

CARACTERIZAÇÃO DE LAMA VERMELHA E LODO DE ESGOTO COMO MATÉRIAS-PRIMAS CERÂMICAS

Díaz, C.C.H.; Justo, V. F.; Vieira Coelho, A. C.

Laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos LMPSol-USP

Av. Professor Luciano Gualberto, travessa 3, 380 – 05508-900 São Paulo, SP

cricaher@usp.br

Resumo

A questão ambiental é um tema muito importante em nossos dias, é por isso que muitas empresas têm interesse em valorizar seus resíduos, seja para minimizar custos ou para vender um produto que pode ser usado como matéria-prima em outras indústrias. O estabelecimento de uma legislação mais rigorosa sobre o destino final dos resíduos sólidos tem sido acompanhado, de uma progressiva rejeição das disposições tradicionalmente aceitas. Por isso é necessário estudar novas alternativas para a disposição de resíduos industriais e pesquisar algumas aplicações para transformá-los em materiais com um valor agregado. Este trabalho tem como objetivo estudar a incorporação de dois resíduos em massas cerâmicas: lodo gerado no processo de tratamento de esgoto doméstico e lama vermelha (resíduo do processo Bayer de produção de alumina). Tanto os resíduos como a argila tiveram sua composição mineralógica caracterizada por difração de raios X (DRX) e a composição química por fluorescência de raios X (FRX). Foram produzidos corpos de prova para avaliar seu desempenho nas propriedades fundamentais (resistência mecânica à flexão, densidade aparente, porosidade e absorção de água). Foi possível estabelecer que ambos os resíduos poderiam ser adicionados na fabricação de materiais cerâmicos.

Palavras-chaves: *Reciclagem, lodo de esgoto, lama vermelha, materiais cerâmicos.*

INTRODUÇÃO

Dependo do processo há maior ou menor quantidade de resíduos, esses processos podem ser industriais ou domésticos, a periculosidade também pode variar segundo o tipo de indústria e o processo empregado. Atualmente, é amplamente conhecido que a natureza não é capaz de processar todos os rejeitos nela depositados na velocidade que seria necessária para a manutenção dos padrões de consumo experimentados atualmente pela humanidade (1).

O lodo de esgoto é um subproduto produzido nas estações de tratamento de esgotos (ETE). Esse lodo está composto principalmente por matéria orgânica, matéria inorgânica, e microrganismos. O lodo pode ser gerado através de diferentes processos e cada processo confere umas características ao resíduo. O lodo usado neste trabalho é o subproduto do tratamento de esgoto por lodo ativado. Esse processo consiste em separar numa primeira fase os materiais mais grosseiros por gradeamento e sedimentação, depois o lodo passa a um tanque de aeração para promover o crescimento dos microrganismos que posteriormente são sedimentados, os produtos dessas fases são misturados e levados a um reator anaeróbio, onde o lodo é estabilizado produzindo metano e outras substancias como gás carbônico, gás sulfídrico e água (2). Finalmente o lodo passa por uma etapa de desaguamento numa filtro prensa de esteira, ali o lodo passa de ter uma umidade de 97% a ter umidade de 65% aproximadamente. A disposição, no Brasil, geralmente é em aterros sanitários (3), mas o lodo pode ter outros meios de disposição como: disposição no solo (landfarming), compostagem, incineração, matéria-prima em materiais cerâmicos e co-processamento com cimento.

A lama vermelha é o subproduto do processo Bayer. Esse processo é utilizado para extrair alumina do principal minério de alumínio, a bauxita. Esse processo utiliza a propriedade dos hidróxidos de alumínio presentes na bauxita se dissolverem em solução de hidróxido de sódio. As espécies que contém alumínio são dissolvidas formando um licor verde que é clarificado, depois são precipitados cristais de gibsita e finalmente esses cristais são calcinados para produzir a alumina. Os resíduos de óxidos de ferro e outros compostos presentes na bauxita são separados, gerando um resíduo insolúvel, altamente alcalino, denominado

lama vermelha (red mud) (4). A quantidade do resíduo gerado pode variar de 0,3 a 2,5 toneladas de lama vermelha por cada tonelada de alumina segundo a composição química da bauxita e o processo empregado (5). A cada ano são produzidas cerca de 90 milhões de toneladas desse resíduo no mundo (6). Geralmente esse resíduo é depositado em lagoas especiais, mas poder ter outras aplicações na área de construção civil, na indústria cerâmica, na agricultura, entre outras. Uma aplicação de grande interesse é a produção de adsorventes baseados em lama vermelha: vários estudos tem mostrado que após ativação (física ou química) a lama pode ser utilizada em adsorção (4) (5). Alguns produtos têm sido pateteados neste campo e são produtos comerciais (5).

O presente trabalho envolve dois resíduos industriais, que devido a suas composições poderiam ser usados na fabricação de produtos cerâmicos. É assim, mais um trabalho visando à conservação dos recursos naturais, evitando o consumo de matérias primas da natureza, e aportando uma opção de destinação para esses resíduos, evitando a contaminação e gerando possíveis fontes econômicas ou pelo menos diminuições dos gastos de disposição final.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram empregadas três matérias-primas: argila, lodo de esgoto e lama vermelha. A argila utilizada no presente trabalho é uma argila comum da região de Jundiaí, SP. Essa argila é empregada na fabricação de blocos cerâmicos nessa região. O lodo de esgoto vem da estação de tratamento de esgotos da cidade de Franca, SP. Esta ETE opera pelo sistema de lodo ativado convencional. A lama vermelha usada é o resíduo de uma planta de produção de alumina da Região de Alumínio, SP.

Inicialmente, todas as amostras, foram secas em estufa a 110°C, destorroadas e moídas. Posteriormente foram peneiradas por peneira 70 ASTM, o material passante dessa peneira, foram as matérias-primas para a fabricação dos corpos de prova.

As análises de composição química foram feitas por fluorescência de raios-X, no LCT-EPUSP (Laboratório de Caracterização Tecnológica - Departamento de Engenharia de Minas da EPUSP). Para as análises de difração de raios X (DRX) foi usado um aparelho Philips X-PERT MPD do laboratório de matérias-primas particuladas e sólidos não metálicos (LMPSol-PMT-USP). Operando nas seguintes condições: 40kV-40mA; fonte de Cu (radiação $K\alpha$, $\lambda = 1,54186\text{\AA}$); uso de monocromador; varredura em passo de $0,02^\circ$ (2θ), com um tempo de acumulação de 1s por passo; faixa de varredura: $2^\circ - 90^\circ(2\theta)$. Os corpos de prova foram prensados uniaxialmente (pressão de prensagem 25 Mpa) em matriz metálica com dimensões de $(60 \times 20) \text{ mm}^2$ e com espessuras variáveis, em torno de 5 mm, com massa na faixa de 9 a 9,5 g, cada corpo de prova. Foram preparados 35 corpos de prova da argila e das misturas (do lodo e da lama foram feitos 10 corpos de prova). De todos as matérias-primas e as misturas, 5 corpos de prova foram usados para medir a resistência em verde, os demais corpos de prova foram queimados nas diferentes temperaturas. As composições estudadas são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Composições estudadas

Tratamento	Temperatura (°C)	Argila (%)	Lama (%)	Lodo (%)	Nº de corpos
Argila	1050	100	0	0	30
Lama	950 e 1050	0	100	0	10
Lodo	950 e 1050	0	0	100	10
8	1050	80	10	10	30
9	1000	90	5	5	30

Os ensaios tecnológicos (absorção de água, porosidade, massa específica aparente, perda de massa em diferentes temperaturas, retração linear, resistência mecânica à flexão) foram realizados nos laboratórios LMPSol – USP, usando paquímetro, balança analítica e uma máquina de ensaios mecânicos universal PANAMBRA. Os valores obtidos das propriedades são comparados com valores encontrados na literatura (7) (8).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os principais óxidos das diferentes matérias-primas usadas neste trabalho.

Tabela 2. Composição química das matérias-primas

	ARGILA	LAMA	LODO
Na ₂ O	0,1	0,75	0,09
MgO	0,59	0,09	0,37
Al ₂ O ₃	26	31,1	11,4
SiO ₂	50	18,9	16,18
P ₂ O ₅	0,17	0,13	3,87
SO ₃	0,05	0,07	1,94
K ₂ O	1,89	0,12	0,27
Fe ₂ O ₃	10,5	23,9	20,9
P.F.	9,05	17,3	40,3

ND = elemento não detectado, P.F = perda ao fogo

As curvas de difração de raios X são apresentadas na Figura 1, para uma melhor visualização das fases cristalinas presentes os picos de maior intensidade são cortados. Na argila as fases cristalinas presentes são: caulinita (K), illita (I), quartzo (Q), rutilo (R), e gibsita (G). No lodo a difração de raios-X indicou a presença dos seguintes minerais: quartzo (Q), caulinita (K); gibsita (G), maghemita (MG), e magnetita (M). Finalmente as fases cristalinas presentes na lama vermelha são: quartzo (Q), sodalita (S), cancrinita (CAN), illita (I), limonita (L), hematita (H), magnetita (M), goetita (GO), gibsita (G), rutilo (R), calcita (C), cal (CA), e wustita (W). Todas essas fases estão dentro do esperado, tendo boa concordância com os dados da literatura (9). Essas curvas de difração de raios X mostram que tanto o lodo de esgoto como a lama vermelha apresentam composições mineralógicas semelhantes à argila, além de outros compostos que podem ser usados na fabricação de materiais cerâmicos. Na Figura 2 e na Figura 3 são mostrados os aspectos das matérias-primas e das diferentes misturas.

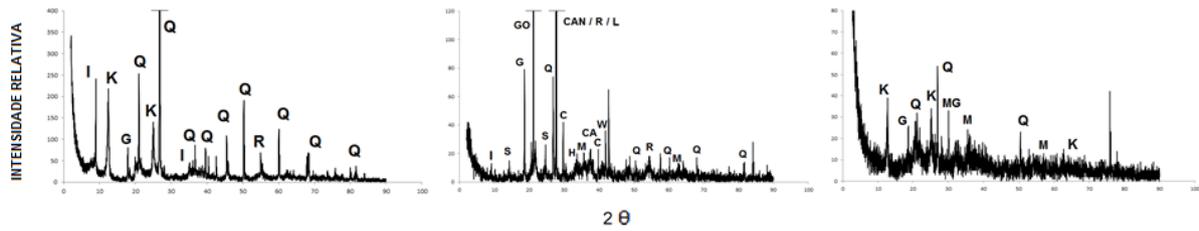


Figura 1. Curvas de difração de raios X das diferentes matérias-primas. A) Argila. B) Lodo de esgoto. C) Lama vermelha.



Figura 2. Aspecto das matérias-primas. A) Argila. B) Lodo de esgoto. C) Lama vermelha.

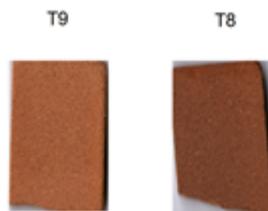


Figura 3. Aspecto das diferentes misturas após queima a 1000°C e 1050°C.

A argila apresenta uma cor creme, a Lama vermelha tem uma cor vermelha não muito intensa e o lodo tem uma cor marrom. Os corpos da argila na queima a 1050°C ficam com uma cor creme escura. A lama tem uma quantidade de pontos pretos distribuídos no corpo todo, com uma matriz vermelha. Essa cor vermelha provavelmente é devida à quantidade de óxidos de ferro. As misturas na queima a 1000°C e 1050°C apresentam características intermediárias entre as mencionadas

acima. Adições da Lama vermelha parecem alterar levemente o aspecto das misturas em relação aos corpos de prova feitos só com argila. Adições de lodo escurecem levemente os corpos. Nos corpos de prova feitos com a lama é possível observar a olho nu que onde há formação de um ponto preto há também um poro no meio. Já na matriz marrom não são observados os poros. Esse fenômeno está associado a vários fatores como: decomposição de matéria orgânica e carbonatos, liberação de gases e redução dos óxidos de ferro. Os óxidos de ferro reduzidos (Fe_3O_4 e FeO) são mais fundentes do que no seu estado não oxidado (Fe_2O_3) e podem formar com sílica e alumina, na temperatura de queima, vidros pretos (10)(11).

Os resultados da resistência à flexão são apresentados na Figura 4.

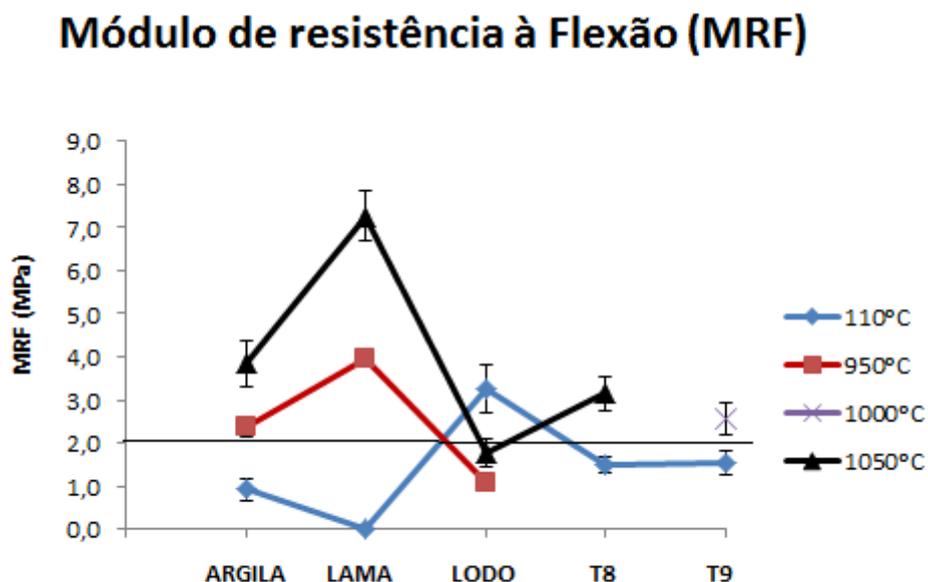


Figura 4. Módulo de resistência à flexão. A linha horizontal representa o valor mínimo requerido para tijolos de alvenaria.

O valor mínimo de resistência à flexão para tijolos de alvenaria após queima é de 2 Mpa. Para tijolos furados de 5,4 Mpa e para telhas de 6,4 (7) (8). Baseados nos valores de resistência à flexão, a argila e as misturas podem ser usadas para tijolos de alvenaria, e a lama poderia ser usada na fabricação de telhas cerâmicas, tentando resolver a dificuldade de ter uma resistência a verde muito baixa.

Na queima a 1050°C os corpos feitos com a argila apresentam valores próximos ao limite para ser usados como tijolos de alvenaria. Isso provavelmente é devido à quantidade de óxido de alumínio presente na argila e à falta de fundentes, dificultando, na temperatura estudada, a formação de fase vítrea ou fases que aumentam a resistência mecânica, como a mulita.

Adições de lama vermelha poderiam estar aumentando a resistência mecânica das misturas, possivelmente pela adição de fundentes como o sódio e o ferro, presentes na composição da lama, que ajudam com formação de fase vítrea.

O Lodo apresenta uma resistência na queima a 1050°C de 1,8 Mpa, com uma cor marrom escura, além de fissuras e poros no corpo, isso dava indícios que o material estava perto da superqueima. Nos corpos de prova que têm adição de lodo, o valor da resistência diminui, devido à combustão da matéria orgânica que produz gases, formando poros na peça queimada; isso deixa o material com uma resistência mecânica menor.

Ambas as misturas cumprem com os demais parâmetros requeridos, como absorção de água, porosidade aparente, Massa específica aparente, a contração.

CONCLUSÕES

A lama vermelha apresenta uma opção para fabricar produtos cerâmicos, porque tem na sua composição elementos fundentes que poderiam ajudar à formação de uma fase vítrea aumentando a resistência à flexão, esses elementos são Na e Fe que estão presentes nas diferentes fases cristalinas detectadas na difração de raios X. Esta matéria-prima poderia ser misturada com outros materiais para fabricar produtos com acabamento rústico e propriedades isolantes devido à formação de uma fase porosa, conservando a resistência mecânica.

O lodo de esgoto quando usado isoladamente, não permite obter corpos de prova com os valores mínimos de resistência à flexão, provavelmente porque esse lodo está composto de muita matéria orgânica, que na hora da queima entra e combustão e gera gases, deixando o corpo poroso e diminuindo a sua resistência. Adições de esta matéria-prima em uma massa cerâmica provavelmente deteriorarão as propriedades após queima e seu emprego estará condicionado tanto às outras matérias-primas usadas, quanto a quantidade de lodo que pode ser adicionando cumprindo os para parâmetros para cada produto.

Tanto a lama vermelha como o lodo de esgoto possuem elementos químicos e fases cristalinas que podem ser usados na fabricação de corpos cerâmicos, especialmente no setor de cerâmica vermelha, setor que têm a capacidade de aceitar em suas formulações quantidades, mesmo significativas, dos mais variados resíduos; já que as matérias-primas usadas normalmente para esse fim, como as argilas, são de natureza bastante heterogênea, sendo constituídas normalmente por misturas de diferentes minerais, com diferentes fases cristalinas.

Foi possível misturar ambos os resíduos em massas cerâmicas que cumprem com os parâmetros para diferentes produtos, especialmente aqueles de Cerâmica Vermelha. Assim o emprego de resíduos industriais em massas cerâmicas poderia ajudar na diminuição do impacto negativo desses rejeitos à natureza e poderia implicar em processos economicamente viáveis.

BIBLIOGRAFIA

- (1) SILVA, A. G. **Estudo da utilização de lodos de estações de tratamento de esgotos da região metropolitana de São Paulo na fabricação de produtos de cerâmica vermelha.** 2004. 99 p. Dissertação (Mestrado) – Escola politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
- (2) SPERLING, M. V.; GONÇALVES R. F. **Lodo de esgotos: características e produção.** In ANDREOLI, C. V.; SPERLING, M. V.; FERNANDES, F. (Ed). **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias.** Belo Horizonte: UFMG/ Companhia de Saneamento do Paraná, 2001. 6 v. cap 2.
- (3) JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos.** 4. ed. Rio de Janeiro: [s.n.], 2005. 932 p.
- (4) ANTUNES, M. L. P.; CONCEIÇÃO, F. T. D.; NAVARRO, G. R. B. Caracterização da Lama Vermelha Brasileira (Resíduo do Refino da Bauxita) e Avaliação de suas Propriedades para Futuras Aplicações. In: 3rd International Workshop on Advances in Cleaner Production. "CLEANER PRODUCTION INITIATIVES AND CHALLENGES FOR A SUSTAINABLE WORLD". São Paulo, 2011, 10 p.
- (5) SILVA, E. B. F.; ALVES, M. C. M.; MOTTA, M. D. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**, v. 12, n. 2, p. 322 – 338, 2007.
- (6) WANG, S.; ANG, H.M, TADÉ, M. O. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. **Chemosphere**, v. 72, p. 1621 – 1635, 2008.
- (7) SOUZA SANTOS. P. **Ciência e tecnologia de argilas.** 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1989. 2 v.
- (8) TEIXEIRA, S. R. et al. The effect of incorporation of a Brazilian water treatment plant sludge on the properties of ceramic materials. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 561 – 565, 2011.
- (9) ANTUNES, M. L. P. et al. Red mud from Brazil: Thermal behavior and physical properties. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 2, p. 775 – 779, 2012.

- (10) DAMIANI, J. C. et al. Coração Negro em Revestimentos Cerâmicos: Principais Causas e Possíveis Soluções. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 2, p. 12 – 16, 2001.
- (11) ALBERO, J. L. A. et al. **Defectos de fabricación de Pavimientos y Revestimientos Cerámicos**. Instituto de Tecnología Cerámica, Valencia, Espanha, 170 p. 1991.

REUSABILITY OF RED MUD AND SEWAGE SLUDGE AS RAW MATERIALS FOR CERAMICS

Díaz, C.C.H.; Coelho, A. C. V.; Kozievitch, V. F. J.

Laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos LMPSol-
USP

Av. Professor Luciano Gualberto, travessa 3, 380 – 05508-900 São Paulo, SP

cricaher@usp.br

Abstract

Nowadays the environmental issue is a very important theme. For that reason, many companies are concerned with giving value to their residues, either for minimize operation costs or to sell a raw material to other companies. With more restrictive legislation about wastes management, the traditional disposals are being rejecting. Therefore, it's necessary to study new alternatives of final disposal and research new applications to transform industrial wastes into added-value products. This paper aims to study the incorporation of two residues in ceramics bodies: sewage sludge from a municipal wastewater treatment plant and red mud (a by-product of the Bayer process to produce alumina). In addition to those residues, it was used a local clay that is usually incorporated in ceramic bricks. Both residues as well as the clay have their chemical and mineralogical compositions characterized by X-Ray Florescence (XRF) and X-Ray Diffraction (XRD) respectively. Prismatic bodies were made to assess technological properties (flexural strength, bulk density, porosity and water absorption). Some of the results fulfill the required parameters for the fabrication of different kinds of ceramic materials.

Keywords: Recycling, sewage sludge, red mud, ceramic materials.