

OBTENÇÃO DE FASES CERÂMICAS COM APLICAÇÃO COMERCIAL A PARTIR DE RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS DE AREIA DE FUNDIÇÃO E BORRA DE ANODIZAÇÃO

G. C. Nascimento^{1,2}; R. Piccoli^{1,3}; C. R. Perdoná^{1,3}; P. B. Perucchi¹;
V. M. Oliveira^{1,4}

Endereço: Rua Gel. Lauro Sodré, 300 – Bairro Comerciário – Criciúma/SC – CEP
88802-330

E-mail: gcn@sc.senai.br

¹SENAI_{SC}/Criciúma – Centro de Tecnologia em Materiais – CTCmat

²Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFSC

³Universidade Barriga Verde (UNIBAVE) – Orleans/SC

⁴Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) – Criciúma/SC

Resumo

Nos mais diversos ramos industriais existem a geração de resíduos sólidos industriais. Estes resíduos podem ser classificados como não perigosos ou como perigosos através da norma brasileira ABNT NBR 10004:2004. A busca de alternativas economicamente viáveis, socialmente justas e ambientalmente corretas torna-se fator decisivo para as empresas geradoras. O diagrama ternário dos óxidos Al_2O_3 , SiO_2 e Na_2O demonstra a formação das fases cristalinas albita e nefelina, que possuem valor de mercado considerável, em determinadas concentrações destes óxidos. Este estudo emprega os resíduos sólidos, a saber, areia de fundição e lama de anodização como fonte destes óxidos para a obtenção destas fases cristalinas. Foram realizadas três formulações distintas, adicionando também bicarbonato de sódio como fonte de óxido de sódio nas misturas, sendo após o tratamento térmico caracterizado por difração de raios x. Os resultados demonstraram que é possível obter estes materiais cristalinos através destes resíduos sólidos industriais.

Palavras-chave: Areia de fundição, lama de anodização, resíduos sólidos.

INTRODUÇÃO

Em conseqüência do crescimento do setor industrial, têm-se o aumento no volume de resíduos gerados nos últimos anos, sendo que o gerenciamento de tais resíduos mostra-se cada vez mais importante. Pode-se dizer que quase toda atividade industrial proporciona geração de subprodutos (resíduos), e quando não existe tratamento adequado, os mesmos podem ocasionar impactos ao meio ambiente (KLINSKY, 2008). Organizações conscientizadas da necessidade de preservação do meio ambiente descobriram que pode existir uma aliança entre lucratividade e proteção do meio ambiente, a partir do desenvolvimento sustentável, onde se busca soluções que reduzem os impactos gerados pelas atividades desenvolvidas e que ainda proporcionem o uso correto dos recursos naturais (OLIVEIRA, 1996).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Areia de fundição

Na indústria siderúrgica, o método de fundição utilizando moldes em areia é muito utilizado na fabricação de peças metálicas. As características da areia de fundição dependem da quantidade e dos tipos de ligantes e aditivos usados, variando assim com o processo adotado (KLINSKY, 2008). De acordo com a ABNT NBR 10004 de 2004, as areias de fundição são classificadas em resíduos sólidos “Não-Perigosos” (Classe II), porém, algumas podem apresentar quantidades significativas de componentes perigosos, quando se realiza a mistura com outros resíduos da produção, por exemplo, areia de cura química, o que pode levar a classificação do resíduo para “Perigoso” (Classe I) (BIOLO, 2005). Segundo a ABIFA (Associação Brasileira de Fundição), a produção de fundidos no Brasil está na ordem de três milhões de toneladas por ano. Pode-se considerar que para cada tonelada de metal fundido, aproximadamente uma tonelada de resíduo sólido é gerado (MCINTYRE et. al. 1992, apud KLINSKY, 2008).

Lama de anodização

O processo de anodização baseia-se na conversão do alumínio em óxido de alumínio na superfície do elemento que sofrerá a anodização. Tem por objetivo proteger o alumínio e suas ligas contra a ação de agentes oxidantes e, ainda extinguir irregularidades aparentes que possam ser ocasionadas em etapas anteriores no processo de fabricação, conferindo ao elemento anodizado alta resistência à abrasão e corrosão (GOMES, 2005) (SARTOR et. al., 2007). Segundo a ABAL (Associação Brasileira do Alumínio), o Brasil encontra-se na sexta posição em produção mundial de alumínio primário, tendo produzido em 2008 mais de 1,6 milhões de toneladas. A quantidade do resíduo da anodização pode ser apenas estimada, pois grande parte das empresas do setor no Brasil não quantifica tal resíduo. Estima-se que, similarmente ao processo de fundição, para cada tonelada de alumínio que passa pelo processo de anodização, uma tonelada de lama de anodização seja conseqüentemente gerada (SARTOR et. al., 2007).

MATERIAIS E MÉTODOS

Caracterização dos resíduos sólidos

A caracterização química dos resíduos foi realizada através da técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios x por Dispersão de Onda (WDXRF), com o equipamento marca PHILIPS modelo PW2400 equipado com tubos de Raios X de 3 kW de potência com alvo de Ródio e sistema de análise sequencial (com goniômetro). Para a análise a amostra foi moída para tamanho de partícula inferior à #200 mesh (75 µm), fundida formando uma pérola em uma proporção de 1:10 (amostra : tetraborato de lítio). A fusão é necessária para eliminar erros provenientes do chamado *efeito matriz* que os materiais podem apresentar. A perda ao fogo foi realizada a 1000 °C, permanecendo nesta temperatura por 1 hora.

Para a constatação do tamanho de partícula da borra de anodização e a verificação da moagem da areia de fundição, foi empregada a técnica de análise de tamanho de partícula via laser. Para isto, foi empregado o analisador de tamanho de partícula (marca CILAS, modelo 1064), com capacidade de medição de (500 a 0,04) µm, utilizando dois lasers para a realização das medidas. As amostras

permaneceram sobre agitação prévia durante 15 minutos em agitador magnético para desaglomeração de possíveis torrões.

Preparação dos compostos

Inicialmente a borra de anodização estava em forma de suspensão, sendo colocada em estufa com temperatura de (110 ± 5) °C até secagem com massa constante, apresentando uma umidade de 46,5 %. Posteriormente foi desagregada em moinho periquito (marca Gabbrielli) tornando-se um pó, cuja distribuição granulométrica será tratada posteriormente.

A areia de fundição estava seca em seu estado inicial, mas por efeito de segurança foi colocada em estufa a (110 ± 5) °C até secagem em massa constante. Após, foi realizada a moagem no mesmo moinho periquito, tornando-se um pó, similarmente à lama de anodização.

As amostras foram elaboradas procurando três fases distintas no diagrama ternário Al_2O_3 , SiO_2 e Na_2O , sendo utilizado também bicarbonato de sódio como fonte de sódio. Na Tabela 1 estão detalhadas as formulações realizadas.

Tabela 1 – Formulações realizadas.

<i>Matéria Prima</i>	<i>Formulações</i>		
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
Areia de Fundição (%)	47,8	59,8	23,4
Borra de Anodização (%)	27,1	25,0	17,7
Bicarbonato de Sódio (%)	25,1	15,2	58,9

Para isto, se utilizou novamente os moinhos periquitos para uma completa homogeneização dos materiais, sendo depois hidratados com 7 %, sendo que para assegurar a plasticidade necessária para o processo de prensagem foi incorporado na água de hidratação 5 % de amisolo, ligante orgânico utilizado comumente em materiais não plásticos.

A próxima etapa foi a prensagem, realizada em uma prensa de laboratório hidráulica com molde circular de 4 cm de diâmetro, com uma pressão de compactação de 400 kgf/cm². Na sequência as peças foram levadas à estufa a temperatura de (110 ± 5) °C por no mínimo 2 horas, sendo queimadas em forno

mufla com parâmetros de queima de: Temperatura de queima: 1100 °C; Taxa de aquecimento: 5 °C/min.; Patamar de queima: 10 minutos e Resfriamento natural dentro do forno.

Caracterização dos compostos

Para a constatação da formação de fases cristalinas nas amostras estudadas, foi utilizada a técnica de difração de raios x. O equipamento empregado para tal análise foi um difratômetro de raios x (marca BRUKER, modelo D8 Advance), goniômetro theta theta, radiação k- α com tubo de cobre de comprimento de onda (λ) de 1,5406 Å. O passo realizado nas análises foi de 0,05 °, permanecendo em cada intervalo de ângulo por 2 segundos. O range de medida foi de (2 a 72) °, com 40 mV de voltagem e 40 mA de corrente elétrica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos resíduos sólidos

De acordo com a Tabela 2, verifica-se a alta concentração de sílica (SiO_2) na areia de fundição. Este valor era esperado, visto que uma areia pura deve conter somente sílica. Porém, o fato que desperta interesse é a pequena contaminação de ferro mesmo após o seu uso e re-uso até o momento do seu descarte. O processo de fundição em areia apresenta uma peculiaridade quanto à geração do resíduo, o qual não se descarta após o seu primeiro uso. O descarte surge após alguns usos, acarretando em quebras nas partículas da areia, tornando-a mais fina quando comparada com o seu tamanho inicial, comprometendo a qualidade das peças que estejam sendo fabricados com os moldes produzidos de tal areia. Outros elementos também estão presentes, como o caso da alumina (Al_2O_3), provavelmente proveniente da areia in natura, onde contaminação de tal óxido é comum e, o MgO que também pode estar sendo oriundo da areia in natura como também uma contaminação do processo, pois este óxido é utilizado para proporcionar qualidades especiais aos aços que o contém.

Para a lama de anodização, o percentual de alumina presente neste resíduo apresenta grande interesse industrial, principalmente quando analisado o resultado

de análise química deste resíduo calcinado, onde por volta de 80 % é constituído por alumina e 14 % de óxido de sódio (Na_2O). Na lama *in natura*, o grande teor de perda ao fogo deve-se principalmente à decomposição do hidróxido de alumínio, principal produto presente na lama de anodização. Vale ressaltar que a perda ao fogo é realizada com a amostra seca a 110 °C, lembrando que este resíduo apresentou 46,5 % de umidade.

Tabela 2 – Análises Químicas.

Amostra	% em peso dos óxidos						Perda ao Fogo
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	TiO_2	MgO	
Areia	1,39	96,14	0,74	0,16	0,17	0,19	0,95
Lama	64,13	0,54	0,19	10,90	0,03	0,39	23,67
Lama Calcificada	81,51	0,72	0,25	14,22	0,04	0,49	-

As análises químicas das formulações apresentam-se como valores teóricos, através dos obtidos pela formulação das matérias primas *in natura*. Os elementos CaO , K_2O , MnO e P_2O_5 apresentaram para ambos os materiais teores menores que 0,1 %.

Para as análises dos tamanhos de partículas, comparativamente a borra de anodização apresenta tamanho de partícula menor que a areia de fundição moída, conforme Figura 1a.

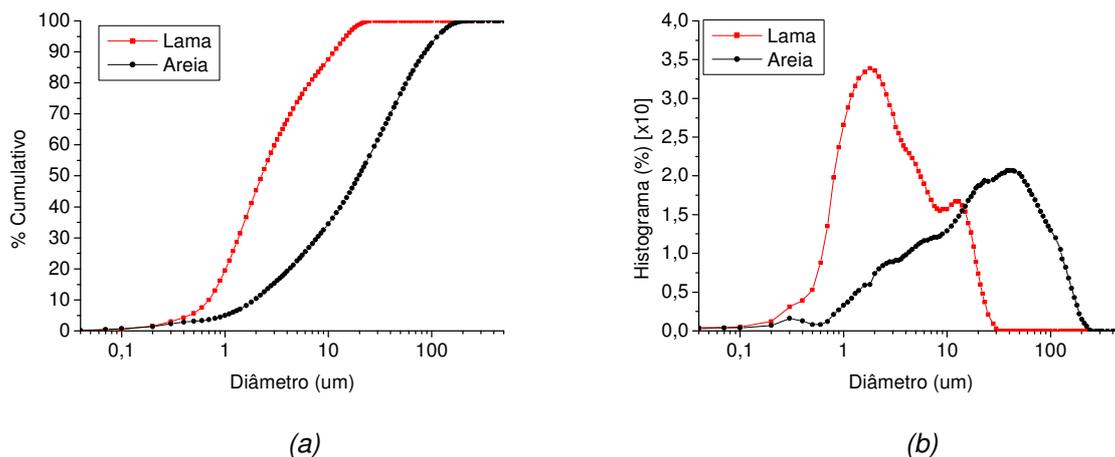


Figura 1 – Distribuições granulométricas da areia de fundição após moagem e da lama de anodização. (a) Curvas cumulativas e (b) Histograma das distribuições.

O próprio processo de geração destes resíduos ilustra este fato. Enquanto a moldagem com a areia de fundição exige tamanhos de partículas maiores, a geração da lama se procede através da sedimentação das partículas. Este

comportamento distinto dos dois resíduos torna-se interessante, pois aumenta o empacotamento entre as partículas aumentando por conseqüência a reatividade do material quando submetido ao tratamento térmico (BARBA, 2002). O formato das curvas granulométricas de ambos os materiais também é relevante, pois estes tenderam a formar curvas bimodais, onde na lama este comportamento está mais pronunciado, conforme Figura 1b. Esta larga distribuição de tamanhos de partículas, não concentrando partículas de aproximadamente o mesmo tamanho também melhora a reatividade deste material quanto submetido a tratamento térmico.

Caracterização dos compostos

Os difratogramas estão apresentados na Figura 2, Figura 3 e Figura 4. Na formulação 1 (Figura 2), a principal fase a ser formada deveria ser a nefelina, cuja fórmula química é $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, de acordo com o diagrama ternário Al_2O_3 , SiO_2 e Na_2O . No entanto, o que se percebe é a formação desta fase, em paralelo com a albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e o quartzo (SiO_2). A fase quartzo provém da própria areia de fundição, visto que naturalmente este material está cristalizado nesta fase. Porém as fases albita e nefelina foram formadas após o tratamento térmico submetido no material.

Na formulação 2 (Figura 3), a fase que mais se pronuncia é o quartzo, com picos muito pequenos das fases nefelina e albita. Na formulação 3 (Figura 4) houve uma formação de albita e nefelina melhor cristalizadas. A clorita ($(\text{Mg,Al,Fe})_{12}(\text{Si,Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$) pode ser formada no tratamento térmico pois os resíduos apresentam em sua composição Fe_2O_3 e MgO , porém em pequena quantidade percentual. Esta amostra foi a mais fundente das três formulações, estando de acordo com o difratograma apresentado.

Nas três formulações, nota-se a presença de montmorilonita $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$, sendo que na formulação 3 nota-se também a fase illita. Estas são fases predominantes nas argilas utilizadas na confecção dos moldes de areia de fundição a verde, conferindo a resistência mecânica desejada para o molde. Em alguns casos além desta argila, comumente chamada de bentonita, emprega-se um ligante derivado do milho, o mogul. A banda de fase amorfo presente nas três amostras está considerável, fato que dificulta a quantificação de cada fase mencionada.

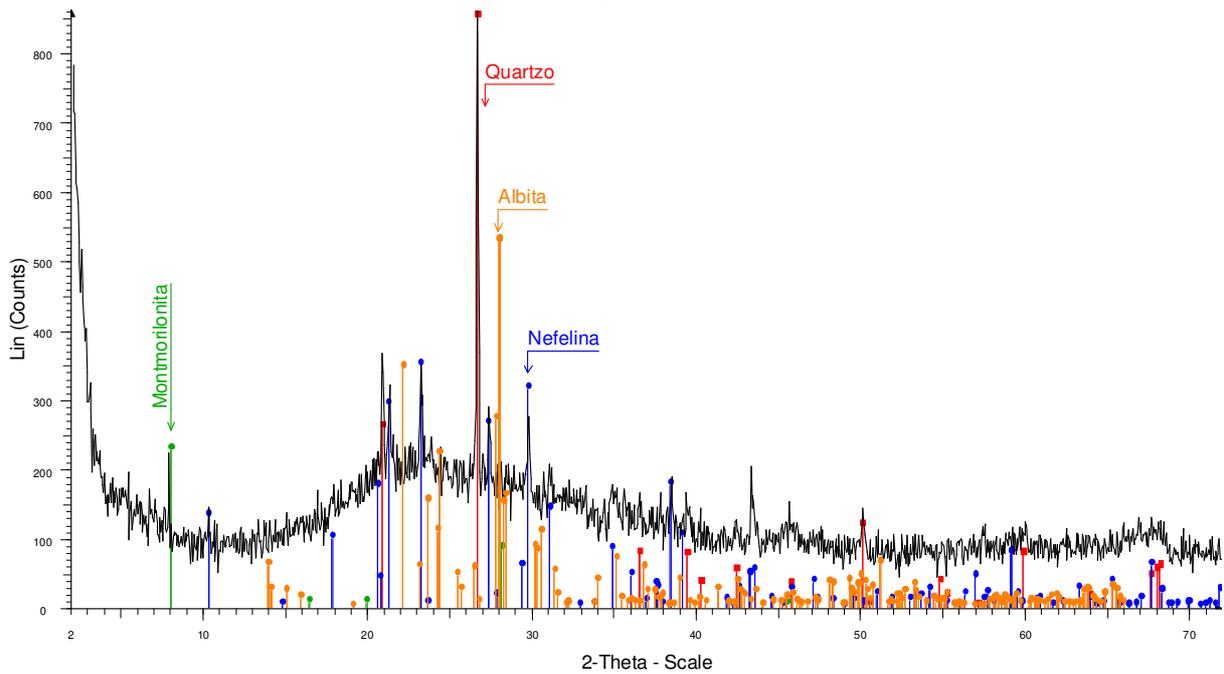


Figura 2– Difratoograma da amostra 01.

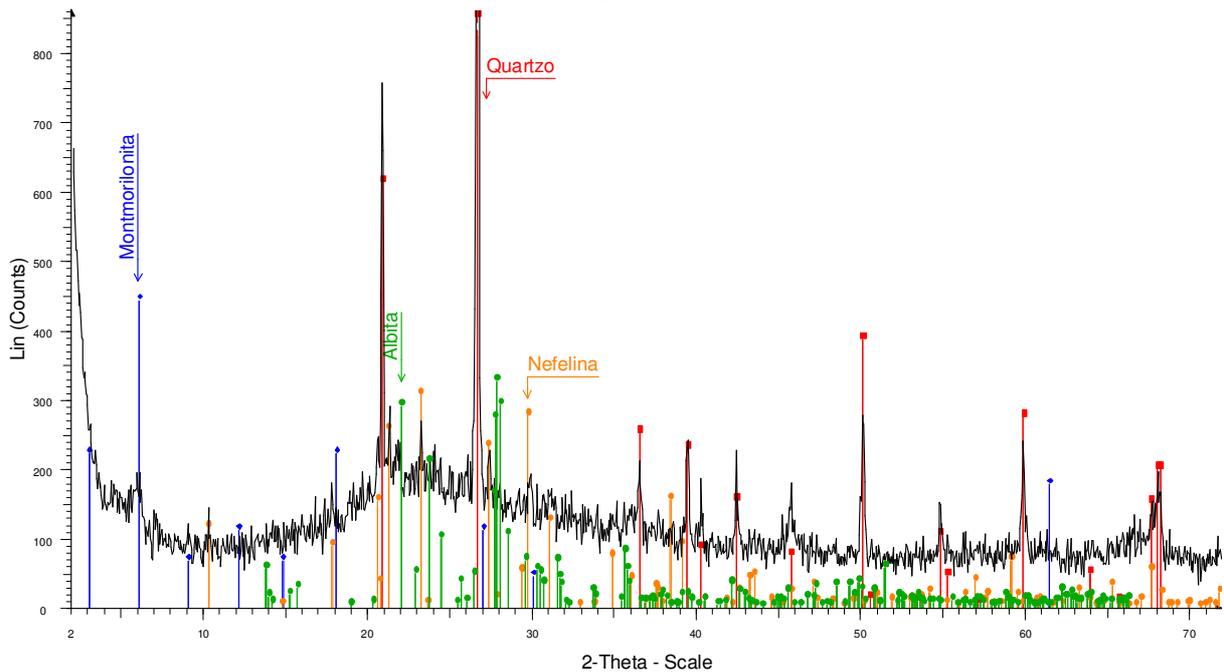


Figura 3– Difratoograma da amostra 02.

Como o processo de formação de fases é difusivo, onde o tempo é uma variável importante para que tal evento ocorra, o estudo em tempos maiores de patamar de queima pode resultar em materiais mais bem cristalizados com propriedades diferentes dos aqui caracterizados.

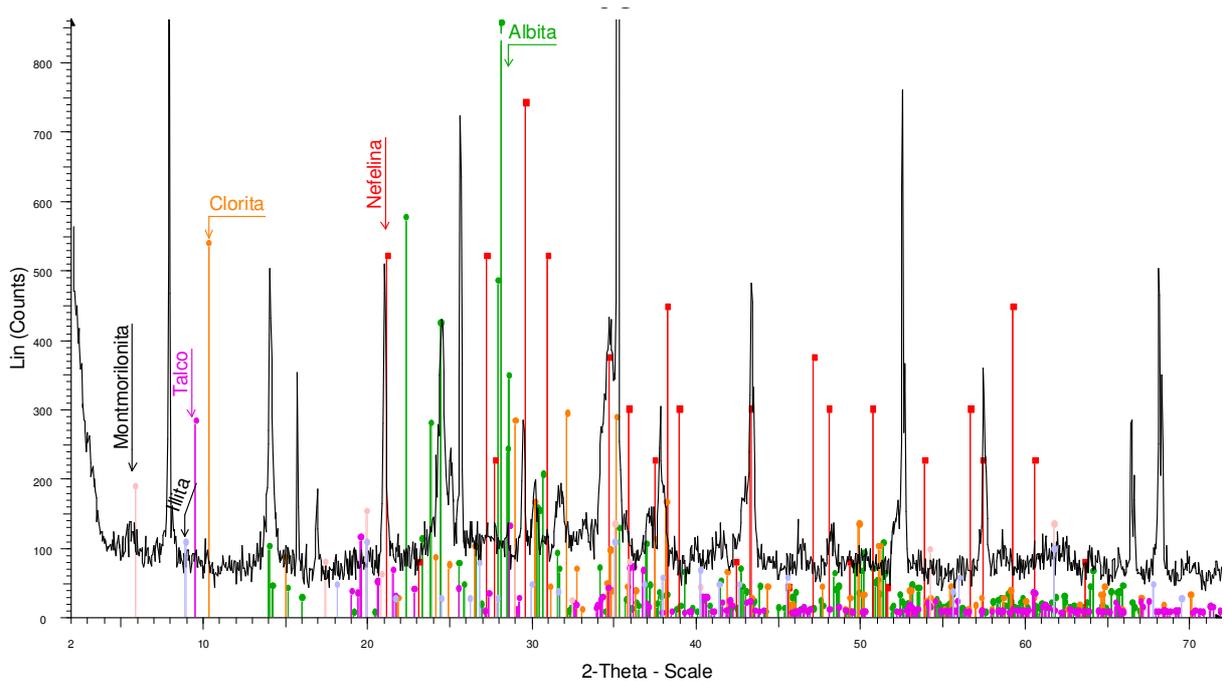


Figura 4– Difratoograma da amostra 03.

CONCLUSÕES

Foi comprovada a produção de materiais cristalinos através destes resíduos sólidos industriais. A cristalinidade obtida nas formulações estudadas não foi elevada, porém foi constatada a formação das fases cristalinas, até então ausentes, após o tratamento térmico aplicado nos materiais.

Estes resíduos sólidos podem servir como fonte de matéria prima para um processo alternativo de produção de materiais cerâmicos, contribuindo ambientalmente e economicamente para as empresas envolvidas diretamente no processo e socialmente para a comunidade em geral, através de um correto destino aos resíduos gerados nestes processos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa SENAI Inovação / Projeto Pró-Pesquisa 2008/2009 realizado na unidade do SENAIsc. Paralelamente estende-se o agradecimento ao SENAIsc em Criciúma pela disponibilidade de sua estrutura para a realização e caracterização das etapas do projeto mencionado.

REFERÊNCIAS

ABAL – Associação Brasileira de Alumínio. São Paulo. Disponível em <http://www.abal.org.br/industria/estatisticas_prodempresa.asp>. Acesso em 28/03/10.

ABIFA – Associação Brasileira de Fundição. São Paulo. Disponível em <<http://www.abifa.com.br/>>. Acesso em 28/03/10.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 1004:2004**. Resíduos Sólidos – Classificação.

BARBA, A.; BELTRÁN, V.; FELÍU, C.; GARCÍA, J.; GINÉS, F.; SÁNCHEZ, E.; SANZ, V. **Materias Primas para la Fabricación de Soportes de Baldosas Cerámicas**. 2ª ed., Castellón : Instituto de Tecnología Cerámica, 2002, 292 p.

BIOLO, Simone Maríndia. **Reuso do resíduo de fundição areia verde na produção de blocos cerâmicos**. 2005. 146f. Dissertação (Mestre em Engenharia de Minas). Área de concentração: Tecnologia mineral e metalurgia extrativa. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre. Disponível em: www.lume.ufrgs.br/handle/10183/5947. Acesso em: 08 set. 2009.

KLINSKY, Luiz Miguel Gutiérrez. **Proposta de reaproveitamento de areia de fundição em sub-bases e bases de pavimentos flexíveis, através de sua incorporação a solos argilosos**. 2008. 189f. Dissertação (Mestre em Engenharia de Civil) Área de concentração: Transportes. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18143/tde-07082008-162426/>. Acesso em: 04 set. 2009.

OLIVEIRA, Therezinha Maria Novais de; COSTA, Rejane Helena Ribeiro da. Areia de fundição: uma questão ambiental. CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL, 25, 1996. México, D.F. **Anais eletrônicos**. Disponível em: residuosindustriais1.locaweb.com.br/index.php/?...AREIA%20DE%20FUNDIÇÃO%200-. Acesso em: 09 set. 2009.

SARTOR, M. N.; PICCOLLI, R.; MONTEDO, O.R.G.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A.P.N. de. Características e aplicações de lodos de anodização de alumínio. 51º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. Salvador, 51, 2007. **Anais eletrônicos**. Disponível em: www.abceram.org.br/51cbc/artigos/51cbc-14-16.pdf. Acesso em: 04 set. 2009.

SEGADÃES, Ana Maria. **Diagrama de Fases, Teoria e Aplicação em Cerâmica**. São Paulo – Editora Edgard Blücher Ltda., 1987.

PROCUREMENT OF CERAMIC PHASES WITH COMMERCIAL APPLICATIONS THROUGH THE SOLID WASTE INDUSTRIAL OF CASTING SAND AND LEES ANODIZING

ABSTRACT

In many different industrial sectors are the generation of industrial solid waste. These wastes may be classified as non-hazardous or dangerous through the Brazilian standard NBR 10004:2004. The search for alternatives economically viable, socially just and environmentally economically becomes a decisive factor for the generating companies. The ternary diagram of the oxides Al_2O_3 , SiO_2 and Na_2O demonstrates the formation of crystalline phases albite and nepheline, which have considerable market value, in certain concentrations of these oxides. This study employs the solid waste, namely, foundry sand and mud anodizing as a source these oxides for obtaining these crystalline phases. Were three separate formulations, also adding sodium bicarbonate as a source of sodium (Na_2O) in mixtures, and after heat treatment characterized by x-ray diffraction. The results show that it is possible to obtain these crystalline materials through these industrial solid wastes.