

RECICLAGEM DE UM RESÍDUO SÓLIDO DE UMA INDÚSTRIA VIDREIRA EM GRES PORCELANATO

Marcelo de S. C. Amaral¹; Amanda A. Aguiar²; Antônio H. Munhoz Jr¹

R.Gal. Miguel Costa, 193 – 09050-410 - ahmunhoz@yahoo.com

¹Departamento de Engenharia de Materiais – U.P.Mackenzie

²Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

RESUMO

O resíduo obtido na estação de tratamento de efluentes de uma indústria vidreira contém grande quantidade de vidro soda cal. As partículas de vidro são resultantes do processo de lapidação de peças de vidro. Realizou-se a caracterização do resíduo e em seguida estudou-se a reciclagem do mesmo em uma massa industrial de grês porcelanato. Na caracterização do resíduo sólido, a análise qualitativa e quantitativa dos elementos metálicos presentes na amostra foi realizada utilizando a técnica de espectrofotometria de absorção atômica com chama. A massa cerâmica também foi analisada por espectrofotometria de absorção atômica com chama. Foram utilizadas as técnicas de análise térmica diferencial e análise termogravimétrica para observar o comportamento térmico do resíduo. Os corpos de prova foram conformados por prensagem a seco e queimados a 1200° C. Observou-se a retração linear na queima e após a queima foram realizados ensaios de absorção de água e resistência a flexão em três pontos nas peças de grês porcelanato. Foi observado experimentalmente que a adição do resíduo dificultou a conformação das peças cerâmicas.

Palavras-chave: porcelanato, reciclagem, resíduo sólido.

INTRODUÇÃO

Os resíduos sólidos provenientes de diferentes processos industriais vêm sendo reciclados, por exemplo, na construção civil. Vários estudos estão sendo realizados atualmente com o objetivo de reaproveitar os mais diversos resíduos tais como: entulho proveniente da construção civil, as cinzas (carvão, casca de arroz), a areia de fundição, os lodos de estações de tratamentos, dentre outros (8ª CONFERÊNCIA, 2005). O estudo da reciclagem do resíduo sólido proveniente da Indústria Pilkington Blindex em cerâmica vermelha mostrou ser possível a incorporação do resíduo sem perda das propriedades mecânicas das peças cerâmicas (MUNHOZ JR., 2000). Muitos estudos vêm sendo desenvolvidos no sentido de valorizar resíduos de diferentes procedências, utilizando-os como matéria

prima para a obtenção de um produto utilizável. Trabalhos, encontrados na literatura, utilizam a técnica de *ceramização para inertização* e reaproveitamento de resíduos industriais, incluindo a incorporação do resíduo a massa de cerâmica vermelha. Para um pó de aciaria, ensaios realizados para estudar a viabilidade da reciclagem desse resíduo em cerâmica mostraram que a utilização de até 3% desse resíduo na massa cerâmica, não altera as características e propriedades do produto cerâmico final (MONTEDO, 2003). Pesquisa semelhante utilizando resíduo sólido proveniente do setor siderúrgico, com porcentagens em massa de resíduo variando de 0 a 3%, para reciclagem em cerâmica vermelha (corpos de prova queimados a 850-1050°C) mostrou que a adição causou modificações nas características físico-químicas e nas propriedades da massa argilosa, porém sendo possível empregá-las na fabricação de produtos de cerâmica vermelha para construção civil (OLIVEIRA, 2004).

Muitos desses resíduos a serem reciclados, contêm em sua composição metais tóxicos, como cádmio, chumbo, cromo, níquel, zinco, manganês e cobalto. Pesquisas visando reaproveitamento destes resíduos foram feitas com incorporações de até 10% dos mesmos em massa cerâmica. Os resultados mostraram alterações nas características físicas do material, como resistência a flexão, massa específica aparente, dimensão total, absorção de água, porosidade e alguns metais até promoveram a alteração da cor do corpo cerâmico sinterizado (CAMARGO, 2005).

Determinados resíduos industriais podem ser incorporados a argilas para a fabricação de produtos cerâmicos, como tijolos e agregados leves (NUNES, 2002). A reciclagem de resíduos industriais em cerâmica tem sido uma alternativa viável para o reaproveitamento de resíduos. O uso de resíduos em massas cerâmicas, visando a obtenção de artefatos para usos diversos, também constitui uma das melhores soluções para os problemas ambientais, contribuindo para a redução do consumo de matérias-primas.

Uma pesquisa relacionada à reciclagem de resíduos da serragem de granitos, provenientes dos estados da Paraíba, Pernambuco e Ceará, na confecção de tijolos e telhas, mostrou que as amostras que continham até 55% de resíduos misturados a massa cerâmica apresentavam características adequadas para uso como matéria-prima cerâmica (SOUTO, 2001). Em outro trabalho, a reciclagem de resíduos provenientes da serragem de granitos também apresentou bons resultados em

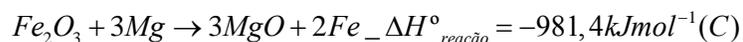
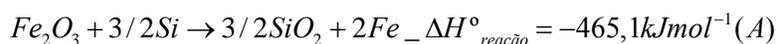
massas para revestimento cerâmico. O resíduo era oriundo de indústrias de Fortaleza e Recife (NUNES, 2002).

A reciclagem de um resíduo sólido industrial constituído principalmente de partículas de vidro, já se mostrou possível em corpos de cerâmica vermelha conformados por prensagem a seco. As peças cerâmicas confeccionadas com massa cerâmica contendo resíduo e argilas taguá apresentaram uma melhor resistência mecânica que as confeccionadas somente com argila Taguá (MUNHOZ, 2001). Trabalho publicado sobre a reciclagem de um subproduto de uma indústria vidreira, mostrou ser viável a incorporação de um resíduo constituído principalmente de partículas coloidais de vidro em corpos de cerâmica vermelha conformados por extrusão CIFFONI, 2003). As argilas dos trabalhos publicados por Grespan Setz (MUNHOZ, 2001) e Ciffoni (CUFFONI, 2003), são da região de Jundiá, sendo as mesmas estudadas por Cosin (COSIN, 1993 e COSIN, 1994) e outros. Em escala industrial algumas indústrias já utilizam resíduos industriais como matéria prima. Atualmente, por exemplo, os blocos cerâmicos comercializados pela Cerâmica Brioschi, localizada em Piracicaba-SP, contêm, em sua composição, o caulim e um resíduo da fabricação de papel fornecido pela empresa Votorantim Celulose e Papel (AGUAONLINE, 2002).

Um processo desenvolvido para reciclagem de resíduos industriais perigosos que resultou na construção de uma planta piloto de US\$ 1,5 milhão em Ohio-EUA consiste em fazer inicialmente um pré-aquecimento do resíduo a 800° C para gaseificar os compostos orgânicos, seguidos de um aquecimento a 1500° C para obtenção de um vidro cerâmico. Neste processo deve-se garantir que as quantidades de metais pesados e silicatos presentes sejam iguais para garantir que a vitrificação ocorra (CANNING, 1997). Um resíduo sólido constituído de fuligens leves também pode ser vitrificado a 1450° utilizando silicato de sódio. A queima das fuligens sem a adição de silicato de sódio resultou em uma vitrificação inadequada. A adição de silicato de sódio resultou na diminuição da basicidade do material, sendo verificado por difração de raios-X que o produto obtido é amorfo (PARK, 2004).

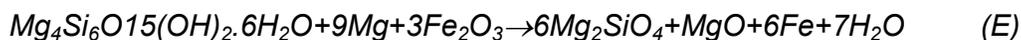
Goethita um resíduo tóxico rico em ferro (FeOOH) é obtido durante o processo hidrometalúrgico de produção de zinco metálico. Devido à presença de impurezas como Zn, Pb, Ni, Cd, Cu, Arsênio entre outros e a grande quantidade de resíduo produzida anualmente, a disposição deste representa um sério problema

ambiental. Um método de tratamento de resíduos altamente tóxicos (contendo Pb, Cd, Cu, Zn, As e Fe) proveniente de plantas de obtenção de zinco eletrolítico, consiste em misturá-lo com uma quantidade adequada de agentes redutores (Al, Si, Mg e Ca) usados individualmente ou combinados e óxido férrico. As reações químicas de redução e os valores das entalpias padrão de reação obtidas a 25° C e 1 atm ($\Delta H^\circ_{\text{reação}}$) calculados a partir das entalpias padrão de formação (ΔH°_f) dos reagentes e produtos são apresentadas nas equações (A) a (D).



O produto entra em ignição e o calor fornecido pela reação de auto propagação a qual é altamente exotérmica, faz com que rapidamente se obtenha material amorfo constituído de silicatos de alumínio contendo os metais em sua rede (ou seja, na estrutura do vidro formado). A fase vítrea obtida é altamente resistente à água. A presença do cálcio promove a formação de óxido de cálcio, durante a reação exotérmica, cuja presença aumenta o pH das soluções de lixiviação e conseqüentemente diminui a liberação de espécies tóxicas como por exemplo os metais pesados (SANNIA, 2001).

Um processo semelhante foi utilizado para converter fibras de asbesto em um material inerte. A mistura de resíduo (contendo 85% em massa do argilomineral crisotila), óxido de ferro e magnésio é capaz de ser inflamado por fonte térmica, resultando uma reação de auto propagação (exotérmica) que não necessita de energia adicional. O processo é acompanhado por uma forte mudança na composição química e microestrutural do produto. A quantidade adequada dos reagentes óxidos de ferro e magnésio foi calculada segundo a reação (E) (PORCU, 2004).



Outro estudo avaliou a possibilidade de obter um vidro com os resíduos industriais altamente tóxicos (contendo Pb, Cd, Ni, Cu, Zn, As e Fe) misturando o resíduo com areia (constituída principalmente de quartzo, SiO_2), tufo, feldspato, calcário, dolomita, cacos de vidro entre outros em várias proporções. Um produto com estrutura semelhante à do “vidro cerâmico” contendo 75% de fase cristalina foi obtido após resfriamento controlado (PELINO, 1996).

A incorporação de resíduos não tóxicos em cerâmica também é muito estudada. Resíduos obtidos na serragem de granitos incorporados à massa para produção de revestimento cerâmico em escala de laboratório e em planta piloto foram estudados visando à substituição do feldspato pela lama obtida na serragem de granito. A adição desse resíduo reduziu a absorção de água e aumentou a resistência à flexão dos corpos cerâmicos obtidos. Os experimentos mostraram um efeito desprezível na alteração da densidade, contração durante a queima e plasticidade durante todos os estágios de produção da cerâmica com a adição da lama obtida na serragem de granitos (TORRES, 2003). O resíduo proveniente da serragem de granitos, provenientes de indústria de pedras ornamentais do estado do Espírito Santo, foi estudado para ser utilizado como matéria prima na obtenção de produtos de cerâmica vermelha. Os resultados mostraram que o resíduo é constituído basicamente de SiO_2 e que não é plástico, podendo ser utilizado como matéria prima na produção de cerâmica vermelha (MOREIRA, 2003). A utilização de resíduos da serragem de granitos de indústrias dos estados da Paraíba, Ceará e Pernambuco como matéria prima na produção de blocos e revestimento cerâmico (pisos e azulejos) também se mostrou viável. Os blocos e revestimento cerâmicos obtidos utilizando o resíduo como matérias prima apresentam características dentro das especificações da normalização brasileira (MENEZES, 2002).

A reciclagem de um resíduo industrial, rico em alumínio, utilizado para produzir refratários cerâmicos mostrou que devido a quantidades significativas de Na, K, Ca, e Mg, é necessário calcinar o resíduo e lavar o produto da calcinação para remover os contaminantes. A lavagem antes da calcinação não é eficiente devido ao resíduo se encontrar na forma de gel (FERREIRA, 2002).

A reciclagem do resíduo sólido constituído principalmente de partículas de vidro foi estudada utilizando o resíduo da Indústria Pilkington Blindex para

confeccionar massas de grés porcelanato. Os resultados mostraram ser possível a utilização do resíduo para compor as massas de grés porcelanato (LUZ, 2008).

MATERIAS E MÉTODOS

Os materiais utilizados foram: massa de grés porcelanato cedida por uma indústria cerâmica, resíduo sólido obtido na estação de tratamento de efluentes da indústria Pilkington Blindex e água destilada. A massa cerâmica foi misturada em moinho de bolas com o resíduo sólido, teve sua umidade acertada para 7% em massa e em seguida foi conformada por prensagem a seco. Utilizaram-se moldes metálicos (15,0 cm de comprimento, 7,5 cm de largura e 0,6cm de altura ou espessura) e uma prensa Jundiaí-Ciola com uma carga de 60 toneladas. Para a preparação dos corpos de prova, foram utilizadas aproximadamente 155g de pó (misturas) seco. A Tabela 1 um apresenta a composição das massas cerâmicas utilizadas para a conformação. Os corpos de prova conformados foram queimados a 1200° C

Tabela 1 – massas cerâmicas estudadas.

<i>Amostra</i>	<i>% em massa de massa de grés porcelanato (base seca)</i>	<i>% de resíduo sólido (base seca)</i>
1	100	0
2	97	3
3	95	5

As amostras de grés porcelanato e de resíduo sólido foram analisadas por análise térmica diferencial e espectrofotometria de absorção atômica.

Métodos de caracterização:

Análises térmicas: As análises térmicas realizadas foram análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TG). As análises foram realizadas em um equipamento Netzsch-STA409C. A temperatura inicial e final da análise foram

20°C e 1300° C respectivamente. A razão de aquecimento utilizada foi de 20°C min⁻¹ utilizando uma vazão de 50cm³/min de nitrogênio como gás de arraste.

Espectrofotometria de absorção atômica: A análises quantitativas dos metais de cada amostra (massa de grés e resíduo sólido), foram realizadas utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica com chama AAnalyst 200 da PerkinElmer.

Ensaio de Flexão em 3 pontos e “Método de Weibull: Os corpos de prova queimados foram ensaiados para obter a resistência mecânica em ensaios de flexão em 3 pontos na máquina de ensaio universal Q_test. Para comparar os dados obtidos no ensaio de diferentes condições de confecção dos corpos de prova, utilizou-se o método de Weibull.

Ensaio de absorção de água, retração na queima: Para execução dos ensaios de absorção de água e retração linear na queima, foi adotada a norma ABNT – NBR 13818:1977.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Durante a conformação foi observado que as peças contendo o resíduo sólido apresentaram uma maior dificuldade na conformação.

Os resultados das análises térmicas do resíduo sólido da Pilkington Blindex são apresentados nas Figuras 1 e 2. Para facilitar a visualização os gráficos são apresentados até a temperatura de 650° C. Após esta temperatura nenhum evento foi observado nas análises. Observa-se uma grande perda de massa na TG devido a grande quantidade de água presente no resíduo. Na DTA observa-se um grande pico endotérmico em torno de 100° C (temperatura máxima do pico a 94,3° C) devido a saída da água.

Os resultados da Espectrofotometria de absorção atômica são apresentados na Tabela 2. Observa-se que o resíduo sólido é composto principalmente de sílica e óxido de cálcio, caracterizando-o possivelmente como um resíduo proveniente de um vidro soda-cal, o qual é constituído principalmente de óxido de sódio, óxido de cálcio e sílica.

O grés porcelantato também apresenta elevado teor de sílica e alumina. É observada a presença de óxido de potássio em menor quantidade.

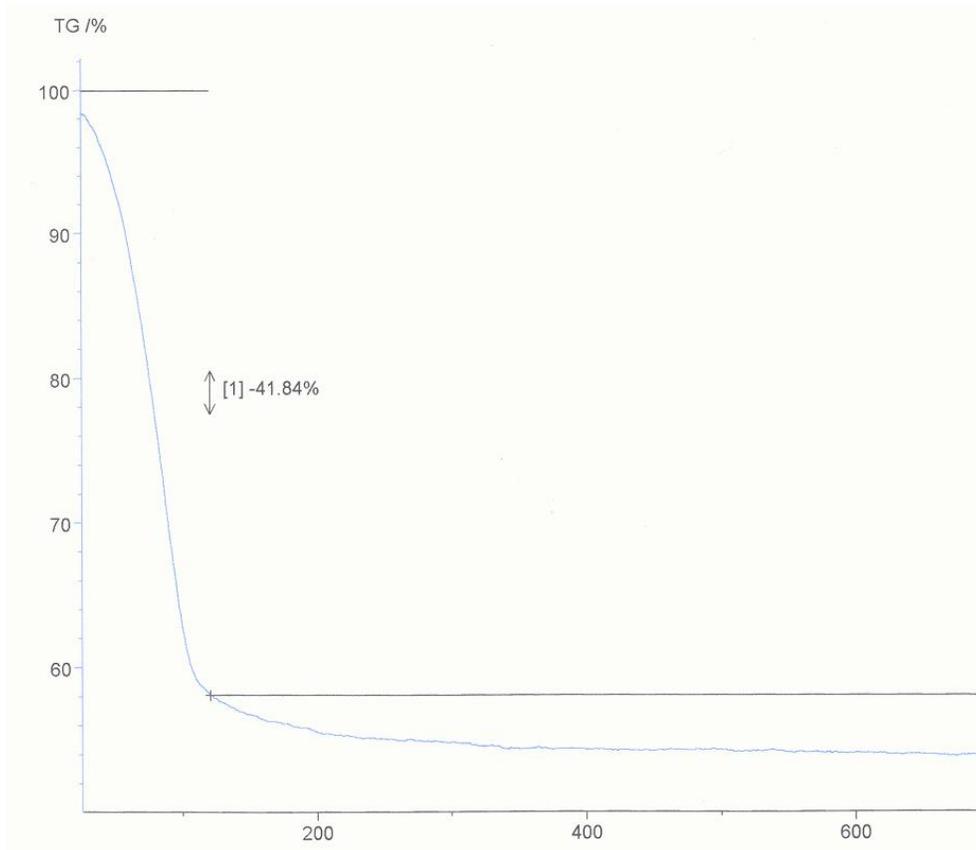


Figura 2 TG do resíduo da Pilkington Blindex

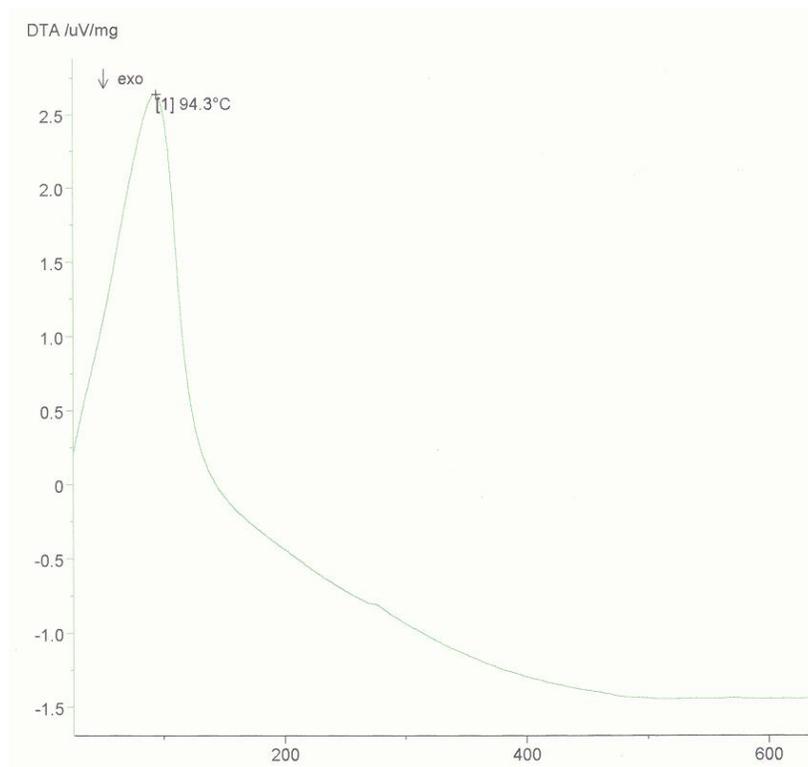


Figura 1. DTA do resíduo da Pilkington Blindex

Tabela 2. composição da massa de grês porcelanato e do resíduo sólido.

Óxidos	% massa do óxido no grês porcelanato	% massa do óxido no resíduo sólido
Al ₂ O ₃	16,3	2,7
CaO	ND	12,5
Fe ₂ O ₃	1,1	1,2
MgO	0,3	3,1
K ₂ O	4,8	0,8
SiO ₂	73,5	70,4

Os dados obtidos nos ensaio de flexão em três pontos foram tratados pelo método de Weibull. A Tabela 3 apresenta os resultados de tensão característica e módulo de Weibull (m).

Tabela 3. Resultados dos ensaios de flexão em 3 pontos.

Amostra	Tensão característica (MPa)	Módulo de Weibull
1	30	2,2
2	28,8	5,1
3	23,9	5,0

Absorção de água e retração na queima: os ensaios de absorção de água mostraram que todas as amostras apresentaram uma absorção de água de 0,02% aproximadamente. Nos resultados de retração linear (Tabela 4) foi observado experimentalmente que as amostras contendo resíduo sólido apresentaram uma retração linear menor.

Tabela 4. Retração linear na queima.

Amostra	Retração linear (%)±s
1	5,3±0,2
2	4,6±0,1
3	4,7±1,4

CONCLUSÕES

A partir dos dados obtidos para os reagentes e as condições estudadas, conclui-se que:

O resíduo é constituído basicamente de vidro soda-cal, podendo ser reciclado na massa de grês porcelanato. Para uma adição de 3% em massa de resíduo sólido na massa de grês porcelanato (base seca), a resistência mecânica obtida em ensaio de flexão em 3 pontos é muito próxima da resistência mecânica do grês porcelanato obtido sem a adição de resíduo. Pela análise dos valores do módulo de Weibull, observa-se que os dados de resistência a flexão do grês porcelanato contendo o resíduo sólido são menos dispersos que os dados obtidos para a massa de grês porcelanato puro (dados obtidos após a sinterização). Os dados de retração linear mostram que a adição de resíduo sólido a massa de grês porcelanato resultou em uma redução da retração linear durante a queima a 1200° C.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Presbiteriana Mackenzie e ao Mack Pesquisa pelo auxílio concedido para a realização deste trabalho e à FAPESP pelo auxílio concedido para a apresentação do mesmo.

REFERÊNCIAS

8º CONFERÊNCIA anual sobre resíduos industriais: disponível em (<http://www.ibcbrasil.com.br/residuos2005>) acessado em março/2005

AGUAONLINE-disponível em: <http://www.aguaonline.com.br/> . Acesso em: 06/04/2009

CAMARGO, A.C., PORTELA, J.C.S., YASHIMURA, H.N. Adição de metais tóxicos a massas cerâmicas e avaliação de sua estabilidade frente a agente lixiviante. Parte 1: Avaliação das características físicas. **Cerâmica Industrial**. v. 10, n. 2, p.39-46, Março/Abril, 2005.

CANNING, K. **Pollution Engineering Troy**. Pollution Engineering v. 29, issue 13, p. 10-14, 1997

CIFFONI, A.; KOHARA, G.K.; ZANDONADI, A.R.; MUNHOZ JR, A.H. Recycling of two industrial residues in the production of heavy clay products. **In: Annual Meeting of the**

International Commission on Glass, 6th Brazilian Symposium on Glass and related Materials, 2nd International Symposium on Non-Crystalline solids, V Latin American Technical Symposium on Glass – SIMPROVI. *Anais...* Campos do Jordão-SP, p.503-511, 21-25/Set/2003.

COSIN, S. e SOUZA SANTOS, P. **Anais do 38º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Blumenau, Santa Catarina, Junho 1994, vol 1, p.288.

COSIN, S.; SOUZA, H. S.; SOUZA, P. S. In: **Anais do 37º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Anais...**, Curitiba, Paraná, Maio de 1993, vol 1, p.207.

LUZ, A.P., RIBEIRO, S. Uso de pó de vidro como fundente para produção de grês porcelanato. **Revista Matéria**, v.13, p.99-103, 2008.

FERREIRA, J.M.F.; OLHERO, S. M. Al-rich sludge treatments toward recycling. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 22, Issue 13, p. 2243 – 2249, December 2002.

MENEZES, R.R.; FERREIRA, H.S.; NEVES, G. A. Uso de rejeitos de granitos como matérias primas cerâmicas. **Cerâmica**. v.48, n.306, p.92-101, Abr/Jun, 2002.

MONTEDO. O.R.K., REITZ, G.M., BERTAN, F.M., PICOLLI, R., HOTZA, D., OLIVEIRA, A.P.N. Utilização de pó de aciaria em massa de cerâmica vermelha. **Cerâmica Industrial**. 8 (5/6)., p.14-17 Setembro/Dezembro, 2003.

MOREIRA, J.M.S.; FREIRE, M.N.; HOLANDA, J.N.F. Utilização de resíduo de serragem de granito proveniente do estado do Espírito Santo em cerâmica vermelha. **Cerâmica**. v. 49, n. 312, p.262-7, out/dez, 2003.

MUNHOZ JR, A. H. ; SETZ, L. F. G. ; Zandonadi, A.R. . Utilização de planejamento experimental fatorial 2^n na otimização da reciclagem de pó de vidro em cerâmica vermelha. **In anais: 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2000, São Pedro - São Paulo. 44o Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2000. v. 1.

MUNHOZ JR., A.H.; GRESPAN SETZ, L.F.; ZANDONADI, A.R. Reciclagem de Resíduo sólido de “pó de vidro em cerâmica vermelha – Utilização do método estatístico de Weibull na análise da resistência a flexão de corpos contendo diferentes teores de resíduo. In: **45º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Anais...**, Florianópolis – SC, 2001”.

NUNES, R.I.S; NEVES,G.A.; FERREIRA, H.S. **In: 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Anais...**, São Pedro, SP, 2002, 5/07.

OLIVEIRA, G.E., HOLANDA, J.N.F..Reaproveitamento de resíduo sólido proveniente do

setor siderúrgico em cerâmica vermelha. **Cerâmica**. v.50, n. 314 , p.75-80. abr/jun., 2004.

PARK, K.; HYUN, J.; MAKEN, S. ; JANG, S.; PARK, J. Vitrification of Municipal Solid Waste Incinerator Fly Ash Using Brown's Gas. **American Chemical Society**, 2004

PELINO, M.; CANTALINI, C.; ABBRUZZESE, C.; PLESCIA, P. Treatment and recycling of goethite waste arising from the hydrometallurgy of zinc. **Hydrometallurgy**. v. 40, issues 1-2, p.25-35, 1996.

PORCU, M.; ORRU, R.; CINCOTTI, A.; CAO, G. Self-propagating reactions for environmental protection: treatment of wastes containing asbestos. **American Chemical Society**. December 2004

SANNIA, M.; ORRÚ, R.; CONCAS, A.; CAO, G. Self-propagating reactions for environmental protection: remarks on the treatment and recycling of zinc hydrometallurgical wastes. **Ind. Eng. Chem. Res**, v. 40, p. 801-07, 2001.

SOUTO, K. M. et. al. **In: 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Anais...**, Florianópolis, SC, 2001, 4/027.

TORRES, P.; FERNANDES, H.R.; AGATHOPOULOS, S.; TULYAGANOV, D.U.; FERREIRA, J.M.F. Incorporation of granite cutting sludge industrial porcelain tile formulations. **Journal of the European Ceramic Society**. v.24, issues 10-11, 2003.

RECYCLING OF A SOLID RESIDUE OF A GLASS INDUSTRY IN PORCELAIN STONEWARE TILES

ABSTRACT

The solid residue obtained in the treating effluent plant of a glass industry contains a large amount of soda-lime glass. The solid residue was characterized and recycled in a porcelain stoneware tiles industrial mass. In the characterization of the solid residue the qualitative and quantitative analysis of the metallic elements was done by atomic absorption spectrophotometry. The differential thermal analysis and the thermogravimetric analysis of the residue was done. The corps were formed by dry pressing and fired at 1200° C. The absorption of water, the linear shrinkage and the 3 points flexural strength was done using a Q_test equipment. It was observed that the addition of the solid residue resulted in the increase of the difficult of formation of the corps.

Key-words: recycling, glass residue, porcelain stoneware tiles