

Caracterização de Resíduo Sólido de ETE da Indústria Cerâmica de Revestimento

Vitor de Souza Nandi^{a,b*}, Jucilene Feltrin^{a,b}, Mariana Volpato Cataneo^b,

Kelri Aparecida Scremin^{b,c}, Oscar Rubem Klegues Montedo^d,

Antonio Pedro Novaes de Oliveira^{a,e}

^aPrograma de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PGMAT,
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, SC, Brasil

^bCentro Universitário Barriga Verde – UNIBAVE, Rua Pe. João Leonir Dall’Alba, s/n,
CEP 88870-000, Cocal do Sul, SC, Brasil

^cCeusa Revestimentos Cerâmicos, Rodovia SC 446, Km 17,
CEP 88840-000, Urussanga, SC, Brasil

^dPrograma de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM,
Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, Criciúma, SC, Brasil

^eLaboratório de Materiais Vitrocerâmicos Vitrocer Lab, Departamento de Engenharia Mecânica,
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, SC, Brasil

*e-mail: vitorsnprof@gmail.com

Resumo: O objetivo principal deste estudo é a caracterização do resíduo sólido gerado pelo processo de fabricação de cerâmica de revestimento conhecido como “lodo cerâmico”. As estações de tratamento de águas residuais (ETE) das indústrias de revestimentos cerâmicos produzem anualmente um grande volume de lodo. O emprego deste resíduo na formulação de fritas e massas cerâmicas pode ser uma alternativa de redução de custos industriais e valorização do resíduo. Assim, uma quantidade representativa do resíduo foi coletada, secada e caracterizada por meio de análise química, difratometria de raios X, determinação da distribuição de tamanhos de partículas, análise termodiferencial e termogravimétrica e análise dilatométrica. Além disso, o lodo cerâmico foi avaliado segundo a Norma ABNT NBR 10004:2004. Os resultados mostraram que o lodo cerâmico possui concentrações elevadas de bário e alumínio e de fluoretos no extrato solubilizado, sendo classificado como Resíduo Classe I – Perigoso. As principais fases cristalinas identificadas foram quartzo- α , silicato de zircônio, anortita, silicato de bário e fase amorfa, de maneira que o coeficiente de expansão térmica do resíduo, após queima, foi de $56,1 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. O diâmetro médio de partículas do resíduo foi de 11 μm caracterizando uma elevada reatividade nos processos de sinterização e fusão. A combinação destes resultados indicam que o resíduo considerado neste trabalho tem potencial para a produção de massas cerâmicas para placas, telhas, tijolos e de fritas cerâmicas.

Palavras-chaves: revestimentos cerâmicos, resíduos industriais, lodo cerâmico.

1. Introdução

Com o passar dos anos, os recursos naturais do planeta, considerados abundantes, foram utilizados sem nenhuma preocupação, tal que quantidades significativas de resíduos foram geradas, causando, consequentemente, problemas ambientais ao longo do tempo¹. Toda a produção e transformação de materiais industriais, seja em pequena ou grande escala, gera resíduos que muitas vezes não têm disposição ecologicamente correta ou adequada reutilização². Em alguns casos, estes resíduos podem ser utilizados como produtos secundários ou podem ser reutilizados diretamente como matérias-primas em outros processos industriais (subprodutos), aumentando seu valor e, consequentemente, trazendo benefício socioambiental^{3,4}.

O desenvolvimento de práticas de reciclagem tem se tornado expressiva em todo o mundo. No entanto, em países como o Brasil, vários resíduos industriais com potencial de reutilização ainda necessitam de estudo específico para desenvolver as técnicas mais apropriadas para o seu reaproveitamento. Um destes é o lodo cerâmico, oriundo das Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) líquidos das empresas de fabricação de revestimentos cerâmicos⁵.

A indústria cerâmica gera considerável quantidade de resíduo em praticamente todas as etapas do processo de fabricação. A Figura 1 apresenta, simplificada, o fluxograma do processo de fabricação

de placas cerâmicas para revestimento pelo processo de monoqueima por via úmida, enquanto que a Tabela 1 apresenta os principais pontos de geração de resíduos neste processo. As etapas “C” e “D” devem ser suprimidas no processo de monoqueima por via seca; entretanto, os resíduos gerados nas demais etapas são os mesmos.

Contudo, as maiores quantidades são geradas nos setores de preparação de esmaltes e tintas, preparação de massa e na linha de esmaltação/decoração. Baseado em uma planta de produção de uma empresa que produz aproximadamente 300.000 m²/mês, são gerados aproximadamente 192 m³ de efluentes líquidos, sendo que deste volume 117 m³ provem dos setores de preparação de massa e de esmaltes e tintas, e 75 m³ são oriundos da linha de esmaltação e outros setores. Todo este efluente líquido, após o processo de filtro-prensagem, gera enormes quantidades de resíduo sólido, da ordem de 30 ton/mês. Estima-se que para cada 100.000 m² produzido, 10 ton de lodo cerâmico sejam gerados.

O lodo cerâmico é principalmente constituído de sílica, alumina e alguns metais pesados e, por esta razão, sendo classificado como perigoso segundo a Norma ABNT-NBR 10.004⁶. Sua disposição, dadas as quantidades produzidas, implica em grandes volumes e alto custo de transporte e locação em aterros (~R\$ 285,00/ton)¹.

Desta forma, a reciclagem desse resíduo pode desempenhar um importante papel na economia de matérias-primas brutas e na diminuição da poluição ambiental causada por estas indústrias^{4,7}. Isso pode ser conseguido por meio da substituição de uma ou mais matérias-primas da composição original por lodo cerâmico, respeitando-se as características tecnológicas do processo e as propriedades do produto⁸.

Neste sentido, tem-se buscado diversas alternativas de reaproveitamento do lodo cerâmico, como na fabricação de produtos de cerâmica vermelha (tijolos e telhas)³ e na produção de esmaltes de baixa densidade para aplicação a disco em placas de revestimentos¹.

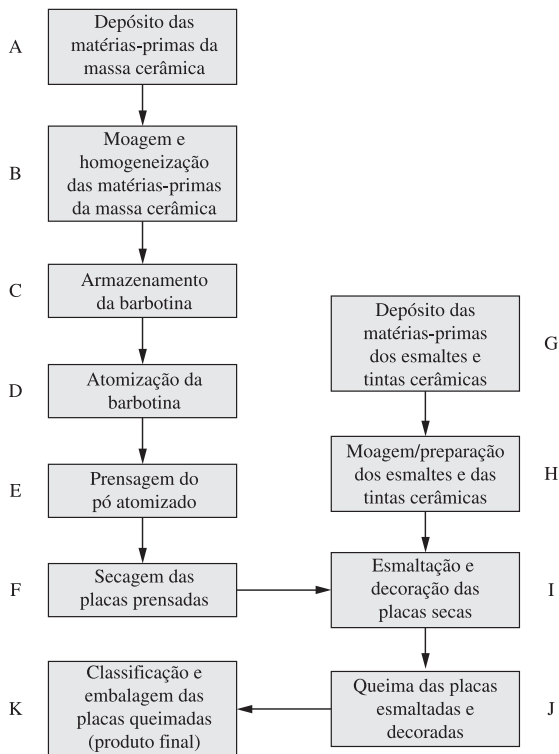


Figura 1. Fluxograma do processo de fabricação de placas cerâmicas de revestimentos pelo processo de monoqueima por via úmida. O detalhamento da legenda pode ser verificado na Tabela 1.

Tabela 1. Resíduos gerados em função do processamento cerâmico.

Etapas	Principais insumos empregados	Principais resíduos gerados
A	Argilas, talco, feldspato, areia, calcário, etc.	Argilas, talco, feldspato, areia, calcário, etc.
B	Água, matérias-primas, aditivos, corpos moedores	Efluente líquido, sedimentos, resíduo de corpos moedores
C	Água, barbotina	Efluente líquido, resíduos de peneiramento
D	Combustível, barbotina	Efluente gasoso, resíduo de pó atomizado
E	Pó atomizado, óleo	Placas cerâmicas defeituosas, pó, resíduo de óleo
F	Gás natural, placas cerâmicas prensadas	Efluente gasoso, placas cerâmicas defeituosas
G	Fritas, corantes, aditivos, etc.	Fritas, corantes, aditivos, etc.
H	Água, matérias-primas, aditivos, corpos moedores	Efluente líquido, sedimentos, resíduo de corpos moedores
I	Placas cerâmicas secas, esmaltes, tintas, água	Efluente líquido, sedimentos, placas cerâmicas defeituosas
J	Gás natural, placas cerâmicas esmaltadas/decoradas, rolos cerâmicos	Efluente gasoso, resíduo de rolos cerâmicos, placas cerâmicas defeituosas
K	Placas cerâmicas queimadas, embalagens	Placas cerâmicas defeituosas, resíduos de embalagens

Tabela 2. Composição química do lodo/resíduo cerâmico selecionado para este trabalho.

Óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	ZnO	SrO	PbO	BaO	P ₂ O ₅
% em massa	53,42	14,84	2,67	1,30	2,12	7,37	0,49	0,12	3,71	4,67	0,07	0,02	0,75	0,06

Por outro lado, considerando a composição química e mineralógica deste resíduo, uma alternativa promissora poderia ser a produção de fritas para a composição de engobes e esmaltes⁹.

Assim, este trabalho apresenta os resultados da caracterização de lodo cerâmico gerado no processo de fabricação de revestimentos cerâmicos, com especial interesse de sua utilização para a produção de fritas para engobes e esmaltes cerâmicos.

2. Procedimento Experimental

O lodo cerâmico empregado neste trabalho foi gentilmente cedido pela empresa Cerâmica Novagres. Inicialmente este resíduo sólido foi homogeneizado com o auxílio de uma máquina (pá carregadeira) no próprio box e, após, uma amostra de 100 kg foi coletada a partir de cinco pontos. Por meio de processo de quarteamento, a amostra foi homogeneizada e reduzida a 10 kg para ensaios laboratoriais, sendo que o material restante foi armazenado em sacos plásticos. A amostra separada foi, em uma etapa posterior, seca em estufa de laboratório a 110 °C com ventilação forçada por 24 horas para eliminação da umidade, inicialmente em torno de 30%. Após a secagem, a amostra foi desagregada em almofariz e peneirada em peneira com malha de 35 mesh (500 µm). Em seguida, parte do material da amostra foi analisada quimicamente por meio de um espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX, Philips modelo PW 2400). A distribuição de tamanhos de partículas foi determinada em um difratômetro a laser (Cilas modelo 1064L). Com o intuito de avaliar a periculosidade do resíduo com base na NBR 10004:2004, foram realizados ensaios de lixiviação, onde certas substâncias contidas nos resíduos industriais foram separadas por meio de lavagem ou percolação¹⁰, e ensaios de solubilização, para determinação da classe do resíduo¹¹. A amostragem do resíduo foi feita a partir de uma quantidade representativa, conforme os requisitos estabelecidos pela norma NBR 10007:2004 da ABNT¹². Para identificar as fases presentes no lodo cerâmico, difratometrias de raios X foram realizadas em um difratômetro Siemens modelo D5000, com radiação Cu Kα (40 kV, 25 mA). Finalmente foi avaliado o comportamento térmico do lodo cerâmico por meio de análises termodiferencial e termogravimétrica (ATD/TG) e dilatométrica (BP Engenharia RB 3000-20). O ensaio foi realizado em atmosfera oxidante (ar) a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3. Resultados e Discussão

Os resultados de análise química, mostrados na Tabela 2, indicam um elevado teor de Al_2O_3 e SiO_2 , que são os principais componentes encontrados em materiais vítreos e massas cerâmicas. O Al_2O_3 presente no material atua como refratário e estabilizante, aumentando a viscosidade do fundido e diminuindo o coeficiente de expansão térmica (CET) da frita produzida. O SiO_2 é um formador de vidro que contribui para o aumento da resistência química e da dureza e diminuição do CET da frita. Na análise química, observou-se também a presença de óxido de ferro, que, embora em pequena quantidade, pode diminuir a transparência e modificar a coloração da frita produzida. A presença de ZrO_2 (3,71%) contribui para melhorar o índice de alvura do resíduo/lodo considerado neste trabalho. O ZnO , por outro lado, pode contribuir para a obtenção de um vidrado/esmalte com textura superficial mais sedosa. Entretanto, dependendo da temperatura de queima e da quantidade adicionada (acima de determinados teores) pode tornar o material mais suscetível a ataques químicos.

Os óxidos dos elementos químicos, mostrados na Tabela 2, em sua forma mais estável, estão presentes nas fases cristalinas identificadas no difratograma de raios X da Figura 2. Pode-se observar, a partir da análise da Figura 2, o lodo cerâmico apresenta majoritariamente as seguintes fases cristalinas: quartzo- α (SiO_2 , cartão n° 5-490), silicato de zircônio (ZrSiO_4 , cartão n° 6-266), anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, cartão n° 12-301) e silicato de bário (Ba_2SiO_4 , cartão n° 26-1403). Além disso, pode-se perceber certa quantidade de fase amorfa neste material, devido, provavelmente, à frita tipicamente existente na composição de esmaltes e engobes presentes no lodo cerâmico. Estas fases estão coerentes com a análise química mostrada na Tabela 2.

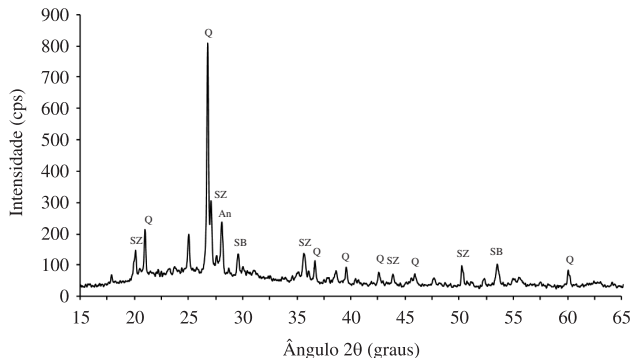


Figura 2. Difratograma de raios X do lodo cerâmico. An: anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$); Q: quartzo- α (SiO_2); SB: silicato de bário (Ba_2SiO_4); SZ: silicato de zircônio (ZrSiO_4).

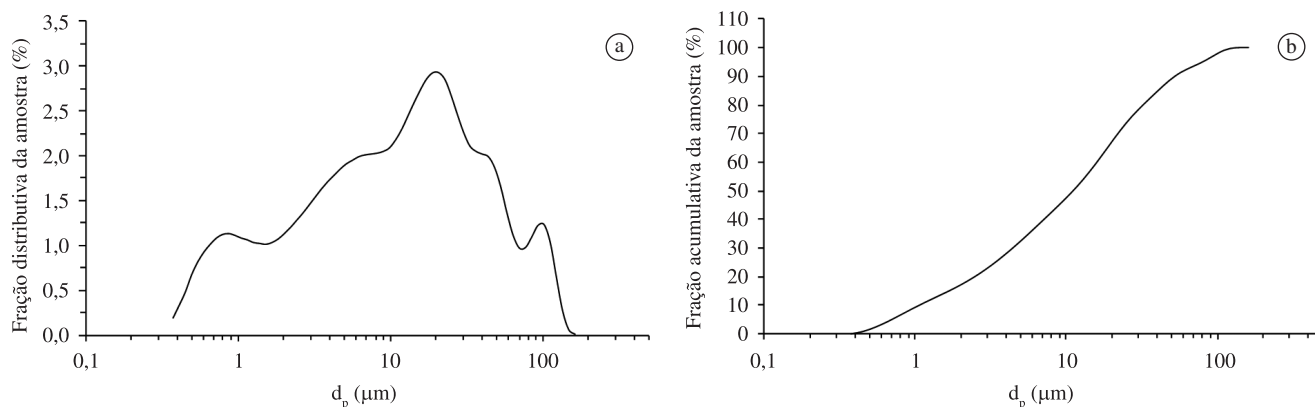


Figura 3. Distribuição de tamanhos de partículas do lodo cerâmico: a) diferencial e b) acumulativa.

A Figura 3 mostra a curva de distribuição granulométrica do lodo cerâmico, onde se observa uma distribuição homogênea de tamanhos de partículas, aproximadamente gaussiana, com tamanhos de partícula variando entre 0,4 e 161 μm . Esta faixa granulométrica pode ser considerada adequada para a fusão de formulações de fritas, assim como para o emprego na preparação e produção de massas para cerâmica vermelha e de revestimento, sem que seja necessário o processo de moagem. O diâmetro médio de partícula (d_{50}) encontrado foi aproximadamente 11 μm .

As informações obtidas, a partir do termograma da Figura 4 (ATD/TG), permitem entender as alterações ocorridas no lodo cerâmico durante o aquecimento. As curvas de ATD/TG (Figura 4), mostram perda de massa total de pouco mais de 4% até cerca de 750 $^{\circ}\text{C}$, a qual está relacionada à eliminação de água superficial, à desidroxilação do hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) do tipo cliaquita-amorfo (pico endotérmico a 247 $^{\circ}\text{C}$) e à desidroxilação, em forma de bandas, das ilitas trioctaédricas (pico endotérmico a 717 $^{\circ}\text{C}$). Além disso, pode-se observar um pico endotérmico a 692 $^{\circ}\text{C}$ referente à perda da estrutura cristalina de caulinitas e um pico exotérmico a 962 $^{\circ}\text{C}$, característico da formação de espinélios a partir das ilitas e formação da metacaulinita a partir da caulinita.

O CET do lodo cerâmico encontrado foi de $56,1 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, medido no intervalo de temperatura compreendido entre 25 e 325 $^{\circ}\text{C}$. Considerando o valor do CET obtido, o lodo cerâmico poderia ser empregado na formulação e produção de massas cerâmicas de telhas, tijolos e mesmo de placas cerâmicas.

A Tabela 3 mostra os resultados dos ensaios de lixiviação e de solubilização do lodo cerâmico, realizados de acordo com a Norma ABNT NBR 10004:2004. A partir da análise dos dados da Tabela 3, é possível verificar que o metal pesado bário representa uma fração elevada entre os elementos analisados tanto no lixiviado quanto no extrato. Neste último, o valor é cerca de 10 vezes superior ao do limite máximo estabelecido pela norma. O íon fluoreto também ultrapassou o limite máximo no extrato permitido por norma (cerca de 5 vezes superior). Destaque também para o íon alumínio, que é um metal muito tóxico e que quase ultrapassou o limite máximo no extrato permitido por norma. Desta forma, de acordo com a Norma ABNT NBR 10004:2004, o lodo cerâmico é classificado como Resíduo Classe I - Perigoso, considerado como material que apresenta periculosidade real ou potencial à saúde humana ou aos organismos vivos. Resíduos Classe I são caracterizados pela letalidade, não degradabilidade e pelos efeitos cumulativos diversos. Portanto, a reciclagem deste resíduo deve torná-lo inerte, quando presente na estrutura vítrea de uma frita. Entretanto, deve-se considerar também que após a moagem da frita a úmido e dependendo do pH do meio, estes íons poderão ser atacados pelo agente suspensor, normalmente água. Desta forma, cuidado deve ser tomado, posteriormente,

com o nível de lixiviação e solubilização destes íons na fritta. O mesmo cuidado deve ser tomado ao se adicionar este resíduo às matérias-primas de uma massa cerâmica. Assim, os ensaios de lixiviação e de solubilização deverão ser aplicados e os parâmetros típicos, requeridos pela norma, avaliados novamente. Obviamente que, se a porosidade aberta do material obtido for menor, menor será a área de contato com o líquido de ataque e, portanto, menor a sua susceptibilidade à lixiviação e à solubilização.

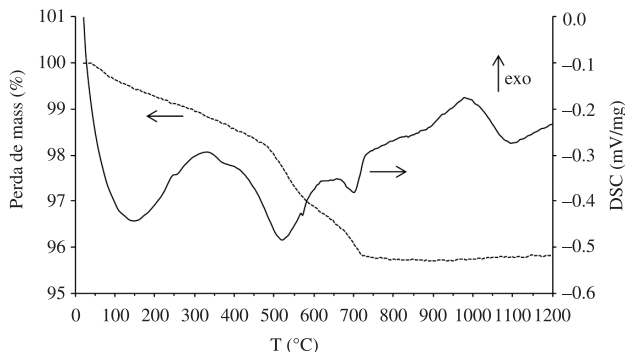


Figura 4. Curva termodiferencial e termogravimétrica do resíduo sólido.

Tabela 3. Resultados dos ensaios de lixiviação e de solubilização do lodo cerâmico.

Ensaio de lixiviação				
Elementos/Parâmetros	Unidades	Resultados	Limite máximo no lixiviado	L.Q.
Arsênio	mg/L	ND	1,0	0,001
Bário	mg/L	118,0	70,0	0,100
Cádmio	mg/L	ND	0,5	0,010
Chumbo	mg/L	0,58	1,0	0,010
Cromo total	mg/L	ND	5,0	0,020
Fluoreto	mg/L	9,1	150,0	0,100
pH inicial	NA	8,7	NA	0,100
pH final	NA	5,4	NA	0,100
Tempo de lixiviação	H	18	18,0	NA
Volume lixiviado	mL	550,0	18 +/- 2	NA
Ensaio de solubilização				
Elementos	Unidades	Resultados	Limite máximo no extrato	L.Q.
Alumínio	mg/L	0,2	0,2	0,05
Arsênio	mg/L	ND	0,01	0,001
Bário	mg/L	7,4	0,7	0,1
Cádmio	mg/L	ND	0,005	0,01
Chumbo	mg/L	ND	0,01	0,01
Cloretos	mg/L	13,6	250,0	0,1
Cromo total	mg/L	ND	0,05	0,02
Fenóis totais	mg/L	ND	0,01	0,1
Ferro	mg/L	ND	0,3	0,02
Fluoreto	mg/L	8,7	1,5	0,1

L.Q.: é o limite de quantificação do método utilizado para o referido parâmetro. ND: não detectado. NA: não avaliado

4. Conclusões e Considerações Finais

Este trabalho apresentou resultados referentes à caracterização de lodo cerâmico obtido de Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) de uma indústria fabricante de revestimentos cerâmicos. O lodo cerâmico é constituído majoritariamente de quartzo- α , silicato de zircônio, anortita, silicato de bário e material amorfo. Possui diâmetro médio de partícula de 11 μm e é classificado como Resíduo Classe I – Perigoso, segundo Norma ABNT NBR 10004:2004, devido à presença de metais bário e alumínio e fluoretos. Apresentou perda de massa total em torno de 4% até a temperatura de 750 $^{\circ}\text{C}$ e coeficiente de expansão térmica linear de $56,1 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ (25 a 325 $^{\circ}\text{C}$). Com base no estudo realizado, conclui-se que o resíduo em questão tem potencial para ser utilizado na produção de fritas cerâmicas e massas cerâmicas para telhas, tijolos e revestimentos cerâmicos, em quantidades definidas a partir de trabalhos sistemáticos de pesquisa.

Agradecimentos

Os autores agradecem o CNPq, a CAPES e às empresas Cerâmica Novagres e Omega Colorifícios Cerâmicos pelo suporte dado ao desenvolvimento deste trabalho.

Referências

- NANDI, V. S. et al. Reaproveitamento de lodo cerâmico de estação de tratamento de efluentes para a produção de esmaltes. *Cerâmica Industrial*, v. 15, n. 1, p. 34-37, 2010.
- OLIVEIRA, A. P. N. et al. Aluminum-rich sludge as raw material for the ceramic industry. *Interceram*, v. 52, n. 1, p. 44-46, 2003.
- MARTÍNEZ-GARCIA, C. et al. Sludge valorization from wastewater treatment plant to its application on the ceramic industry. *Journal of Environmental Management*, v. 95, p. S343-S348, 2012. PMID:21723033. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.06.016>
- PEREIRA, F. R. et al. Refractory mortars made of different wastes and natural sub-products. *Key Engineering Materials*, v. 264-268, p. 1743-1746, 2004. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.264-268.1743>
- SARTOR, M. N. et al. Aluminum anodizing sludge used to fabricate engobes, glazes and frits. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 87, n. 5, p. 9201-9208, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10004**: Resíduos sólidos - classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
- PEREIRA, F. R. et al. Ceramic formulations made of different wastes and natural sub-products. *Ceramics International*, v. 32, p. 173-179, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.01.014>
- 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.
- SCARINCI, G. et al. Vitrification of industrial and natural wastes with production of glass fibres. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, p. 2485-2490, 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00146-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00146-1)
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10005**: Lixiviação de resíduos - procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 1987.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10006**: Solubilização de resíduos - procedimento. Rio de Janeiro, 1987.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10007**: Amostragem de resíduos - procedimento. Rio de Janeiro, 1987.