

CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E MICROESTRUTURAL DA INCORPORAÇÃO DE LODO GALVÂNICO EM PAVERS

FRANCO, J. M.^{(1)*}; ALMEIDA, P.H.S.⁽¹⁾; SGORLON, J.G.⁽¹⁾; TAVARES, C.R.G.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Universidade Estadual de Maringá - UEM

* Autor para correspondência: Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Bloco D90, Avenida Colombo, nº 5790, CEP: 87020-900, Maringá, PR, Brasil.

Resumo: *Este trabalho teve objetivo de avaliar a interface da substituição do cimento por lodo galvânico (5 a 25%) na produção de blocos de concreto para pavimentação (pavers) analisando os efeitos mecânicos e microestruturais dessa substituição. Os resultados dos blocos produzidos com lodo a 5% apresentaram valores de resistência à compressão superior a 35 MPa e inferior comparado aos blocos referência com 28 dias, a interface na pasta cimentícia por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-x (DRX) apresentou presença de vazios capilares, arranjos cristalinos de etringita ($C_6AS_3H_{32}$) e silicatos de cálcio (Ca_2SiO_4) responsáveis pela resistência a compressão, bem como diminuição da intensidade dos picos de quartzo com relação aos corpos-de-prova referência, revelando a promissora aplicabilidade e viabilidade técnica da utilização dos resíduos de galvanoplastia no setor da construção civil.*

Palavras-chave: pavers, lodo galvânico, incorporação.

INTRODUÇÃO

Tem-se notado que os resíduos sólidos industriais são um dos maiores responsáveis pelas agressões ao ambiente, devido às quantidades de produtos químicos como cianuretos, solventes e metais (mercúrio, cádmio, chumbo etc.) utilizados na fabricação e/ou melhoria de produtos, ameaçando os recursos naturais onde são dispostos ⁽¹⁾.

A atividade galvanotécnica industrial é um dos setores mais críticos, no que diz respeito à emissão de poluentes no ambiente, tanto no aspecto de grandes volumes de descartes como também pelas suas características químicas, as quais são prejudiciais ao ambiente e aos seres humanos se descartados inadequadamente ⁽²⁾.

A galvanoplastia é uma técnica, por via eletrolítica, de deposição de determinados íons metálicos na superfície dos corpos metálicos ou não, que visa, principalmente, proteger as peças contra corrosão e dar um acabamento superficial. As peças são submetidas a banhos químicos ou eletrolíticos, seguidos de lavagens com água para limpeza. Para cada tipo de acabamento existe uma sequência de tratamento, que necessita de águas de lavagem, produzindo efluentes líquidos com características diversas.

O lodo de galvanoplastia ou lodo galvânico, é o resíduo sólido gerado após o tratamento dos efluentes líquidos, provenientes da etapa de pré-tratamento e tratamento químico das peças galvanizadas.

As águas provenientes dos banhos químicos são encaminhadas para a estação de tratamento de efluentes das indústrias, onde ocorre o tratamento das mesmas, com a geração de um lodo ou lama que contém principalmente altas concentrações de metais pesados, tais como níquel, cobre, zinco, ferro, cromo, além de compostos químicos em diferentes formas, como hidróxidos, óxidos hidratados, sais dos metais das linhas de tratamento superficial em questão, sais solúveis de metais pesados, além de carbonatos, sulfatos e fosfatos de cálcio, entre outros ^(2, 3, 4, 5).

Por ser considerado um resíduo sólido perigoso, o lodo galvânico deve ser disposto em aterros para resíduos industriais perigosos. A sua disposição inadequada representa riscos de contaminação do solo, lençol freático e águas superficiais. O local de armazenagem temporária também deve oferecer condições para o confinamento seguro, até que o lodo seja encaminhado ao tratamento ou à disposição final ⁽⁶⁾.

Diante disso, o presente trabalho teve como objetivo o estudo da incorporação de lodo galvânico proveniente da estação de tratamento de efluentes de indústrias galvanotécnicas, na fabricação de blocos de concreto para pavimentação (pavers) como substituição parcial ao cimento. Foram investigadas as características

mecânicas e microestruturas dos pavers fabricados com lodo, para a verificação do comportamento do resíduo na matriz cimentícia.

MATERIAIS E MÉTODOS

O lodo de galvanoplastia foi coletado na estação de tratamento de efluentes no estado seco (torrões), em uma indústria de aço inox, a qual gera cerca de 205,0 kg/mês. Para adquirir textura mais fina, os torrões foram triturados e submetidos ao peneiramento. O resíduo foi submetido a caracterização física e química. A caracterização física se deu por meio da análise de granulometria, segundo a NBR 7181 (1984) ⁽⁷⁾, combinada de peneiramento e sedimentação.

A caracterização química foi realizada por meio das análises de atividade pozolânica segundo o método Chapelle Modificado ⁽⁸⁾, procedimento CT-OBRAS-LMCC-Q-PE-041 do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT-SP) e fluorescência de raios-x utilizando-se espectrômetro de raios-X Rigaku, modelo ZSX Mini II, (radiação Pd K α , corrente de 1,2 mA, voltagem de 40 kV).

Após a caracterização do resíduo foi feita a fabricação dos blocos de concreto para pavimentação com substituição parcial do cimento. Para a fabricação dos corpos-de-prova foram utilizados cimento CP V – ARI, areia média como agregado miúdo, brita zero como agregado graúdo e água disponível para abastecimento local. A Tabela 1 apresenta as diferentes composições utilizadas na fabricação do concreto.

Tabela 1 - Composição dos blocos de concreto para pavimentação fabricados com lodo galvânico.

Proporção de substituição					
Traço	a/c	cim	a	p	LG
REF	0,40	1,0	2,5	1,3	-
5% LG	0,35	0,95	2,5	1,3	0,05
10% LG	0,32	0,90	2,5	1,3	0,10
15% LG	0,37	0,85	2,5	1,3	0,15
20% LG	0,35	0,80	2,5	1,3	0,20
25% LG	0,42	0,75	2,5	1,3	0,25

REF: corpo-de-prova sem substituição de resíduo ou referência, cim: cimento, a: areia; a/c: relação água/cimento, p: brita ou pedrisco, LG: (em base seca) lodo de galvanoplastia.

Para a avaliação do desempenho dos pavers fabricados com diferentes porcentagens de lodo galvânico em substituição ao cimento, os corpos-de-prova foram submetidos a caracterização mecânica e microestrutural.

A caracterização mecânica foi realizada por meio do ensaio de resistência à compressão seguindo as recomendações da norma ABNT NBT 9781 (2013) ⁽⁹⁾ com utilização de prensa hidráulica. Na realização dos ensaios de resistência foram rompidos seis blocos de concreto para cada porcentagem de substituição de resíduo nas idades de cura de 7, 14, 28, 60 e 90 dias.

A caracterização microestrutural foi realizada pelos ensaios de difração de raios-x (DRX), utilizando-se o equipamento modelo Bruker-AXS, D8 Advance (radiação Cu α , corrente de 35 mA e voltagem de 40 kV, com ângulo de difração 2θ entre 10° a 100°, na velocidade de 0,004°s⁻¹), e microscopia eletrônica de varredura (MEV) por meio do microscópio eletrônico de varredura de elétrons Superscan SS - 550 marca Shimadzu, operando com tensão de aceleração de 10 kV, com capacidade de aumento de 60 a 6.000 vezes.

Para a realização desses ensaios foram coletadas amostras de superfície de fratura dos corpos-de-prova rompidos nos ensaios de resistência à compressão na idade de 28 dias.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A granulometria é uma característica intimamente ligada à propriedade aglomerante do cimento, pois influi decisivamente na reatividade e na velocidade das reações químicas que se processam durante a pega e o endurecimento. O resultado da análise granulométrica do lodo galvânico é apresentado na Figura 1.

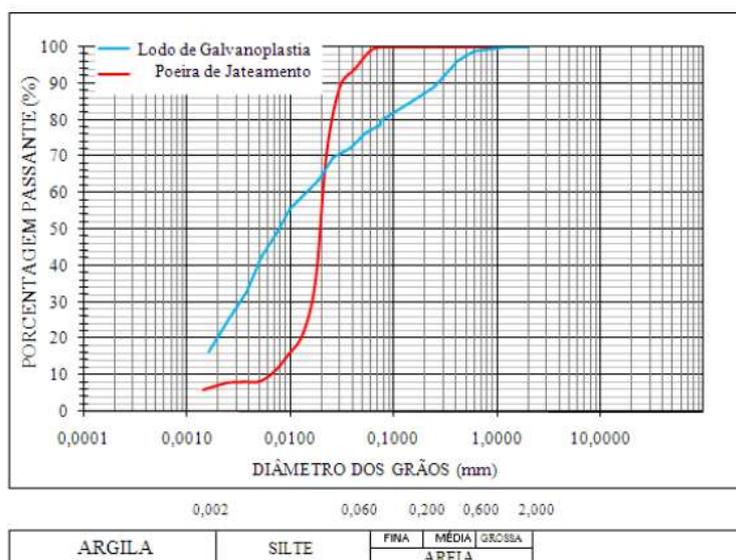


Figura 1 – Curva granulométrica do lodo galvânico.

Os resultados da classificação granulométrica do resíduo mostraram que o mesmo encontra-se entre as faixas finas, no limite das frações do silte (partículas entre 0,002 a 0,06 mm), caracterizando-os com agregado miúdo, podendo ser utilizado para a finalidade de substituição ao cimento na argamassa de concreto.

As faixas granulométricas dos resíduos tem se mostrado como importante requisito para a reação da atividade pozolânica no concreto. A cinza da casca de arroz (CCA) e metacaulim são exemplos bem sucedidos na produção de concreto, comportando-se como reativos pozolânicos e tendo faixas granulométricas também nas faixas de silte, com diâmetro médio de 12µm ou 0,012 mm e 40 µm ou 0,04 mm, respectivamente ^(10, 11, 12, 13).

Para análise de fluorescência de raios-x (FRX) realizada no resíduo, foi possível observar que o resíduo possui uma considerável porcentagem em massa de sílica (SiO₂) – 5,34%, óxido de cálcio (CaO) – 2,97%, óxido de ferro (Fe₂O₃) – 25,46 e óxido de zinco (ZnO) – 39,51. Esses materiais estão presentes na composição do lodo muito provavelmente devido aos banhos químicos e eletrolítico pelos quais as peças as serem galvanizadas são submetidas.

Segundo Raverdy *et al.* ⁽⁸⁾, os materiais com potencial aglomerante ou potencial pozolânico, devem apresentar um consumo mínimo de 330,0 mg de CaO/g de amostra combinados com o cimento para obter concretos mais duráveis, daí a necessidade de se determinar essa variável. Os resultados referentes que a atividade pozolânica da amostra de lodo de galvanoplastia encontra foi de 201,0 mg CaO/g amostra, permanecendo abaixo do valor sugerido pelo autor, não sendo caracterizado a atividade pozolânica.

A Figura 2 apresenta os resultados referentes aos ensaios de resistência à compressão (f_c), em função da porcentagem de substituição de resíduo e do tempo, respectivamente, aos quais os blocos de concreto para pavimentação fabricados com lodo galvânico foram submetidos.

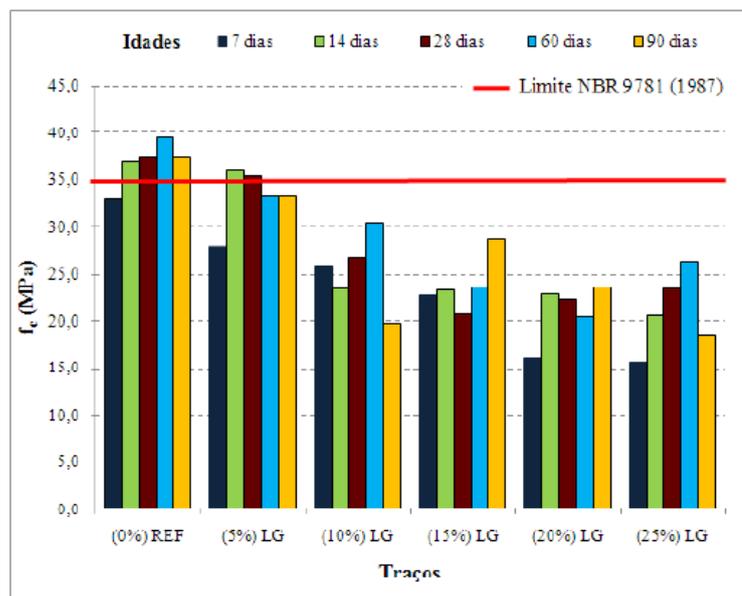


Figura 2 – Média de resistência à compressão dos blocos de concreto para pavimentação fabricados com lodo galvânico em todas as idades de cura e substituições.

Verifica-se na Figura 2 que, em todas as porcentagens testadas, aquela que alcançou melhores resultados quanto à resistência à compressão foram os blocos fabricados com 5% de lodo, onde alcançaram resistência superior a 35 MPa aos 28 dias, apresentando viabilidade técnica da produção de blocos nesta proporção de lodo em substituição ao cimento.

Os blocos fabricados com porcentagens de substituição superiores a 5% de lodo não apresentaram resultados satisfatórios de resistência à compressão. Esse comportamento pode estar relacionado a relação água/cimento, bem como da própria interação entre a matriz cimentícia e o resíduo.

As Figuras 3 a 8 apresentam as micrografias e os difratogramas de raios-x, respectivamente, para os blocos referência, e aqueles fabricados com 5%, 10%, 15%, 20% e 25% de lodo de galvanoplastia, após 28 dias de cura.

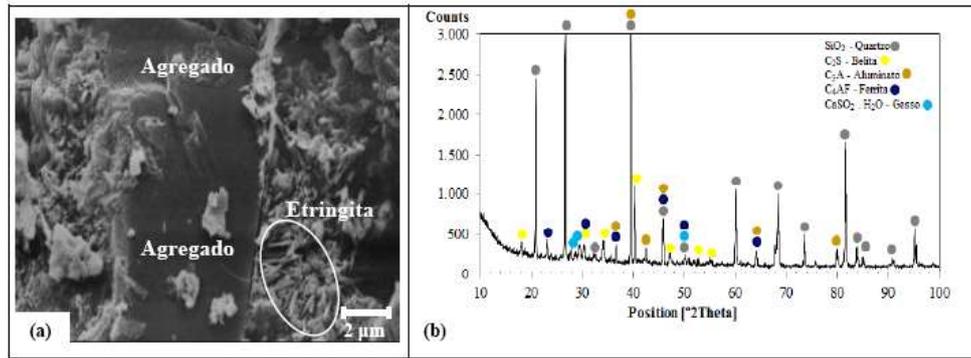


Figura 3 – a) Micrografia (aumento de 6000x) e b) difratograma do bloco referência aos 28 dias.

A micrografia apresentada na Figura 3a, do corpo-de-prova referência (REF), na idade de 28 dias, permitiu observar a interface entre a pasta cimentícia e o agregado, além de cristais aciculares de etringita ($C_6AS_3H_{32}$), visualizados somente no aumento de 6000 vezes. No difratograma (Figura 3b) observa-se picos compostos por quartzo (SiO_2) e silicatos dicálcico (Ca_2SiO_4), bem como dois picos (40° e $82^\circ 2\theta$), que deve estar relacionado a diferença na composição do cimento CPV-ARI.

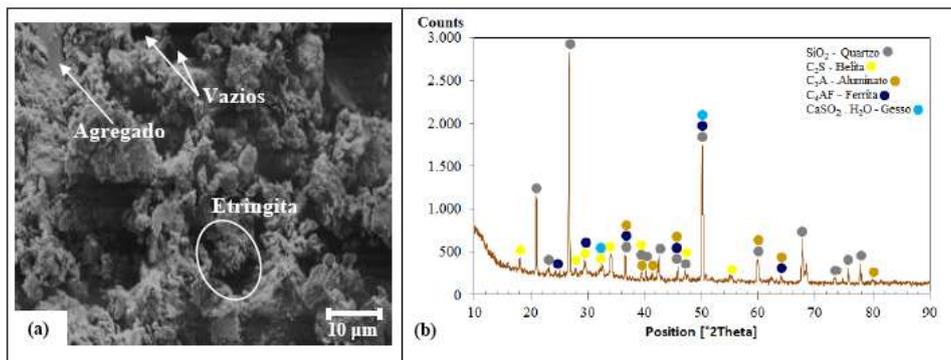


Figura 4 - a) Micrografia (aumento de 1000x) e b) difratograma dos blocos fabricados com 5% de lodo aos 28 dias.

Para os blocos fabricados com 5% de lodo, a micrografia apresentada na Figura 4a, permite observar interface entre a pasta cimentícia e agregados. A partir de um aumento de apenas 1000 vezes já nota-se a presença de vazios capilares e um pequeno arranjo cristalino que parece ser de etringita ($C_6AS_3H_{32}$). No gráfico de DRX, Figura 4b, observa-se a fase cristalina do silicato de cálcio (Ca_2SiO_4) e a diminuição da intensidade dos picos de quartzo (SiO_2). A formação do C-S-H ocorre geralmente em conjunto com a formação da etringita, que são responsáveis pela resistência à compressão, salientando que, provavelmente, a presença do lodo galvanotécnico favoreceu a formação de etringita devido ao excesso de enxofre.

Tanto para os corpos-de-prova referência, como para aqueles produzidos com lodo de galvanoplastia, foi observado que as associações dos silicatos dicálcicos (Ca_2SiO_4), modificados pela introdução de íons externos promoveram a reação lenta da água, contribuindo substancialmente com resistência posterior aos 28 dias.

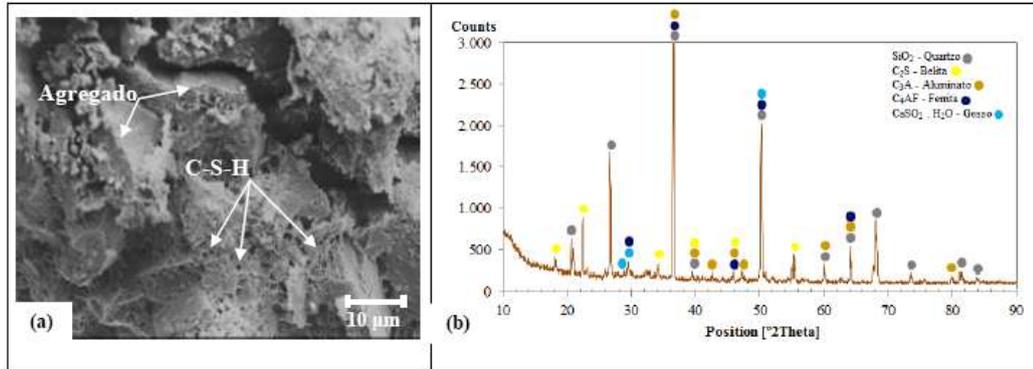


Figura 5 - a) Micrografia (aumento de 1500x) e b) difratograma dos blocos fabricados com 10% de lodo aos 28 dias.

Os silicatos de cálcio hidratado, observados a partir da resolução de 1500 vezes como mostra a micrografia (Figura 5a) estão vinculados ao estado endurecido do concreto, o também chamado “gel CSH”, que pode ser observado nas superfícies de fraturas do concreto em estágios iniciais, com aspectos caracterizados por Diamond ⁽¹⁴⁾ em: Tipo I - fibroso, com fibras de aproximadamente 2 μm de comprimento. Tipo II – descrito como colméias de abelhas com formato reticular. E em estágios posteriores em: Tipo III – formato massivo, grãos com empacotamento fechado. Tipo IV – mais massivo. Na pesquisa feita por Montanheiro *et al.* ⁽¹⁵⁾, foram verificados microcompósitos mineralóides com formas rentilhadas, típicas de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), formadas após reação pozolânica, o que corrobora os resultados do presente trabalho, apresentados na micrografia da Figura 5a.

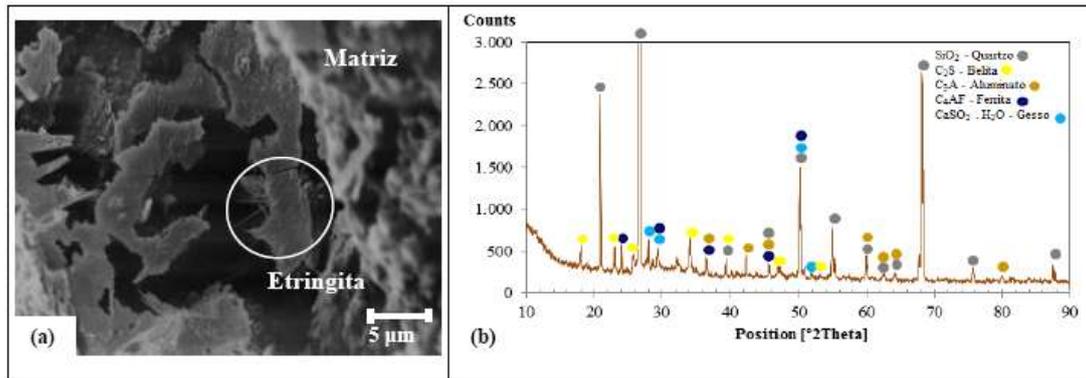


Figura 6 - a) Micrografia (aumento de 2000x) e b) difratograma dos blocos fabricados com 15% de lodo aos 28 dias.

As propriedades da pasta se devem a formação de produtos cimentícios, como a etringita, devido à interação do lodo com a pasta hidratada, conforme pode ser observado na Figura 6a. Sabe-se que os formadores da etringita são Al, Ca e S, e que durante a mistura cimentícia, parte dos elementos sofrem reações com o cimento favorecendo a formação da mesma. O difratograma apresentado na Figura 6b, mostra que ocorreu uma maior quantidade de picos de menor intensidade nas faixas de 28 a 50°2θ, entre os silicatos, aluminatos e cálcio hidratados.

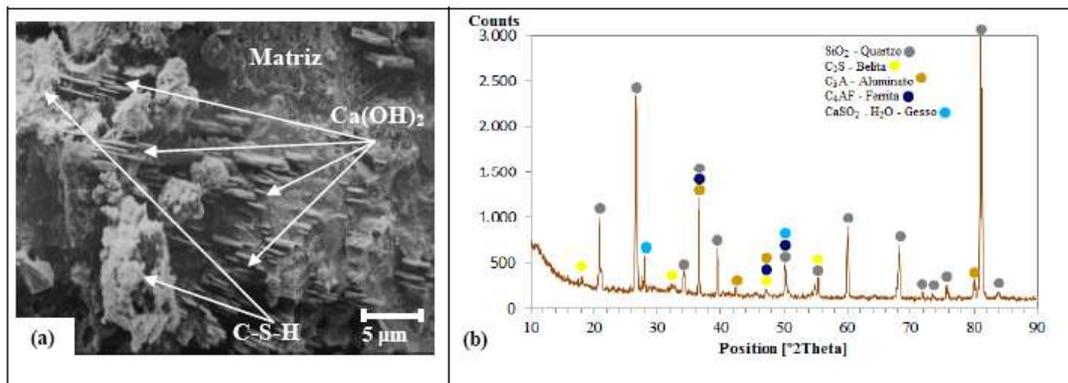


Figura 7 - a) Micrografia (aumento de 2000x) e b) difratograma dos blocos fabricados com 20% de lodo aos 28 dias.

Montanheiro *et al.* ⁽¹⁵⁾ relatam em seu estudo, que a análise por microscopia eletrônica de varredura na amostra de uma rocha constituída por quartzo, plagioclásio, cristobalita, mordenita e hematita (classificada como dacito), permitiu confirmar que os compósitos mineralóides na reação pozolânica, em formato placóide, são compostos químicos de silicatos hidratados de cálcio, alumínio, potássio, sódio e magnésio. Esse formato placóide pode também ser visualizado na micrografia com aumento de 2000 vezes (Figura 7a), tendo em vista a formação de

estruturas cristalinas composta de cálcio hidratado ou também chamado portlandita e silicatos apresentados na Figura 8b.

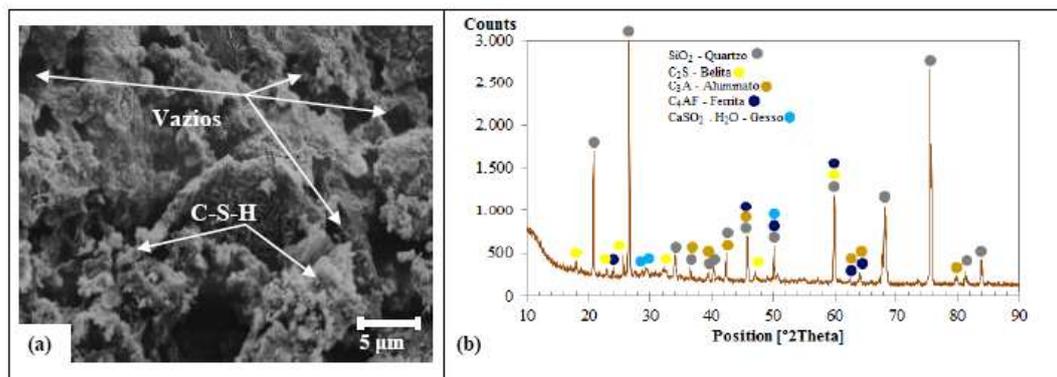


Figura 8 - a) Micrografia (aumento de 2000x) e b) difratograma dos blocos fabricados com 25% de lodo aos 28 dias.

A Figura 8a que corresponde aos blocos fabricados com 25% de lodo galvânico mostra a partir de um aumento de 2000 vezes, arranjos do que parecem ser silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), encontrados no início da hidratação do concreto, em que os vazios capilares são mais reduzidos. Na Figura 8b, verifica-se que há formação de picos com intensidades semelhantes entre 30 e 50°2θ, atuando sobre os picos, os cristais de quartzo, aluminatos, belita, ferrita e cálcio hidratado.

CONCLUSÃO

Os corpos de prova produzidos com o lodo de galvanoplastia se comportaram de forma heterogênea, muito provavelmente devido à relação água/aglomerante, limitada interação matriz/agregado, que influenciou nos valores da resistência a compressão, onde, os BCP-LG5 apresentaram valores de resistência acima do limite estabelecido na norma brasileira (35,43 Mpa), no entanto, inferior ao alcançado para o BCP-REF (37,35 MPa). Acredita-se, portanto, que as características microestruturais do lodo de galvanoplastia, permitam que esses sejam passíveis de utilização como matéria-prima na construção civil, no entanto, para que essa prática possa ser viabilizada, faz-se necessário um esforço conjunto dos agentes envolvidos no processo, ou seja, a indústria de pré-moldados juntamente com a indústria galvanotécnica, com o intuito de se obter ganhos econômicos e principalmente ambientais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 KRAEMER, M. E. P. A questão ambiental e os resíduos industriais. In: **XXV ENEGEP**, 2005. Porto Alegre, RS, Brasil.
- 2 BORGIO, S. C. **Minimização e reciclagem de lodo galvânico e poeira de jateamento**. 2005. Dissertação – Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- 2 CHANG, J. *et al.* Hydration and leaching characteristics of cement paste made from electroplating sludge. In: **Waste management**, n.31, p. 1357-1363, 2011. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 30 nov. 2011.
- 4 OLIVEIRA, J. M.; CUNHA, C. O. M. **Dossiê Técnico – Minimização de efluentes e resíduos na indústria galvânica**. SENAI/CNTL. 2007.
- 5 TELOEKEN, A. C. **Utilização do lodo galvânico como matéria-prima em cerâmica vermelha: obtenção, caracterização de propriedades tecnológicas e aspectos ambientais**. 2011. Dissertação – Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- 6 TOCCHETO, M. R. L. **Implantação de gestão ambiental em grandes empresas com atividade galvânica no Rio Grande do Sul**. 2004. Tese – Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.
- 7 ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7181**: solo-Análise Granulométrica. Rio de Janeiro, ABNT, 1984.
- 8 RAVERDY, M.; BRIVOT, F.; PAILLERE, A. M.; DRON, R. Atividade pozolânica: Procedimento CT-OBRAS-LMCC-Q-PE-041 Determinação de atividade pozolânica - Método Chapelle modificado, CONGRES INTERNATIONAL DE LA CHIMIE DES CIMENTS, Paris. **Anais...** vol.3, n. 4, p.36-41, 1980.
- 9 ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NRB 9781**: Peças de concreto para pavimentação – especificação e método de ensaio. Rio de Janeiro, 2013.
- 10 TASHIMA, M. M.; SILVA, C. A. R.; AKASAKI, J. L.; BARBOSA, M. B.; SILVA, E. J. Avaliação do teor de cinza de casca de arroz no concreto. IBRACON – Construções em Concreto (II.378-II.388). 46º CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO. **Anais...** 2004.

- 11 MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo – SP. Ed. PINI. 573p. 1994.
- 12 SANTOS, S.; PRUDENCIO Jr, L. R. Estudo comparativo da pozolanicidade de cinza volante e cinza de casca de arroz residual. In: VII ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO. Florianópolis-SC. **Anais...** 1998.
- 13 LIMA, P. R. L.; TOLEDO FILHO, R. D. Uso de metacaulinita para incremento da durabilidade de compósitos à base de cimento reforçados com fibras de sisal. **Revista Ambiente Construído**, Porto Alegre - RS, v. 8, n. 4, p. 7-19. 2008.
- 14 DIAMOND, S. **Hydraulic Cement Pastes: Their Structure and properties**, p.2, Cement and Concrete Association, Slought, UK, 1976.
- 15 MONTANHEIRO, T. J., YAMAMOTO, J. K., KIHARA, Y. Proposta de pré-qualificação pozolânica de materiais geológicos: difratometria de raios-x como método alternativo. **Revista Instituto Geológico**, São Paulo-SP, n. 24 (1/2), p.1-9, 2003.

MECHANICAL AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION THE MERGER OF ELECTROPLATING SLUGE IN CONCRETE BLOCK PAVING

Abstract: *This study was to evaluate the interface replacing the cement by galvanic sludge (5-25%) in the production of concrete block paving analyzing the mechanical and microstructural effects of substitution. The results of the blocks produced with 5% of sludge had values of compressive strength greater than 35 MPa and lower compared to the reference blocks with 28 days, the interface in cement paste by scanning electron microscopy (SEM) and x-ray diffraction (XRD) showed the presence of empty capillary arrays of crystalline ettringite ($C_6AS_3H_{32}$) and calcium silicate (Ca_2SiO_4) responsible for the compressive strength and decrease the intensity of the peaks of quartz with respect to the reference blocks, revealing the promising applicability and feasibility of using waste electroplating in the construction industry.*

Keywords: concrete block paving, galvanic sludge, incorporation.