

## AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE RESÍDUO ARGILOSO PROVENIENTE DE TANQUES DE CRIAÇÃO DE TILÁPIA PARA USO NA INDÚSTRIA DE CERÂMICA VERMELHA

I. J. C. Araujo <sup>(1)\*</sup>; M. C. D. Almeida <sup>(2)</sup>; K.C.L. Santos <sup>(2)</sup> e J.N. Galdino <sup>(2)</sup>

\*eng\_igor\_araujo@hotmail.com

- (1) Departamento de Engenharia de Materiais (DEMat), Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Avenida Senador Salgado Filho, s/n, Campus Lagoa Nova, 59078-900, Natal/RN, Brasil.
- (2) Laboratório de Ensaios dos Materiais (LABEMAT), Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis (CTGÁS-ER). Avenida Capitão-Mor Gouveia, 1480, Lagoa Nova. 59063-400, Natal/RN, Brasil.

### RESUMO

*O segmento de cerâmica vermelha é destaque na economia do Rio Grande do Norte. A localização geográfica das fábricas é determinada inicialmente devido à localização da jazida da matéria prima, mas há casos em que jazidas mais distantes são buscadas devido à alta qualidade da argila. O objetivo desse estudo é caracterizar resíduo argiloso oriundo de tanques de criação de tilápia, atividade que vem se destacando na geração de renda no interior do RN. O resíduo argiloso na sua forma natural foi caracterizado utilizando os métodos de Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX) com Perda ao Fogo (PF), Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA). O material foi queimado a temperaturas de 850 °C, 900 °C e 950 °C para então ser efetuados ensaios de: Retração linear de queima (RLQ), Tensão de ruptura à flexão (TRF), Absorção de água (AA), Porosidade aparente (PA), Massa específica aparente (MEA). Resultados como composição química, estabilidade térmica e plasticidade do sedimento indicam que o resíduo é caulínítico e pode ser utilizado como matéria-prima na fabricação de produtos da indústria de cerâmica vermelha.*

**Palavras-chave:** Resíduo, Produtos Cerâmicos, Tanque de tilápia, Caracterização.

## INTRODUÇÃO

Argilas são utilizadas como matérias-primas em muitos campos industriais, tais como cerâmica, papel, tintas, indústria do petróleo, na limpeza de vários efluentes, catálise, etc. As suas aplicações são fortemente dependentes da sua estrutura, composição e propriedades físicas e o conhecimento dessas propriedades é importante para compreender a tecnologia de produção de cerâmica e otimização dos ciclos de queima <sup>(1)</sup>.

O setor industrial da cerâmica é bastante diversificado e pode ser dividido nos seguintes segmentos: cerâmica vermelha, materiais de revestimento, materiais refratários, louça sanitária, isoladores elétricos de porcelana, louça de mesa, cerâmica artística (decorativa e utilitária), cerâmica técnica e isolantes térmicos. A cerâmica vermelha abrange um grupo de materiais cerâmicos constituído por tijolos, telhas, tubos, lajotas, vasos ornamentais, agregados leves de argila expandida etc., geralmente fabricados próximos dos centros consumidores, no caso da economia potiguar, principalmente em municípios do interior do estado, como o vale do Assu, a região de Apodi e o Seridó, embora haja unidades produtivas espalhadas por todo o estado <sup>(2,3)</sup>.

No Brasil, durante as últimas décadas, a piscicultura sofreu constantes transformações, tendo se consolidado como importante atividade no agronegócio brasileiro, substituindo em parte o peixe proveniente da pesca extrativa. Em meados dos anos 1990 a produção no nordeste cresceu, em virtude de novos estudos de manejo comercial do peixe. Em 2005 a produção de Tilápias representou 38% do total da piscicultura brasileira <sup>(4)</sup>.

Sob a ótica da utilização de água, a aquicultura se enquadra como geradora de resíduos, pelo lançamento de efluente no corpo receptor, com conseqüente impacto ambiental, tema que atrai a atenção da comunidade acadêmica e do setor produtivo há mais de duas décadas. O resíduo gerado pela atividade pode ser composto de material inorgânico, como argila ou material orgânico, como fitoplâncton <sup>(5)</sup>.

Dentro do contexto ambiental de reciclagem e reuso, o objetivo deste trabalho é caracterizar este resíduo argiloso proveniente de tanques de criação de tilápia e avaliar o seu potencial para uso na indústria cerâmica. Para tanto, foram feitas análises químicas, físicas e mineralógicas.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Após a coleta do resíduo proveniente do tanque de criação de Tilápias, o material foi seco em estufa a 110 °C por 24 horas, desagregado com almofariz de porcelana e em seguida moído manualmente até a passagem completa em peneira de 200 mesh (74µm). O material passante na peneira passou por quarteamento e seguiu para os ensaios de caracterização física, química e mecânica.

### ANÁLISE QUÍMICA E MINERALÓGICA

A composição química foi determinada pelo método semiquantitativo da amostra em pó, sob atmosfera de vácuo, em espectrômetro de fluorescência de raios-X, Shimadzu, modelo EDX 720, o qual identifica elementos contidos entre os elementos Sódio (Na) a Urânio (U).

A análise mineralógica foi feita por um difratômetro de raios-X (DRX) Shimadzu, modelo XRD-6000, operando com a tensão e corrente de 40 kV e 30 mA, respectivamente, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ). Os padrões de difração foram identificados entre 2º e 80º com ângulo  $2\theta$  a uma taxa de varredura de 2º/min

### ANÁLISE TÉRMICA

Os ensaios de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG) foram realizados simultaneamente em instrumento de análise térmica, TA Instruments, modelo SDT Q600. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 1000 °C, com taxa aquecimento de 20 °C/min, vazão de 100ml/min e utilizando-se um cadinho de platina com 15 mg.

A perda ao fogo foi feita após o material ser secado em uma estufa por 24 horas a temperatura de 110°C, onde este foi aquecido em forno mufla até 1000°C por uma hora.

### ÍNDICE DE PLASTICIDADE

A plasticidade do resíduo argiloso de tanque de tilápia foi avaliada através da determinação dos limites de Atterberg: Limite de Liquidez (LL) e Limite de Plasticidade (LP), compondo o Índice de Plasticidade (IP). Estes índices foram

determinados com auxílio do aparelho de Casagrande, de acordo com as normas NBR 7180 (ABNT, 1984b) <sup>(7)</sup> e NBR 6459 (ABNT, 1984c) <sup>(8)</sup>.

## CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA

Para os ensaios tecnológicos foram confeccionados 4 corpos de prova de perfil retangular, com dimensões 10mmx10mmx100mm e conformados sob pressão de 300Kgf/cm<sup>2</sup>, com umidade a 10%. Depois de preparados, a etapa seguinte constituiu-se em secagem a 110 °C durante 24 horas. A queima dos corpos de prova foi realizada em forno tipo mufla em temperaturas de 850 °C, 900 °C e 950°C, com taxa de aquecimento 20°C/min entre a temperatura ambiente e 550°C, patamar de 30min em 550°C e rampa de aquecimento de 10°C/min de 550°C até a temperatura final (850, 900, 950°C), mantendo-se na temperatura final por 120min. Realizaram-se pesagens e medições dos corpos de prova em todas as etapas de secagem e sinterização. Os corpos de provas sinterizados foram submetidos aos Ensaios de Arquimedes para obtenção dos dados de AA, MEA e PA.

Também foi avaliado a Retração Linear de Queima (RLQ) e Tensão de Ruptura à Flexão (TRF), este ultimo ensaio feito em máquina de ensaios universal Shimadzu, modelo AG-I 250kN, adaptada para flexão em três pontos.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### ANÁLISE QUÍMICA E MINERALÓGICA

A composição química da argila, determinada por FRX, pode ser observada na tabela 1. O material é composto essencialmente por SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, correspondentes as fases quartzo e caulinita, mostradas no difratograma da figura 1. A caulinita consiste de uma folha de tetraedros SiO<sub>4</sub> e uma folha de octaedros Al<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>, ligadas entre si em uma única camada, através de oxigênio em comum. A presença da caulinita confere plasticidade à argila <sup>(6)</sup>.

O teor de óxido de ferro é cerca de 6,5%, considerado elevado para a mudança de coloração na queima da argila, sendo que teores acima de 4% provocam a queima escura, alaranjada, como foi constatado na argila em estudo.

Tabela 1 - Composição química (%em peso) da amostra

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	CaO	SnO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P.F.
39,63	36,25	6,56	1,65	0,44	0,26	0,18	0,25	0,01	14,62%

A perda ao fogo registrada foi aproximadamente 14%. Este índice está associado à quantidade de matéria orgânica presente na argila, neste caso foi elevado devido ao próprio ambiente do tanque de criação de tilápias, naturalmente rico em matéria orgânica, devido ao manejo do peixe.

A figura 1 mostra o difratograma obtido do resíduo do tanque de tilápia. As fases identificadas foram Quartzo e Caulinita.

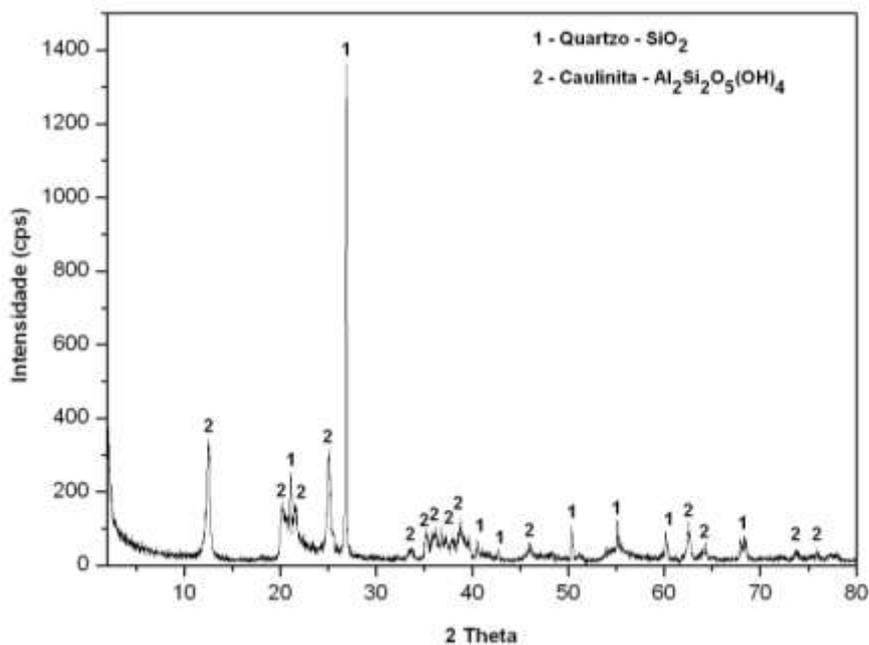


Figura 1 – Difratograma apresentando as fases caulinita e quartzo, identificadas na amostra argilosa dos tanques de tilápia.

## ANÁLISE TÉRMICA

As curvas de Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) do resíduo proveniente de tanques de criação de tilápia são visualizadas nas figuras 2 e 3, respectivamente.

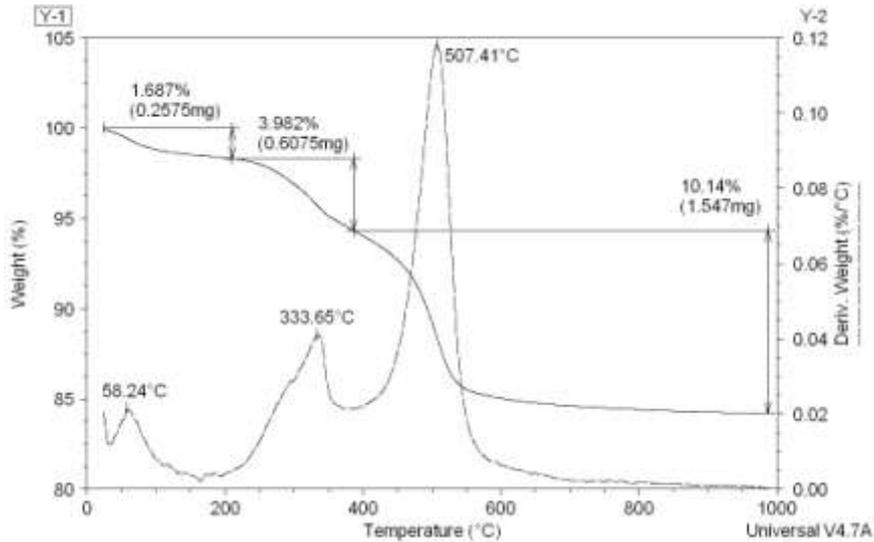


Figura 2 - Curva de termogravimetria (TG) da amostra do resíduo tanque de tilápia

Na curva de TG observa-se perda de massa da argila estudada, o primeiro evento, por volta de 58°C, com 1,69% de perda de massa associado à saída de água livre proveniente da hidratação da argila. O segundo evento, por volta de 333°C, com 4% de perda de massa, trata-se da combustão da matéria orgânica presente e, por fim, o ultimo evento térmico, registrado a 507°C com 10% de perda de massa, é explicado pela saída da água da estrutura do argilomineral caulinita.

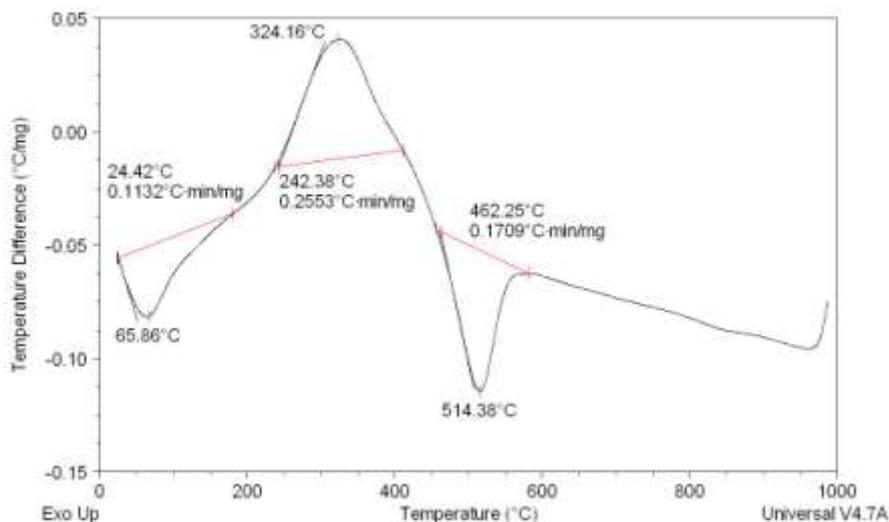


Figura 3 - Curva de Análise Térmica Diferencial (DTA) da amostra do resíduo tanque de tilápia

A curva DTA do resíduo exibe o pico endotérmico centrado em 66°C, correspondente à eliminação de moléculas de água de adsorção/absorção e um pico endotérmico centrado em 462°C, correspondente a seu processo de desidroxilação, o qual transforma a caulinita em metacaulinita <sup>(6)</sup>. Observa-se ainda um pico exotérmico a 324°C devido reação de combustão da matéria orgânica.

### ÍNDICE DE PLASTICIDADE

O limite de liquidez (LL) obtido foi 43,44 e o limite de plasticidade (LP) 34,01, assim o Índice de Plasticidade (IP) foi 9,43, sendo a argila medianamente plástica. Isto é importante visando o processamento da matéria prima, uma vez que esse valor indica que o teor mínimo de umidade necessário para atingir uma condição de plasticidade. Amostras com valor de IP elevado são mais difíceis de secar. Por outro lado, o uso de argilas com plasticidade elevada reduz o desgaste do equipamento de moagem e de conformação (extrusora). Alta plasticidade está associada a corpos com maior resistência mecânica <sup>(9)</sup>.

### PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS

Na figura 4a observam-se os valores obtidos para o índice MEA, nas três temperaturas de sinterização, onde o maior valor de massa específica aparente foi constatado a temperatura de 900 °C, com valor médio de 1,85 g/cm<sup>3</sup>. A figura 4b apresenta o resultado da porosidade aparente em função da temperatura do patamar de queima da amostra em estudo. Os valores obtidos variam entre 16% e 21%.

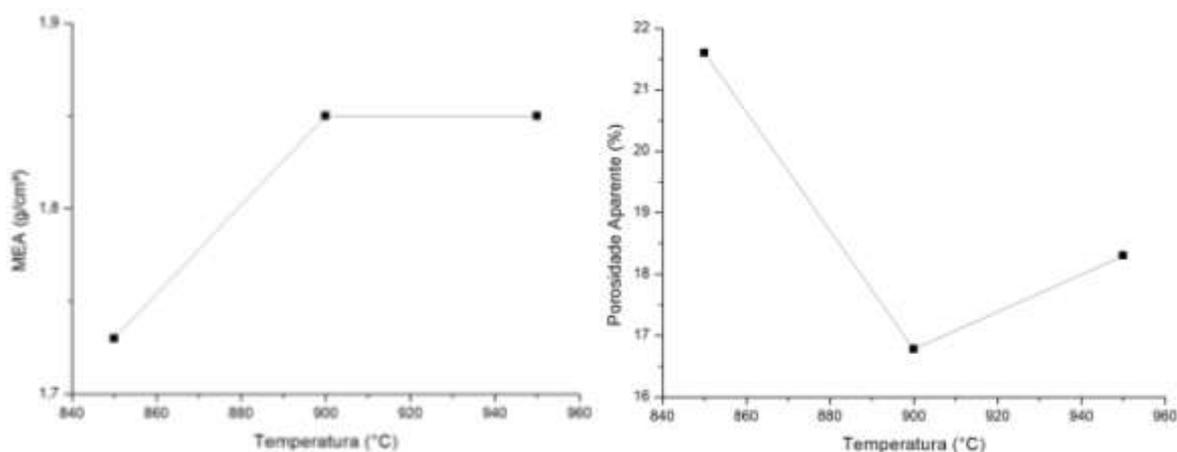


Figura 4 – (a) MEA e (b) PA

Os resultados da AA e RLQ para o resíduo argiloso são apresentados na figura 5a e 5b. A porosidade aparente ficou entre 8 e 12%, com retração linear relativamente baixa, a temperatura de 900 °C contata-se o menor valor de AA e maior de RLQ.

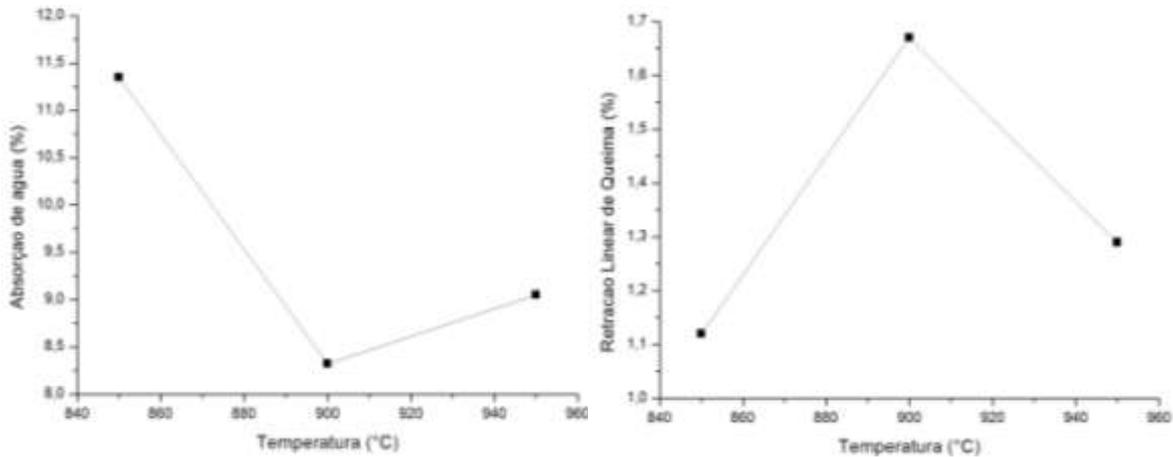


Figura 5 – (a) AA e (b) RLQ

Os resultados da Tensão de Ruptura à Flexão (TRF) são apresentados na figura 6. De forma geral, a propriedade mecânica do resíduo argiloso foi considerada baixa, as amostras sinterizadas a 950°C apresentaram os melhores valores de resistência. Neste caso outro ciclo de queima, com menor taxa de aquecimento e, a blendagem deste resíduo com outra argila pode melhorar a propriedade mecânica da massa cerâmica.

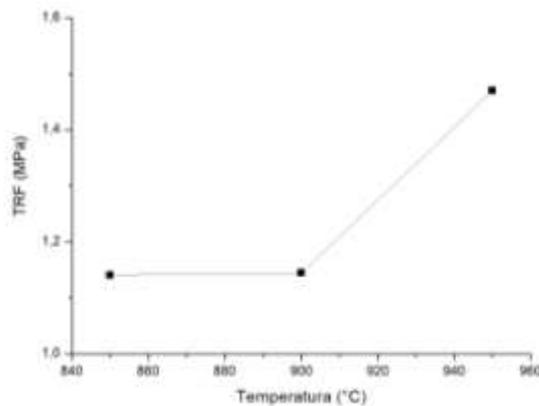


Figura 6 – Gráfico com resultados de TRF para o resíduo argiloso nas temperaturas de 850, 900 e 950°C.

## MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies de fratura dos corpos de prova sinterizados do resíduo argiloso são mostradas nas figuras 7a e 7b, onde se observa, de forma geral, a formação de porosidade e a provável presença de matéria orgânica não decomposta, destacada na figura 7b.

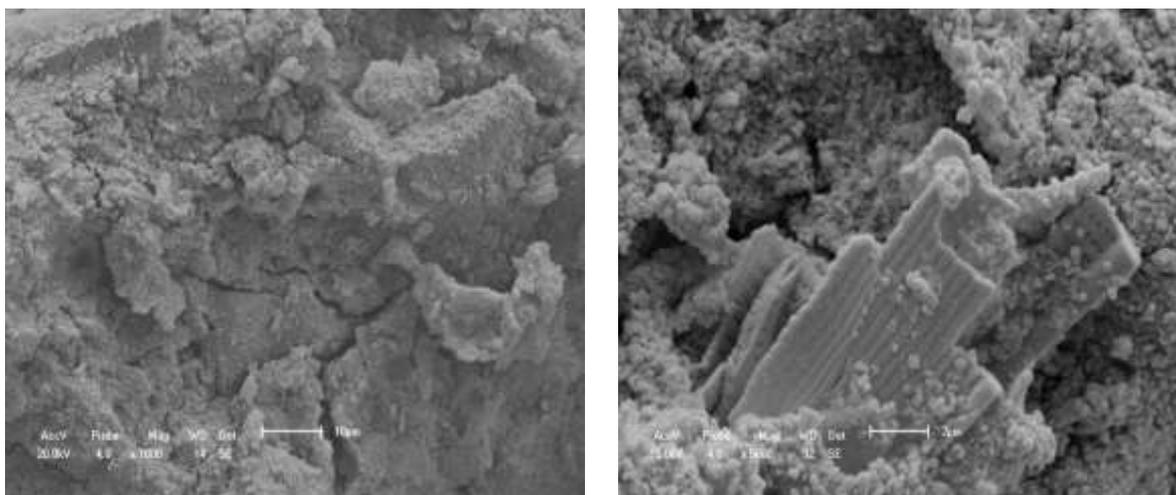


Figura 7 – (a) MEV da superfície de fratura na temperatura de 850 °C; (b) MEV da superfície de fratura na temperatura de 950 °C.

## **CONCLUSÕES**

O resíduo argiloso oriundo dos tanques de criação de tilápia possui propriedades, como boa plasticidade, que faz com esse material possa ser utilizado na fabricação de produtos cerâmicos, mas sendo necessário a mistura para formulação de massa cerâmica desse material com argila de outra jazida, com menor plasticidade e que confira maior resistência mecânica ao produto queimado, já que a tensão de ruptura à flexão obtida do resíduo tanque de peixe foi considerada baixa. A argila possui queima escura, devido ao alto teor de óxido de ferro em sua composição química.

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem ao CTGÁS-ER pelo apoio a pesquisa e uso dos equipamentos.

## REFERÊNCIAS

1. CELIK, H. Technological characterization and industrial application of two Turkish clays for the ceramic industry. *Applied Clay Science*, vol. 50, p. 245–254, 2010.
2. BACELLI JUNIOR, G. Avaliação do processo industrial da cerâmica vermelha na região do seridó – RN. Tese de doutorado, UFRN, Natal, 2010.
3. SALES JUNIOR, J.C.C. Avaliação da potencialidade de argilas de queima clara como matérias-primas para o desenvolvimento de novos produtos cerâmicos. Dissertação de mestrado. UFRN, Natal, 2008.
4. NOGUEIRA, A.C. Criação de tilápias em tanques-rede. Cartilha, Sebrae, Salvador, 2007.
5. GENTELINI, A. E. Tratamento de efluente de piscicultura orgânica utilizando macrófitas aquáticas. Dissertação de mestrado. UNIOESTE, Cascavel, 2007.
6. SANTOS, P.S. Ciência e Tecnologia de Argilas. 2º edição, Edgard Blucher, São Paulo, 1989.
7. NBR 7180. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Solo - Determinação do Limite de Plasticidade. Rio de Janeiro, 3 p., 1984.
8. NBR 6459. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Solo - Determinação do Limite de Liquidez. Rio de Janeiro, 6 p., 1984.
9. MONTERIO, R., S.N., VIEIRA, C.M.F. Influence of firing temperature on the ceramic properties of clays from Campos dos Goytacazes, Brazil. *Applied Clay Science*, vol. 27, p. 229–234, 2004.

## EVALUATION OF THE POTENTIAL OF RESIDUE CLAY FROM TANKS FOR CREATION OF TILAPIA IN RED CERAMIC INDUSTRY

### ABSTRACT

*The segment is highlighted in red ceramic economy of Rio Grande do Norte. The geographical location of plants is determined initially due to the location of the deposit of raw material, but there are cases where more distant deposits are sought due to high quality clay. The aim of this study is to characterize clay residue coming from tanks tilapia, an activity that has been highlighted in income generation within*

*the RN. The residue clay in its natural form was characterized using the methods of X-ray diffraction (XRD), X-Ray Fluorescence (XRF) with Fire Loss (PF), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Thermal Analysis (DTA). The material was burned at temperatures of 850 ° C, 900 ° C and 950 ° C and then be made tests: Linear shrinkage burning (LSB), Tensile flexural (TF), Water absorption (AA), Apparent Porosity (AP ), apparent specific mass (ASM). Results as chemical composition, thermal stability and plasticity of sediment indicate that the residue is Kaolinite and can be used as feedstock in the manufacture of red ceramic industry.*

Key-words: Residue, clay, ceramic products, tilapia.