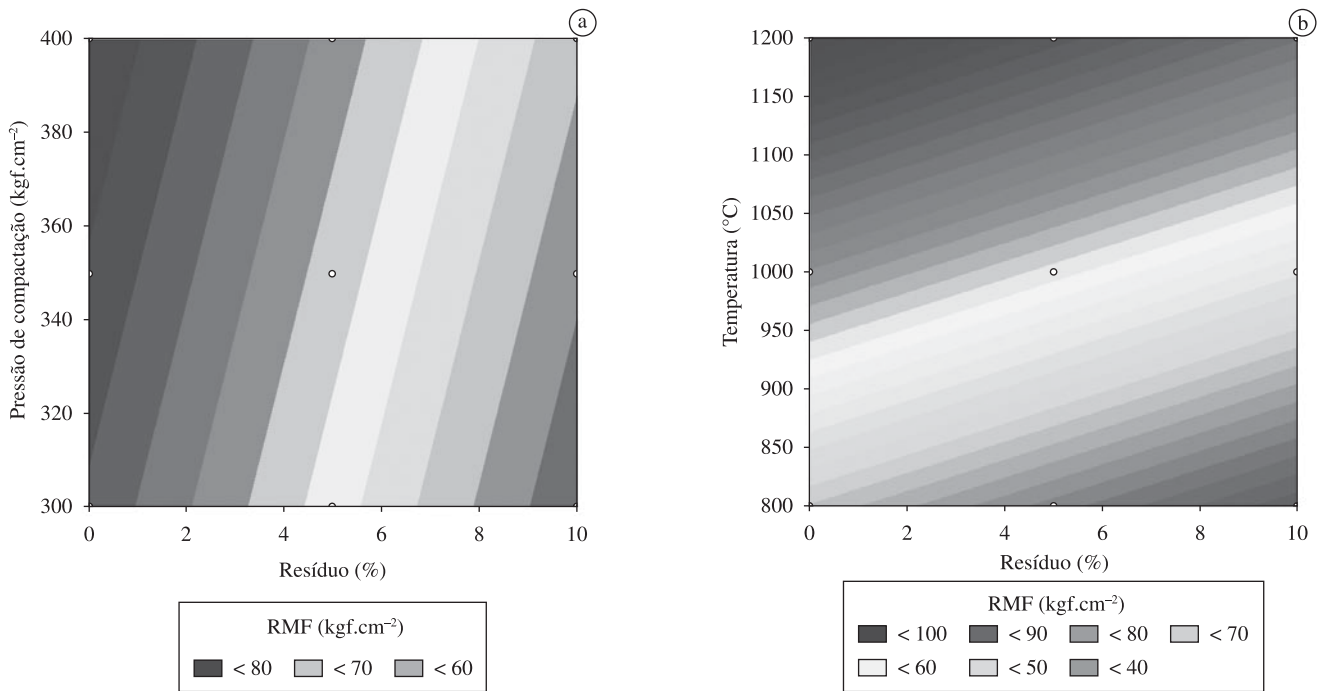


Figura 2. Superfície de resposta para a propriedade RMF em função da temperatura, pressão de compactação e composição do resíduo.

compactação e composição do resíduo no comportamento da amostra.

Observando a Figura 1a, nota-se a grande influência da quantidade de resíduo sobre a propriedade de absorção de água: quanto maior o teor de resíduo na massa, maior o valor de absorção de água para qualquer pressão de compactação utilizada. Isto ocorre porque a porosidade da peça aumenta quando se adiciona mais resíduo, devido suas partículas mais grosseiras; isto faz com que a peça absorva mais água através de seus poros. A pressão de compactação pouco influencia a absorção de água.

A Figura 1b mostra a variável de maior influência sobre a absorção de água, a temperatura. Em função da quantidade de resíduo

adicionada à massa, maiores temperaturas de queima fornecem sempre menor absorção de água; isto ocorre devido à formação de fases líquidas (mais intensas quanto maior a temperatura utilizada), preenchendo desta forma a porosidade aberta do material, fazendo com que ele absorva menores quantidades de água.

A Figura 2a mostra a influência das variáveis pressão de compactação e quantidade de resíduo sobre a resistência mecânica à flexão da peça cerâmica. Embora a análise de variância da Tabela 1 mostre que estas variáveis pouco afetam a resistência da peça, é possível observar na Figura que quanto maior a pressão de compactação utilizada, maior é a RMF, o que já era esperado, pois quanto mais compactado o material cerâmico se apresenta, mais

forte são as forças de coesão entre suas partículas, resultando em uma maior resistência. A quantidade de resíduo contribui de forma mais intensa sobre a resistência mecânica quando comparada à pressão de compactação, sendo que quanto maior a quantidade de resíduo adicionada, menor a resistência adquirida, fato explicado pelo aumento da porosidade do material.

Observando a Figura 2b, nota-se que a temperatura se manifesta como a variável de maior influência sobre a resistência mecânica, mostrando ser maior para temperaturas mais elevadas e para uma maior quantidade de resíduo adicionada. A elevação da temperatura provoca um aumento da formação de fase líquida, ocasionando uma melhor sinterização, menor porosidade e conseqüentemente atingindo valores de resistência mecânica elevados. A adição do resíduo afeta a resistência mecânica à flexão, porém sua adição contribui para a diminuição da resistência em qualquer temperatura de queima utilizada.

4. Conclusão

Pela análise dos resultados é possível concluir que a temperatura é a variável de maior relevância, afetando diretamente as propriedades finais do material; a pressão de compactação utilizada e a quantidade de resíduo adicionada ao material provocam alterações insignificantes quando comparadas à temperatura de queima.

É perfeitamente possível produzir materiais cerâmicos com até 10% de adição do resíduo automobilístico na massa sem alterar significativamente a qualidade das propriedades físicas do material (absorção de água e resistência mecânica à flexão), sendo que em algumas delas a adição de 5% do resíduo mostrou ser equivalente àqueles materiais produzidos com 100% de argila (sem resíduo).

Para a produção de telhas, apenas materiais queimados acima de 1000 °C são capazes de atender às especificações exigidas pela norma brasileira (absorção de água <20% e resistência mecânica >70 kgf.cm⁻²), podendo ser compostos por qualquer quantidade do resíduo (0 a 10%).

Referências

1. 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.
2. MYMRIN, V.; CANFIELD, S. B.; PONTE, H. A. Resíduos de processos galvânicos como principais componentes da produção de cerâmica vermelha. **Cerâmica Industrial**, v. 11, n. 5/6, p. 43-46, 2006.
3. PUREZA, J. C. C.; VICENZI, J.; BERGMANN, C. P. Utilização de resíduos de baixa granulometria como matéria-prima na produção de cerâmica vermelha: Considerações quanto aos mecanismos de sinterização. **Cerâmica Industrial**, v. 12, n. 3, p. 27-33, 2007.
4. CASAGRANDE, M. C. et al. Reaproveitamento de resíduos sólidos industriais: Processamento e aplicações no setor cerâmico. **Cerâmica Industrial**, v. 13, n. 1/2, p. 34-42, 2008.
5. MARTINS, C. A. et al. Metodologia para avaliação da possibilidade de incorporação de resíduos industriais em massas cerâmicas conformadas por extrusão. **Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 4, p. 32-34, 2005.
6. DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Reciclagem de resíduos agroindustriais: Cinza de casca de arroz como fonte alternativa de sílica. **Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 2, p. 22-25, 2005.
7. MODESTO, C. et al. Obtenção e caracterização de materiais cerâmicos a partir de resíduos sólidos industriais. **Cerâmica Industrial**, v. 8, n. 4, p. 14-18, 2003.
8. FERRARI, K. R. et al. Ações para a diminuição da geração de resíduos na indústria de revestimentos cerâmicos e a reciclagem das "raspas". Parte I: Resultados preliminares. **Cerâmica Industrial**, v. 7, n. 2, p. 38-41, 2002.
9. KUMMER, L. et al. Reutilização dos resíduos de polimento de porcelanato e feldspato na fabricação de novo produto cerâmico. **Cerâmica Industrial**, v. 12, n. 3, p. 34-38, 2007.
10. BERNARDIN, A. M. et al. Cerâmicas celulares obtidas a partir de resíduos de polimento. **Cerâmica Industrial**, v. 12, n. 1/2, p. 31-35, 2007.
11. BERNARDIN, A. M. et al. Reaproveitamento de resíduos de polimento e de esmaltação para obtenção de cerâmica celular. **Cerâmica Industrial**, v. 11, n. 5/6, p. 31-34, 2006.
12. DAL BÓ, M.; BARBETTA, P. A.; HOTZA, D. Utilização de resíduos da indústria de revestimentos cerâmicos na fabricação de refratários triaxiais. **Cerâmica Industrial**, v. 12, n. 1/2, p. 42-46, 2007.
13. MONFORT, E.; ENRIQUE, J. E. Economia energética e vantagens meio ambientais da reutilização de resíduos. **Cerâmica Industrial**, v. 1, n. 4/5, p. 14-20, 1996.
14. PANZERA, T. H. et al. Investigação do efeito da adição de resíduos vítreos nas propriedades mecânicas de compósitos cimentícios. **Cerâmica Industrial**, v. 12, n. 5, p. 44-47, 2007.
15. SPOSTO, R. M.; MEDEIROS, E.; RAMOS, D. T. Levantamento de resíduos industriais e agrícolas e potencial do uso de pó de serra para sinterização de blocos cerâmicos no Distrito Federal e no Estado de Goiás. **Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 3, p. 37-40, 2005.