

RECICLAGEM DO RESÍDUO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE INJEÇÃO DE PLÁSTICO NA INDÚSTRIA DE CERÂMICA VERMELHA

I. J. Jimenez ; J. A. S. Souza; F. S. de Brito,
Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, Rua Augusto
Corrêa, 01 - Guamá. CEP 66075-110. jass@ufpa.br
Universidade Federal do Pará

RESUMO

A indústria de injeção plástica é de fundamental importância para a economia nacional, pois é responsável pela produção de insumos primários para várias indústrias de eletroeletrônicos. Estas empresas geram efluentes procedentes das unidades de pintura por jateamento e aspersão. Este resíduo necessita de tratamento especial para sua separação, armazenagem e destino final. Este trabalho estuda uma forma alternativa de utilização deste resíduo na indústria de cerâmica vermelha, avaliando parâmetros que influenciam em propriedades importantes nos artefatos fabricados com argila vermelha como: densidade, porosidade e resistência à flexão, avaliados para misturas de 2%, 5% e 10% em peso de resíduo, em relação a argila utilizada, os resultados mostram que há influência deste material nas reações de estado sólido podendo haver melhora nas propriedades citadas.

Palavras-chave: resíduo, cerâmica vermelha, reciclagem

1 - INTRODUÇÃO

O crescente volume de resíduos sólidos industriais e urbanos e as dificuldades de locais apropriados para descarte desse material, vêm se tornando um dos mais sérios problemas enfrentados pela sociedade moderna, merecendo cada vez mais atenção de especialistas e do poder público; COSMOSPLAST 2009. Com a escassez das reservas de matérias-primas, a degradação dos recursos naturais pela disposição inadequada de resíduos e a implantação de novas e exigentes diretrizes na gestão de lodos e resíduos para as sociedades industrializadas, tornou-se necessário o desenvolvimento de alternativas economicamente viáveis e ecologicamente corretas para destinação desses resíduos. Algumas indústrias solucionam esse problema incinerando o resíduo após processos de secagem, mas restam as cinzas para dispor. Além disso, se não forem operados adequadamente, os incineradores podem lançar no ar, poluentes indesejáveis. Neste contexto, uma das alternativas que vem sendo estudada por pesquisadores nos últimos anos é a incorporação de resíduos sólidos em matrizes cerâmicas.

A indústria cerâmica é uma das que mais se destacam na reciclagem de resíduos industriais e urbanos, em virtude de possuir técnicas de processamento relativamente simples, baixo desempenho exigido para os produtos, aliado às características físico-químicas das matérias primas cerâmicas. OLIVEIRA, G. E.; HOLANDA, J. N. F. 2004. O uso de resíduos sólidos como aditivos cerâmicos também pode contribuir para melhorar as propriedades da cerâmica e facilitar seu processamento. Além disso, após a etapa de queima pode possibilitar a imobilização de metais pesados na matriz transformada, oxidação da matéria orgânica, modificação das características químicas dos resíduos, dentre outros benefícios. Este trabalho estudou as variáveis mais importantes para a utilização de lodo gerado no processo de estações de tratamento de efluentes industriais (ETELs) como matéria prima alternativa na indústria cerâmica, devido as suas características físico-químicas é de se esperar resultados satisfatórios como a sinterização em temperaturas mais baixas e maior quantidade de fase amorfa.

1.1 Objetivo

Avaliar a influência da adição de resíduo da indústria de injeção de plástico na cerâmica vermelha, apresentando a caracterização do resíduo e discutindo suas implicações nas reações de estado sólido responsáveis pelas propriedades do produto final através de métodos como análises químicas e difratometria de raios-x.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, foram utilizadas duas matérias primas: resíduo proveniente da estação de tratamento de efluentes da indústria de injeção plástica, COSMOSPLAST, situada em Manaus e argila das margens do Rio Guamá, do estado do Pará, comumente utilizada em cerâmica vermelha na indústria local. A argila foi coletada as margens do Rio Guamá, nas proximidades da Universidade Federal do Pará, e levada a Usina de Materiais do Laboratório de Engenharia Química da UFPA, onde foi submetida ao processo de secagem em estufa a 110°C por 24 horas e, posteriormente, desagregada por 30 minutos, a fim de produzir um material abaixo de 100#. O resíduo sólido cedido pela indústria de injeção plástica, COSMOPLAST de Manaus, chegou a Usina de Materiais, onde foi realizada sua secagem a 50°C por 48 horas.

2.1 Preparação dos Corpos de Prova

Para a elaboração das massas cerâmicas, primeiramente mediu-se a umidade da argila e do resíduo, que foram de 4% e 7%, respectivamente, a fim de realizar as devidas correções nas misturas. Utilizando-se uma balança analítica de marca GEHAKA, modelo BG4000, pesou-se as matérias primas variando as concentrações de resíduo em 0%, 2%, 5% e 10%. Em seguida adicionou-se água às formulações em 10% da massa, para facilitar a conformação dos corpos de prova. Cada mistura submeteu-se a um processo de homogeneização por 1 hora em moinho de bolas. Em seguida, as massas foram submetidas ao processo de prensagem utilizando-se um molde de aço sob a forma de lâminas prismáticas, com as dimensões de 100x50mm e levado-os a uma prensa hidráulica, marca MARCONI, série 011639, com capacidade máxima de até 20 toneladas, utilizando pressão de 2 (duas) toneladas. Foram confeccionados 48 (quarenta e oito) corpos

de prova, sendo 12 (doze) para cada mistura, com dimensões na ordem de 100x50x10mm.

O processo de queima dos corpos de prova foi realizado em forno elétrico Linn Elektro Therm LM 312.06, nas temperaturas de 950°C, 1000°C e 1050°C, com o patamar de temperatura de 3 (três) horas e rampa de aquecimento de 10°C/min. Foram medidas as massas dos corpos de prova após a queima (Mq), com balança analítica GEHAKA, além do valor do comprimento (L_1), da espessura (h) e da largura (b) destes corpos, com paquímetro STARRET, nº 125MB.

2.2 Ensaios para Avaliação das Propriedades Cerâmicas dos Corpos de Prova

Foram realizados os seguintes ensaios nos corpos de prova: tensão de ruptura à flexão (TRF), retração Linear após a queima (RL), absorção de água (AA), porosidade Aparente (PA), massa específica aparente (MEA). Esses ensaios físicos e mecânico são de extrema importância, sendo através desses ensaios que se determina a qualidade do material. As fórmulas utilizadas para a determinação destas propriedades são apresentadas por Santos (1989).

A medida da tensão de ruptura à flexão foi determinada através de um dispositivo desenvolvido no Laboratório de Engenharia Química para ensaio de flexão em três pontos. A carga de ruptura é determinada pela quantidade de água no recipiente preso ao suporte que é apoiado na amostra, até seu rompimento pela massa da água mais a massa do recipiente. A soma das massas (água + recipiente) é convertido para tensão de ruptura pela equação:

$$TRF(Kgf/cm^2) = \frac{3}{2} \times \frac{P \cdot L}{b \cdot h^2} \quad (A)$$

P = massa da água + massa do recipiente (em Kgf)

L = distância entre os pontos de apoio do dispositivo (em cm)

b = largura do corpo de prova (em cm)

h = espessura do corpo de prova (em cm)

Com as medidas dos comprimentos das amostras antes da secagem (L_0) e após a queima (L_1), determina-se a retração linear dos corpos de prova após a queima, através da seguinte equação:

$$RL(\%) = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \times 100 \quad (B)$$

Para a determinação da absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente utilizaram-se parte das amostras que foram submetidas ao ensaio de tensão de ruptura à flexão. Todas as medidas de massa foram realizadas em balança analítica GEHAKA, modelo BG 4000. Para o cálculo da absorção de água das amostras, a equação utilizada foi:

$$AA(\%) = \frac{P_U - P_S}{P_S} \times 100 \quad (C)$$

P_U = massa do corpo úmido (g)

P_S = massa do corpo seco (g)

A massa específica aparente é a medida da densidade dos corpos, calculada através da equação:

$$MEA(\%) = \frac{P_S}{P_U - P_i} \times 100 \quad (D)$$

2.3 Análise por Difração de Raios-X nos Produtos Cerâmicos

Para identificação da composição mineralógica dos produtos cerâmicos, as análises de difração de Raios-X foram realizadas nos corpos de prova com formulações de massa cerâmica de 0%, 2%, 5%, e 10% de resíduo incorporado, sinterizados a temperatura de 1050°C. Estes corpos de prova foram pulverizados em moinho de bolas WORK INDEX, da marca CIMAQ, série 005 e modelo MA 08/20, até textura de pó.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização das Matérias Primas

Na tabela 1 estão apresentados os resultados das análises químicas e de perda ao fogo utilizando a técnica de fluorescência de Raios-X em amostras de argila, resíduo moído e resíduo calcinado a 1000°C por 3 horas.

Tabela 1. Composição química em porcentagem da argila, do resíduo moído e do resíduo calcinado.

Composto	Concentração (%)		
	Argila	Resíduo Moído	Resíduo Calcinado
SiO ₂	61,396	7,967	23,494
Al ₂ O ₃	17,705	12,389	33,505
Fe ₂ O ₃	9,435	11,945	33,794
K ₂ O	2,095	0,180	0,508
TiO ₂	1,199	1,164	3,278
MgO	0,800	0,257	0,866
MnO	0,021	–	0,023
SO ₃	0,042	0,830	0,045
Na ₂ O	0,317	0,199	0,725
P ₂ O ₅	0,085	0,203	0,580
CaO	0,141	0,536	1,523
PF	6,610	63,840	0,140

Os resultados da tabela 1 mostram que a argila apresentou concentrações de SiO₂ e Al₂O₃ de acordo com as especificadas para argilas predominantemente cauliniticas. Apresentou também elevado teor de ferro (9,435%), o que caracteriza a argila como vermelha, contendo baixos teores de substâncias fundentes como, CaO, MgO, Na₂O e K₂O.

Para o resíduo moído utilizado nas preparações dos corpos de prova os resultados mostram um destaque para o valor de perda ao fogo (63,84%), o que representa a presença de grandes quantidades de matéria orgânica voláteis para temperaturas acima de 500 °C, provavelmente devido aos solventes de base orgânica, utilizados no processo de preparação das tintas e adição de reagentes orgânicos, na estação de tratamento deste resíduo. É possível observar também consideradas concentrações de SiO₂ e Al₂O₃, devido à presença de caulim constituintes dos pigmentos das tintas. Nota-se a presença elevada de Fe₂O₃, além de concentrações significativas de outros óxidos, como CaO, MgO, Na₂O e K₂O, o

que possivelmente acarretarão em maior quantidade de fase amorfa, quando esse material for incorporado a massa argilosa.

Os resultados da tabela 1, referentes ao resíduo calcinado a 1000°C por 3 horas, mostram o decréscimo considerado no valor de perda ao fogo comparado ao resíduo moído, o que justifica o aumento de todas as outras concentrações percentuais. Através do gráfico 1, observa-se que 38,72% das partículas de resíduo moído estão abaixo de 37µm, 39,50% estão entre 38 e 150µm e 21,78% estão acima de 150µm. Observa-se ainda que o tamanho médio das partículas de resíduo moído é de aproximadamente 45µm.

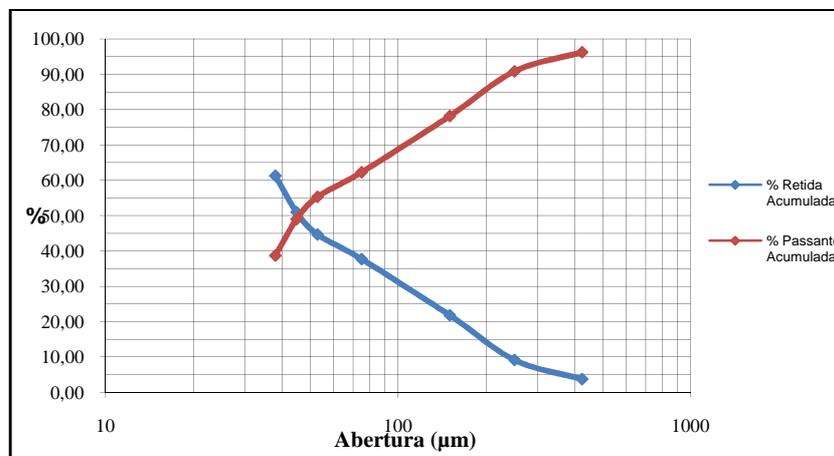


Gráfico 1. Distribuição granulométrica do resíduo moído em porcentagem retida acumulada e passante acumulada.

3.2 Caracterização dos Corpos de Prova após a Queima

Os resultados dos ensaios de porosidade aparente, massa específica aparente e tensão de ruptura a flexão realizados nos corpos de prova após queima nas temperaturas de 950°C, 1000°C e 1050°C, com concentrações de 0%, 2%, 5% e 10% de resíduo são mostrados nos gráficos 2, 3, 4, sendo utilizados 4 corpos de prova para cada formulação.

O gráfico 2 representa as medidas de porosidade aparente em função da temperatura de queima para as misturas com 0%, 2%, 5% e 10% de resíduo adicionado a massa argilosa.

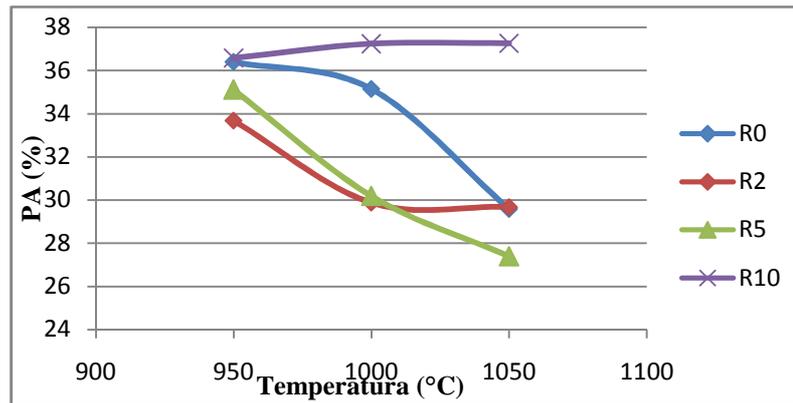


Gráfico 2. Porosidade aparente em função da temperatura de queima dos corpos de prova nas formulações R0, R2, R5 e R10.

Observa-se no gráfico 2 que nas temperaturas de 950°C a 1000°C houve um decréscimo significativo na porosidade aparente das misturas R2 e R5. Este comportamento está de acordo com a literatura que mostra sempre a dependência dos valores de massa específica e retração linear com a variação da porosidade CARTER, C.B; NORTON, M. G. 2007. Observa-se também o aumento da porosidade aparente com o aumento de temperatura para a mistura com 10% de resíduo incorporado a massa argilosa que pode estar relacionado com a redissolução de mulita e formando mais fase amorfa como mostra os trabalhos de BRINDLEY, G. W., NAKAHIRA, M., 1958 .

O gráfico 3 mostra a massa específica aparente dos produtos cerâmicos em função da temperatura de queima para as misturas com 0%, 2%, 5% e 10% de resíduo adicionado à massa argilosa.

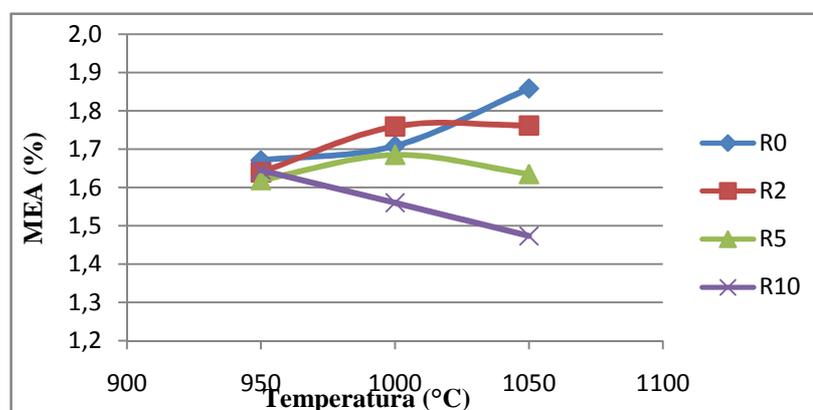


Gráfico 3. Massa específica aparente em função da temperatura de queima dos corpos de prova nas formulações R0, R2, R5 e R10.

Pode-se notar que com o aumento da temperatura de 950°C a 1000°C há o aumento da massa específica aparente nas misturas R0, R2 e R5. Observa-se que as misturas com adição de resíduo (R2, R5 e R10), à medida que se aumenta a temperatura a 1050°C ocorre um decréscimo nas massas específicas aparentes para os corpos de prova com o resíduo. Este resultado é esperado, pois os corpos de prova R10 apresentaram expansão de volume, provavelmente pela geração de gases no processo de sinterização, o que implica necessariamente em um comportamento não convencional para as matérias primas caulínicas, utilizadas em cerâmica vermelha quando na presença de resíduos, principalmente de origem orgânica pela geração de gases. HILDEBRANDO, E. A., SOUZA, J. A. S., NEVES, R. F., 1988.

O gráfico 4 tem-se a tensão de ruptura à flexão dos produtos cerâmicos em função da temperatura de queima para as misturas com 0%, 5% e 10% de resíduo adicionado a massa argilosa.

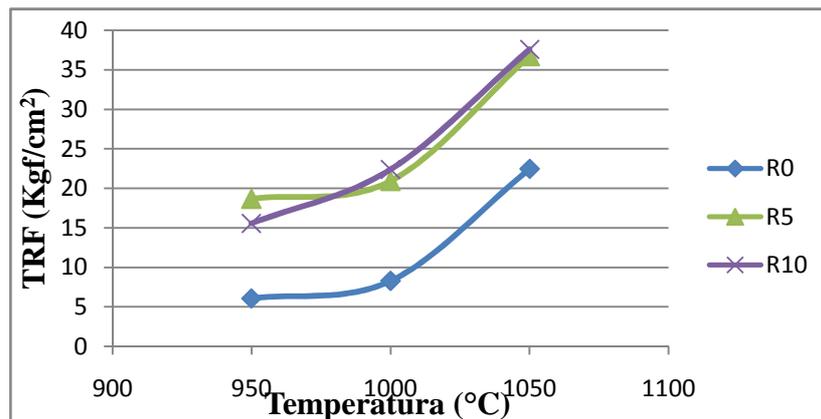


Gráfico 4. Tensão de Ruptura à flexão em função da temperatura de queima dos corpos de prova nas formulações R0, R5 e R10.

Pode-se constatar pelo gráfico 4 que a tensão de ruptura à flexão aumenta com o aumento da temperatura, mostrando que a adição de resíduo melhora significativamente a resistência do material à flexão, evidenciando melhor eficiência nas reações de estado sólido para a sinterização deste material.

3.3 Influência do Resíduo no Mecanismo de Transformação das Fases Cerâmicas

Através de técnicas de difratometria de Raios-x verificou-se a influência da adição de resíduo na massa argilosa nas temperaturas desde 900 °C até 1050°C,

nos produtos cerâmicos com 0%, 2%, 5% e 10% de resíduo incorporado. Em todos os difratogramas pode ser evidenciado que a formação de mulita é presença constante e resultado das reações de estado sólido que ocorrem com a caulinita em temperaturas acima de 950 °C de acordo com Brindley and Nakahira (1958), todos os silico aluminatos com presença de metais como Ferro, Titânio, Zinco e alcalinos, apresentam uma forte tendência em apresentar mulita em temperaturas abaixo de 950 °C, mais tarde Souza Santos (1968), descreve mulita formada até em 900 °C em cerâmica vermelha com grandes quantidades de fundentes e principalmente Ferro. A mulita é a grande responsável pelas propriedades características dos produtos cerâmicos. O quartzo e a hematita são constituintes existentes antes da queima da massa e se mantém mesmo após a sinterização. O gráfico 5 compara os difratogramas realizados para este estudo.

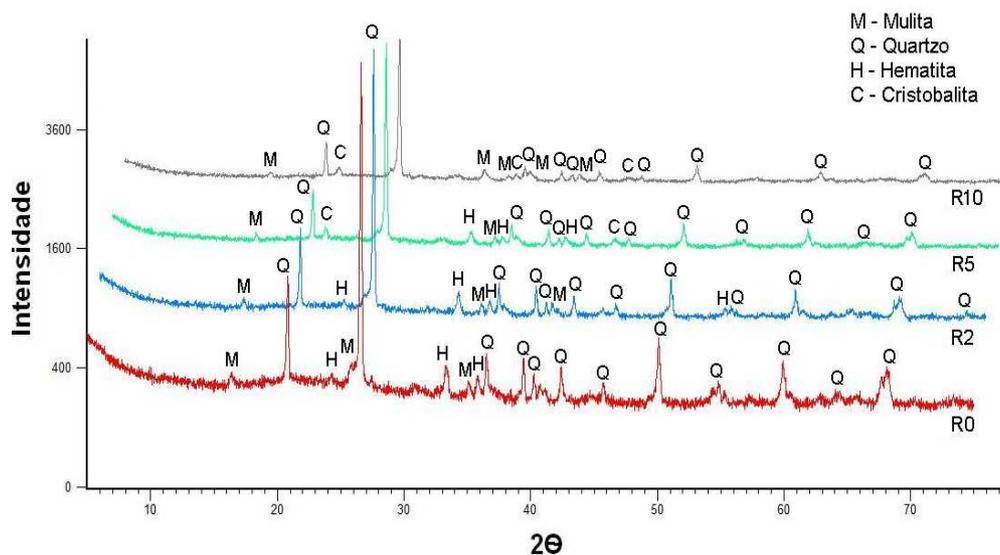


Gráfico 5. Difratograma do produto cerâmico R0, R2, R5 e R10 a 1050°C

Para produtos cerâmicos com 5% de resíduo incorporado a massa argilosa há a presença de quatro fases cristalinas: mulita ($\text{Al}_6\text{O}_{13}\text{Si}_2$), quartzo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3) e cristobalita (SiO_2) (gráfico 9). Nota-se o surgimento da cristobalita (polimorfa de sílica), decorrente das transformações e estabilidade térmicas na sílica. É possível observar também o aparecimento de picos de cristobalita e mulita e o desaparecimento de picos de hematita e quartzo. Segundo Norton (1973), a presença de impurezas de átomo como Fe_2O_3 tendem a distorcer o reticulado cristalino da sílica acelerando grandemente suas reações de estado sólido.

4 CONCLUSÃO

1. O resíduo da indústria de injeção plástica é constituído principalmente de matéria orgânica, alumina (Al_2O_3), sílica (SiO_2) e óxido de ferro (Fe_2O_3). Esta composição, juntamente com a matéria orgânica, contribuiu com as reações de estado sólido que ocorrem na queima do material, principalmente para atingir a temperatura de formação de mulita.
2. Os metais presentes no resíduo, principalmente os alcalinos, desenvolvem um papel importante na formação da fase vítrea, contribuindo para a redução de viscosidade da mesma e facilitando a nucleação e crescimento de mulita com morfologia acicular, que é a grande responsável pelo aumento das propriedades mecânicas deste material.
3. O resíduo da indústria de injeção de plástico estudado apresenta bons resultados em mistura com argila caulínica até cerca de 5%, a partir deste valor a carga de matéria orgânica passa a interferir diretamente nas reações de estado sólido e na geração de calor, expandindo o material para temperaturas em torno de 1000°C bem como há uma intensa liberação de produtos voláteis, presentes no resíduo.

REFERÊNCIAS

- BRINDLEY, G. W., NAKAHIRA, M., 1958, “**New Concept of the Transformation Sequence of Kaolinite to Mullite**”, Nature, v. 181, pp. 1333-1334.
- CARTER, C.B; NORTON, M. G. **Ceramic Materials – Science and Engineering**. Ed. Springer, 2007.
- COSMOSPLAST Indústria e Comércio de Plástico Ltda. Disponível em: <<http://www.cosmosplast.com.br/>>. Acesso em: 25 dez.2009.
- GOMES, C. F. **Argilas: O que são e para que servem**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988.
- HILDEBRANDO, E. A., SOUZA, J. A. S., NEVES, R. F., 1988, “**Aplicação do rejeito do processo Bayer (lama vermelha) como matéria-prima na indústria de cerâmica estrutural - Estudos preliminares**”, Cerâmica, v. 44, n. 285/286, pp. 44.
- OLIVEIRA, G. E.; HOLANDA, J. N. F. 2004 **Reaproveitamento de resíduo sólido proveniente do setor siderúrgico em cerâmica vermelha**. Cerâmica, Campos dos Goytacazes-Rio de Janeiro, 50, p. 75-80, 2004. Disponível em:

<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132004000200002>. Acesso em: nov.2009.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2.ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1989, v.1.

NORTON, F. H. **Introdução à Tecnologia Cerâmica**. São Paulo-Brasil: Editoria Edgard Blücher Ltda, 1973.

ABSTRACT

The plastic injection industry has large importance to the national economy since it is responsible for production of primary inputs for various electronics industries. These companies produce effluents from units of sandblasting and paint by spraying. This waste requires special treatment for separation, storage and final destination. This work investigates an alternative way to use this waste in the red ceramic industry. The parameters that influence important properties in artifacts made of red clay as density, porosity and bending strength, measured for mixtures of 2%, 5% and 10 % by weight of waste were evaluated, for the clay used. The results show that there is influence of this material in solid state reactions and it can even improve the properties of the ceramic.

Keys words: waste, red ceramic, recycle