MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

UTILIZAÇÃO DE LODO GALVÂNICO COMO MATÉRIA-PRIMA EM CERÂMICA VERMELHA: OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS E ASPECTOS AMBIENTAIS

Ana Caroline Teloeken

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre – RS

Fevereiro de 2011

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

UTILIZAÇÃO DE LODO GALVÂNICO COMO MATÉRIA-PRIMA EM CERÂMICA VERMELHA: OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS E ASPECTOS AMBIENTAIS

Ana Caroline Teloeken
Engenheira de Materiais

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre – RS
2011

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais e aprovada em sua forma final, pelos orientadores e pela banca examinadora do curso de pós-graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Banca Examinadora:

Profª. Drª. Adriane Lawisch

Profª. Drª. Andréa Moura Bernardes

Prof. Dr. Felipe Amorim Berutti

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGE3M

A todas as pessoas que participaram da minha vida durante esse periodo

e também aquelas pessoas que de uma forma ou de outra

ajudaram na realização desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, meu orientador durante o mestrado. Um professor que faz a diferença em uma universidade como a UFRGS, pela disposição em ajudar a todos que o procuram e também pela grande motivação. Muito obrigado pela excelente orientação e prestatividade.

A Drª. Tania Basegio, pela disponibilidade e dicas muito valiosas, não somente no mestrado, mas desde a época que eu trabalhava como bolsista IC. Sempre um referencial nesta minha caminhada e a quem muitas vezes dividi as minhas angústias e incertezas. Obrigado por tudo, mas principalmente pela amizade.

A Drª. Daniella Lupinacci Villanova, pela ajuda durante as análises de MEV, ainda durante a graduação, obrigado pela atenção, preocupação e por todas as sugestões dadas.

Aos colegas e amigos do LACER pela amizade e apoio. Também agradeço a todos aqueles que de alguma forma se envolveram na execução desse trabalho. Em especial a Ana Paula Garcia, pelo desenvolvimento prático de grande parte do meu mestrado, muito obrigado pela dedicação e comprometimento. Ao Eng. Antônio Takimi, por ser uma referência a todos que precisam de alguma ajuda, obrigado pela disposição e prestatividade. A Profª. Drª. Annelise Alves, pela oportunidade de ministrar algumas de suas aulas durante a cadeira de Estágio Docência, assim como na disposição para ajudar nas diversas dúvidas durante o desenvolvimento desse trabalho.

Enfim, aos meus amigos do coração, pelo apoio, incentivo e também pelos momentos de descontração. Em especial, a minha amiga e irmã espiritual Lisa Fernandes, obrigado por sempre estar do meu lado e ser o meu porto seguro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS ..... **VII**

LISTA DE TABELAS ..... **IX**

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS ..... **X**

RESUMO ..... **XII**

ABSTRACT ..... **XIV**

1 INTRODUÇÃO **1**

2 OBJETIVOS **5**

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 5

3 LIMITAÇÕES DA PESQUISA **6**

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **7**

4.1 RESÍDUOS SÓLIDOS 7

4.1.1 A Classificação dos Resíduos Sólidos Segundo as NBR's *7*

4.2 RESÍDUOS DE GALVANOPLASTIA 8

4.2.1 Resíduos Sólidos Gerados no Processo de Galvanoplastia *9*

4.3 PROCESSAMENTO CERÂMICO CONVENCIONAL 10

4.3.1 Formulação *11*

4.3.2 Prensagem *13*

4.3.3 Secagem *15*

4.3.4 Queima *15*

4.3.5 Propriedades e Microestrutura *18*

4.4 VITRIFICAÇÃO COMO PROCESSAMENTO CERÂMICO UTILIZANDO RESÍDUOS 18

4.4.1 Definição *18*

4.4.2 Estrutura Vítrea *20*

4.4.3 Propriedades *22*

5 METODOLOGIA **24**

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS - PRIMAS 24

5.1.1 Lodo Galvânico *24*

5.1.2 Argila *28*

5.1.3 Vidro Sodocálcico *30*

5.1.4 Vidro Borossilicato *32*

5.2 INCORPORAÇÃO DE LODO GALVÂNICO EM MASSAS CERÂMICAS 33

5.2.1 Formulações *34*

5.2.2 Conformação dos Corpos Cerâmicos *34*

5.2.3 Secagem *34*

5.2.4 Queima *34*

5.3 AVALIAÇÃO DO VIDRO COMO AGENTE IMOBILIZANTE 35

5.3.1 Formulação *35*

5.3.2 Prensagem *36*

5.3.3 Secagem *36*

5.3.4 Queima *37*

5.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MICROESTRUTURAL 37

5.4.1 Absorção de água (ASTM C-373/94-88) *37*

5.4.2 Retração linear (ASTM C – 210/95) *37*

5.4.3 Curvas de gresificação *38*

5.4.4 Porosidade aparente (ASTM C-373/94-88) *38*

5.4.5 Resistência mecânica (ASTM C - 133/97) *38*

5.4.6 Aspecto Ambiental *40*

5.4.6.1 Lixiviação 40

5.4.6.2 Solubilização 40

5.4.6.3 Emissões Gasosas 41

5.4.7 Análise Microestrutural *41*

5.4.8 Análise Química *42*

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO 43

6.1 INCORPORAÇÃO DE LODO GALVÂNICO À MASSA CERÂMICA 43

6.1.1 Curva de Gresificação *43*

6.1.2 Porosidade *44*

6.1.3 Resistência Mecânica *45*

6.2 EFEITO DA ADIÇÃO DE VIDRO 46

6.2.1 Curva de Gresificação *46*

6.2.2 Porosidade *48*

6.2.3 Resistência Mecânica *50*

6.2.4 Potencial de aplicação tecnológica *55*

6.2.5 Avaliação da imobilidade de metais nos corpos cerâmicos *56*

6.2.5.1 Lixiviação 56

6.2.5.2 Solubilização 57

6.2.5.3 Emissões gasosas 58

7 CONCLUSÕES 60

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 61

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 62

ANEXO I 67

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 4.1 - FLUXOGRAMA DE UM PROCESSO DE GALVANOPLASTIA COM INDICAÇÃO DOS PONTOS DE GERAÇÃO DE EFLUENTES. FONTE: ADAPTAÇÃO DE INTEC, 2001. 9
FIGURA 4.2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO EMPACOTAMENTO DE ESFERAS DE DIFERENTES TAMANHOS (BARBA *ET AL.*, 1997). 14
FIGURA 4.3 - FORMAÇÃO DO PESCOÇO EM UM MODELO ESQUEMÁTICO DE DUAS PARTÍCULAS, ONDE *X* É O DIÂMETRO DO PESCOÇO E *D*, O DIÂMETRO DA PARTÍCULA (GERMAN, 1991). 17
FIGURA 4.4 - UNIDADE BÁSICA DA REDE DE SÍLICA (AKERMAN, 2000). 20
FIGURA 4.5 - SÍLICA VÍTREA (AKERMAN, 2000). 21
FIGURA 4.6 - FUNÇÕES RELATIVAS DOS ÓXIDOS NO VIDRO (ADAPTADO DE AKERMAN, 2000). 21
FIGURA 4.7 - VARIAÇÃO DO VOLUME ESPECÍFICO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA MATERIAIS CRISTALINOS E NÃO-CRISTALINOS (NAVARRO, 1991). 22
FIGURA 4.8 - LOGARITMO DA VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA OS VIDROS SODOCÁLCICO E BOROSSILICATO (ADAPTADO DE CALLISTER, 2009). 23
FIGURA 5.1 - FLUXOGRAMA REPRESENTATIVO DAS ETAPAS DE PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS NESTE TRABALHO. 24
FIGURA 5.2 - ASPECTO DO LODO GALVÂNICO, (A) LODO GALVÂNICO ANTES DA MOAGEM E (B) LODO GALVÂNICO APÓS PROCESSO DE MOAGEM. 25
FIGURA 5.3 - ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DO LODO GALVÂNICO APÓS MOAGEM. 26
FIGURA 5.4 - DIFRATOGRAMA DO LODO GALVÂNICO INDICANDO OS PICOS REFERENTES ÀS FASES CRISTALINAS DO QUARTZO E DA CALCITA. 27
FIGURA 5.5 – ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ADT) E TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) DO LODO GALVÂNICO. 27
FIGURA 5.6- ANÁLISE GRANULOMÉTRICA POR DIFRAÇÃO A *LASER* DA ARGILA APÓS MOAGEM. 29
FIGURA 5.7 – ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD) E TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) DA ARGILA. 29
FIGURA 5.8 - DIFRATOGRAMA DA ARGILA MOSTRANDO OS PICOS REFERENTES ÀS FASES CRISTALINAS DO QUARTZO, DA CAOLINITA E DA ILITA. 30
FIGURA 5.9 - ANÁLISE GRANULOMÉTRICA POR DIFRAÇÃO A *LASER* DO VSC APÓS MOAGEM. 31
FIGURA 5.10 - ANÁLISE GRANULOMÉTRICA POR DIFRAÇÃO A *LASER* DO VBS APÓS MOAGEM. 33
FIGURA 5.11 - FLUXOGRAMA DA AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE LODO GALVÂNICO À MASSA CERÂMICA. 33
FIGURA 5.12 - FLUXOGRAMA DA PREPARAÇÃO E OBTENÇÃO DOS CORPOS CERÂMICOS FORMULADOS COM ADIÇÃO DE VIDRO (SODOCÁLCICO OU BOROSSILICATO). 35
FIGURA 5.13- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DISPOSIÇÃO DO CORPO-DE-PROVA PARA ENSAIO DE RESISTÊNCIA MECÂNICA À FLEXÃO A QUATRO PONTOS (A) E DIAGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DE SOLICITAÇÕES, MOMENTO FLETOR (B). 39
FIGURA 5.14 - EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA EMISSÕES ATMOSFÉRICAS GERADAS DURANTE A QUEIMA DE FORMULAÇÕES CERÂMICAS (BASEGIO, 2004). 41
FIGURA 6.1 - CURVA DE GRESIFICAÇÃO DOS CORPOS CERÂMICOS COM ADIÇÃO DE LODO GALVÂNICO (0, 2, 5, 10,15, 20 E 30%) NA FORMULAÇÃO, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE QUEIMA. 43
FIGURA 6.2 - POROSIDADE APARENTE DOS CORPOS CERÂMICOS COM ADIÇÃO DE LODO GALVÂNICO (0, 2, 5, 10,15, 20 E 30%) NA FORMULAÇÃO, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE QUEIMA. 44
FIGURA 6.3 - RESISTÊNCIA MECÂNICA DOS CORPOS CERÂMICOS COM ADIÇÃO DE LODO GALVÂNICO (0, 2, 5, 10,15, 20 E 30%) NA FORMULAÇÃO, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE QUEIMA. 45
FIGURA 6.4 - CURVA DE GRESIFICAÇÃO DOS CORPOS CERÂMICOS FORMULADOS COM LODO GALVÂNICO E VSC (10, 15 E 20%) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE QUEIMA. 47
FIGURA 6.5 - CURVA DE GRESIFICAÇÃO DOS CORPOS CERÂMICOS FORMULADOS COM LODO GALVÂNICO E VBS (10, 15 E 20%) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE QUEIMA. 48
FIGURA 6.6 - POROSIDADE APARENTE DOS CORPOS CERÂMICOS FORMULADOS COM LODO GALVÂNICO E VSC (10, 15 E 20%) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE QUEIMA. 49
FIGURA 6.7 - POROSIDADE APARENTE DOS CORPOS CERÂMICOS FORMULADOS COM LODO GALVÂNICO E VBS (10, 15 E 20%) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE QUEIMA. 49
FIGURA 6.8 - RESISTÊNCIA MECÂNICA DOS CORPOS CERÂMICOS FORMULADOS COM LODO GALVÂNICO E VSC (10, 15 E 20%) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE QUEIMA. IMAGENS DE MEV DA MICROESTRUTURA TÍPICA PARA AS TEMPERATURAS DE QUEIMA PRATICADAS E FOTOGRAFIA DO CORPO CERÂMICO 15L-20VSC. 50
FIGURA 6.9 - RESISTÊNCIA MECÂNICA DOS CORPOS CERÂMICOS FORMULADOS COM LODO GALVÂNICO E VBS (10, 15 E 20%) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE QUEIMA. IMAGENS DE MEV DA MICROESTRUTURA TÍPICA PARA AS TEMPERATURAS DE QUEIMA PRATICADAS E FOTOGRAFIA DO CORPO CERÂMICO 15L-20VBS COM PIRODEFORMAÇÃO. 51

FIGURA 6.10 - MICROGRAFIAS DOS CORPOS CERÂMICOS DA FORMULAÇÃO COM 10% DE LODO GALVÂNICO E 20% DE VSC NAS TEMPERATURAS DE: A) 950ºC, B) 1050ºC E C) 1150ºC. 52
FIGURA 6.11 – MICROGRAFIA DOS CORPOS CERÂMICOS DA FORMULAÇÃO COM 2% DE LODO GALVÂNICO E 20% DE VBS NAS TEMPERATURAS DE: (A) 950ºC, (B) 1050ºC E (C) 1150ºC. 53
FIGURA 6.12- IMAGENS FOTOGRÁFICAS DOS CORPOS CERÂMICOS DE ARGILA SEM QUALQUER ADITIVO (0% DE LODO) E DOS CORPOS CERÂMICOS FORMULADOS COM DIFERENTES TEORES DE LODO GALVÂNICO (2, 5, 10 E 15% DE LODO) E 15% DE VBS, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE QUEIMA. 54
FIGURA 6.13- DIFRATOGRAMA DO CORPO CERÂMICO FORMULADO COM 15% DE LODO GALVÂNICO E 20% DE VBS NA TEMPERATURA DE 1150ºC..... 55

LISTA DE TABELAS

TABELA 5.1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X DO LODO GALVÂNICO (EM ÓXIDOS). 25
TABELA 5.2 - ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DO LODO GALVÂNICO APÓS MOAGEM. 26
TABELA 5.3 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X DA ARGILA (EM ÓXIDOS). 28
TABELA 5.4 - ANÁLISE GRANULOMÉTRICA POR DIFRAÇÃO A *LASER* DA ARGILA APÓS MOAGEM. 28
TABELA 5.5- COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X DO VSC (EM ÓXIDOS). 31
TABELA 5.6 - ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DO VSC APÓS MOAGEM. 31
TABELA 5.7 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X DO VBS (EM ÓXIDOS). 32
TABELA 5.8 - ANÁLISE GRANULOMÉTRICA POR DIFRAÇÃO A *LASER* DO VBS APÓS MOAGEM. 32
TABELA 5.9- FORMULAÇÕES DE LODO GALVÂNICO E ARGILA (% EM PESO). 34
TABELA 5.10 - FORMULAÇÕES COM LODO GALVÂNICO E VSC (% EM PESO). 36
TABELA 5.11- FORMULAÇÕES COM LODO GALVÂNICO E VBS (% EM PESO). 36
TABELA 6.1– DADOS DE ABSORÇÃO DE ÁGUA E DA RESISTÊNCIA MECÂNICA DOS MATERIAIS CERÂMICOS EMPREGADOS EM TELHAS, BLOCOS CERÂMICOS E PLACAS CERÂMICAS DE REVESTIMENTO. 55
TABELA 6.2 - AVALIAÇÃO DA QUANTIDADE DE BÁRIO E CROMO LIBERADOS DURANTES OS ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO PARA AS FORMULAÇÕES QUEIMADAS NA TEMPERATURA DE 1050ºC. 56
TABELA 6.3 - AVALIAÇÃO DA QUANTIDADE DE BÁRIO, CROMO, ALUMÍNIO, FERRO, MANGANÊS E ZINCO LIBERADOS DURANTES OS ENSAIO DE SOLUBILIZAÇÃO PARA FORMULAÇÕES QUEIMADAS NA TEMPERATURA DE 1050ºC. 57
TABELA 6.4 - AVALIAÇÃO DA QUANTIDADE DE BÁRIO, CROMO, ALUMÍNIO, FERRO, MANGANÊS E ZINCO LIBERADOS DURANTES OS ENSAIO DE EMISSÕES GASOSAS PARA FORMULAÇÕES QUEIMADAS NA TEMPERATURA DE 1050ºC. 58

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AA= Absorção de água

P_{ap}=Porosidade aparente

P_u= peso úmido

P_i= peso imerso

P_s= peso seco

RL= Retração linear de queima

L_s= Comprimento após secagem

L_q= Comprimento após queima

σ= tensão máxima de ruptura

P= carga máxima aplicada

b= base do corpo-de-prova

d= altura do corpo-de-prova

l= distância entre os apoios superiores

L=distância entre os apoios inferiores

NBR - Normas Brasileiras

ABNT – Associação brasileira de normas técnicas

ATD – Análise Térmica Diferencial

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

FEPAM – Fundação Estadual de proteção Ambiental Luis Roesler - RS

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

ASTM- American Society for Testing and Materials.

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

RM – resistência mecânica

VBS – vidro borossilicato

VSC – vidro sodocálcico

L – lodo

V – vidro

RESUMO

Neste trabalho, foi investigada a incorporação de lodo galvânico na formulação de massas cerâmicas para a produção de cerâmica vermelha. O lodo galvânico foi gerado em uma indústria do município de Santa Cruz do Sul – RS. Como agentes de sinterização, foram empregados dois tipos de vidro: o sodocálcico (VSC) e o borossilicato (VBS).

Inicialmente, foram formuladas massas cerâmicas com argila, nas quais era adicionado lodo galvânico nas proporções de 0%, 2%, 5%, 10%, 15%, 20% e 30% em peso. As massas cerâmicas foram então conformadas por prensagem e queimadas a 850°C, 950°C, 1050°C e 1150°C, em forno elétrico tipo mufla, a uma taxa de aquecimento de 150°C/h e patamar de 2h. Em um segundo momento, foi investigada a adição de vidro (VSC ou VBS), em teores de 10%, 15% e 20% em peso. A massa cerâmica assim formulada foi então prensada e queimada nas temperaturas de 950°C, 1050°C e 1150ºC, com a mesma taxa de aquecimento e patamares anteriormente. Após, foram determinadas propriedades mecânicas (resistência mecânica à flexão) e propriedades físicas (absorção de água e retração linear). Complementarmente, foi avaliada a imobilização no corpo cerâmico de elementos perigosos presentes no lodo galvânico, por ensaios de lixiviação (ABNT NBR 10.005), solubilização (ABNT NBR 10.006) e emissões gasosas na queima.

Os resultados indicaram que os materiais obtidos comportaram-se tipicamente como materiais cerâmicos tradicionais, isto é, um aumento da temperatura de queima concorre para uma diminuição da absorção de água e um aumento da retração linear. Os corpos cerâmicos formulados com argila e lodo galvânico apresentaram propriedades que lhes permitem ser utilizados para fabricação de telhas e blocos cerâmicos. A adição de lodo galvânico e vidro proporcionou um aumento de cerca de 44% na RM em relação aos corpos cerâmicos apenas com argila (AP), para a mesma temperatura de queima de 1050°C. A análise da estabilidade nos corpos cerâmicos investigados de espécies químicas que concorreriam para um risco de contaminação ambiental indicou que os corpos cerâmicos contendo VBS foram os que menores índices de lixiviação/solubilização em meio aquosos apresentaram, compatíveis aos preconizados pela NBR 10.004.

ABSTRACT

This work investigated the incorporation of galvanic sludge in the formulation of ceramic mass for the production of red ceramics. The galvanic sludge was generated in an industry in Santa Cruz do Sul - RS. Two types of glass were used as sintering agents, such as soda lime (VSC) and borosilicate (VBS).

Initially, ceramic bodies were made with clay, in which galvanic sludge was added in proportions of 0%, 2%, 5%, 10%, 15%, 20% and 30% by weight. The samples were then shaped by pressing and sintering at 850°C, 950°C, 1050°C and 1150°C in an electric muffle furnace, at a heating rate of 150°C/h and held at these temperatures for 2h. Afterwards, the addition of glass (VBS or VSC) was investigated at levels of 10%, 15% and 20% by weight. Then, the samples were conformed and sintered at temperatures of 950°C, 1050°C and 1150°C, with the same parameters described above. Thereafter, mechanical properties (flexural strength) and physical properties (water absorption and linear shrinkage) were determined. In addition, we evaluated the immobilization of harmful elements present in the ceramic body by leaching (ABNT NBR 10005), solubilization (ABNT NBR 10006) and gaseous emission tests.

The results indicated that these ceramic bodies behaved typically as traditional ceramic materials, i.e., an increase of firing temperature contributes to a decrease in absorption of water and an increase in linear shrinkage. The samples formulated with clay and galvanic sludge have properties that allow them to be used for production of ceramic bricks and tiles. With the addition of galvanic sludge and glass, there was an increase in flexural strength of about 44% compared to ceramic bodies with clay, for the same temperature of 1050°C. No significant variation of flexural strength was noticed with the increase of the glass content. The stability analysis performed in ceramic samples, which investigated chemical species that cause an environmental risk, indicated that the ceramic bodies containing VBS reported the lowest levels of leaching/solubilization in aqueous environment, thus being compatible with those recommended by the NBR 10004.

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial ao longo das últimas décadas tem gerado grandes quantidades de resíduos inorgânicos tóxicos e perigosos, por exemplo, cinzas volantes de usinas termelétricas, escórias metalúrgicas, pós de aciaria e lamas de diferentes origens (COLOMBO *et al.*, 2003).

Uma das maiores preocupações nos países desenvolvidos, tanto do ponto de vista ambiental como do econômico, é o tratamento dos montantes de cada vez mais resíduos, quer de origem industrial ou urbana. Portanto, a busca de valorização e metodologias de reciclagem economicamente viáveis é de extrema importância a fim de contribuir para um desenvolvimento sustentável. Este fato também é apoiado por diversos fatores, tais como a escassez das fontes de matérias-primas, a falta de espaço disponível para aterros e o alto custo de deposição (TRAVAR *et al*., 2009 e JORDAN *et al.*, 2002).

A utilização de resíduos como matéria-prima secundária, em diferentes processos industriais, tem sido evidenciada pela necessidade de se obter alternativas que permitam a destinação e/ou aplicação segura desses resíduos.

Processos de solidificação/estabilização vêm sendo usados crescentemente como opção de tratamento de uma variedade de resíduos sólidos, com o objetivo de imobilizar os elementos contaminantes presentes nos mesmos (NEUFELD *apud* BASEGIO, 2007). Estes processos são geralmente mais apropriados no tratamento de materiais contendo resíduos inorgânicos, principalmente aqueles que contêm metais perigosos (PINERO *apud* BASEGIO, 2007).

Segundo Balaton (2002), a incorporação de resíduos em materiais cerâmicos deve levar em consideração alguns aspectos importantes, que dizem respeito à compatibilidade entre o resíduo e o material cerâmico, assim como a compatibilidade do produto obtido com o meio ambiente. Conforme Modesto (2003), isto significa dizer que o uso de um resíduo como matéria-prima secundária não deve comprometer o produto final, em relação a parâmetros estabelecidos para qualidade do produto, e nem tão pouco causar qualquer tipo de dano ambiental.

A incorporação em cerâmica vermelha tem se mostrado uma solução ambientalmente correta para a reutilização de uma grande variedade de resíduos sólidos (SEGADÃES *et al.*, 2004 e DONDI, 2004). Monteiro (2007) estudou os

efeitos de resíduos oleosos derivados do processo de separação de petróleo incorporados em diferentes produtos de cerâmica vermelha para a construção civil. Basegio (2009) investigou a imobilização de íons de cromo provenientes da incineração de aparas de couro curtido através de corpos cerâmicos vitrificados. Vieira (2006) avaliou o efeito da incorporação de resíduos finos de aço nas propriedades e microestrutura de uma argila caulinítica utilizada para fabricar tijolos e telhas. Monteiro (2008) analisou a influência da temperatura de queima sobre as propriedades tecnológicas de uma cerâmica vermelha feita de uma argila caulinítica incorporada com um lodo de estação de tratamento de água. Christogerou (2009) estudou as propriedades tecnológicas de corpos cerâmicos formulados com resíduos de boro e argila.

As indústrias de galvanoplastia possuem alto potencial poluidor por gerarem efluentes contendo elevados teores de metais pesados. O método de tratamento de efluente mais difundido atualmente é o físico-químico, que consiste na precipitação de metais na forma de hidróxidos pouco solúveis, gerando um resíduo sólido, chamado de lodo galvânico, contendo metais do efluente tratado. Este resíduo está listado como perigoso na norma brasileira de classificação de resíduos NBR 10004 (ARSAND, 2005). Isto se deve à elevada mobilidade de metais como o cromo, níquel, cobre e zinco presentes nestes resíduos.

A incorporação de resíduos de galvanoplastia a massas cerâmicas também já foi objeto de estudos por alguns autores. Balaton *et al.* (2002) pesquisaram a incorporação de lama galvânica em uma massa de cerâmica vermelha. Os resultados mostraram a viabilidade técnica para a incorporação deste resíduo, sendo uma boa alternativa para sua inertização.

Basegio *et al.* (2007) avaliaram o potencial de uso do lodo de galvanoplastia na obtenção de produtos cerâmicos tradicionais. Foram utilizadas como matérias-primas: argila vermelha, lodo de galvanoplastia (proveniente de uma empresa de tratamento de metais) e vidro sodocálcico. Os resultados obtidos indicaram a possibilidade de se obter materiais cerâmicos com propriedades compatíveis com produtos comerciais.

Mymrin *et al.* (2006) desenvolveram um novo tipo de cerâmica baseado em resíduos de processo galvânico – lodo de galvanização eletrolítico e vidro de jateamento que foram obtidos em uma empresa metalúrgica, situada em Curitiba,

combinado com areia de fundição e uma argila local. Os resultados das propriedades tecnológicas dos produtos obtidos, embora sem referência a especificações da norma para produtos comerciais, indicaram também a possibilidade da incorporação dos resíduos investigados na fabricação de tijolos e lajotas.

Em outro trabalho, Magalhães (2003) utilizou uma mistura de duas argilas vermelhas e quatro lamas produzidas pelo tratamento físico-químico de águas residuárias geradas por diferentes plantas de galvanização. Os resultados mostraram que a quantidade relativa de lodo na mistura, a temperatura de queima e o estado de aglomeração da amostra foram considerados os parâmetros mais influentes do processo de inertização.

Em uma avaliação geral dos trabalhos investigativos sobre a incorporação de resíduos industriais em massas cerâmicas, no particular, de lodo galvânico, constatou-se a utilização de processamentos relativamente simples, para a obtenção de produtos sem maiores especificações técnicas e sem maiores restrições na sua formulação, produzidos em grandes quantidades (o que permitiriam a incorporação proporcional de resíduos). No processamento cerâmico, ainda, a fase de queima, fundamental para consolidação das partículas, promove: (a) a volatilização de compostos perigosos, (b) mudança nas características químicas dos materiais e (c) imobilização de elementos potencialmente tóxicos e perigosos por meio da fixação na fase vítrea.

No processamento cerâmico, é essencial que se possa traçar uma relação entre parâmetros processuais, como matéria-prima, conformação e condições de queima (tempo e temperatura), e as propriedades finais desejadas, controlando-as através da obtenção de uma microestrutura mais adequada para fazer frente às condições de serviço a que o material se destina. O uso como matéria-prima de resíduos industriais, como o lodo galvânico aqui investigado, adicionados a argilas, não modifica essa relação, aumentando, porém a tarefa, pois surge a questão da imobilidade no corpo cerâmico de elementos perigosos comumente presentes nesses resíduos. Não podem esses elementos migrarem do corpo cerâmico ao meio ambiente, em quantidades que comprometam o meio-ambiente.

É nesse contexto que se insere o presente trabalho, ao buscar subsídios que levem ao entendimento de fenômenos que controlam não só a obtenção dos corpos

cerâmicos com propriedades típicas aos obtidos a partir de argilas, aditivadas com lodo galvânico, como também da imobilização de elementos químicos através da vitrificação pela temperatura da massa cerâmica durante sua queima.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é obter corpos cerâmicos convencionais de cerâmica vermelha, utilizando lodo galvânico de uma indústria metalúrgica, situada na cidade de Santa Cruz do Sul/RS, na formulação dos mesmos e analisá-los quanto a propriedades de interesse tecnológico e ambiental.

2.1 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo deste trabalho foram propostos os seguintes objetivos específicos:

i) Caracterizar o lodo galvânico proveniente do processo de galvanização;

ii) Formular e caracterizar as massas cerâmicas, utilizando-se lodo galvânico, argila e vidro (sodocálcico ou borossilicato);

iii) Definir as curvas de queima para obtenção de corpos cerâmicos;

iv) Caracterizar os materiais obtidos;

v) Avaliar a compatibilidade ambiental dos corpos cerâmicos obtidos.

3 LIMITAÇÕES DA PESQUISA

A investigação científica realizada neste trabalho apresenta limitações quanto a sua interpretação. Entre essas, destacam-se:

i) O lodo galvânico utilizado é referente a uma amostragem pontual, podendo variar quanto a sua composição química, mineralógica e granulométrica.

ii) As argilas utilizadas no preparo das massas cerâmicas foram adquiridas por uma empresa de Porto Alegre – RS, sendo a amostragem aleatória.

ii) A conformação dos corpos cerâmicos foi feita por prensagem uniaxial. A utilização de outros processos de conformação pode acarretar em modificações na sua densificação e formação da microestrutura.

iii) O processo de queima utilizado em forno elétrico tipo mufla difere dos fornos utilizados em escala industrial, quanto à dimensão, tipo de combustível e gradientes de temperatura.

iiii) A curva de queima utilizada foi definida em pré-testes de laboratório tendo como critério de definição fatores outros do que os utilizados em escala industrial, como produtividade, consumo de energia, movimentação de carga, entre outros.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Resíduos Sólidos

Resíduos são o resultado da atividade humana seja de que natureza for: industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços, ou mesmo da varrição de vias públicas. Os resíduos podem apresentar-se nos estados sólido, gasoso e líquido.

A forte industrialização e o aumento do poder aquisitivo das populações, de forma geral, vêm acelerando a geração de grandes volumes de resíduos sólidos, principalmente nos grandes centros urbanos. Aqueles considerados não reutilizáveis eram chamados, até passado recente, de lixo (BIDONE e POVINELLI, 1999).

4.1.1 A Classificação dos Resíduos Sólidos Segundo as NBR's

Os resíduos são classificados quanto ao risco potencial ao meio ambiente e à saúde pública em função das suas características. As normas que regem a correta disposição dos resíduos sólidos são: NBR 10.004 (Classificação), NBR 10.005 (Lixiviação) e NBR 10.006 (Solubilização).

Conforme a Norma ABNT 10.004, os resíduos são classificados em:

Resíduos classe I - Perigosos

Aqueles que apresentam periculosidade, característica apresentada por um resíduo que, em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas, pode acarretar:

a) risco à saúde pública, provocando mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices;

b) riscos ao meio ambiente, quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada.

Resíduos classe II - Não perigosos

- **Resíduos classe II A - Não inertes**

Aqueles que não se enquadram nas classificações de Resíduos Classe I - Perigosos ou de Resíduos Classe II B - Inertes, nos termos desta norma. Os

Resíduos Classe II A – Não inertes podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.

- **Resíduos classe II B - Inertes**

Quaisquer resíduos que, quando amostrados de uma forma representativa, segundo a ABNT NBR 10007, e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

4.2 Resíduos de Galvanoplastia

A galvanoplastia é uma das tecnologias mais amplamente difundidas para o tratamento de superfícies de metal. O princípio da galvanoplastia é formar eletroquimicamente uma camada fina de metal em uma peça contida em uma solução eletrolítica contendo íons do metal de interesse.

Os metais normalmente utilizados na galvanoplastia são Cr, Sn, Cu, Zn, Ni, Cd e Fe e, para fins especiais, Ag, Au ou Pt. Banhos galvânicos podem ser ácidos ou básicos. Os banhos ácidos contêm principalmente sulfatos, mas também podem conter cloretos, nitratos, óxidos ou carbonatos dos metais mencionados, enquanto os cianetos possuem absoluta maioria para banhos alcalinos. Após certo período de uso, o banho de galvanização pode tornar-se contaminado sendo necessária a sua substituição. Além disso, os efluentes da planta de galvanização contêm as águas de lavagem de produtos acabados e também de resíduos produzidos em processos de pré-tratamento como desengraxe, decapagem, polimento, jateamento e neutralização.

Com essas características, a galvanoplastia representa uma importante fonte potencial de poluição ambiental. Cianetos contidos em banhos básicos são oxidados por meio de cal clorada ou dióxido de cloro (PARGA e COCKE *apud* BEDNARIK, VONDRUSKA e KOUTNY, 2005) ou mesmo Fe (VI) (SHARMA *apud* BEDNARIK, VONDRUSKA e KOUTNY, 2005). As águas ácidas e básicas são posteriormente misturadas. Os metais presentes são então precipitados com cal na forma de óxidos ou hidróxidos e sulfato de cálcio de baixa solubilidade é formado. O lodo galvânico é proveniente do precipitado devido a sua desidratação.

Considerando de forma mais ampla, os principais poluentes gerados no processo de galvanoplastia são emissões gasosas, resíduos sólidos e efluentes líquidos. A Figura 4.1 mostra os pontos de geração de poluentes de um processo galvânico.

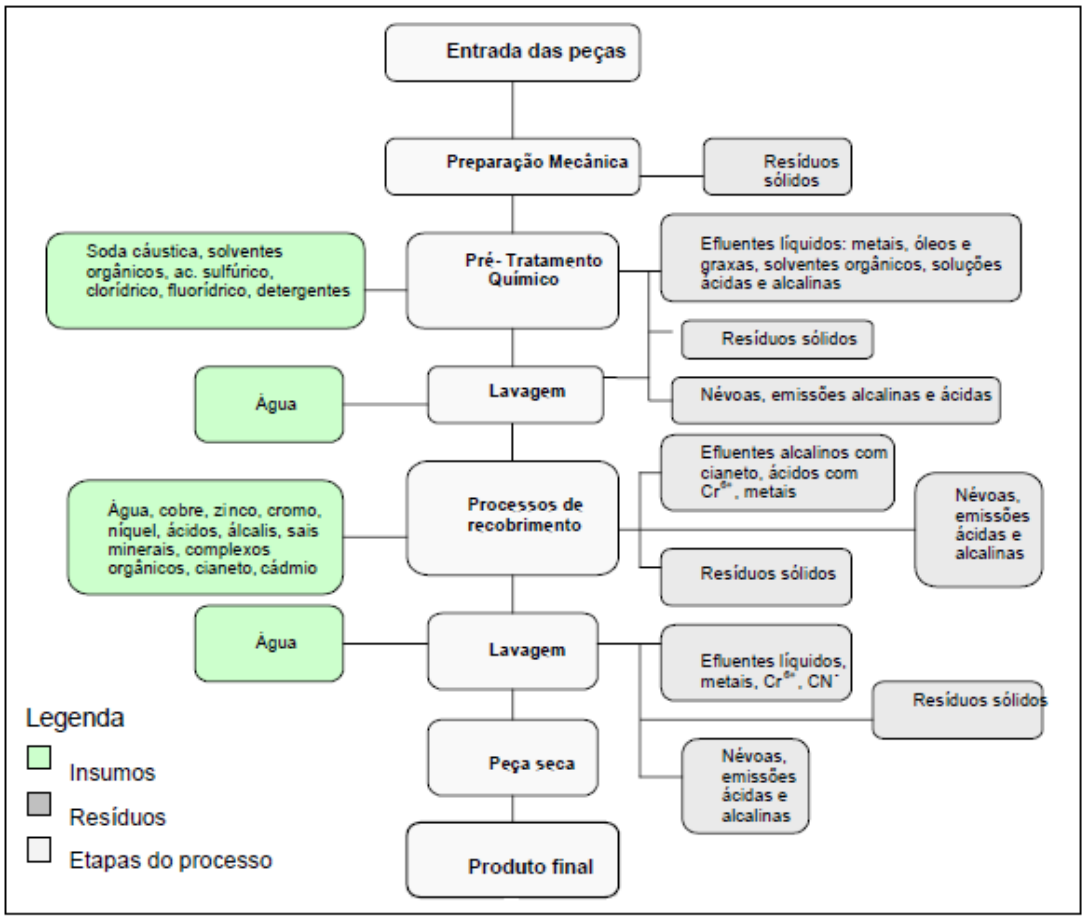

Figura 4.1 - Fluxograma de um processo de galvanoplastia com indicação dos pontos de geração de efluentes. Fonte: Adaptação de INTEC, 2001.

4.2.1 Resíduos Sólidos Gerados no Processo de Galvanoplastia

Os resíduos sólidos gerados na galvanoplastia são constituídos pelos lodos resultantes dos banhos do processo de enxágue, assim como também pelos lodos provenientes de algum sistema de tratamento de águas residuais. A composição destes lodos ou borras é variada, podendo conter metais como níquel, cobre, zinco e outros metais pesados.

Segundo Braile e Cavalcanti (1993) existem outras origens para os resíduos sólidos: i) Sucata de metais ferrosos e não-ferrosos, cavacos; ii) Resíduos de pré-tratamento mecânicos; iii) Precipitação de sólidos em tanques de processo; iv) Lodo

do processo de tratamento de efluentes líquidos; v) Embalagens de produtos químicos; vi) Filtros usados, sacos de ânodos e material diverso. O maior volume de resíduos sólidos está associado à geração do lodo galvânico no processo de tratamento de efluentes líquidos (BERNARDES *et al.*, 2000).

As características dos resíduos sólidos são variadas: os lodos sólidos geralmente são coloridos (azul, verde, laranja tijolo, branco leitoso, marrom acinzentado), com o pH atingindo valores extremos quando não tratado; pós finos dos pré-tratamentos mecânicos, contaminados com metais (óxido de alumínio, cerâmicas e microesferas de vidro), e embalagens plásticas que normalmente são retornáveis ao fornecedor do produto (BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

O lodo galvânico, como resíduo sólido, não pode ser disposto na natureza de qualquer forma. Antes, precisa passar por um tratamento para ser disposto em sua destinação final. O tratamento desse tipo de resíduo pode acontecer por uma ou mais das seguintes formas:

• Convertendo os constituintes agressivos na sua forma menos perigosa ou insolúvel;

• Destruindo quimicamente os produtos indesejáveis;

• Separando da massa de resíduos os constituintes perigosos, com a consequente redução do volume a ser disposto;

• Alterando a estrutura química de determinados produtos, tornando mais fácil sua assimilação pelo meio ambiente.

Segundo Pontes (2000), para a disposição do lodo de uma estação de tratamento de efluentes existe a necessidade de condicionar o lodo para o transporte e disposição, principalmente com relação ao teor de umidade. São geralmente utilizados os seguintes equipamentos: filtro prensa, adensadores de lodo, entre outros equipamentos, já que a redução da umidade tem um impacto direto no custo de disposição do resíduo, pois geralmente paga-se por quilo de lodo a ser depositado nos aterros.

4.3 Processamento Cerâmico Convencional

O processamento cerâmico inicia na preparação das matérias-primas e finaliza com o controle da microestrutura e das propriedades tecnológicas, conforme

o produto cerâmico que se deseja obter. Materiais cerâmicos convencionais têm seu processamento baseado na utilização de argilas.

A argila, devido a sua disponibilidade em grandes quantidades, e suas características de plasticidade, resistência mecânica a verde e após a queima, e possibilidade de conformação por diferentes técnicas de processamento, é a matéria-prima utilizada na fabricação de uma série de artefatos cerâmicos. É possível fabricar peças cerâmicas com diferentes argilas, utilizando-se diversas técnicas de processamento. Entretanto, cada massa cerâmica e cada processamento dão origem a produtos com diferentes propriedades.

As argilas são as principais matérias-primas do processamento cerâmico, quando não as únicas, para a obtenção de produtos para a construção civil (cerâmica estrutural). As argilas utilizadas para a preparação de massas cerâmicas apresentam hidroplasticidade, são de fácil moldagem, e vitrificam a temperaturas relativamente baixas. Uma peça cerâmica densa e resistente pode ser produzida durante a queima sem que ocorra a sua fusão completa, de modo que a sua forma desejada seja mantida. O processamento e as características finais do material cerâmico dependem da composição da argila em argilominerais (CALLISTER, 2009).

Os argilominerais representam os minerais hidratados dispersos nos sistemas argilosos. São compostos lamelares, onde o silício ocupa o centro de um tetraedro em cujos vértices estão átomos de oxigênio, e compostos bidimensionais do alumínio ou magnésio-oxigênio-hidroxila, formando octaedros.

Os principais argilominerais presentes nas argilas são a caolinita, a montmorilonita, a ilita e a clorita. Entre as impurezas presentes mais comuns estão incluídos a sílica e compostos (geralmente óxidos) à base de bário, cálcio, sódio, potássio e ferro, e também alguns materiais orgânicos. A presença dos diversos argilominerais e impurezas nas argilas influem na plasticidade, na água de moldagem e no comportamento durante a secagem e queima. O conhecimento de como cada um dos componentes da argila interfere no processamento é um importante fator para obtenção de produtos cerâmicos com desempenho satisfatório.

4.3.1 Formulação

O ponto de partida para a fabricação de um produto cerâmico é a mistura de matérias-primas, ou seja, a formulação da massa cerâmica, a qual vai sofrer

diversas transformações físico-químicas até a obtenção do corpo cerâmico final. As propriedades da massa cerâmica determinam o comportamento do produto cerâmico durante as etapas do processo de fabricação, e, aliadas aos parâmetros processuais praticados, definem as propriedades finais do produto. As massas utilizadas na indústria de placas cerâmicas para revestimento, por exemplo, são de natureza heterogênea, geralmente, constituídas por matérias-primas com constituintes plásticos e não-plásticos.

O controle das características de cada massa cerâmica é feito através da formulação, onde é possível então, através da mistura de diferentes matérias-primas, corrigir determinadas características dos seus constituintes básicos que, embora sejam indispensáveis para o processamento cerâmico, não devem ser maximizados, sob pena de não se obter um produto final com a economia e/ou qualidade desejadas. Assim, por exemplo, a mesma plasticidade, que permite a conformação da massa cerâmica, tem influência decisiva na secagem, e na geração de defeitos no corpo cerâmico.

A massa cerâmica deve ser definida em função das características do produto final que se deseja obter e do processamento cerâmico que se deseja empregar. Segundo Barba *et al.*, 1997, em geral, uma massa cerâmica deve apresentar:

i) Uma relação de materiais plásticos (como argilas) e materiais não plásticos (como quartzo, feldspato e cinzas) que confira à massa cerâmica uma plasticidade necessária para moldar a peça e dar resistência mecânica a verde;

ii) Facilidade para preparação via úmida dispersa e homogênea;

iii) Uma adequada composição química e mineralógica de maneira que as transformações físico-químicas que ocorrem durante o processo de queima confiram ao corpo cerâmico as características desejadas.

O aprimoramento da formulação da massa cerâmica compreende a aditivação com outros materiais, plásticos e não-plásticos, inertes e não-inertes ao processamento térmico, que devem estar presentes em quantidades adequadas, pois trazem melhorias, por exemplo, no empacotamento de partículas, reduzindo a porosidade a verde e, portanto, a contração na queima.

Assim, o estudo do comportamento de massas cerâmicas necessita de conhecimentos aprofundados desde a seleção de matérias-primas apropriadas até a

etapa final, quando sofrem o tratamento térmico inerente ao processamento cerâmico.

4.3.2 Prensagem

Uma massa cerâmica, contendo geralmente uma pequena quantidade de água ou de outro elemento aglutinante, é compactada na forma desejada, mediante pressão. O grau de compactação é maximizado e a fração de espaço vazio é minimizada pelo uso de partículas maiores e mais finas misturadas em proporções apropriadas (CALLISTER, 2009).

Dos vários processos industriais utilizados no processamento cerâmico, a prensagem uniaxial se tornou o método mais comumente empregado. Isto se deve ao fato deste processo alcançar uniformidade em muitas características básicas necessárias ao produto a verde, que por sua vez são responsáveis pela qualidade do produto final. Esse método é aplicado a formas relativamente simples; contudo, as taxas de produção são altas e o processo é barato (NEGRE e SANCHEZ, 1998).

Na prensagem uniaxial, o pó é compactado em um molde metálico através da pressão que é aplicada ao longo de uma única direção. A peça conformada assume a configuração do molde e do cursor da prensa através do qual a pressão é aplicada.

A operação de prensagem e a microestrutura do corpo verde dependem consideravelmente das características das partículas (tipo, tamanho e formato), dos aglomerados destas partículas (formato, distribuição de tamanho, etc.) e dos aditivos de prensagem (umidade, ligantes, plastificantes, etc.) (NEGRE e SANCHEZ, 1998).

Para que o processo possa ser corretamente executado, o pó deve estar uniformemente distribuído dentro da matriz. Para garantir isso, o pó deve ter boa fluidez e esta característica deve ser observada em cada ciclo de prensagem. A fluidez depende da fricção entre as partículas ou grânulos, os quais por sua vez dependem de características como forma, distribuição de tamanhos, deformabilidade e densidade, assim como de variáveis externas como teor de umidade, e aditivos (NEGRE e SANCHEZ, 1998).

A Figura 4.2 mostra esquematicamente como, mediante a mistura de esferas de diferentes tamanhos, é possível aumentar a compactabilidade em relação à

quantidade proporcional de esferas de um único tamanho. Assim, um dos parâmetros mais importantes para se obter misturas que gerem uma alta compactabilidade é a relação de tamanhos entre as diferentes esferas (BARBA *et al.*, 1997).

Um aumento da compactabilidade da peça conduz a obtenção de uma maior resistência mecânica, diminuindo os riscos de problemas durante todas as etapas prévias à queima, nas quais as peças são manipuladas ou se encontram submetidas a tensões. Ressalta-se que a microestrutura a verde deveria ser bastante uniforme, não só localmente, mas no produto como um todo, pois algumas não homogeneidades podem apresentar efeitos adversos no produto sinterizado final (MATSUMOTO, 1991).

Quanto à compactabilidade de argilas, pode-se afirmar que é função da distribuição de tamanhos de partículas, constituída de distribuições correspondentes dos distintos minerais que a compõe. A distribuição de tamanhos maiores corresponde aos materiais não-plásticos, enquanto que de tamanhos menores se atribui ao mineral argiloso. Representando-se cada uma destas distribuições por seu diâmetro característico, é possível estimar de forma qualitativa a compactabilidade que proporcionam estas matérias-primas.

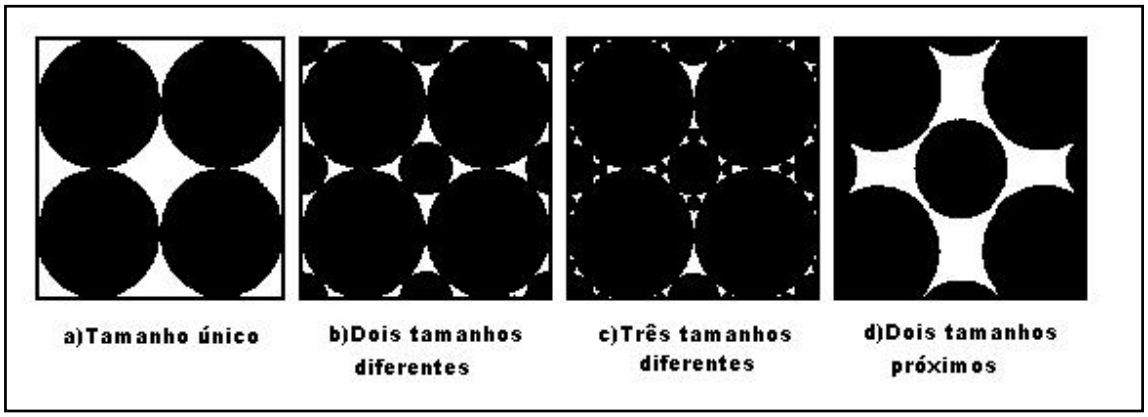

Figura 4.2 - Representação esquemática do empacotamento de esferas de diferentes tamanhos (BARBA *et al.*, 1997).

Pode-se concluir, portanto, que massas cerâmicas argilosas que apresentam uma ampla distribuição de tamanhos de partículas (coexistindo partículas grandes e pequenas) são as que proporcionam uma maior compactação da massa cerâmica.

4.3.3 Secagem

A secagem é a retirada da água utilizada durante a etapa de conformação. A retirada dessa água ocorre somente por evaporação na superfície da peça. Por esta razão, a água do interior da peça deve migrar para a superfície por meio dos poros interligados. Tanto a evaporação quanto a migração por capilaridade são aceleradas pelo aquecimento (FACINCANI, 1993).

Na indústria cerâmica tradicional, utiliza-se argilas que constituídas essencialmente de silicoaluminatos hidratados naturais, mais ou menos complexos. A peça cerâmica conformada é composta por partículas isoladas, separadas umas das outras por camadas muito delgadas de água. Essa água ao ser retirada deixa vazios que serão ocupados pelas partículas que se aproximam, provocando uma redução no volume da peça. Portanto, quanto maior a quantidade de água utilizada para a conformação, maior será a contração na secagem (BARBA *et al.*, 1997).

4.3.4 Queima

Durante a queima, a peça moldada apresenta uma contração em volume e experimenta uma redução em sua porosidade, juntamente com uma melhoria da sua integridade mecânica. Essas alterações ocorrem mediante a coalescência das partículas de pó para formar uma massa mais densa, em um processo conhecido por sinterização (CALLISTER, 2009).

A sinterização é, de fato, um processo de uma fundamental importância na medida em que através dela é possível se controlar a porosidade da peça e o tamanho de grãos (NAVARRO, 2001). Falhas ou defeitos não observados anteriormente se manifestarão, embora o próprio tratamento térmico, quando não apropriado, possa introduzir outros defeitos (PENNISI, 1991).

A queima é um fenômeno dependente do tempo e da temperatura. A densificação é resultante da sinterização/vitrificação da estrutura, o que determina as propriedades tecnológicas finais do corpo cerâmico, ajustadas à aplicação a qual se destina (YAN, 1991).

Existem várias regiões distintas em uma curva típica de queima que são críticas e deveriam ser consideradas para a otimização do processo de queima. A composição química da peça cerâmica determinará que região da curva de queima é

a mais crítica. Dependendo da composição do material, podem ser observadas reações como a perda da água higroscópica e a desoxidrilação da água estrutural, presente em argilominerais, por exemplo. Outras reações comuns incluem a oxidação dos materiais orgânicos e as reações reversíveis do estado sólido durante o ciclo de queima, tais como transformações de fase e transição vítrea (PENNISI, 1991).

Em uma escala microestrutural, a sinterização ocorre enquanto crescem pescoços coesivos nos pontos de contato entre as partículas (Figura 4.3). As partículas sinterizam por movimentos atômicos que agem para eliminar a alta energia superficial associada a um pó não sinterizado. A energia superficial é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula. Assim, partículas pequenas têm mais energia e sinterizam mais rapidamente do que partículas grandes (GERMAN, 1991).

A força-motriz para a interdifusão das partículas é a procura por uma forma com o mínimo de área superficial, este é provavelmente o maior mecanismo de ligação (BUDINSKI, 1999).

Muitas variáveis influenciam a taxa de sinterização, a densificação e o desenvolvimento microestrutural. Estas incluem a densidade inicial, o tamanho de partícula, a distribuição de tamanho, a forma da partícula, os agregados de partículas e o grau de aglomeração, a atmosfera de sinterização, o tempo, a temperatura e a taxa de aquecimento (YAN, 1991; GERMAN, 1991).

A difusão é aparentemente o principal mecanismo de sinterização seca de fases cristalinas. Como é um processo termicamente ativado, significa que deve existir um mínimo de energia necessária para os movimentos atômicos ou iônicos além de sítios disponíveis a esta movimentação. Os átomos ou íons devem atingir uma energia igual ou acima da energia de ativação necessária para romper ligações a partir dos sítios presentes e se mover para outros sítios disponíveis. A sinterização é mais rápida em temperaturas maiores devido ao aumento do número de átomos ativos e sítios disponíveis. Muitos meios de transporte de massa podem ser ativados durante a sinterização. O transporte por volume proporciona a densificação, enquanto o transporte por superfície contribui para ligação entre partículas sem densificação.

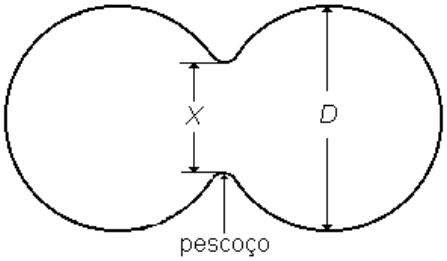

Figura 4.3 - Formação do pescoço em um modelo esquemático de duas partículas, onde *X* é o diâmetro do pescoço e *D*, o diâmetro da partícula (GERMAN, 1991).

Aditivos, como os formadores de fases vítreas, podem ser empregados para promover uma fase líquida que intensifique a taxa de sinterização. A sinterização por fase líquida é uma opção atrativa para muitos materiais cerâmicos, devido à redução do ciclo de queima, promovendo densificação e melhorando as propriedades finais.

Na sinterização por fase líquida, é possível a formação de um líquido devido às diferentes faixas de fusão dos componentes ou de uma fase de baixo ponto de fusão (incluindo a fase vítrea). Em tais sistemas, o líquido pode proporcionar um rápido transporte de matéria e, portanto, uma rápida sinterização. Assim, o transporte difusivo para os átomos sólidos dissolvidos no líquido seria suficiente para assegurar uma rápida sinterização. A formação de um filme líquido proporciona o benefício de uma tensão superficial atuando para auxiliar na densificação e na eliminação dos poros.

Com o aquecimento crescente, a fase sólida se dissolve na fase vítrea e a quantidade desta cresce até a saturação com o componente sólido. A fase vítrea torna-se, então, um carregador de átomos da fase sólida em um processo denominado solução-reprecipitação, quando as partículas pequenas se dissolvem e reprecipitam em partículas maiores. A fase sólida pode alcançar uma maior densificação através da acomodação das formas das partículas que permitem melhor empacotamento. Consequentemente, a microestrutura sinterizada consiste de grãos sólidos em contato com uma matriz vítrea (solidificada) dispersa entre os grãos (GERMAN, 1991).

Com excesso de aquecimento, a fase vítrea pode concorrer para a deformação do corpo cerâmico, ou mesmo o fenômeno denominado de “fervura”, quando os silicatos presentes na fase vítrea formam bolhas, que coalescem no interior do corpo cerâmico.

4.3.5 Propriedades e Microestrutura

O comportamento mecânico dos materiais cerâmicos apresenta algumas características como a fratura frágil, a ausência de deformação plástica e a baixa tenacidade. Além disso, existe uma grande dispersão nos resultados das propriedades, o que ocorre principalmente devido ao grande número de defeitos existentes nestes materiais, defeitos estes intrínsecos aos processos típicos de fabricação.

O conjunto de propriedades de um material cerâmico é determinado por sua microestrutura. Os cerâmicos podem ter várias fases, de diferentes tamanhos de grão. Uma análise da microestrutura pode fornecer informações importantes para uma boa compreensão das propriedades dos materiais. Os critérios de avaliação da microestrutura incluem número e identificação das fases presentes, inclusive a porosidade, as quantidades relativas de cada fase presente e características como forma, tamanho e orientação destas fases. Além dos defeitos intrínsecos, outros parâmetros podem ser responsáveis pela diminuição ou aumento da resistência mecânica de um cerâmico, tais como presença de uma fase vítrea, fases cristalinas dispersas ou, ainda, o tipo de fundente empregado na massa cerâmica.

4.4 Vitrificação como Processamento Cerâmico Utilizando Resíduos

4.4.1 Definição

O processo genérico para a obtenção de materiais cerâmicos visando a imobilização de resíduos em estruturas vitrificadas, ou com grande quantidade de fase vítrea, baseia-se na incorporação de resíduos em massas ricas em sílica e/ou fundentes, os vidros e os silicatos cristalinos lixiviam muito lentamente sob ação de água, fazendo com que os produtos obtidos sejam, geralmente, considerados materiais seguros quanto à disposição final e não requerem uma contenção secundária.

A vitrificação é uma tecnologia bem estabelecida e que envolve a conversão dos resíduos de forma estável e homogênea de vidro através de um tratamento térmico da fusão.

As principais vantagens do processo de vitrificação são (COLOMBO *et al.*, 2003):

i) Vidros inorgânicos podem incorporar grandes quantidades de íons de metais pesados, promovem uma ligação química dentro da sua rede inorgânica amorfa;

ii) Os vidros obtidos são inertes em relação à maioria dos agentes químicos e biológicos, para que eles possam ser eliminados de aterros sanitários ou usados sem problemas em estradas, pavimentos, taludes, etc.;

iii) O processo de vitrificação pode aceitar resíduos de diferentes composições e formas, tais como líquidos, lamas, sólidos ou suas misturas;

iv) O processo de vitrificação promove uma grande redução no volume dos resíduos.

A vitrificação está se tornando cada vez mais a opção de solução para o problema de disposição de resíduos perigosos contendo quantidade substancial de metais pesados e/ou orgânicos poluentes (BERNSTEIN *et al.*, 2002). É um processo já bem conhecido para inertização de resíduos radioativos devido à alta estabilidade química dos materiais vítreos por sua considerável redução de volume (FERRARRIS *et al.*, 2001).

Entre outros aspectos positivos desta alternativa de imobilização, está a flexibilidade do processo (vários resíduos podem ser tratados como, por exemplo, sedimentos, cinzas leves); muitas vezes dispensa tratamento prévio; redução do volume, pela fusão/vitrificação da massa; e o custo do processo, o qual pode ser mais baixo do que sua disposição em aterros, pois eventualmente pode-se obter um produto destinado a aplicações como, por exemplo, na construção civil (tijolos, revestimentos cerâmicos). Entretanto, este processo apresenta algumas desvantagens, tais como:

i) Evaporação e dispersão de alguns constituintes, especialmente os metais, antes de se incorporarem à fase vítrea, caso o processo ocorra a altas temperaturas;

ii) Alto consumo de energia, uma vez que o uso de energia para o processamento cerâmico é intensivo;

iii) Necessidade de tecnologia e equipamentos para o processamento cerâmico, além de mão-de-obra especializada.

4.4.2 Estrutura Vítrea

Vidro compreende uma ampla definição genérica de substâncias com aparência de corpos sólidos, proporcionada pela sua rigidez, mas que não podem ser consideradas como tal, pois não tem a estrutura cristalina característica deste estado. A desordem estrutural assemelha o vidro a um líquido, mas sua elevada viscosidade não permite defini-lo como tal (NAVARRO, 1991).

Os vidros de sílica são compostos por redes tridimensionais, cuja unidade básica é o tetraedro silício-oxigênio (Figura 4.4). Nesta unidade, um átomo de silício está ligado a quatro átomos de oxigênio dispostos espacialmente formando um tetraedro (AKERMAN, 2000). A estrutura do vidro é construída pela divisão dos cantos destes tetraedros, os quais se unem para formar uma rede infinita tridimensional com falta de simetria ou ordem a longo alcance (Figura 4.5). Para manter a neutralidade, cada canto do oxigênio é dividido por apenas dois tetraedros; consequentemente, a estrutura é bastante aberta (WEST, 1984). A distância média entre os átomos de silício é cerca de 3,6 Å e não há ordem entre estes átomos a distâncias superiores a 10 Å (AKERMAN, 2000).

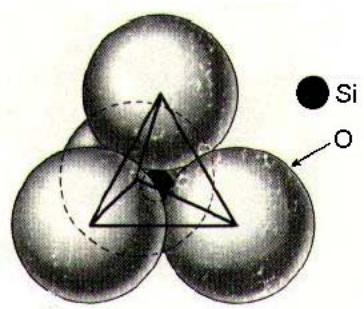

Figura 4.4 - Unidade básica da rede de sílica (AKERMAN, 2000).

Os vidros de silicatos têm sua viscosidade bastante reduzida em relação aos vidros de sílica. Sua estrutura e propriedades dependem da natureza do segundo óxido adicionado. Os óxidos modificadores de rede, tais como alcalinos e alcalino-terrosos, quebram gradualmente a rede de sílica, tanto mais quanto mais são adicionados (WEST, 1984). O aporte destes óxidos é geralmente feito na forma de carbonatos. A adição de alcalinos diminui a resistência química do vidro e, em altas concentrações, este poderá ser solúvel em água (AKERMAN, 2000).

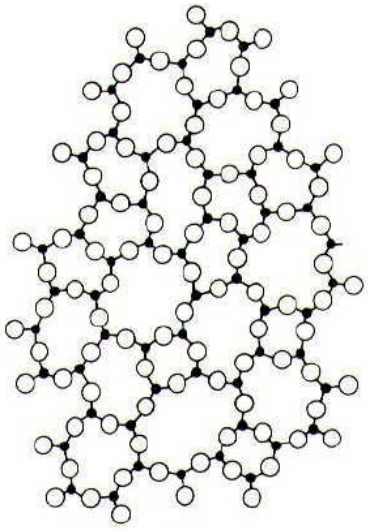

Figura 4.5 - Sílica vítrea (AKERMAN, 2000).

A variação das propriedades com a composição pode ser avaliada, com certa aproximação, em função da concentração dos componentes. A Figura 4.6 apresenta, de forma esquemática e qualitativa, como as propriedades de um vidro podem variar com o aumento dos óxidos constituintes. Por exemplo, aumentando-se o óxido de sódio, há um aumento da fluidez, da expansão e da solubilidade do vidro, mas por outro lado, há uma diminuição da sua resistência química. A alumina aumenta a resistência química e a viscosidade do vidro. Já o óxido de cálcio favorece a devitrificação.

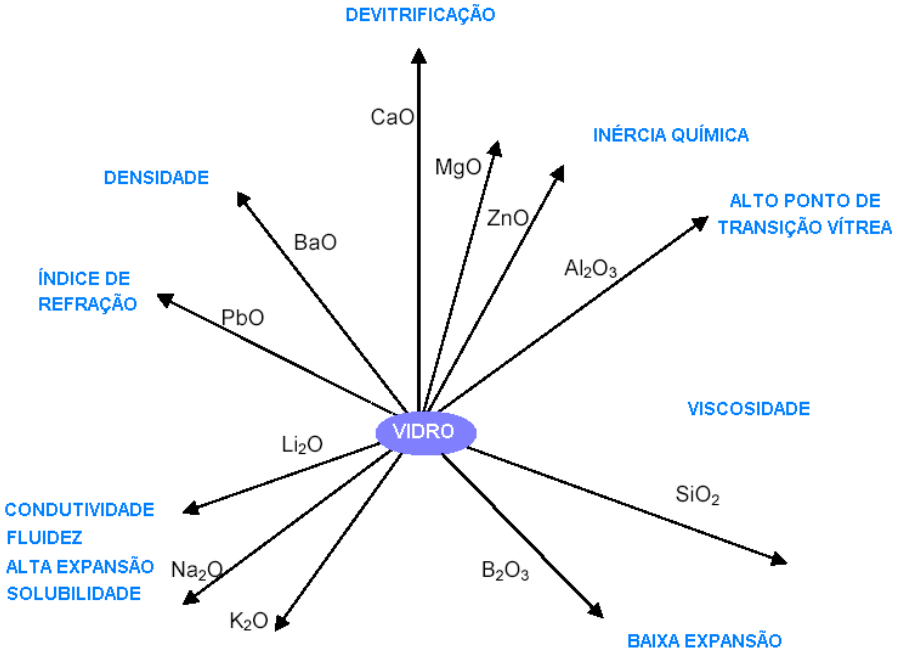

Figura 4.6 - Funções relativas dos óxidos no vidro (adaptado de AKERMAN, 2000).

4.4.3 Propriedades

Sob resfriamento, um vidro aumenta progressivamente sua viscosidade sem, contudo, existir uma temperatura específica na qual o líquido se transforma em um sólido, como ocorre nos materiais cristalinos (temperatura *liquidus*). A Figura 4.7 ilustra essa variação (NAVARRO, 1991).

Em materiais cristalinos, existe uma diminuição descontínua no volume na temperatura de fusão T_m. Entretanto, em materiais vítreos, o volume diminui continuamente com a redução da temperatura e se observa uma ligeira diminuição na inclinação da curva, no ponto denominado *temperatura de transição vítrea*, *Tg*. Abaixo desta temperatura, o material é considerado um vidro; acima, é primeiramente um líquido superesfriado e finalmente um líquido (SCHOLZE, 1991).

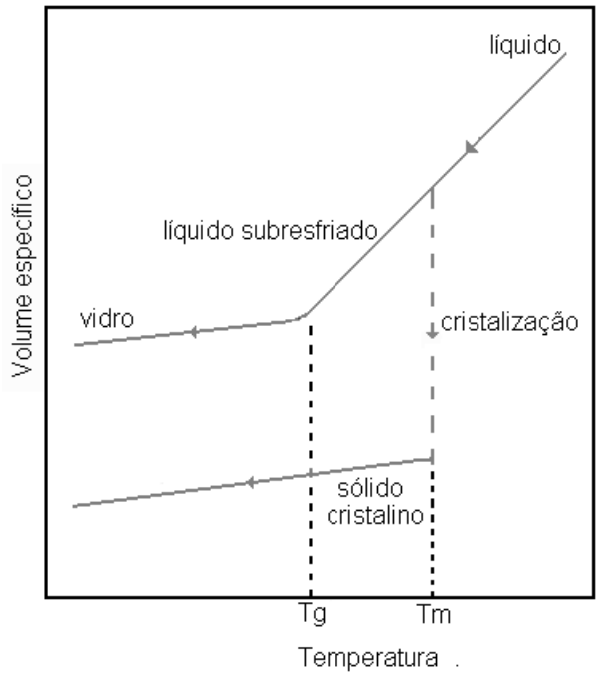

Figura 4.7 - Variação do volume específico em função da temperatura para materiais cristalinos e não-cristalinos (NAVARRO, 1991).

Nesse contexto, as características de viscosidade em função da temperatura são essenciais na tecnologia do vidro. A Figura 4.8 apresenta o gráfico do logaritmo da viscosidade em função da temperatura para os vidros de sílica fundida, alta sílica, borossilicato e sodocálcico. Na escala da viscosidade, muitos parâmetros são importantes:

i) Ponto de fusão: corresponde a temperatura na qual a viscosidade é 100P; o vidro é fluido o suficiente para ser considerado um líquido;

ii) Ponto de trabalho: representa a temperatura na qual a viscosidade é 10^4P; o vidro é facilmente deformado nesta viscosidade;

iii) Ponto de amolecimento: é a temperatura na qual a viscosidade é $4X10^7$P, é a máxima temperatura na qual uma peça de vidro pode ser manuseada sem causar alterações dimensionais significativas;

iv) Ponto de recuperação (recozimento): é a temperatura na qual a viscosidade é 10^{13}P; nesta temperatura, a difusão atômica é suficientemente rápida, permitindo a remoção de qualquer tensão residual no intervalo de 15 minutos;

v) Ponto de deformação: corresponde a temperatura na qual a viscosidade torna-se $3X10^{14}$P; em temperaturas abaixo deste ponto, a fratura ocorrerá antes do começo da deformação plástica. A temperatura de transição vítrea está acima deste ponto.

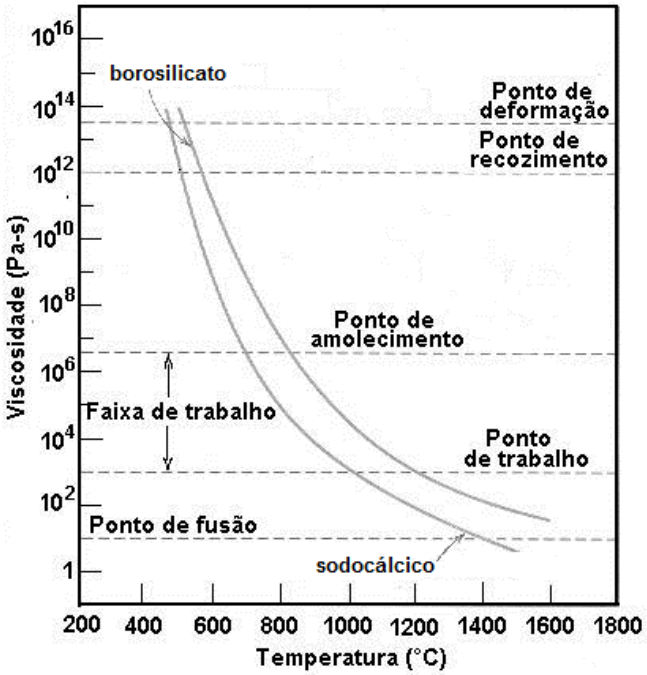

Figura 4.8 - Logaritmo da viscosidade em função da temperatura para os vidros sodocálcico e borossilicato (adaptado de CALLISTER, 2009).

As propriedades dos vidros são definidas dentro da faixa de trabalho – entre as temperaturas de trabalho e amolecimento. As temperaturas nas quais ocorre cada um destes pontos dependem da composição do vidro. Por exemplo, o ponto de amolecimento para os vidros sodocálcicos é cerca de 700°C e cerca de 900°C para os vidros de borossilicato (CALLISTER, 2009).

5 Metodologia

A metodologia consistiu, inicialmente, da caracterização das matérias-primas – lodo galvânico, vidro e argila. A seguir, foram realizadas formulações com estes materiais, visando avaliar seu potencial como matéria-prima para a obtenção de um produto cerâmico convencional.

5.1 Caracterização das Matérias - Primas

A Figura 5.1 apresenta o fluxograma relativo à etapa de preparação e caracterização das matérias-primas.

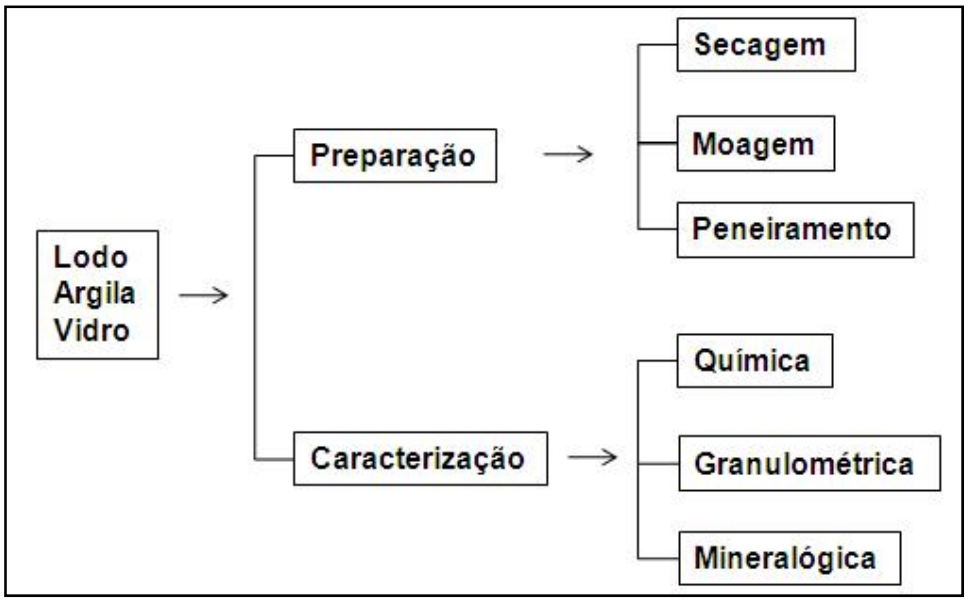

Figura 5.1 - Fluxograma representativo das etapas de preparação e caracterização das matérias-primas utilizadas neste trabalho.

5.1.1 Lodo Galvânico

O lodo galvânico foi fornecido por uma indústria metalúrgica, situada na cidade de Santa Cruz do Sul-RS. Para o desenvolvimento deste trabalho foi empregado um lote de 10 kg de lodo. Este foi inicialmente seco em estufa elétrica a 110 ± 5°C, até a retirada da umidade presente, visando uma moagem a seco em moinhos de bolas. O material foi moído até 100% passante pela peneira 80 ABNT (abertura de 180 μm). Após moagem, foi procedida a caracterização do lodo galvânico através de análise química e granulométrica.

O resíduo é composto por sais metálicos precipitados na forma de hidróxidos e classificado pela ABNT NBR 10004 como Resíduo Classe I – Perigoso. A Figura 5.2 apresenta o aspecto do resíduo coletado antes e após moagem. A Tabela 5.1 apresenta a caracterização química do lodo galvânico, realizada por fluorescência de raios X, dada em óxidos.

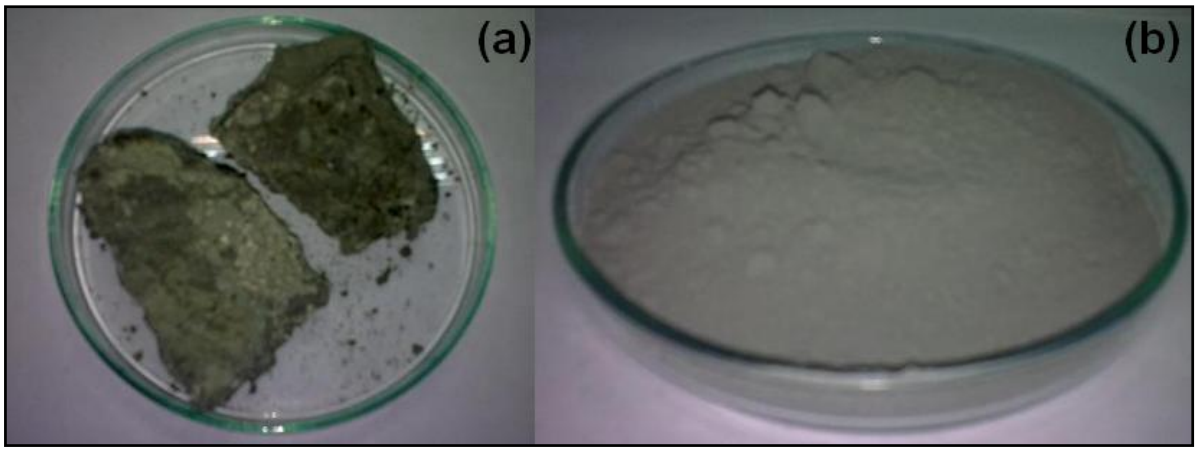

Figura 5.2 - Aspecto do lodo galvânico, (a) lodo galvânico antes da moagem e (b) lodo galvânico após processo de moagem.

Tabela 5.1 - Composição química por fluorescência de raios X do lodo galvânico (em óxidos).

Óxido	Lodo galvânico (%)
SiO_2	6,192
Al_2O_3	2,712
Fe_2O_3	7,869
P_2O_5	26,218
K_2O	1,198
CaO	30,676
NiO	11,696
Cr_2O_3	8,861
SO_3	3,813
ZrO_2	0,091
Br	0,057
SrO	0,387
ZnO	0,13
MoO_3	0,10
Total	99,38

A Figura 5.3 e a Tabela 5.2 apresentam o resultado da análise granulométrica do lodo galvânico realizada por difração a *laser*. O lodo galvânico utilizado neste trabalho apresentou, após moagem, um tamanho médio de 15,31 μm.

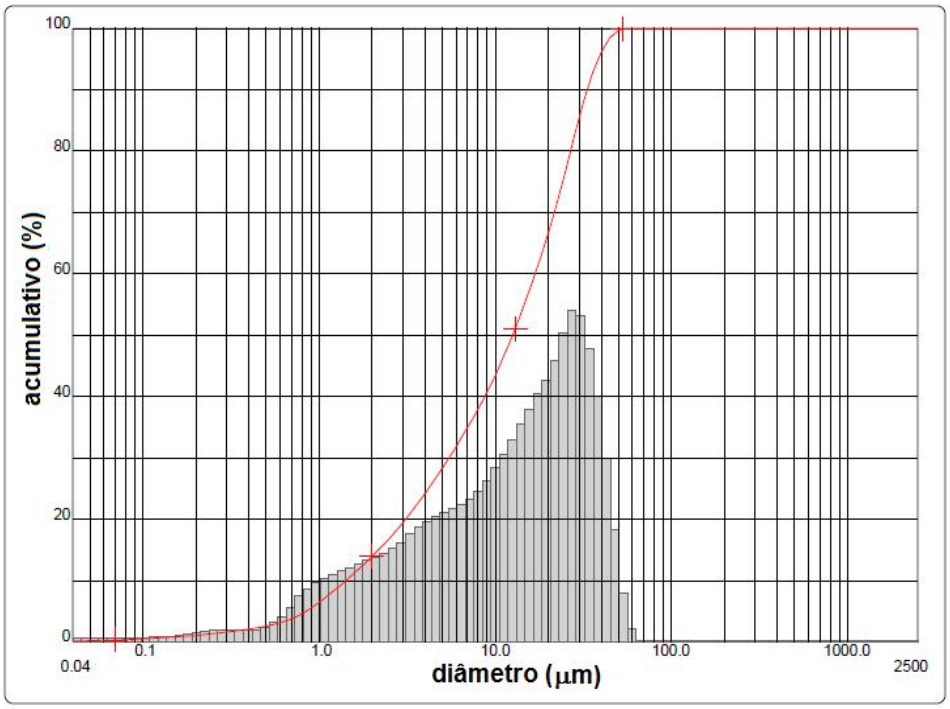

Figura 5.3 - Análise granulométrica do lodo galvânico após moagem.

Tabela 5.2 - Análise granulométrica do lodo galvânico após moagem.

Matéria-prima	**D_{10} (μm)**	**D_{50} (μm)**	**D_{90} (μm)**	**$D_{médio}$ (μm)**
Lodo galvânico	1,42	12,58	33,56	15,31

A Figura 5.4 apresenta o difratograma do lodo galvânico, obtido utilizando-se um equipamento Siemens, com goniômetro tipo D e um tubo com alvo de cobre. A análise do resíduo apresenta picos referentes aos planos cristalinos das fases mineralógicas do quartzo e da calcita.

Na Figura 5.5, está representada a análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) do lodo galvânico, realizada em uma termo balança Mettler Toledo TS 0801 RO, utilizando-se uma taxa de 10°C/min e temperatura máxima próxima a 1200°C. Observou-se que o lodo apresentou uma perda de massa na ordem de 30%, sendo a maior perda observada no intervalo de 200 a 500°C, provavelmente pela liberação de SO_2, CO_2 e carbonatos. Isso é corroborado pela energia liberada que foi constatada no mesmo intervalo de temperatura.

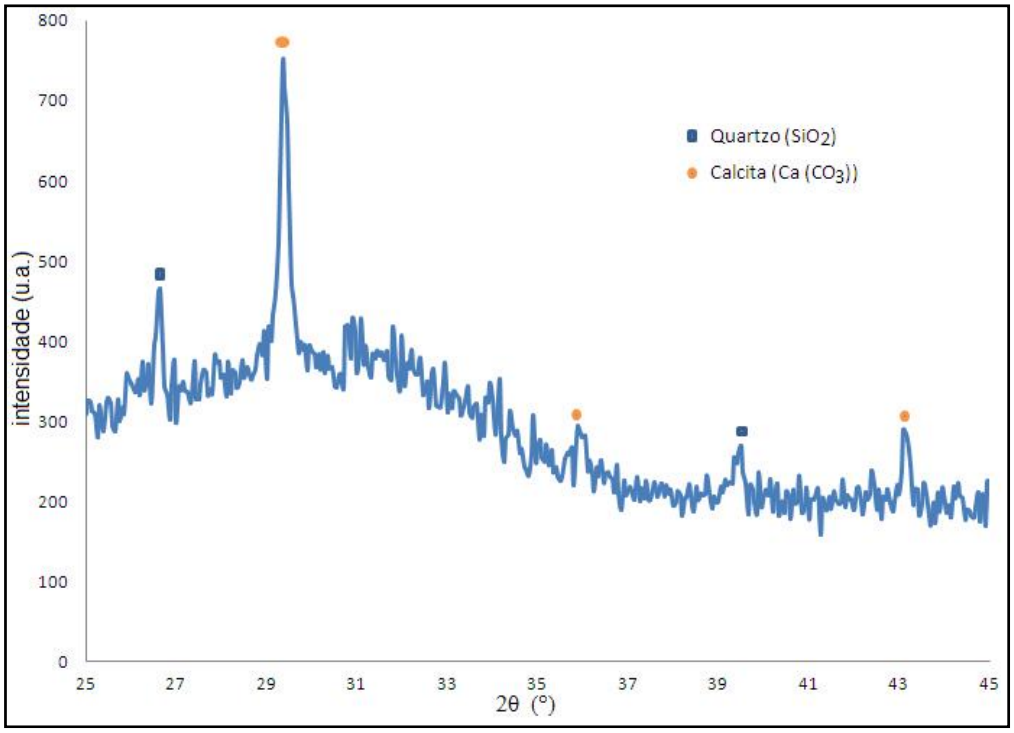

Figura 5.4 - Difratograma do lodo galvânico indicando os picos referentes às fases cristalinas do quartzo e da calcita.

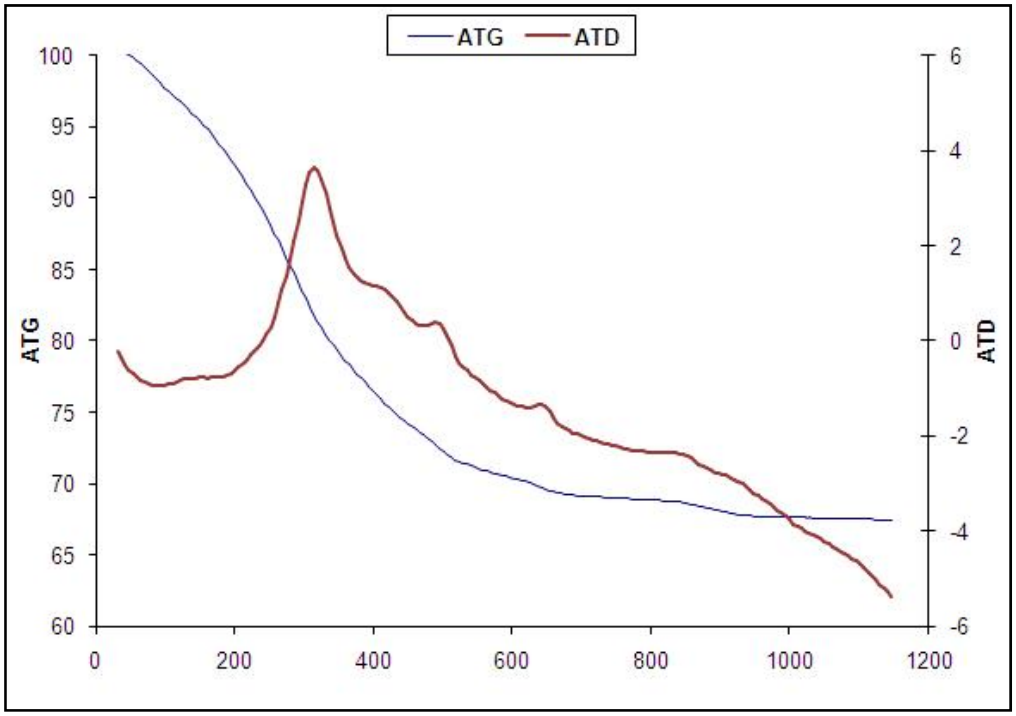

Figura 5.5 – Análise térmica diferencial (ADT) e termogravimétrica (TG) do lodo galvânico.

Espinosa *et al.* (2001), em estudo do comportamento térmico de lodos galvânicos, observaram que de 500°C a 750°C houve liberação de SO_x, o que também pode ter ocorrido no lodo galvânico aqui investigado.

5.1.2 Argila

A Tabela 5.3 apresenta a caracterização química da argila, realizada por fluorescência de raios X, dada em óxidos.

Tabela 5.3 - Composição química por fluorescência de raios X da argila (em óxidos).

Óxido	Argila (%)
SiO_2	50,168
Al_2O_3	23,769
Fe_2O_3	13,94
P_2O_5	4,831
K_2O	3,138
SO_3	1,976
BaO	1,168
TiO_2	0,803
CaO	0,164
Rb_2O	0,041
Total	99,998

A Tabela 5.4 e a Figura 5.6 e apresentam o resultado da análise granulométrica da argila realizada por difração a *laser*. A argila utilizada neste trabalho apresentou, após moagem, um tamanho médio de 10,32 μm.

A análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) da argila é apresentada na Figura 5.7. A amostra foi submetida a uma taxa de 10°C/min e temperatura máxima de 1200°C. Observou-se que a argila apresentou uma perda de massa na ordem de 9%. A análise dos gráficos mostra que nas temperaturas entre 100°C e 250°C ocorreu a secagem do material e que a água estrutural foi eliminada entre 500ºC e 650°C. Apenas acima dessa temperatura pode ser identificado o início efetivo da sinterização, que ficou registrada como uma absorção de calor (pico endotérmico na curva ATD) para temperaturas superiores a 800°C.

Tabela 5.4 - Análise granulométrica por difração a *laser* da argila após moagem.

Matéria-prima	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)	$D_{médio}$ (μm)
Argila	1,19	5,37	29,06	10,32

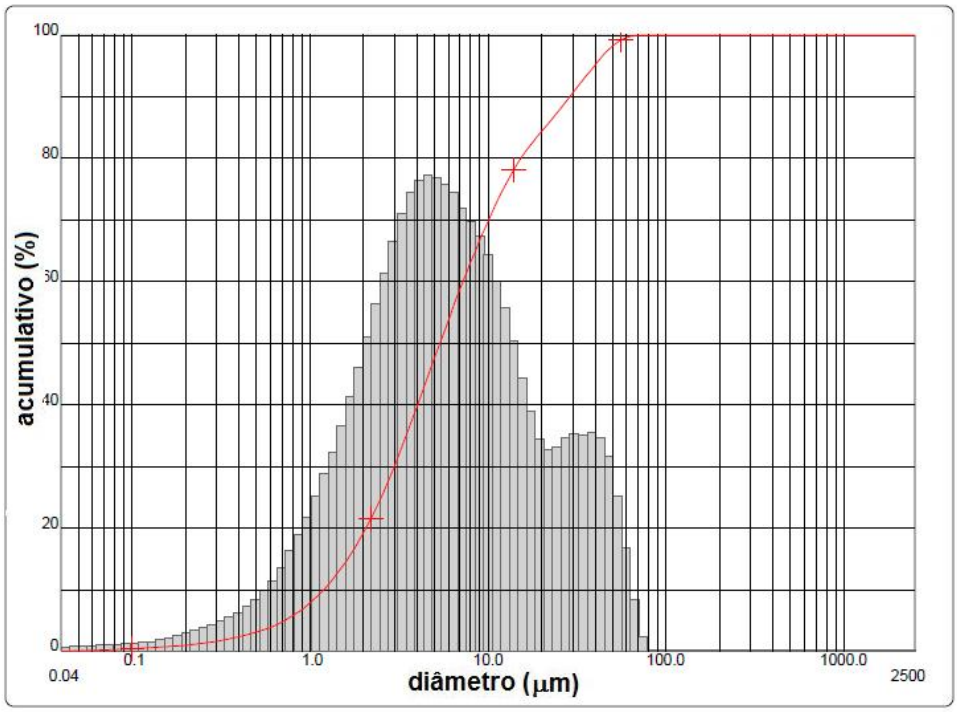

Figura 5.6- Análise granulométrica por difração a *laser* da argila após moagem.

A Figura 5.8 apresenta o difratograma da argila utilizada. Os resultados obtidos estão coerentes com a composição química da argila (Tabela 5.3), presença de quartzo, e os argilominerais ilita e caulinita. A ilita tem tipicamente K_2O na sua estrutura que é um excelente formador de fase líquida quando queimado a altas temperaturas (1100°C).

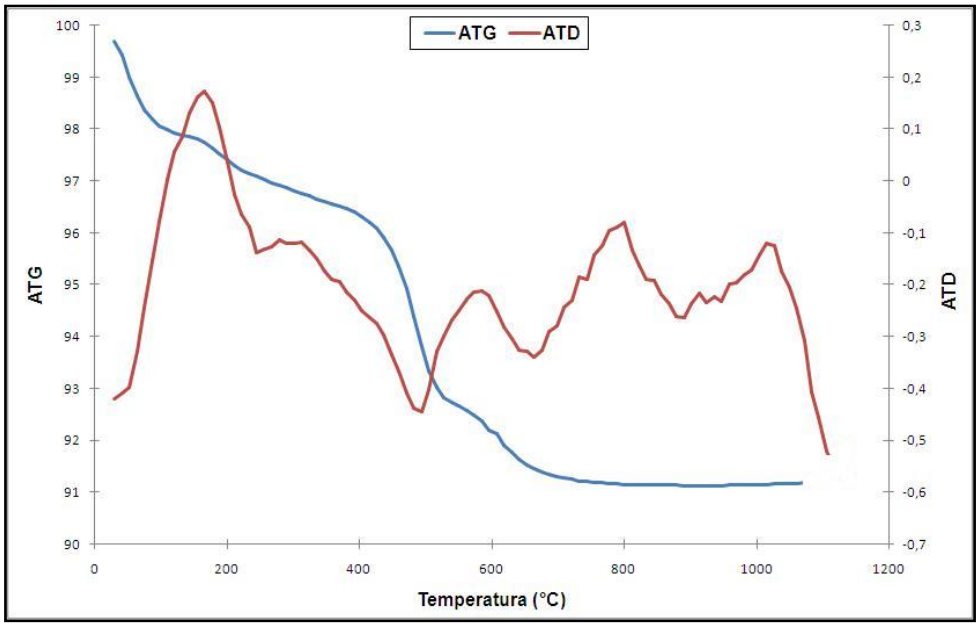

Figura 5.7 – Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) da argila.

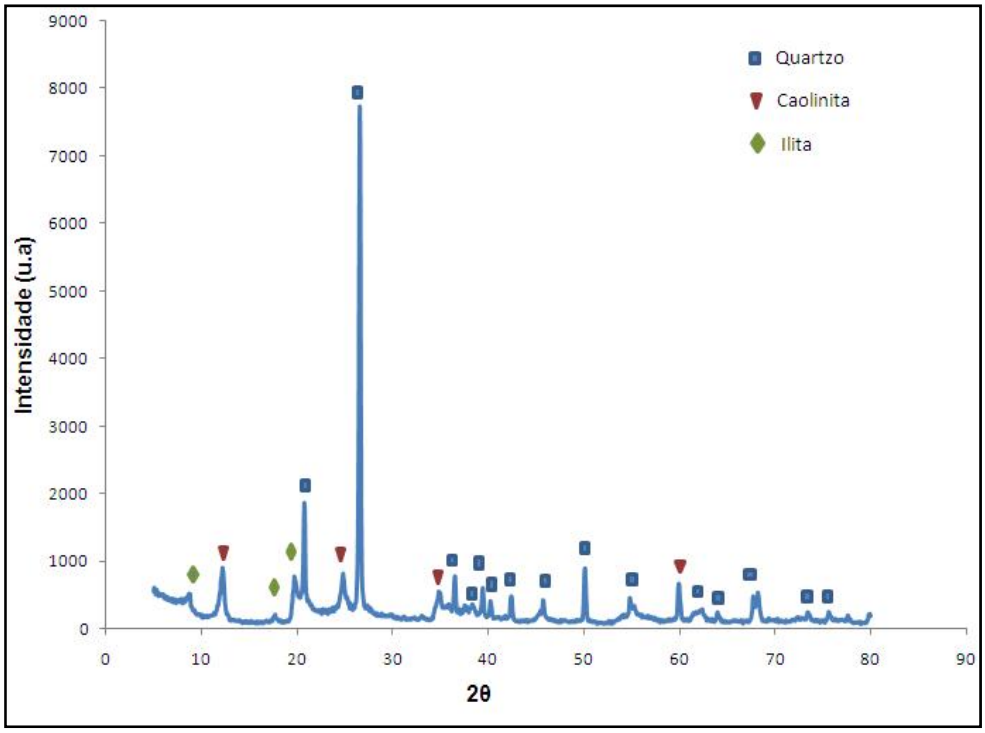

Figura 5.8 - Difratograma da argila mostrando os picos referentes às fases cristalinas do quartzo, da caolinita e da ilita.

5.1.3 Vidro Sodocálcico

O vidro sodocálcico (VSC) foi empregado como material fundente. O vidro utilizado foi proveniente de recipientes de bebidas da cor âmbar. Este tipo de vidro foi escolhido em função das temperaturas de amolecimento, situada em torno de 700°C e de fusão, próxima a 1100°C (AKERMAN, 2000). Estas temperaturas são, em geral, menores do que para outros tipos de vidros comerciais.

Inicialmente, o vidro foi lavado e seco ao ar, para então ser triturado até 100% passante em 10 mm. A seguir, foi seco em estufa a 110 ± 5°C para retirada da umidade residual e então moído em moinhos de bolas até 100% passante pela peneira 80 ABNT (abertura de 180 μm). Após a moagem, o vidro foi caracterizado quanto à composição química e distribuição granulométrica. A Tabela 5.5 apresenta a composição química do VSC, por fluorescência de raios X, dada em óxidos.

A Figura 5.9 e a Tabela 5.6 apresentam o resultado da análise granulométrica do vidro sodocálcico realizada por difração a *laser*, o qual apresentou, após moagem, um tamanho médio de 115,73 μm.

Tabela 5.5- Composição química por fluorescência de raios X do VSC (em óxidos).

Óxido	VSC (%)
SiO_2	70,24
Al_2O_3	1,62
Fe_2O_3	0,64
MnO	0,06
MgO	1,11
CaO	12,95
Na_2O	12,48
K_2O	0,71
TiO_2	0,10
Total	99,91

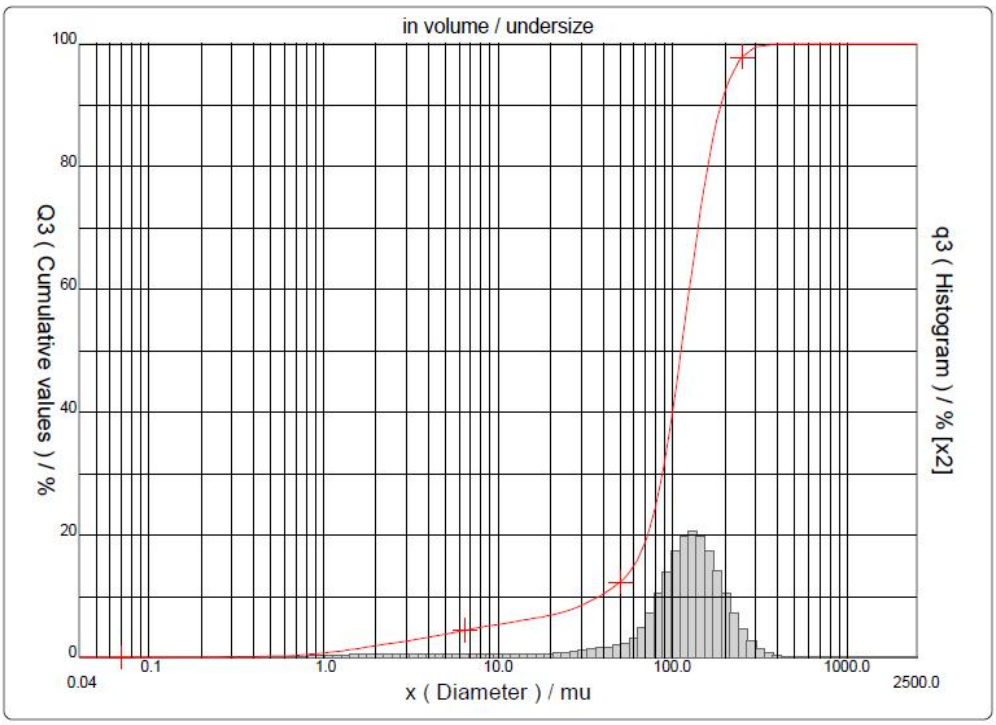

Figura 5.9 - Análise granulométrica por difração a *laser* do VSC após moagem.

Tabela 5.6 - Análise granulométrica do VSC após moagem.

Matéria-prima	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)	$D_{médio}$ (μm)
VSC	37,84	112,55	189,60	115,73

5.1.4 Vidro Borossilicato

O óxido de boro, por si só, forma um vidro com resfriamento a partir de temperaturas acima do seu ponto de fusão a 460°C. Entretanto, em vez da rede tridimensional da sílica vítrea, o óxido de boro vítreo é composto de uma rede de triângulos boro-oxigênio (Akerman, 2000).

O vidro borossilicato utilizado foi proveniente de recipientes de laboratório. Inicialmente o vidro foi lavado e seco ao ar, para então ser triturado até 100% passante em 10 mm. A seguir, foi seco em estufa a 110 ± 5°C para retirada da umidade residual e então moído em moinhos de bolas até 100% passante pela peneira 80 ABNT (abertura de 180 μm). Após a moagem, o vidro foi caracterizado quanto à composição química e distribuição granulométrica. A Tabela 5.7 apresenta a composição química do VBS, por fluorescência de raios X, dada em óxidos.

Tabela 5.7 - Composição química por fluorescência de raios X do VBS (em óxidos).

Óxido	VBS
SiO_2	73,42
Al_2O_3	2,48
Fe_2O_3	0,09
MgO	3,65
CaO	3,11
Na_2O	7,84
K_2O	0,89
B_2O_3	6,93
Total	98,41

A Tabela 5.8 e a Figura 5.10 apresentam o resultado da análise granulométrica do VBS, o qual apresentou, após moagem, um tamanho médio de 20,35 μm.

Tabela 5.8 - Análise granulométrica por difração a *laser* do VBS após moagem.

Matéria-prima	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)	$D_{médio}$ (μm)
VBS	2,04	13,69	50,17	20,35

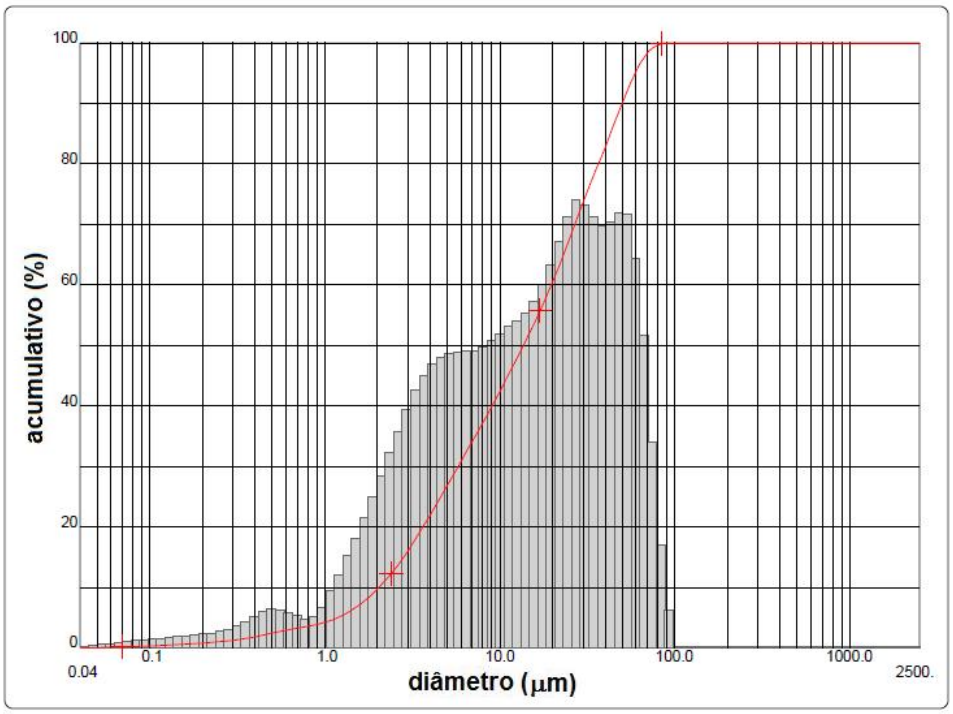

Figura 5.10 - Análise granulométrica por difração a *laser* do VBS após moagem.

5.2 Incorporação de Lodo Galvânico em Massas cerâmicas

A Figura 5.11 apresenta o fluxograma relativo à avaliação do resíduo galvânico na formulação de uma massa cerâmica.

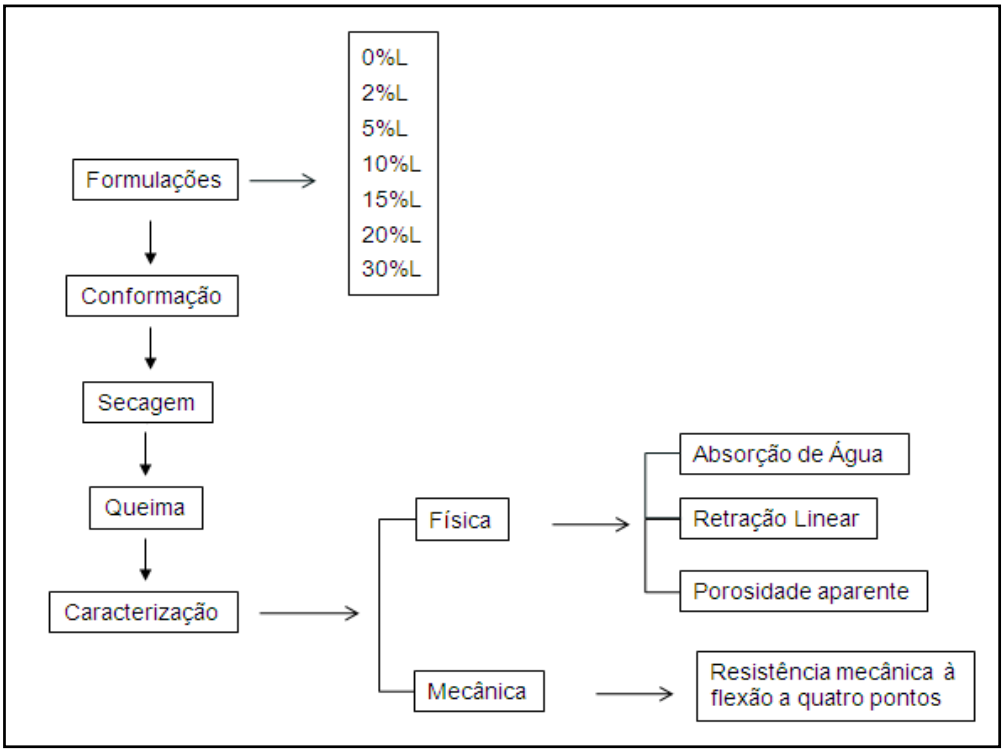

Figura 5.11 - Fluxograma da avaliação da adição de lodo galvânico à massa cerâmica.

5.2.1 Formulações

Para a avaliação do comportamento do lodo galvânico, foram desenvolvidas sete formulações, nas quais foram variadas as proporções de lodo galvânico. Estas formulações estão apresentadas na Tabela 5.9.

Tabela 5.9- Formulações de lodo galvânico e argila (% em peso).

Formulação	Lodo galvânico (%)	Argila (%)
0L	0	100
2L	2	98
5L	5	95
10L	10	90
15L	15	85
20L	20	80
30L	30	70

5.2.2 Conformação dos Corpos Cerâmicos

A homogeneização da massa cerâmica foi feita em moinho de bolas por aproximadamente 20 minutos e posterior umidificação com a água. Como o lodo e a argila desenvolveram plasticidade quando umidificados não foi necessário o emprego de aditivos. Na etapa seguinte, as massas foram granuladas por peneiramento, utilizando-se para tanto uma peneira com malha ABNT 20 (850 mm).

As massas foram, então, conformadas por prensagem em uma prensa hidráulica de simples efeito, em uma matriz metálica com dimensões 20 x 60mm^2. Foram utilizadas duas pressões de compactação, 30 e 40 MPa.

5.2.3 Secagem

A secagem foi realizada em estufa com temperatura controlada de 110 ± 5ºC, por pelo menos 24h.

5.2.4 Queima

Os corpos-de-prova das formulações descritas na Tabela 5.9 foram queimados em um forno elétrico nas temperaturas de 850ºC, 950°C, 1050°C e 1150°C. A taxa de aquecimento foi de 150°C/h e o tempo de patamar de 2h.

5.3 *Avaliação do Vidro como Agente Imobilizante*

A partir dos resultados obtidos na primeira parte deste trabalho, formulações com lodo galvânico e argila, foram escolhidas as formulações que apresentaram os melhores resultados nas propriedades de interesse para avaliação de um processo de imobilização de elementos perigosos à base de VSC ou VBS. Com base em estudos feitos anteriormente constatou-se que sem a adição de vidro a imobilização dos elementos não foi efetiva, dessa forma a análise ambiental sem adição de vidro não foi realizada. A Figura 5.12 apresenta o fluxograma da preparação dos corpos cerâmicos investigados neste trabalho.

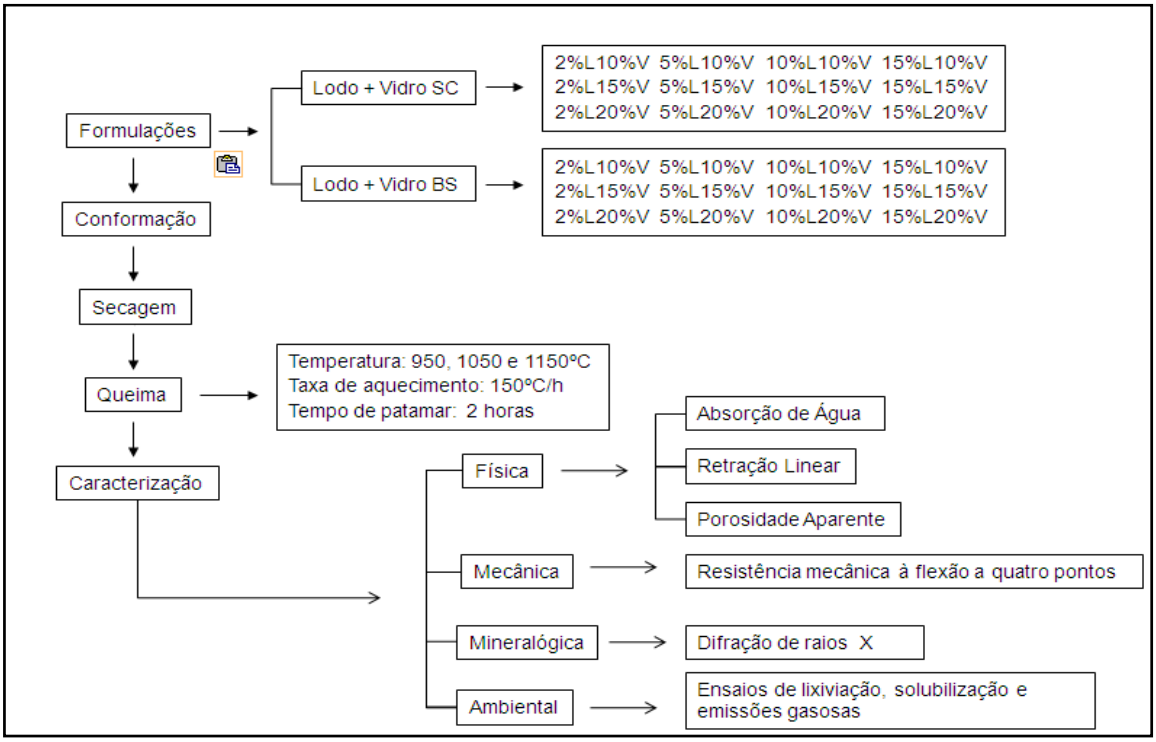

Figura 5.12 - Fluxograma da preparação e obtenção dos corpos cerâmicos formulados com adição de vidro (sodocálcico ou borossilicato).

5.3.1 Formulação

As matérias-primas foram homogeneizadas em moinho de bolas por aproximadamente 20 minutos, com posterior umidificação com a água. Na etapa seguinte, as massas foram granuladas por peneiramento, utilizando-se para tanto uma peneira com malha ABNT 20 (850 mm). Cada tipo de vidro foi adicionado ao lodo galvânico e a argila em percentuais de 10, 15 e 20% em peso, conforme mostra a Tabela 5.10 e Tabela 5.11.

Tabela 5.10 - Formulações com lodo galvânico e VSC (% em peso).

Formulação	Lodo galvânico (%)	VSC (%)	Argila (%)
2% Lodo + 10% VSC	2	10	88
2% Lodo + 15% VSC	2	15	83
2% Lodo + 20% VSC	2	20	78
5% Lodo + 10% VSC	5	10	85
5% Lodo + 15% VSC	5	15	80
5% Lodo + 20% VSC	5	20	75
10% Lodo + 10% VSC	10	10	80
10% Lodo + 15% VSC	10	15	75
10% Lodo + 20% VSC	10	20	70
15% Lodo + 10% VSC	15	10	75
15% Lodo + 15% VSC	15	15	70
15% Lodo + 15% VSC	15	20	65

Tabela 5.11- Formulações com lodo galvânico e VBS (% em peso).

Formulação	Lodo galvânico (%)	VBS (%)	Argila (%)
2% Lodo + 10% VBS	2	10	88
2% Lodo + 15% VBS	2	15	83
2% Lodo + 20% VBS	2	20	78
5% Lodo + 10% VBS	5	10	85
5% Lodo + 15% VBS	5	15	80
5% Lodo + 20% VBS	5	20	75
10% Lodo + 10% VBS	10	10	80
10% Lodo + 15% VBS	10	15	75
10% Lodo + 20% VBS	10	20	70
15% Lodo + 10% VBS	15	10	75
15% Lodo + 15% VBS	15	15	70
15% Lodo + 15% VBS	15	20	65

5.3.2 Prensagem

As massas foram conformadas por prensagem em uma prensa hidráulica de simples efeito, em uma matriz metálica com dimensões 20 x 60mm^2. A pressão de compactação utilizada foi de 40 MPa.

5.3.3 Secagem

Após a prensagem, os corpos-de-prova foram deixados secar ao ar livre por 24 horas e posteriormente colocado em estufa a 110°C ± 5ºC, por igual período de tempo, a fim de eliminar a umidade residual.

5.3.4 Queima

A temperatura de queima praticada foi de 950, 1050 e 1150°C, com uma taxa de aquecimento de 150°C/h e o tempo de patamar de 2 horas. Essas curvas de queima foram definidas a partir dos pré-testes descritos no item 5.2 deste trabalho.

5.4 Caracterização física e microestrutural

5.4.1 Absorção de água (ASTM C-373/94-88)

A absorção de água foi determinada através da relação entre os pesos seco e úmido dos corpos cerâmicos, segundo a norma ASTM C-373/94-88. A obtenção do peso úmido requer a imersão dos corpos cerâmicos em água por, no mínimo, 24h. O peso úmido é determinado após a retirada da água superficial do corpo-de-prova. A absorção de água foi determinada através da Equação 5.1.

$$\boxed{AA = \frac{P_u - P_s}{P_S} \times 100}$$

(Equação 5.1)

onde:

AA = absorção de água, em %;

P_s = massa da amostra seca, em g;

P_u = massa da amostra úmida, em g;

5.4.2 Retração linear (ASTM C – 210/95)

A retração linear de queima foi obtida segundo a Equação 5.2, que relaciona as dimensões da amostra após a secagem e após a queima.

$$\boxed{RL = \frac{L_i - L_f}{L_i} \times 100}$$

(Equação 5.2)

onde:

RL = retração linear de queima, em %;

L_i = comprimento após a secagem, em mm;

L_f = comprimento após a queima, em mm.

5.4.3 Curvas de gresificação

As duas principais variações sofridas pelo corpo cerâmico durante a queima, a retração linear e a diminuição da porosidade, traduzida pela absorção de água, são usadas como parâmetros de avaliação do comportamento de um corpo cerâmico durante a queima (MELCHIADES ,QUINTEIRO e BOSCHI, 1996). Deste modo, a representação gráfica conjunta das variações de absorção de água e da retração linear, expressa a curva de gresificação de cada uma das formulações.

5.4.4 Porosidade aparente (ASTM C-373/94-88)

Para realizar este ensaio, os corpos de prova já quebrados e pesados, foram deixados imersos em água por 24h para garantir a sua saturação. Após, foram feitas as medidas do peso úmido e peso imerso das mesmas, e aplicada a seguinte fórmula:

$$P_{ap} = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} * 100$$

(Equação 5.3)

onde:

P_{ap} = porosidade aparente (%)

P_u = Peso do material úmido (g)

P_i = Peso do material imerso (g)

P_s = Peso do material seco em estufa a 105 – 110°C (g)

5.4.5 Resistência mecânica (ASTM C - 133/97)

A resistência mecânica dos corpos-de-prova foi avaliada através da determinação da resistência mecânica à flexão a quatro pontos. Para tanto, utilizou-

se uma máquina de ensaios universal, marca ATS, e corpos-de-prova de dimensões aproximadas de 60 x 20 x 7 mm^3.

A Figura 5.13 apresenta, esquematicamente, a disposição dos corpos-de-prova no ensaio de resistência à flexão a quatro pontos, bem como o diagrama de distribuição de solicitações (momento fletor). O ensaio à flexão a 4 pontos é o mais utilizado em materiais cerâmicos, pois a probabilidade da maior falha presente no material se encontrar no volume sujeito à carga é mais elevada.

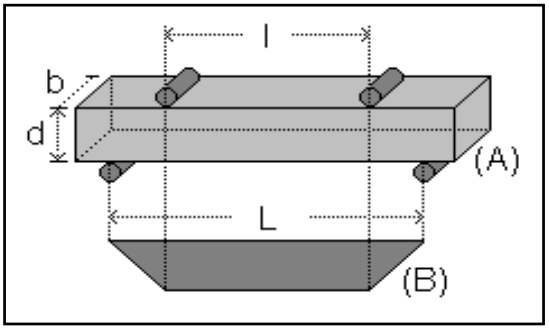

Figura 5.13- Representação esquemática da disposição do corpo-de-prova para ensaio de resistência mecânica à flexão a quatro pontos (A) e diagrama de distribuição de solicitações, momento fletor (B).

A Equação 5.4 foi utilizada para o cálculo da resistência mecânica à flexão (σ) dos corpos-de-prova, seguindo a representação esquemática mostrada na Figura 5.10.

$$\sigma = \frac{3}{2} * \frac{P*(L-l)}{b*d^2} \qquad \text{Equação (5.4)}$$

onde:

σ = tensão máxima de ruptura (MPa);

P = carga máxima aplicada (N);

b = base do corpo-de-prova (mm);

d = altura do corpo-de-prova (mm);

l = distância entre os apoios superiores (mm);

L = distância entre os apoios inferiores (mm).

5.4.6 Aspecto Ambiental

O aspecto ambiental da incorporação de lodo galvânico em massas cerâmicas para a fabricação de materiais cerâmicos foi avaliado a partir da imobilização dos elementos químicos considerados perigosos. Para tanto, foram realizados os ensaios de lixiviação, solubilização e controle das emissões gasosas durante a etapa de queima dos corpos cerâmicos. O equipamento utilizado para análise foi o ICP-OES (Optical Emission Spectrometer) da marca *Perkin Elmer* modelo Optima 7300 DV. O modo de visão foi o axial, o plasma a 15 L/min., o gás auxiliar a 0,2 L/min., o nebulizador a 0,2 L/min. A potência do plasma foi de 1300 W e o comprimento de onda variou de acordo com cada elemento analisado.

5.4.6.1 Lixiviação

O ensaio de lixiviação foi realizado de acordo com a NBR 10.005. Foram utilizadas 100g do material sólido. Os corpos cerâmicos ainda verdes foram seccionados na forma de cubos e passados em uma peneira com malha de 9,5mm. Posteriormente, foram secos em estufa a 110°C ± 5ºC por 24 horas e então submetidos à queima de acordo com o item 5.3.4. A seguir, foram feitos os testes para determinação da solução de extração a ser utilizada, tomando como base o pH de cada amostra. Os corpos cerâmicos na forma de cubos e a solução de extração foram colocados em um frasco até completar 1 litro com água deionizada. O ensaio de lixiviação teve a duração de 18h ± 2h, sob agitação. No final deste período, filtrou-se a amostra e procedeu-se a leitura do pH do extrato lixiviado. Este foi submetido à análise química para determinação da presença de elementos potencialmente tóxicos ao meio ambiente.

5.4.6.2 Solubilização

O ensaio de solubilização foi utilizado para classificar o resíduo entre inerte e não-inerte. O procedimento usa água deionizada, sem correção de pH. A razão líquido/sólido é igual a 4.

Utilizou-se 250 gramas de amostra, com tamanho de partícula menor que 9,5 mm e 1 litro de água deionizada. Após 5 minutos de agitação, o material ficou 7 dias em repouso. Após este período, a fase sólida é separada da líquida por filtração. A

fase líquida foi então enviada para análise dos elementos e comparada com os valores constantes na NBR 10.004.

5.4.6.3 Emissões Gasosas

A análise de emissões gasosas foi realizada utilizando o aparato ilustrado esquematicamente pela Figura 5.14 (BASEGIO, 2004). A amostra a ser queimada, com o peso de 100g, foi colocada em um reator de quartzo dentro de um forno elétrico tipo mufla. O reator possui dois orifícios: um, por onde o ar é insuflado sobre a amostra; e o outro, por onde o ar da atmosfera de queima é coletado, sob vácuo, utilizando-se para tanto uma bomba de diafragma de teflon. O ar assim coletado passou por frascos lavadores de gases, com capacidade de 500 ml. Os dois primeiros frascos lavadores de gases continham água deionizada e o terceiro tubo permaneceu vazio (denominado de tubo seco), o qual permitia a visualização e auxiliava na retenção de qualquer condensação, como também impedia que a umidade atingisse a bomba de vácuo. Após os ensaios, procedeu-se com a coleta das amostras, as quais foram enviadas para análise.

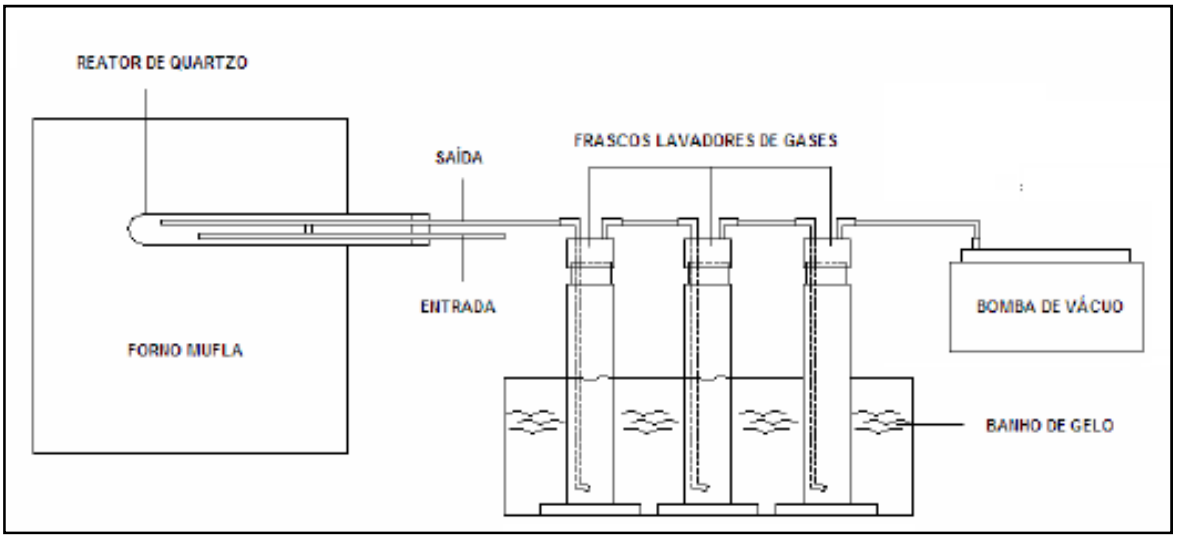

Figura 5.14 - Equipamento utilizado para emissões atmosféricas geradas durante a queima de formulações cerâmicas (BASEGIO, 2004).

5.4.7 Análise Microestrutural

A análise microestrutural das amostras por microscopia eletrônica de varredura utilizou um equipamento HITACHI, modelo TM 3000. Todas as análises foram feitas sobre a superfície de fratura dos corpos-de-prova.

5.4.8 Análise Química

A análise química das matérias-primas foi feita utilizando-se um Espectrômetro de Fluorescência de raios X da marca Shimadzu FX, modelo XRF – 1800.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nos experimentos realizados são apresentados na forma de valores médios e desvios padrão no Anexo I.

6.1 Incorporação de Lodo Galvânico à Massa Cerâmica

6.1.1 Curva de Gresificação

A Figura 6.1 apresenta a curva de gresificação, relacionando a absorção de água (*AA*) e a retração linear (*RL*) com a temperatura de queima dos corpos cerâmicos formulados a partir da incorporação do resíduo lodo galvânico à massa cerâmica investigada.

Os resultados obtidos indicam que ocorreu uma diminuição da absorção de água e um aumento na retração linear, conforme se elevou a temperatura de queima, intensificando-se o processo de sinterização. Segundo Randall (1991), a sinterização concorre para a redução de volume, densificação, e diminuição da porosidade, com a difusão como processo predominante.

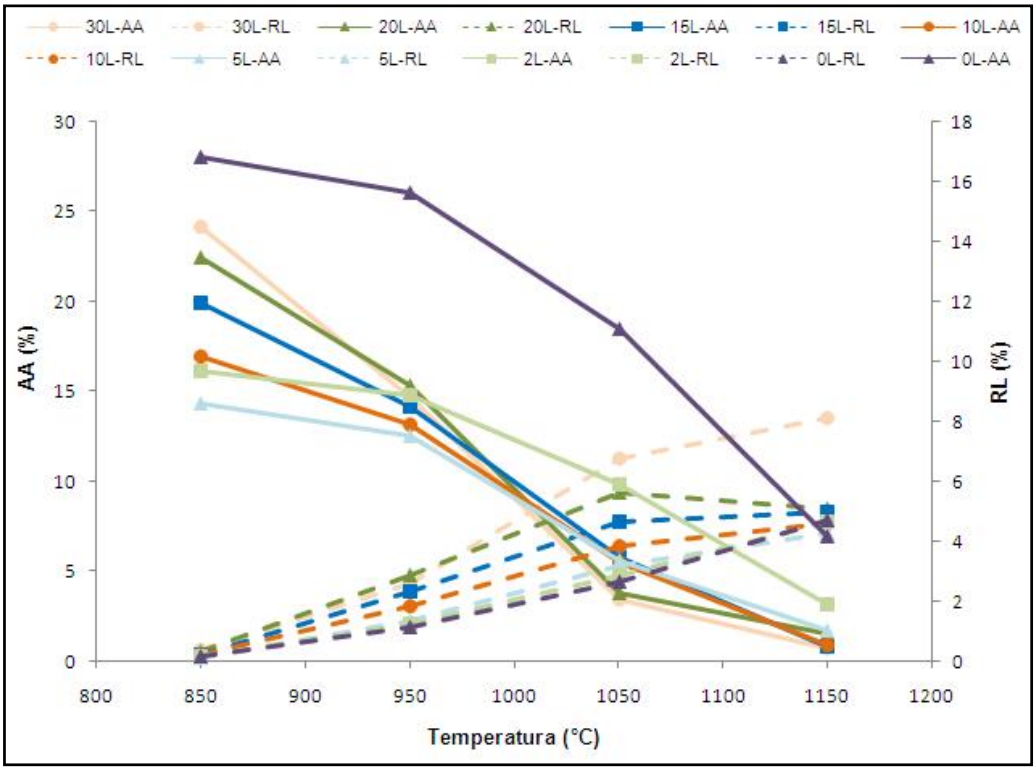

Figura 6.1 - Curva de gresificação dos corpos cerâmicos com adição de lodo galvânico (0, 2, 5, 10,15, 20 e 30%) na formulação, em função da temperatura de queima.

Em relação à argila pura (AP) observou-se que a absorção de água diminuiu conforme adicionou-se lodo galvânico a argila; já a retração linear aumentou com a adição do resíduo.

6.1.2 Porosidade

A Figura 6.2 apresenta a variação da porosidade com a temperatura de queima dos corpos-de-prova com diferentes teores de lodo galvânico na formulação da massa cerâmica. Observa-se que a porosidade diminui na medida em que a temperatura de queima aumenta. Para a temperatura de 1150ºC ocorreu uma diminuição significativa da porosidade aparente para os teores de 5, 10, 15, 20 e 30% de lodo galvânico.

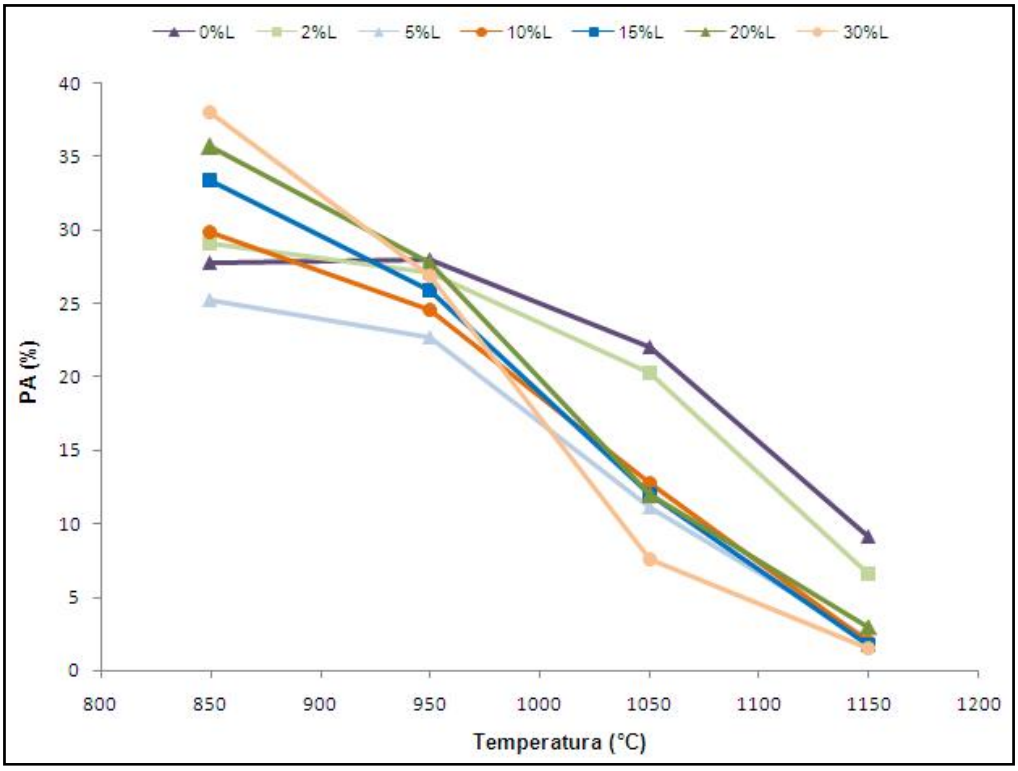

Figura 6.2 - Porosidade aparente dos corpos cerâmicos com adição de lodo galvânico (0, 2, 5, 10,15, 20 e 30%) na formulação, em função da temperatura de queima.

O aumento da temperatura assim como a adição de percentuais mais elevados de lodo galvânico a argila diminuíram significativamente a porosidade dos corpos cerâmicos se comparados a argila pura (AP).

6.1.3 Resistência Mecânica

A Figura 6.3 apresenta os resultados de resistência mecânica dos corpos cerâmicos com diferentes teores de lodo galvânico na formulação da massa cerâmica em função da temperatura de queima. É possível observar pelos gráficos que os corpos cerâmicos formulados com 0, 2, 5, 10 e 15% de lodo galvânico apresentaram um aumento da RM conforme elevou-se a temperatura de queima. Para as massas cerâmicas com 20 e 30% de lodo galvânico, constatou-se uma diminuição da resistência mecânica para temperaturas acima de 1050ºC. Segundo Carty *apud* Monteiro (2008), a porosidade possui uma influência marcante sobre a resistência mecânica do material cerâmico, já que o poro é um concentrador de tensões, podendo ser na microestrutura o maior defeito nesse sentido.

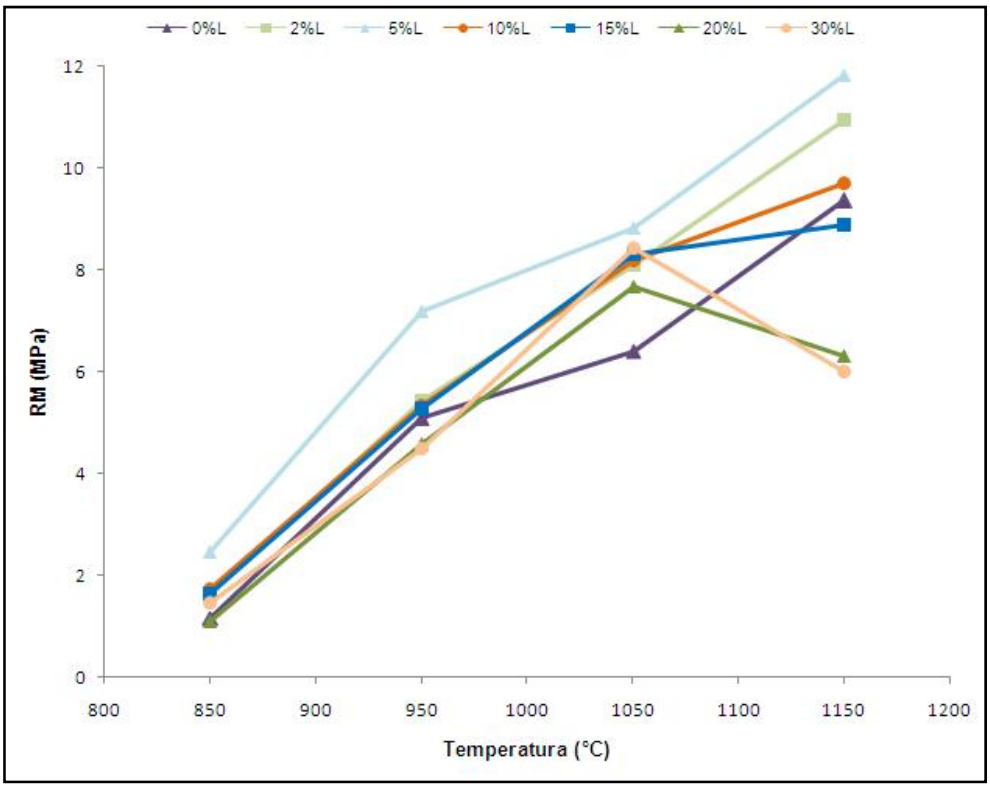

Figura 6.3 - Resistência mecânica dos corpos cerâmicos com adição de lodo galvânico (0, 2, 5, 10,15, 20 e 30%) na formulação, em função da temperatura de queima.

O lodo galvânico contém em sua composição química a presença de óxidos fundentes. Provavelmente, este resíduo possa atuar como um fundente, conforme Basegio (2007). O uso de fundente contribui para uma diminuição da absorção de água e aumento da resistência mecânica, ao preencher os poros. Este efeito foi

observado até um teor de 15% de lodo galvânico. O efeito contrário foi observado com percentuais superiores a este, provavelmente, a um excesso de fundente, que passaria a gerar uma porosidade extra em função da fervura de silicatos, que leva à formação e coalescência de poros, principalmente em temperaturas mais elevadas.

6.2 Efeito da Adição de Vidro

A partir dos resultados obtidos utilizando-se apenas lodo galvânico e argila na massa cerâmica, foram escolhidas as formulações que levaram à obtenção de menor absorção de água, maior retração linear e resistência mecânica. Assim, foram escolhidas as adições de 2, 5, 10 e 15% de lodo galvânico, nas temperaturas de 950, 1050 e 1150ºC, para investigar o efeito da introdução de vidro sodocálcico ou vidro borossilicato como auxiliar de vitrificação na massa cerâmica fundente.

6.2.1 Curva de Gresificação

As Figura 6.4 e Figura 6.5 apresentam a curva de gresificação em função da temperatura de queima dos corpos cerâmicos formulados com a incorporação de lodo galvânico e adição de vidro sodocálcico ou vidro borossilicato, respectivamente. Os resultados mostram que, conforme aumentou a temperatura de queima, houve uma diminuição da absorção de água, a exemplo dos corpos cerâmicos sem adição de vidro.

A menor absorção foi de aproximadamente 0,35% para o corpo cerâmico com 5L-20VSC. Notou-se também que a temperatura de queima exerceu uma forte influência sobre a retração linear até a temperatura de 1050ºC. A maior retração linear observada foi de cerca de 8,5% para a massa cerâmica com 15L-15VSC. Porém, a adição de VBS levou os corpos cerâmicos queimados a mesma temperatura de 1050°C, a uma diminuição da retração linear.

A adição de vidro agregaria uma maior quantidade de fundentes à massa cerâmica, atuando como formadores de fase vítrea de baixa viscosidade. Comparando a variação da viscosidade com a temperatura dos vidros investigados, apresentada na Figura 4.8, nota-se que o vidro sodocálcico, para a mesma temperatura apresenta uma viscosidade significativamente menor do que a apresentada pelo vidro borossilicato. Além disso, deve-se considerar que as

matérias-primas possuem diferenças substanciais na granulometria e na área superficial. Essas diferenças contam para a dissolução na fase vítrea de íons presentes nas argilas e no lodo galvânico, fazendo com que o vidro adicionado perca viscosidade à medida que incorpore esses íons à sua estrutura. Esse processo intensifica a capacidade da fase vítrea de diluir as partículas com as quais está em contato.

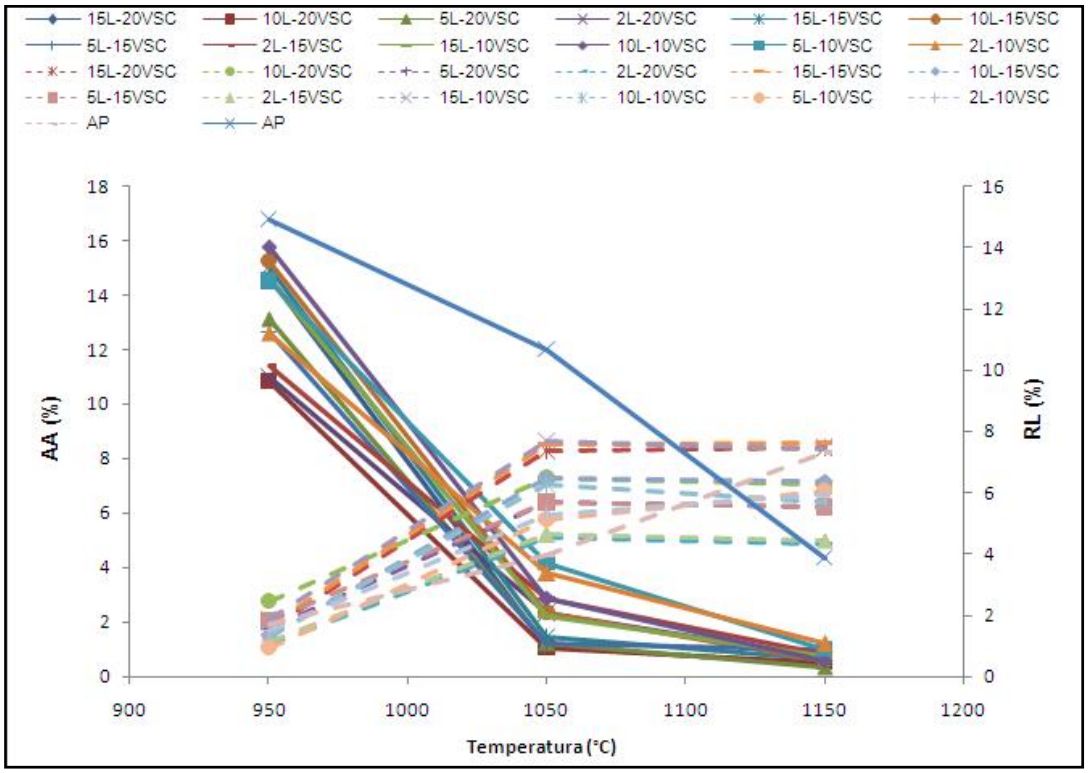

Figura 6.4 - Curva de gresificação dos corpos cerâmicos formulados com lodo galvânico e VSC (10, 15 e 20%) em função da temperatura de queima.

Observa-se também que a variação dos resultados entre as formulações para as temperaturas mais baixas (950°C e 1050°C) é mais acentuada, isso ocorre muito provavelmente devido ao processo de sinterização ser mais efetivo nessa faixa de temperatura.

Como resultado da vitrificação dos corpos cerâmicos há uma redução da porosidade e aumento, por conseguinte, da sua resistência mecânica. É o que será abordado nos itens que seguem.

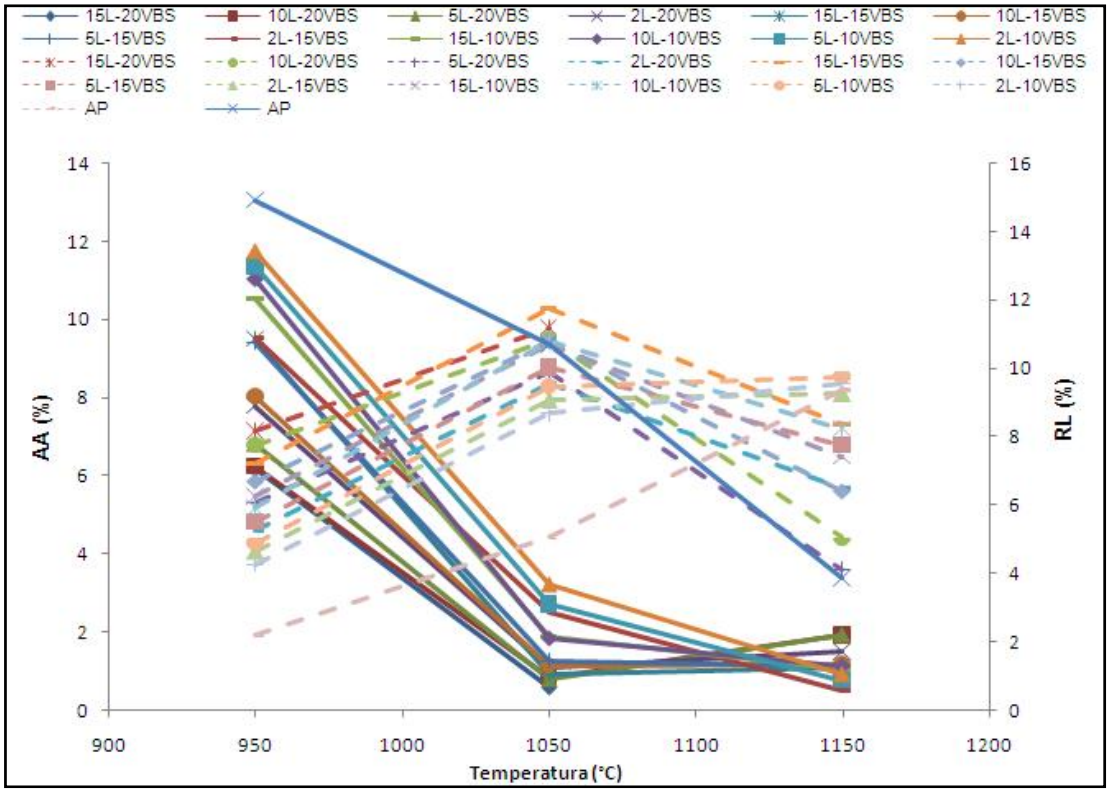

Figura 6.5 - Curva de gresificação dos corpos cerâmicos formulados com lodo galvânico e VBS (10, 15 e 20%) em função da temperatura de queima.

6.2.2 Porosidade

A Figura 6.6 e a Figura 6.7 apresentam os resultados de porosidade aparente em função da temperatura de queima dos corpos cerâmicos formulados com a incorporação de lodo galvânico e adição de vidro sodocálcico e vidro borossilicato, respectivamente. Pode-se observar que para ambos os tipos de vidro a porosidade diminuiu conforme se elevou a temperatura de queima. Este fenômeno é favorecido pelo processo de sinterização via fase vítrea. A presença da fase líquida proporciona ao material uma densificação mais rápida em temperatura mais baixa, pois o líquido passa a funcionar como lubrificante facilitando o rearranjo mecânico entre os grãos do pó, preenchendo os espaços vazios e aumentando a densidade (BRAGANÇA, 2002).

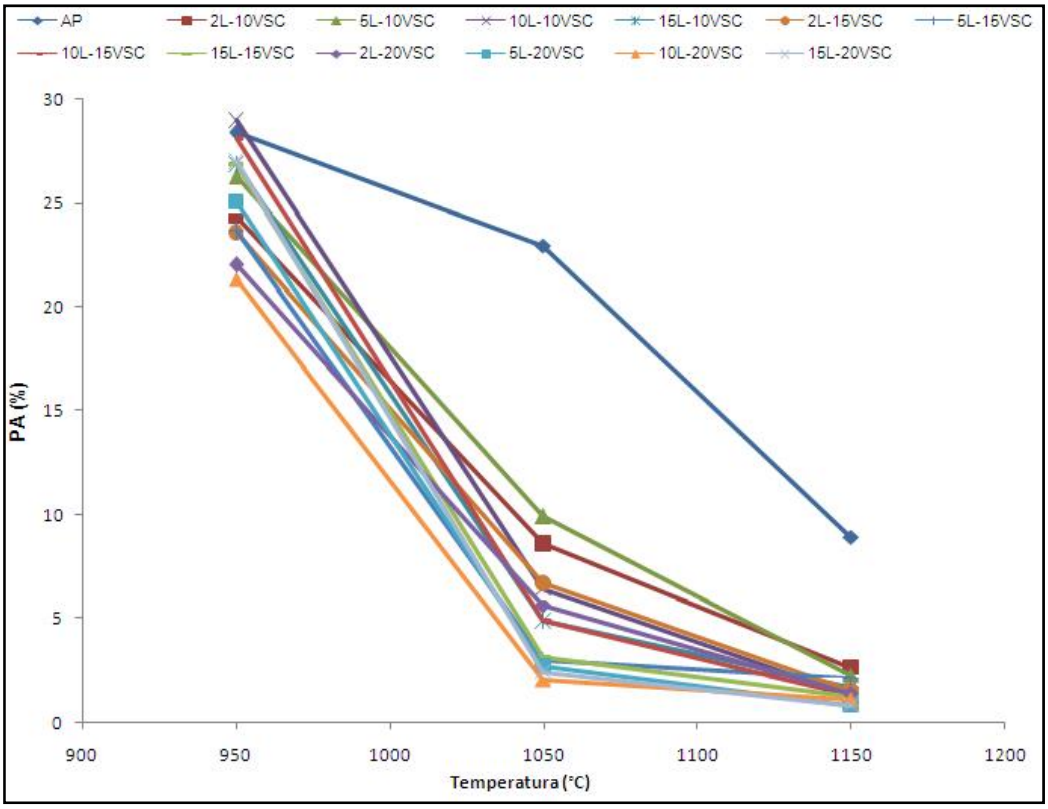

Figura 6.6 - Porosidade aparente dos corpos cerâmicos formulados com lodo galvânico e VSC (10, 15 e 20%) em função da temperatura de queima.

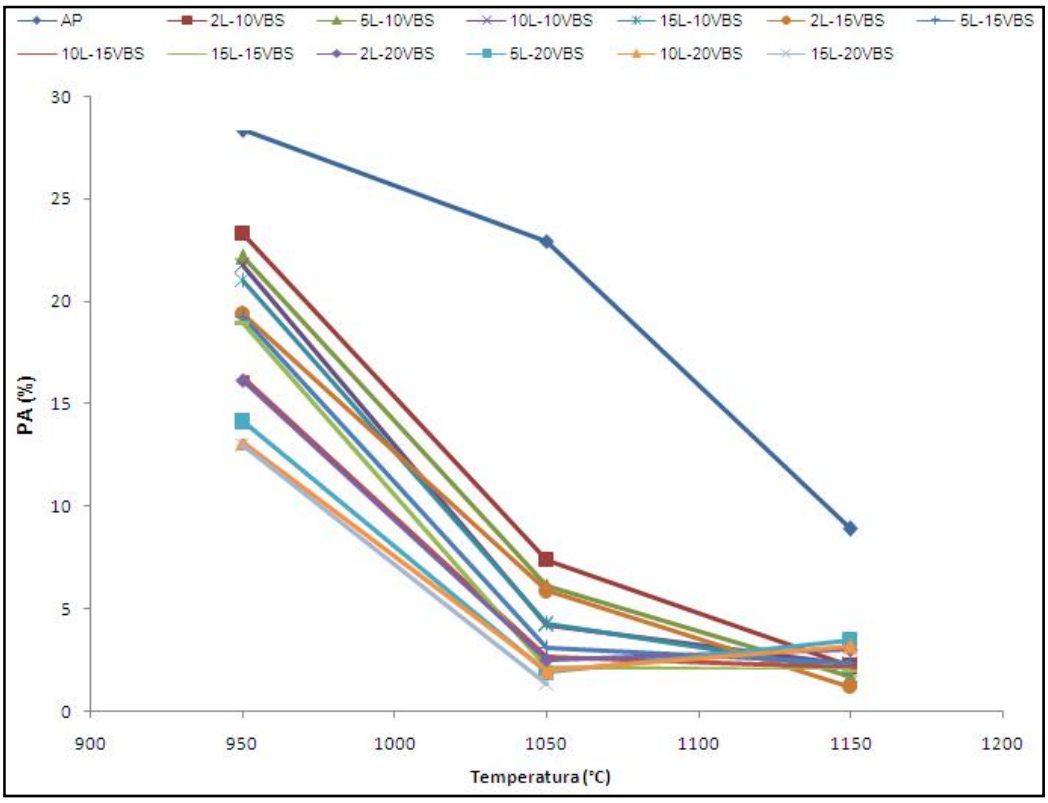

Figura 6.7 - Porosidade aparente dos corpos cerâmicos formulados com lodo galvânico e VBS (10, 15 e 20%) em função da temperatura de queima.

6.2.3 Resistência Mecânica

A Figura 6.8 e a Figura 6.9 apresentam os resultados de resistência mecânica (RM) em função da temperatura de queima dos corpos cerâmicos formulados com a incorporação de lodo galvânico e adição de vidro sodocálcico e vidro borossilicato, respectivamente.

Para a maior parte dos corpos cerâmicos com adição de vidro, a máxima RM foi obtida para a temperatura de 1050°C, devido à intensa vitrificação da microestrutura. Nesse processo, os silicatos formam um líquido bastante viscoso, capaz de formar uma ligação vítrea muito resistente. Em temperaturas superiores, houve uma diminuição da RM devido à fervura de silicatos, que leva à pirodeforação pela coalescência de poros, aumentando e arredondando os poros, que então agem mais criticamente como concentradores de tensão, diminuindo consideravelmente a RM. Nas Figura 6.8 e Figura 6.9, são apresentadas imagens por MEV dos corpos cerâmicos, como testemunho da relação entre a porosidade e a RM destes. Também é apresentada foto dos corpos cerâmicos com 15L-20VSC e 15L-20VBS pirodeformados. Este último apresentou-se de tal forma deformado que não foi possível determinar a RM pela metodologia adotada.

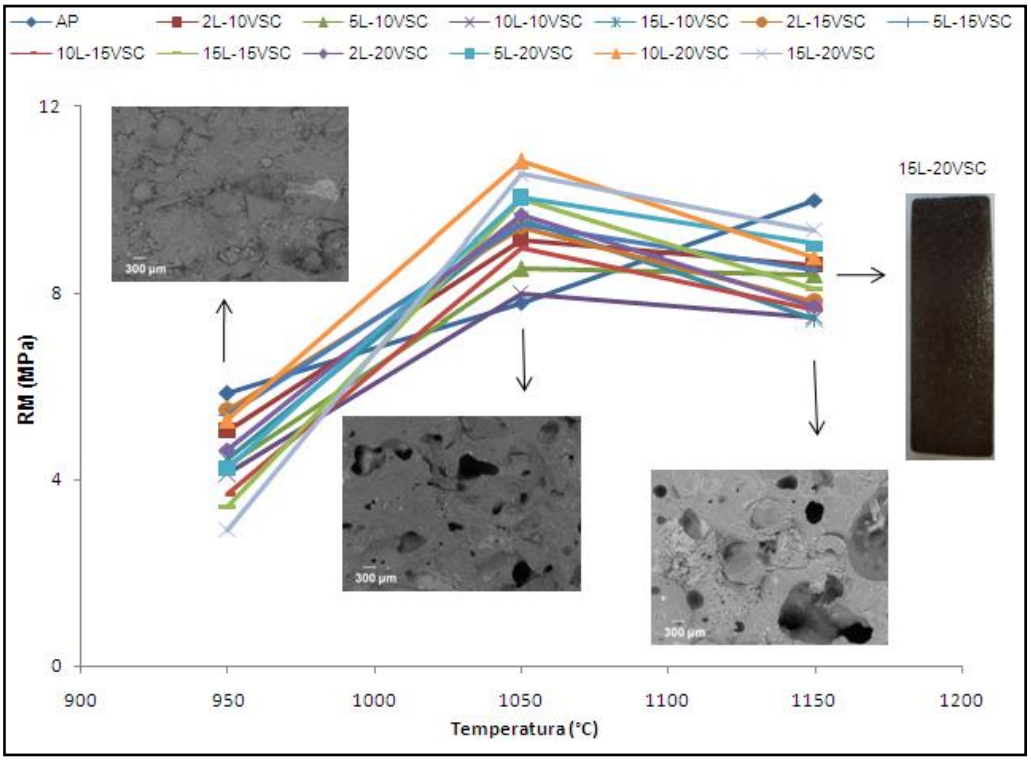

Figura 6.8 - Resistência mecânica dos corpos cerâmicos formulados com lodo galvânico e VSC (10, 15 e 20%) em função da temperatura de queima. Imagens de

MEV da microestrutura típica para as temperaturas de queima praticadas e fotografia do corpo cerâmico 15L-20VSC.

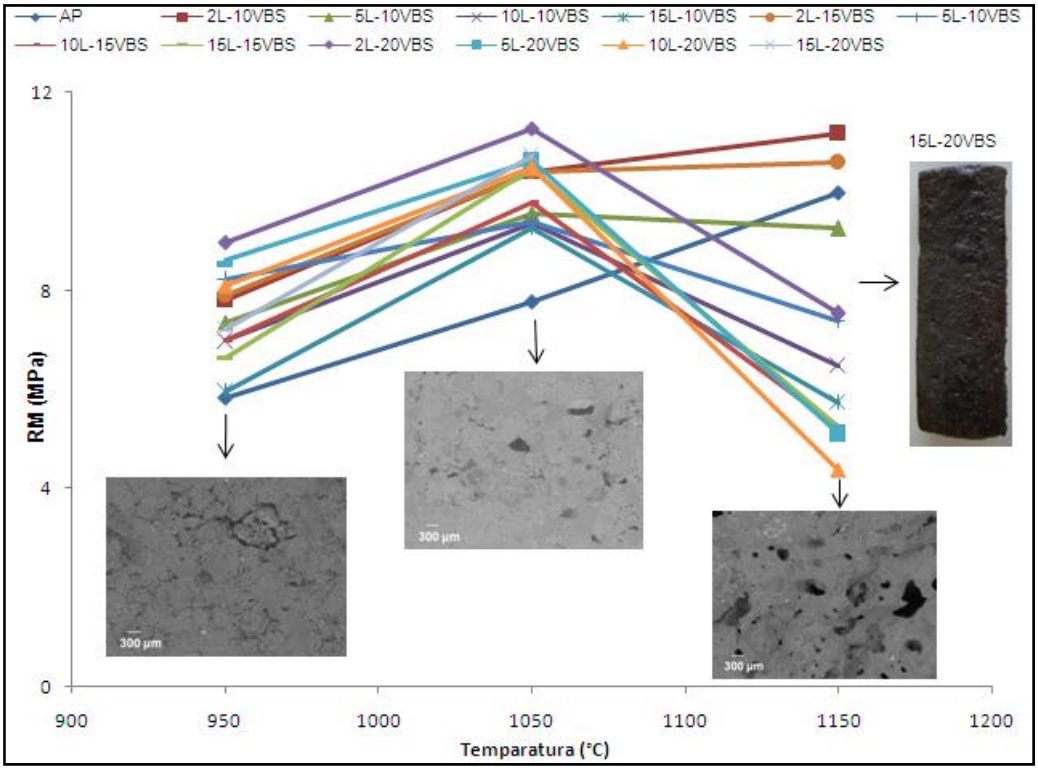

Figura 6.9 - Resistência mecânica dos corpos cerâmicos formulados com lodo galvânico e VBS (10, 15 e 20%) em função da temperatura de queima. Imagens de MEV da microestrutura típica para as temperaturas de queima praticadas e fotografia do corpo cerâmico 15L-20VBS com pirodeformação.

Já para o corpo cerâmico formulado apenas com argila pura (AP), a RM aumentou com o aumento da temperatura de queima, sendo assim máxima a 1150°C. A quantidade de formadores de fase vítrea não foi suficiente para apresentar uma deformação piroplástica que levasse a uma menor RM.

Houve duas exceções à regra de diminuição da RM dos corpos cerâmicos formulados com vidro e queimados a 1150°C, com a utilização de vidro borossilicato a 10 e 15%, ambas com 2% de lodo. A razão para isso pode ser a maior viscosidade a 1150°C do vidro borosilicato em relação ao vidro sodocálcico, conforme anteriormente preconizado pelo gráfico da Figura 4.8. Com 20% de VBS, o corpo cerâmico apresentou o comportamento típico para as formulações contendo vidro na massa cerâmica.

Pelas micrografias da Figura 6.10 (para o corpo cerâmico com 10% de lodo galvânico e 20% de VSC) e 6.11 (para o corpo cerâmico 2% de lodo galvânico e

20% de VBS), pode-se verificar em detalhe a evolução da microestrutura em função da temperatura de queima.

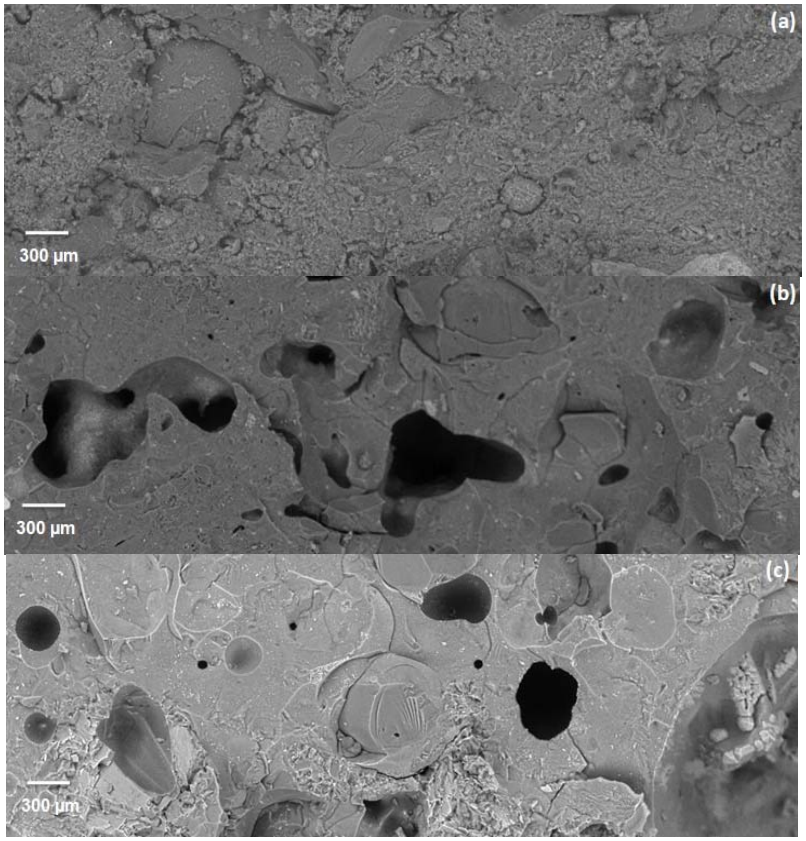

Figura 6.10 - Micrografias dos corpos cerâmicos da formulação com 10% de lodo galvânico e 20% de VSC nas temperaturas de: a) 950ºC, b) 1050ºC e c) 1150ºC.

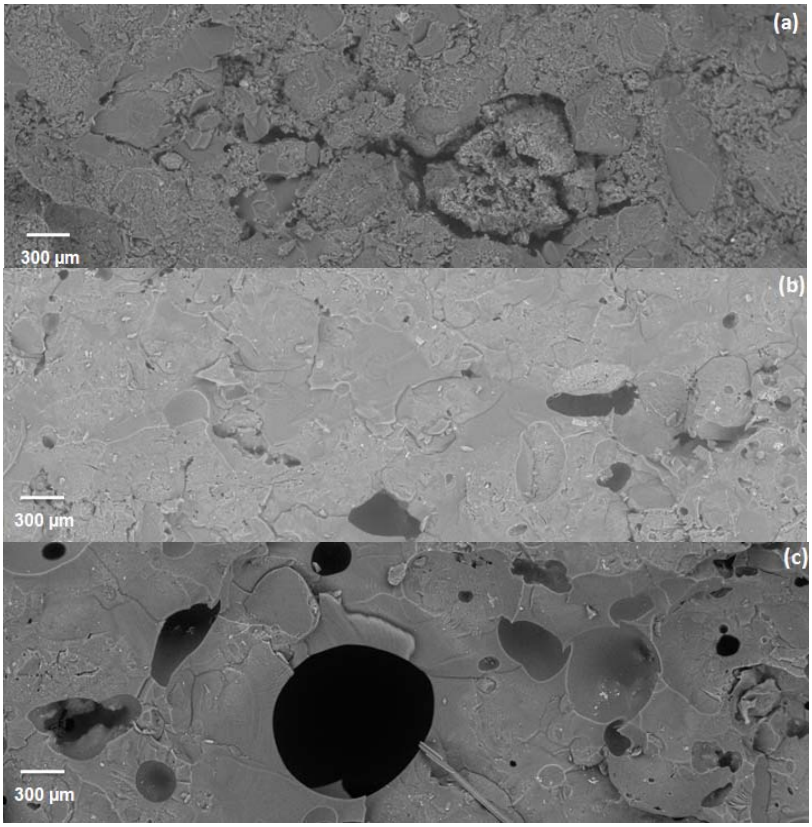

Figura 6.11 – Micrografia dos corpos cerâmicos da formulação com 2% de lodo galvânico e 20% de VBS nas temperaturas de: (a) 950ºC, (b) 1050ºC e (c) 1150ºC.

Na temperatura de 950°C, não houve formação intensa de fase vítrea para ambos os corpos cerâmicos. Na temperatura de 1050°C, observa-se a presença de poros interconectados e também de formação de fase vítrea bem definida, identificada pelo arredondamento de poros. Já na temperatura de 1150°C, a intensificação da vitrificação é constatada pelo maior tamanho dos poros, pela coalescência de poros menores, bem mais arredondados que os anteriores. Isso levou a uma diminuição da RM, via-de-regra, para os corpos cerâmicos queimados a essa temperatura.

A questão da intensidade de vitrificação do corpo cerâmico também pode ser avaliada pelas imagens fotográficas da Figura 6.12 dos corpos cerâmicos de argila sem qualquer aditivo (0% de lodo) e dos corpos cerâmicos formulados com diferentes teores de lodo galvânico (2, 5, 10 e 15% de lodo) e 15% de VBS, em função da temperatura de queima. Nota-se um brilho e escurecimento significativo à medida que a temperatura de queima e o teor de lodo aumentam. O brilho é característica da superfície vitrificada e escurecimento mais intenso da fervura de silicatos.

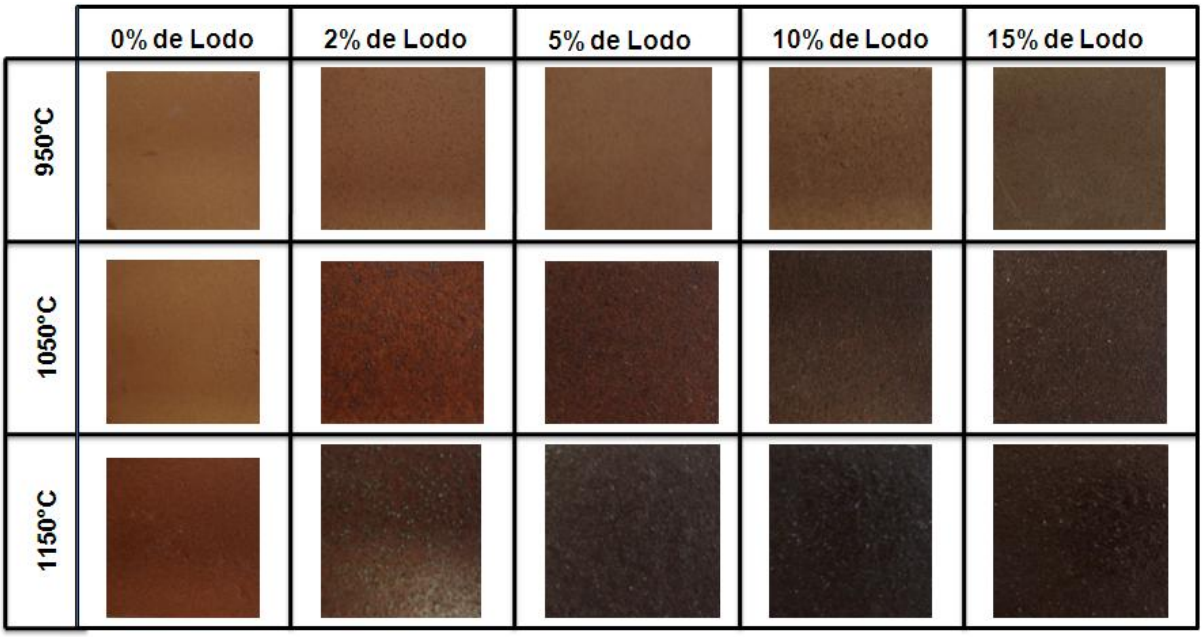

Figura 6.12- Imagens fotográficas dos corpos cerâmicos de argila sem qualquer aditivo (0% de lodo) e dos corpos cerâmicos formulados com diferentes teores de lodo galvânico (2, 5, 10 e 15% de lodo) e 15% de VBS, em função da temperatura de queima.

A maior RM para as formulações com vidro foi similar para os corpos cerâmicos formulados com VSC e VBS, respectivamente 11,18 e 11,28 MPa, obtidos para uma temperaturas de queima de 1050°C. Esse valor foi superior à maior RM dos corpos cerâmicos formulados apenas com a argilas queimados tanto a 1050°C (7,77 MPa) e a 1150°C (9,98 MPa). Portanto, a adição de lodo e vidro proporcionou um aumento de quase 44% na RM em relação aos corpos cerâmicos apenas com argila (AP), para a temperatura de queima de 1050°C. Para a temperatura de 1150°C, esse aumento foi menor, cerca de 12%. Isso porque os corpos cerâmicos formulados apenas com argila apresentaram um comportamento diferente dos demais, mostrando um aumento da RM com o aumento da temperatura de queima.

Uma análise mineralógica representativa das fases formadas para os corpos cerâmicos investigados, formulados com vidro é apresentada na Figura 6.13 através do difratograma do corpo cerâmico formulado com 15% de lodo galvânico e 20% de VBS na temperatura de 1150ºC. Verifica-se a presença dos picos referentes aos planos cristalinos das fases mineralógicas do quartzo, da cristobalita, da hematita e da alumina.

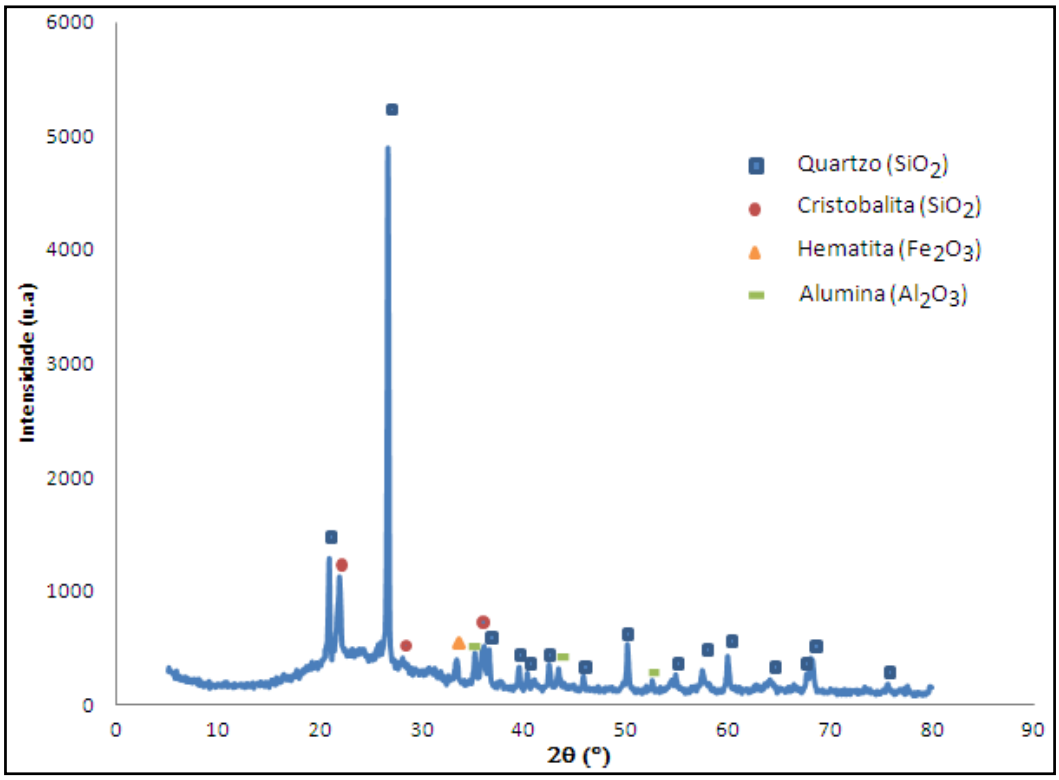

Figura 6.13- Difratograma do corpo cerâmico formulado com 15% de lodo galvânico e 20% de VBS na temperatura de 1150ºC.

6.2.4 Potencial de aplicação tecnológica

Os resultados de resistência mecânica e absorção de água servem de parâmetro para a classificação dos corpos cerâmicos quanto a possíveis usos como telhas, blocos cerâmicos e placas cerâmicas de revestimento, tendo como critério normas brasileiras resumidas na Tabela 6.1. Os valores obtidos para alguns dos corpos cerâmicos produzidos revelam que nas condições investigadas, a queima a temperatura de 1050°C e 1150ºC, levou a valores de resistência mecânica previstos na norma brasileira para telhas NBR 9601 (ABNT, 1986); porém ficaram fora dos limites para os valores previstos para placas cerâmicas de revestimentos pela NBR 13818 (ABNT, 1986). Em relação aos resultados de absorção de água, observa-se que os mesmos ficaram dentro dos parâmetros para produção de telhas pela NBR 8947 (ABNT, 1986), blocos cerâmicos NBR 7171 (ABNT, 1992) e placas para revestimentos NBR 13817 (ABNT, 1997).

Tabela 6.1– Dados de absorção de água e da resistência mecânica dos materiais cerâmicos empregados em telhas, blocos cerâmicos e placas cerâmicas de revestimento.

Materiais cerâmicos	Absorção de água	Resistência mecânica
Telhas	NBR 8947 (ABNT, 1985). Os valores podem ser menores ou iguais a 18%.	NBR 7172 (ABNT,1987) e NBR 9601 (ABNT,1986). Os valores podem variar de 6,8 a 9,8; e no máximo 12,7 MPa dependendo do tipo de telha.
Blocos cerâmicos	NBR 7171 (ABNT, 1992). Encontra-se nos intervalos entre 8% e 18%.	Está dividido em classes, onde o valor mínimo é de (1MPa).
Placas cerâmicas de revestimentos	NBR 13817 (ABNT, 1997). Pode variar dependendo do tipo de material, (grés, porcelanato, semi-grês, semi-porosos e porosos) podendo atingir valores entre 0,5 a 10% ou superior a este.	NBR 13818 (ABNT, 1997). Pode atingir valores entre 15 a 35 MPa ou superior a este dependendo do tipo de material.

6.2.5 Avaliação da imobilidade de metais nos corpos cerâmicos

6.2.5.1 Lixiviação

Como o pH de todas as amostras foi inferior a 5, utilizou-se a solução de extração número 1, conforme NBR 10005. Dessa forma adicionou-se 5,7 mL de ácido acético glacial a água deionizada e 64,3 mL de NaOH 1,0N. Completando o volume com água até atingir o volume de 1 litro.

A Tabela 6.2 mostra os resultados dos ensaios de lixiviação para os corpos cerâmicos queimados a 1050°C com o objetivo de verificar a compatibilidade ambiental dos corpos cerâmicos produzidos. Segundo a análise química das matérias-primas e a classificação de Resíduos Sólidos - NBR 10004 para os limites máximos no extrato obtido dos ensaios de lixiviação foi feita a análise de 2 elementos listados no Anexo F da NBR 10004, sendo o bário e o cromo.

Tabela 6.2 - Avaliação da quantidade de bário e cromo liberados durantes os ensaios de lixiviação para as formulações queimadas na temperatura de 1050ºC.

	Lixiviação	
Amostra	Ba (70 µg/m^3*)	Cr (5,0 µg/m^3*)
15%Lodo + 10%VSC	0,05	0,04
15%Lodo + 15%VSC	0,04	0,03
15%Lodo + 20%VSC	0,05	0,02

15%Lodo + 10%VBS	0,03	0,01
15%Lodo + 15%VBS	0,03	<0,004
15%Lodo + 20%VBS	0,04	0,01

* Limite definido pela NBR 10.004.

Os resultados da análise química dos testes de lixiviação apresentados pela Tabela 6.2 mostram que nenhuma das formulações ultrapassou o limite estabelecido pela norma para os elementos químicos analisados. Comparando-se os dois tipos de vidro, pouca variação entre estes foi verificada em relação à imobilização dos elementos citados. Entretanto, percebeu-se uma ligeira melhora na imobilização quando se utilizou o vidro borossilicato como agente imobilizante. Isto se deve, provavelmente, a não formação de silicatos solúveis com adição deste tipo de vidro, uma vez que para este elemento todas as formulações apresentaram valor de Cr no lixiviado de 0,01mg/L e <0,004mg/L, sendo este último o valor do limite de detecção do equipamento para este elemento.

6.2.5.2 Solubilização

A Tabela 6.3 apresenta os resultados da análise química dos testes de solubilização. Segundo a análise química das matérias-primas e a classificação de Resíduos Sólidos – NBR 10004 para os padrões de ensaios de solubilização, foi feita a análise dos elementos Ba, Cr, Al, Fe, Mn e Zn. Somente o elemento Cr ultrapassou o limite estabelecido pela norma. Entretanto, percebeu-se uma melhora na imobilização do mesmo quando utilizou-se o vidro borossilicato como agente imobilizante. Uma explicação para este fato pode estar no maior percentual de sódio no vidro sodocálcico em relação ao borossilicato e desta forma uma maior probabilidade de formação de fases solúveis, como cromatos de sódio, o que implicaria em um aumento na lixiviação dos corpos cerâmicos obtidos com vidro sodocálcico na formulação.

Tabela 6.3 - Avaliação da quantidade de bário, cromo, alumínio, ferro, manganês e zinco liberados durantes os ensaio de solubilização para formulações queimadas na temperatura de 1050ºC.

	Solubilização					
Amostra	Ba (0,7 mg/L*)	Cr (0,05 mg/L*)	Al (0,2 mg/L*)	Fe (0,3 mg/L*)	Mn (0,1 mg/L*)	Zn (5,0 mg/L*)
15%Lodo + 10%VSC	<0,01	0,23	<0,08	<0,04	<0,03	<0,02
15%Lodo + 15%VSC	<0,01	0,17	<0,08	<0,04	<0,03	<0,02
15%Lodo + 20%VSC	<0,01	0,13	<0,08	<0,04	<0,03	<0,02

15%Lodo + 10%VBS	<0,01	0,09	<0,08	<0,04	<0,03	<0,02
15%Lodo + 15%VBS	0,01	0,06	<0,08	<0,04	<0,03	<0,02
15%Lodo + 20%VBS	<0,01	0,08	<0,08	<0,04	<0,03	<0,02

* Limite definido pela NBR 10004.

De acordo com Bernardes *apud* Basegio (2004), a formação do cromato de sódio se inicia na temperatura de 200ºC, e ocorre de acordo com a Equação 6.1.

$$2\ Na_2O + Cr_2O_3 + 3/2O_2 \rightarrow 2\ Na_2CrO_4 \qquad \text{Equação (6.1)}$$

Desta forma, sabendo-se que os corpos cerâmicos foram obtidos na temperatura de 1050ºC e as formulações com adição de vidro sodocálcico apresentaram um percentual maior do elemento sódio, credita-se à maior lixiviação de cromo das formulações com vidro sodocálcico a formação de fases cromato de sódio.

6.2.5.3 Emissões gasosas

A Tabela 6.4 apresenta os elementos encontrados na análise do extrato coletado após a queima dos corpos cerâmicos formulados com 15% de lodo galvânico e com diferentes percentuais de VSC e VBS (10, 15 e 20%) e também para os somente formulados com argila (AP), queimados na temperatura de 1050°C, de modo a se verificar quais metais volatilizaram durante a queima e em que concentrações seriam emitidos ao meio ambiente.

Tabela 6.4 - Avaliação da quantidade de bário, cromo, alumínio, ferro, manganês e zinco liberados durantes os ensaio de emissões gasosas para formulações queimadas na temperatura de 1050ºC.

	Emissões Gasosas					
Amostra	Ba (mg/L)	Cr (mg/L)	Al (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Zn (mg/L)
AP	< 0,01	< 0,01	< 0,03	0,08	< 0,01	< 0,02
15%Lodo + 10%VSC	<0,01	0,01	1,4	0,06	0,03	<0,02
15%Lodo + 15%VSC	<0,01	0,01	1,1	0,07	0,03	0,03
15%Lodo +	<0,01	0,01	0,89	0,05	0,03	<0,02

20%VSC						
15%Lodo + 10%VBS	<0,01	<0,004	0,34	0,06	0,07	<0,02
15%Lodo + 15%VBS	0,01	0,01	0,51	0,05	<0,03	<0,02
15%Lodo + 20%VBS	<0,01	0,01	0,38	0,04	<0,03	<0,02

Foi possível obter dados quali/quantitativos sobre a emissão gasosa segundo a metodologia experimental aplicada (item 5.4.6.3). De acordo com Pureza (2004), uma comparação com a Resolução 316 (29/10/2002) do CONAMA não é possível, já que essa resolução visa o estabelecimento de limites máximos de emissão para poluentes lançados na atmosfera por unidades de tratamento térmico. Tais valores se referem à amostragem em escala industrial, diferindo substancialmente da metodologia aplicada neste trabalho.

7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se inferir as seguintes conclusões:

i. Foi possível obter corpos cerâmicos formulados com argila e adição de lodo galvânico;

ii. De acordo com as propriedades tecnológicas das NBR's 7171 e 8947 para absorção de água e NBR's 7172 e 9601 para resistência mecânica, os corpos cerâmicos formulados sem adição de vidro podem ser utilizados para fabricação de telhas e blocos cerâmicos;

iii. A adição de lodo galvânico e vidro proporcionou um aumento de cerca de 44% na RM em relação aos corpos cerâmicos apenas com argila (AP), para a temperatura de queima de 1050°C. A 1150°C, esse aumento foi de cerca de 12%.

iv. Os resultados de RM e AA indicaram que os corpos cerâmicos formulados com adição de VSC ou VBS podem ser utilizados, de acordo com as propriedades tecnológicas descritas pelas NBR's 7171 e 8947 para absorção de água e NBR's 7172 e 9601 para resistência mecânica, na fabricação de produtos para construção civil como telhas e blocos cerâmicos;

v. O VBS mostrou-se mais efetivo como agente imobilizante do que o VSC na lixiviação dos elementos bário e cromo e em especial na imobilização do cromo na solubilização.

vi. No que diz respeito às emissões gasosas foi possível obter dados quali/quantitativos sobre os elementos emitidos durante a queima dos corpos cerâmicos.

vii. Não foi possível fazer uma comparação com o teste de emissões gasosas realizado neste trabalho e a Resolução 316 (29/10/2002) do CONAMA, pois essa resolução estabelece limites máximos de emissão para poluentes lançados na atmosfera por unidades de tratamento térmico para uma amostragem em escala industrial, diferindo substancialmente da metodologia aplicada neste trabalho.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização deste trabalho, pode-se sugerir como trabalhos futuros:

i) Modificar as condições de lixiviação, adequando-as para a simulação de condições de serviço focando aplicações específicas dos corpos cerâmicos obtidos a partir do uso de lodo galvânico e vidros como matérias-primas nas formulações. Incluem-se aí ensaios de lixiviação, segundo normas internacionais, como, por exemplo, a NEN 7345/9 e a DIN 38414;

ii) Realização de outra rota de processamento adicionando-se frita à formulação com o objetivo de tornar mais efetiva a imobilização de elementos potencialmente tóxicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Akerman M.; *Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro*. Centro Técnico de Elaboração de Vidros. Saint Gobain Vidros Brasil, 2000. Consulta em 02 de junho de 2010. Disponível em <http://www.saint-gobain- cetev.com.br/ovidro/vidro.pdf.

Arsand D. R.; *Eletrodiálise: uma tecnologia limpa no tratamento de efluentes líquidos*. UNICRUZ. Cruz Alta, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **NBR 10.004** Resíduos sólidos classificação, São Paulo, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **NBR 10.005:** Procedimento para obtenção de extrato lixiviado. São Paulo, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **NBR 10.006**: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado. São Paulo, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **ASTM C-373/94-88** - Test method for water absortion, bulk density, apparent porosity, and apparent specific gravity of fired whiteware products.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **ASTM C-210/95** - Test method for reheat change of insulating firebrick.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **ASTM C - 133/97** - American society for testing and materials: Test method for cold crushing strength and modulus of rupture of refractories.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **NBR 9601**: telha cerâmica de capa e canal, Rio de Janeiro, 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **NBR 8947**: determinação da massa e da absorção de água, Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **NBR 13817** - placas cerâmicas revestimento - classificação, Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **NBR 13818** - placas cerâmicas para revestimento - Especificação e métodos de ensaios, Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **NBR 7171**: bloco cerâmico para alvenaria, Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **NBR 7172:** telha cerâmica tipo francesa, Rio de Janeiro, 1987.

Balaton V. T., Gonçalves P. S., Ferrer L. M.; *Incorporação de Resíduos Sólidos Galvânicos em Massas de Cerâmica Vermelha*. **Cerâmica Industrial**. 7 (6) Novembro/Dezembro, 2002.

Barba A. *et*. al *Materias primas para la fabricacion de soportes de baldosas cerâmicas.* Espanha, 1997.

Basegio T. M.; *Imobilização do íon cromo oriundo de cinza de incineração de serragem de couro em corpos cerâmicos vitrificados*. **UFRGS, tese de doutorado**. Porto Alegre, 2004.

Basegio T. M., Villanova D. L., Bergmann C. P.; *Obtenção de produtos convencionais à base de lodo galvânico*. **51° Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Salvador, 2007.

Basegio T. M., Beck Leão A. P., Bernardes A.M., Bergmann C.P. Vitrification: An alternative to minimize environmental impact caused by leather industry wastes. **Journal of Hazardous Materials**. 165 (2009) 604–611.

Bednarik V., Vondruska M., Koutny M.; *Stabilization/solidification of galvanic sludges by asphalt emulsions.* **Journal of Hazardous Materials**. B122 (2005) 139–145.

Bernardes A. M.; Níquel C. L. V.; Schianetz K.; Soares M. R. K.; Santos M. K.; Schneider, V. E.; *Manual de Orientações Básicas para a Minimização de Efluentes e Resíduos na Indústria galvânica*.. v. 1, p. 09-63. Porto Alegre, 2000

Bernstein A. G., Bonsembiante E., Brusatin G., Calzolari G., Colombo P., Dall'Igna R., Hreglich S., Scarinci G.; *Inertization of Hazardous Dredging Spoils*. **Waste Management.** 22, Pp. 2002.

Bidone F. R. A.; Povinelli J.; *Conceitos Básicos de Resíduos Sólidos*. São Carlos: EESS/USP, 1999. 120pg.

Braile e Cavalcanti. *Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais*. **CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental**. São Paulo: 1993.

Bragança, S.R.; *Desenvolvimento de uma cerâmica triaxial utilizando vidro como fundente e relação entre microestrutura e propriedades tecnológicas*. **UFRGS, tese de doutorado**. Porto Alegre, 2002.

Budinski K. G.; *Engineering materials: properties and selection*. 6th Ed. **Upper Saddle River**, N. J.: Prentice Hall, 1999.

Callister W. D.; *Ciência dos materiais - Uma introdução*. 7ª Edição**. John Wiley & Sons**. Editora – LTC, 2009.

Colombo P., Brusatin G., Bernardo E., Scarinci G.; *Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products*. **Current Opinion in Solid State and Materials Science.** 7 (2003) 225–239.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente – Procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos, n° 316, Brasília, 2002.

Christogerou A., Kavasb T., Pontikes Y., S. Koyas, Tabak Y., Angelopoulos G. N.; *Use of boron wastes in the production of heavy clay ceramics.* **Ceramics International.** 35 (2009) 447–452.

Espinosa, D. C. R.; Tenório, J. A. S. *Thermal behavior of chromium electroplating sludge*. **Waste management**, v.21, p.405-410. 2001.

Facincani E., *Tecnología Cerámica - Los Ladrillos*. 2ª edição. Grupo Editoriale Faenza Editrice Iberica S.L., p. 23 - 88 e 95 – 213, 1993.

Ferrarris M., Salvo M., Smeacetto F., Augier L.,Barbieri L., Corradi A., Lancellotti I.; *Glass matrix composites from solid waste materials*. **Journal of the European Ceramic Society.** 21(4), Pp. 453-460, 2001.

German, R. M.; *Fundamentals of Sintering,* Engineering Materials Handbook, 4 volume – Ceramics and Glasses, ASM International. **The Materials Information Society**, 1991, p. 260 – 269.

Jordan M., Sanchez M. A., Padilla L., Céspedes R., Osses M., González B.; *Kraft Mill residues effects on monterey pine growth and soil microbial activity*. **Journal of Environmental Quality**, 31 (2002) 1004–1009.

Magalhães J.M., Silva J.E., Castro F.P., Labrincha J.A.; *Role of the mixing conditions and composition of galvanic sludges on the inertization process in clay-based ceramics.* **Journal of Hazardous Materials**. 106B (2004) 169–176.

Matsumoto R. L. K.; *Mechanical Consolidation*, Hercules Advanced Materials and Systems Company. **Hercules Incorporated**. 1991. pg. 124 - 127.

Melchiades F.G.,Quinteiro E., Boschi A.; *A Curva de Gresificação: Parte I*, **Cerâmica Industrial**. Agosto / Dezembro, 1996.

Modesto C., *Bristot V., Menegali G., De Brida M., Mazzucco M., Mazon A., Borba G., Virtuoso., Gastaldon M., Novaes de Oliveira A. P.*; *Obtenção e Caracterização de Materiais Cerâmicos a partir de Resíduos Sólidos Industriais.* **Cerâmica Industrial**. Julho / Agosto, 2003.

Monteiro S. N., Vieira C. M. F., Ribeiro M. M., Silva F. A. N.; *Red ceramic industrial products incorporated with oily wastes*. **Construction and Building Materials**. 21 (2007) 2007–201.

Monteiro S. N., Alexandre J., Margem J.I., Sanchez R., Vieira C.M.F.; *Incorporation of sludge waste from water treatment plant into red ceramic*. **Construction and Building Materials.** 22 (2008) 1281–1287.

Mymrin V, Canfield S. B., Ponte H. A.; *Resíduos de Processos Galvânicos como Principais Componentes da Produção de Cerâmica Vermelha.* **Cerâmica Industrial.** 11 (5/6) Setembro/Dezembro, 2006.

Navarro J. M. F.; *El Vidrio*. Coleción Textos Universitários, nº 6, Consejo Superior de Investigaciones Cientificas. Fundación Centro Nacional Del Vidrio. 2ª Edición. Madrid, 1991.

Navarro R. F.; *Materiais e ambiente*. João Pessoa: Editora. Universitária/UFPB, 2001.

Negre F. e Sanchez E.; *Avanços no processamento de pós atomizados para a fabricação de revestimentos cerâmicos.* **Cerâmica Indutrial**. vol. 3, n° 1 e 2, 1998.

Pennisi L.; *The Firing Process*. Engineering Materials Handbook. volume 4 – Ceramics and Glasses. ASM International. **The Materials Information Society.** pg. 255 – 259, 1991.

Pontes H.; *Tratamento líquido de efluentes de galvanoplastia*. Departamento de Engenharia Química. Paraná, 2000.

Pureza J. C. C.; *Utilização de resíduos industriais de baixa granulometria em massas cerâmicas de argila vermelha: aspectos tecnológicos e ambientais.* **UFRGS, dissertação de mestrado.** Porto alegre, 2004.

Randall M.; *Fundamentals of Sintering*. Engeneering Science and Mechanics Departament. **Ceramic Monographs**. pg. 260 – 269, 1991.

Scholze H.; *Glass – Nature, Structure and Properties*. 3ª Edição, Springer-Verlag, Berlin, 1991.

Travar I., Lidelow S., Andreas L., Tham G., Lagerkvist A.; *Assessing the environmental impact of ashes used in a landfill cover construction*. **Waste Manage**. (2009) 1336–1346.

Vieira C. M. F., Andrade P. M., Maciel G. S., Vernilli Jr. F., Monteiro S. N.; *Incorporation of fine steel sludge waste into red ceramic.* **Materials Science and Engineering A.** 427 (2006) 142–147.

West A.; *Solid-State Chemistry and its Applications.* **John Wiley & Sons**. pg 594 – 637, 1984.

Yan M. F.; *Solid-state sintering*. Engineering Materials Handbook, volume 4 – Ceramics and Glasses, ASM International. **The Materials Information Society**, pg 270 – 284, 1991.

Tabelas com os resultados de AA, RL, PA e RM.

Tabela 1 – Média dos valores e desvio padrão da absorção de água dos corpos-de-prova obtidos em diferentes temperaturas de queima para as formulações com argila e lodo.

Temperatura	850°C	950°C	1050°C	1150°C
Formulações	AA (%)	AA (%)	AA (%)	AA (%)
0%L	16,83 ± 0,38	15,62 ± 0,43	11,08 ± 0,31	4,15 ± 0,34
2%L	16,08 ± 0,39	14,74 ± 0,45	9,84 ± 0,17	3,12 ± 0,37
5%L	14,36 ± 0,44	12,51 ± 0,60	5,56 ± 0,27	1,68 ± 0,98
10%L	16,91 ± 0,14	13,11 ± 0,62	5,51 ± 0,59	0,88 ± 0,05
15%L	19,90 ± 0,84	14,17 ± 0,71	5,77 ± 0,17	0,81 ± 0,03
20%L	22,45 ± 0,24	15,27 ± 0,39	3,75 ± 0,35	1,55 ± 0,29
30%L	24,12 ± 0,39	14,64 ± 0,50	3,45 ± 0,56	0,74 ± 0,10

Tabela 2 – Média dos valores e desvio padrão da retração linear dos corpos-de-prova obtidos em diferentes temperaturas de queima para as formulações com argila e lodo.

Temperatura	850°C	950°C	1050°C	1150°C
Formulações	RL (%)	RL (%)	RL (%)	RL (%)
0%L	0,25 ± 0,05	1,92 ± 0,11	4,42 ± 0,04	7,80 ± 0,10
2%L	0,22 ± 0,04	2,05 ± 0,05	4,78 ± 0,18	7,71 ± 0,07
5%L	0,20 ± 0,05	2,24 ± 0,10	5,30 ± 0,12	7,09 ± 0,19
10%L	0,32 ± 0,02	3,10 ± 0,10	6,38 ± 0,07	7,66 ± 0,23
15%L	0,38 ± 0,02	3,89 ± 0,17	7,76 ± 0,22	8,27 ± 0,45
20%L	0,56 ± 0,03	4,76 ± 0,10	9,36 ± 0,15	8,42 ± 0,10
30%L	0,60 ± 0,06	4,31 ± 0,25	11,28 ± 0,21	13,55 ± 0,23

Tabela 3 – Média dos valores e desvio padrão da porosidade aparente dos corpos-de-prova obtidos em diferentes temperaturas de queima para as formulações com argila e lodo.

Temperatura	850°C	950°C	1050°C	1150°C
Formulações	PA (%)	PA (%)	PA (%)	PA (%)
0%L	27,77 ± 0,53	28,03 ± 0,88	22,06 ± 0,57	9,07 ± 0,56
2%L	29,10 ± 0,38	27,05 ± 0,87	20,26 ± 0,96	6,63 ± 0,71
5%L	25,22 ± 1,46	22,69 ± 0,42	11,07 ± 0,49	2,13 ± 0,56
10%L	29,82 ± 0,58	24,61 ± 1,15	12,72 ± 0,84	1,95 ± 0,11
15%L	33,37 ± 1,02	25,91 ± 1,41	12,01 ± 0,41	1,68 ± 0,05
20%L	35,67 ± 1,13	27,78 ± 0,77	11,94 ± 0,69	2,98 ± 0,53
30%L	37,98 ± 0,48	26,88 ± 0,73	7,59 ± 1,25	1,48 ± 0,17

Tabela 4 – Média dos valores e desvio padrão da resistência mecânica dos corpos-de-prova obtidos em diferentes temperaturas de queima para as formulações com argila e lodo.

Temperatura	850°C	950°C	1050°C	1150°C
Formulações	RM (MPa)	RM (MPa)	RM (MPa)	RM (MPa)
0%L	1,15 ± 0,22	5,08 ± 0,33	6,40 ± 0,20	9,35 ± 0,91
2%L	1,61 ± 0,20	5,42 ± 0,36	8,09 ± 0,50	10,93 ± 0,88
5%L	2,46 ± 0,30	7,17 ± 0,53	8,83 ± 0,34	11,81± 0,69
10%L	1,71 ± 0,33	5,33 ± 0,45	8,18 ± 0,16	9,69 ± 0,60
15%L	1,63 ± 0,28	5,27 ± 0,54	8,29 ± 0,06	8,89 ± 0,59
20%L	1,08 ± 0,09	4,56 ± 0,35	7,67 ± 0,31	6,31 ± 0,47
30%L	1,45 ± 0,15	4,47 ±0,18	8,44 ±0,49	6,00 ±0,67

Tabela 5 – Média dos valores e desvio padrão da absorção de água dos corpos-de-prova obtidos em diferentes temperaturas de queima para as formulações com argila, lodo e VSC.

Temperatura	950°C	1050°C	1150°C
Formulações	AA (%)	AA (%)	AA (%)
AP	14,92 ± 0,41	10,68 ± 0,51	3,85 ± 0,24
2L-10VSC	12,58 ± 0,86	3,78 ± 0,39	1,19 ± 0,12
5L-10VSC	14,51 ± 0,57	4,16 ± 0,43	0,99 ± 0,06
10L-10VSC	15,76 ± 0,31	2,89 ± 0,46	0,58 ± 0,07
15L-10VSC	14,61 ± 0,57	2,19 ± 0,16	0,77 ± 0,11
2L-15VSC	11,38 ± 0,42	2,86 ± 0,44	0,79 ± 0,08
5L-15VSC	12,61 ± 0,70	1,24 ± 0,41	0,97 ± 0,05
10L-15VSC	15,24 ± 0,49	2,36 ± 0,30	0,59 ± 0,09
15L-15VSC	14,99 ± 0,54	1,43 ± 0,17	0,65 ± 0,08
2L-20VSC	10,98 ± 0,49	2,32 ± 0,25	0,69 ± 0,08
5L-20VSC	13,10 ± 0,39	1,21 ± 0,12	0,35 ± 0,05
10L-20VSC	10,83 ± 0,45	1,06 ± 0,55	0,52 ± 0,12
15L-20VSC	14,67 ± 0,77	1,07 ± 0,06	0,47 ± 0,11

Tabela 6 – Média dos valores e desvio padrão da absorção de água dos corpos-de-prova obtidos em diferentes temperaturas de queima para as formulações com argila, lodo e VBS.

Temperatura	950°C	1050°C	1150°C
Formulações	AA (%)	AA (%)	AA (%)
AP	14,92 ± 0,41	10,68 ± 0,51	3,85 ± 0,24
2L-10VBS	11,75 ± 1,00	3,23 ± 0,23	0,93 ± 0,07
5L-10VBS	11,36 ± 0,70	2,71 ± 0,19	0,75 ± 0,11
10L-10VBS	11,05 ± 0,76	1,84 ± 0,39	1,14 ± 0,20
15L-10VBS	10,55 ± 0,43	1,88 ± 0,32	1,06 ± 0,18
2L-15VBS	9,53 ± 0,61	2,53 ± 0,16	0,52 ± 0,20
5L-10VBS	9,40 ± 0,48	1,27 ± 0,18	1,15 ± 0,09
10L-15VBS	8,02 ± 0,61	1,14 ± 0,11	1,16 ± 0,23
15L-15VBS	9,49 ± 0,60	0,93 ± 0,25	1,11 ± 0,20
2L-20VBS	7,78 ± 0,30	1,08 ± 0,18	1,50 ± 0,25
5L-20VBS	6,81 ± 0,39	0,81 ± 0,08	1,93 ± 0,19
10L-20VBS	6,23 ± 0,40	0,85 ± 0,09	1,91 ± 0,43
15L-20VBS	6,17 ± 0,38	0,59 ± 0,18	-

Tabela 7 – Média dos valores e desvio padrão da retração linear dos corpos-de-prova obtidos em diferentes temperaturas de queima para as formulações com argila, lodo e VSC.

Temperatura	950°C	1050°C	1150°C
Formulações	RL (%)	RL (%)	RL (%)
AP	1,94 ± 0,05	4,43 ± 0,29	8,20 ± 0,11
2L-10VSC	1,69 ± 0,08	5,93 ± 0,08	6,67 ± 0,09
5L-10VSC	1,04 ± 0,09	5,77 ± 0,08	6,80 ± 0,14
10L-10VSC	1,52 ± 0,09	7,03 ± 0,07	6,41 ± 0,21
15L-10VSC	2,10 ± 0,13	8,66 ± 0,06	8,33 ± 0,14
2L-15VSC	1,27 ± 0,05	5,19 ± 0,09	5,01 ± 0,09
5L-15VSC	2,06 ± 0,09	6,38 ± 0,05	6,20 ± 0,20
10L-15VSC	1,42 ± 0,10	7,25 ± 0,15	7,18 ± 0,14
15L-15VSC	1,88 ± 0,08	8,49 ± 0,11	8,55 ± 0,33
2L-20VSC	1,18 ± 0,07	5,08 ± 0,06	4,85 ± 0,17
5L-20VSC	1,75 ± 0,09	6,42 ± 0,07	6,21 ± 0,27
10L-20VSC	2,74 ± 0,14	7,25 ± 0,10	7,06 ± 0,32
15L-20VSC	1,76 ± 0,11	8,27 ± 0,08	8,38 ± 0,52

Tabela 8 – Média dos valores e desvio padrão da retração linear dos corpos-de-prova obtidos em diferentes temperaturas de queima para as formulações com argila, lodo e VBS.

Temperatura	950°C	1050°C	1150°C
Formulações	RL (%)	RL (%)	RL (%)
AP	1,94 ± 0,05	4,43 ± 0,29	8,20 ± 0,11
2L-10VBS	3,74 ± 0,06	7,60 ± 0,10	8,36 ± 0,11
5L-10VBS	4,27 ± 0,09	8,27 ± 0,09	8,53 ± 0,09
10L-10VBS	5,17 ± 0,05	9,43 ± 0,14	7,19 ± 0,23
15L-10VBS	5,47 ± 0,17	9,37 ± 0,14	6,50 ± 0,24
2L-15VBS	4,07 ± 0,07	7,93 ± 0,07	8,10 ± 0,11
5L-10VBS	4,82 ± 0,30	8,76 ± 0,12	6,79 ± 0,43
10L-15VBS	5,86 ± 0,13	9,46 ± 0,19	5,61 ± 0,15
15L-15VBS	6,30 ± 0,10	10,30 ± 0,32	7,30± 0,60
2L-20VBS	4,61 ± 0,09	8,37 ± 0,11	5,69 ± 0,20
5L-20VBS	5,33 ± 0,11	8,64 ± 0,11	3,58 ± 0,38
10L-20VBS	6,77 ± 0,15	9,48 ± 0,15	4,42 ± 0,23
15L-20VBS	7,14 ± 0,20	9,78 ± 0,07	-

Tabela 9 – Média dos valores e desvio padrão da porosidade aparente dos corpos-de-prova obtidos em diferentes temperaturas de queima para as formulações com argila, lodo e VSC.

Temperatura	950°C	1050°C	1150°C
Formulações	PA (%)	PA (%)	PA (%)
AP	28,36 ± 0,59	22,95 ± 0,82	8,90 ± 0,52
2L-10VSC	24,31 ± 0,75	8,59 ± 0,77	2,61 ± 0,27
5L-10VSC	26,26 ± 0,79	9,89 ± 0,76	2,27 ± 0,13
10L-10VSC	28,94 ± 0,41	6,44 ± 0,67	1,30 ± 0,13
15L-10VSC	26,83 ± 0,68	4,86 ± 0,34	1,69 ± 0,21
2L-15VSC	23,55 ± 0,83	6,68 ± 0,93	1,56 ± 0,16
5L-15VSC	23,63 ± 0,78	2,97 ± 0,69	2,12 ± 0,10
10L-15VSC	28,10 ± 0,69	4,86 ± 0,61	1,30 ± 0,19
15L-15VSC	26,83 ± 0,84	3,14 ± 0,36	1,25 ± 0,16
2L-20VSC	22,02 ± 0,66	5,58 ± 0,53	1,39 ± 0,17
5L-20VSC	25,06 ± 0,47	2,72 ± 0,65	0,81 ± 0,10
10L-20VSC	21,31 ± 0,74	2,03 ± 1,15	1,11 ± 0,24
15L-20VSC	26,98 ± 0,96	2,41 ± 0,12	0,82 ± 0,22

Tabela 10 – Média dos valores e desvio padrão da porosidade aparente dos corpos-de-prova obtidos em diferentes temperaturas de queima para as formulações com argila, lodo e VBS.

Temperatura	950°C	1050°C	1150°C
Formulações	PA (%)	PA (%)	PA (%)
AP	28,36 ± 0,59	22,95 ± 0,82	8,90 ± 0,52
2L-10VBS	23,29 ± 1,62	7,37 ± 0,49	2,19 ± 0,16
5L-10VBS	22,15 ± 0,79	6,12 ± 0,41	1,71 ± 0,24
10L-10VBS	21,74 ± 1,22	4,20 ± 0,86	2,25 ± 0,39
15L-10VBS	21,02 ± 0,58	4,27 ± 0,67	1,99 ± 0,32
2L-15VBS	19,38 ± 0,61	5,86 ± 0,35	1,20 ± 0,46
5L-15VBS	19,27 ± 0,50	3,07 ± 0,43	2,37 ± 0,16
10L-15VBS	16,26 ± 0,92	2,64 ± 0,25	2,12 ± 0,41
15L-15VBS	18,94 ± 1,01	2,14 ± 0,58	2,00 ± 0,33
2L-20VBS	16,15 ± 0,52	2,53 ± 0,40	2,98 ± 0,45
5L-20VBS	14,13 ± 0,67	1,89 ± 0,18	3,49 ± 0,33
10L-20VBS	13,09 ± 0,79	1,96 ± 0,22	3,19 ± 0,65
15L-20VBS	12,97 ± 0,46	1,33 ± 0,40	-

Tabela 11 – Média dos valores e desvio padrão da resistência mecânica dos corpos-de-prova obtidos em diferentes temperaturas de queima para as formulações com argila, lodo e VSC.

Temperatura	950°C	1050°C	1150°C
Formulações	RM (MPa)	RM (MPa)	RM (MPa)
AP	5,83 ± 0,39	7,77 ± 0,55	9,98 ± 0,48
2L-10VSC	5,04 ± 0,53	9,13 ± 0,36	8,58 ± 0,38
5L-10VSC	4,30 ± 0,54	8,51 ± 0,50	8,37 ± 0,36
10L-10VSC	4,11 ± 1,41	7,99 ± 0,94	7,47 ± 0,50
15L-10VSC	4,41 ± 0,34	9,57 ± 0,35	7,42 ± 0,40
2L-15VSC	5,48 ± 0,45	9,40 ± 0,71	7,81 ± 0,23
5L-15VSC	5,36 ± 0,61	9,48 ± 0,55	8,48 ± 0,17
10L-15VSC	3,68 ± 0,50	8,97 ± 0,73	7,63 ± 0,25
15L-15VSC	3,41 ± 0,17	10,01 ± 0,23	8,08 ± 0,29
2L-20VSC	4,64 ± 0,47	9,68 ± 0,43	7,71 ± 0,21
5L-20VSC	4,23 ± 0,32	10,03 ± 0,43	9,05 ± 0,40
10L-20VSC	5,25 ± 0,29	10,81 ± 0,25	8,76 ± 0,32
15L-20VSC	2,91 ± 0,26	10,54 ± 0,18	9,33 ± 0,52

Tabela 12 – Média dos valores e desvio padrão da resistência mecânica dos corpos-de-prova obtidos em diferentes temperaturas de queima para as formulações com argila, lodo e VBS.

Temperatura	950°C	1050°C	1150°C
Formulações	RM (MPa)	RM (MPa)	RM (MPa)
AP	5,83 ± 0,39	7,77 ± 0,55	9,98 ± 0,48
2L-10VBS	7,81 ± 0,69	10,40 ± 0,42	11,18 ± 0,45
5L-10VBS	7,35 ± 0,31	9,54 ± 0,61	9,25 ± 0,24
10L-10VBS	6,98 ± 0,61	9,36 ± 0,43	6,48 ± 0,28
15L-10VBS	5,96 ± 0,51	9,27 ± 0,48	5,74 ± 0,37
2L-15VBS	7,91 ± 0,42	10,39 ± 0,86	10,60 ± 0,44
5L-10VBS	8,22 ± 0,41	9,39 ± 0,71	7,39 ± 0,63
10L-15VBS	6,98 ± 0,58	9,78 ± 0,49	5,24 ± 0,25
15L-15VBS	6,63 ± 0,29	10,44 ± 0,78	5,25 ± 0,31
2L-20VBS	8,97 ± 0,39	11,28 ± 0,56	7,53 ± 0,43
5L-20VBS	8,61 ± 0,47	10,63 ± 0,34	5,10 ± 0,17
10L-20VBS	8,09 ± 0,41	10,48 ± 0,59	4,37 ± 0,30
15L-20VBS	7,23 ± 0,46	10,73 ± 0,28	-