

Reutilização *in situ* das Lamas Residuais de uma Indústria Cerâmica

Maria G. Costa¹, Manuel J. Ribeiro^{1*} e João A. Labrincha²

¹ESTG, Instituto Politécnico de Viana do Castelo, 4900 - Viana do Castelo, Portugal

²Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, UIMC

Universidade de Aveiro, 3800-193 Aveiro, Portugal

*e-mail: ribeiro@estg.ipv.pt

Resumo: Neste trabalho apresenta-se um estudo de incorporação da lama de uma Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais (ETARI) de uma unidade cerâmica, produtora de peças decorativas de terracota (barro vermelho) maioritariamente obtidas por colagem de barbotina em moldes de gesso, no próprio circuito produtivo. Para o efeito começou-se por determinar as características físico-químicas das lamas residuais e por avaliar o grau de homogeneidade das lamas ao longo do tempo. Posteriormente foi avaliada a influência da incorporação da lama nas características da barbotina utilizada na produção (viscosidade, tixotropia e velocidade de formação de parede) e do produto final obtido, nomeadamente, porosidade final, resistência mecânica, retracções e comportamento dilatométrico. Efectuou-se ainda um ensaio à escala industrial, como forma de validação dos resultados laboratoriais.

Palavras-chaves: cerâmica vermelha, reciclagem, lamas

1. Introdução

A degradação do meio ambiente é, sem dúvida alguma, um dos problemas mais importantes que tem acompanhado a Humanidade nestas últimas décadas. A exploração dos recursos naturais e o desenvolvimento tecnológico são fenómenos que, incontrolados, podem provocar desequilíbrios ecológicos com consequências dificilmente previsíveis. Uma das maiores preocupações, nos dias que correm, é a eliminação dos resíduos em geral, e dos industriais em particular, que continuam a acumular-se, fruto do desenvolvimento da civilização a que pertencemos¹.

Nessa perspectiva, a incorporação de resíduos industriais em produtos cerâmicos, ou de outro tipo, pode tornar-se uma das soluções mais interessantes quer do ponto de vista ambiental (não utilização de aterros, redução do uso de recursos naturais, etc.), quer do ponto de vista económico (redução dos custos globais da matéria prima, custos de transporte e de deposição em aterro, etc.). Uma vantagem adicional deste tipo de incorporação na cerâmica é ser este um método que assegura a inertização de elementos potencialmente tóxicos, uma vez que existe a sua reacção

com a matriz cerâmica a alta temperatura.

De um modo geral, pode-se afirmar que existem à partida alguns requisitos que podem revelar-se importantes para a incorporação de um resíduo na indústria cerâmica:

- a) *armazenamento selectivo e temporário*, por forma de garantir lotes com dimensão significativa e isentos de outros tipos de resíduos;
- b) *mistura de diferentes lotes*, como forma de garantir uma boa homogeneidade;
- c) *pré-tratamento* quando necessário e que envolve normalmente operações simples, como por exemplo: moagem, secagem, desferrização e calcinação.

Por outro lado, a reutilização de um resíduo torna imprescindível a sua adequada caracterização, a qual pode envolver, na maior parte dos casos, o conhecimento sobre:

- a) a composição química e mineralógica;
- b) o comportamento térmico;
- c) a distribuição de tamanho das partículas;
- d) a toxicidade (ensaios de lixiviação).

Só após esta primeira etapa devem ter início os estudos de valorização, que de um modo geral devem abordar as

seguintes questões:

- definição das necessidades de pré-tratamento;
- selecção da matriz cerâmica de incorporação adequada;
- avaliação das alterações induzidas nos processos de fabrico e nas características relevantes dos produtos finais;
- elaboração de novos produtos.

No final de todas estas etapas é muito importante a identificação e avaliação dos constrangimentos surgidos e/ou as potencialidades de cada solução.

A Fig. 1 sintetiza esquematicamente as etapas mais importantes a considerar quando se pretende “redesenhar” uma nova matéria-prima a partir de um resíduo, tentando encontrar uma solução final que aponte para a sua incorporação numa matriz cerâmica, ou mesmo a obtenção de novos produtos e/ou novas aplicações.

Um tipo de resíduo muito específico são as lamas recolhidas na ETARI da maioria das indústrias cerâmicas, que podem vir a constituir um problema perante as normas comunitárias aplicáveis para o sector até final de 2005 (diretiva europeia sobre águas residuais nº 91/271/CEE) que obriga que todos os esgotos industriais, com uma po-

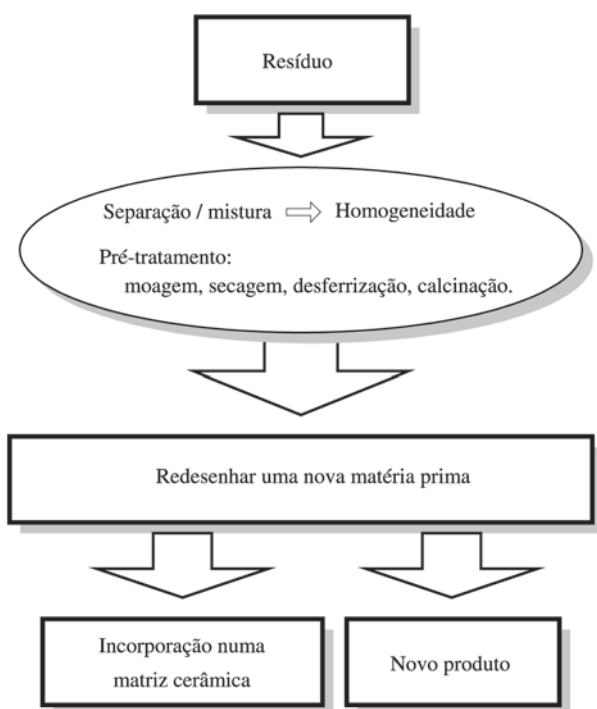


Figura 1. Representação esquemática da reutilização de um resíduo industrial.

luição equivalente ou superior a 2000 habitantes, sejam tratados pelos responsáveis pela sua produção². Para o ano 2005 prevê-se que a produção de lamas na Europa possa ascender entre 8,4-10,1 milhões de toneladas/ano. Em Portugal, fruto da aplicação da diretiva europeia, perspectivase um aumento de aproximadamente 500% relativamente ao ano de 1992, cuja produção ascendia às 25000 toneladas por ano de lama seca³. Por outro lado, é a própria Comissão Europeia, através das diretivas nº 91/156/CEE e 91/689/CEE que, ao estabelecer os critérios de caracterização dos diversos tipos de resíduos, define *resíduo banal* como “uma substância ou material residual derivado de um processo de produção ou de consumo susceptível de poder vir a ser reutilizável”⁴. É precisamente a esta família que pertence a generalidade das lamas geradas pelas ETARI das empresas cerâmicas, uma vez que não apresentam qualquer tipo de perigosidade em termos de corrosão, reactividade e toxicidade. Apesar disso, a fracção de sólidos presente nas águas residuais geradas por uma indústria cerâmica pode provocar um desequilíbrio ambiental, uma vez que são essencialmente compostos por partículas argilosas coloidais que impermeabilizam os leitos onde se depositam, tornando o meio anaeróbico. Por outro lado, as águas receptoras desses efluentes, por exemplo para rega de produtos hortícolas, ficam cobertas por uma película difícil de remover. A turbidez na água, causada por matéria suspensa e coloidal (p. ex.: argilas) é importante a nível sanitário, devido a razões estéticas, de filtrabilidade e de desinfecção. Com o aumento da matéria coloidal suspensa na água, aumenta a dificuldade de tratamento do efluente. Daí se depreende a importância das indústrias cerâmicas efectuarem um pré-tratamento específico às águas residuais, antes de serem lançadas na rede de esgotos, uma vez que a maioria das ETAR não estão preparadas para remover este tipo de sólidos⁵.

As lamas provenientes da depuração das águas residuais constituem um volume significativo dos resíduos gerados na indústria cerâmica tradicional. Estes resíduos são susceptíveis de serem recuperados, ou por reincorporação no próprio circuito produtivo ou em outra unidade externa. A sua natureza e a quantidade podem variar consideravelmente ao longo do tempo, uma vez que podem ser originadas em processos produtivos distintos, dada a variedade e variabilidade das matérias-primas e aditivos usados (materiais argilosos, areias, vidrados diversos, tintas, aditivos, gessos, etc.). Torna-se, pois, importante conhecer as características mais representativas dos resíduos e a sua homogeneidade ao longo do tempo, porque só assim se poderá prever as alterações que a sua reutilização pode originar no produto final e no circuito receptor.

De um modo geral, a *composição química* das lamas é muito semelhante à das matérias-primas introduzidas no processo. São materiais de base silico-aluminosa que contêm quantidades muito variáveis de metais pesados, alca-

linos e alcalinoterrosos, dependendo da origem dos resíduos. A *distribuição granulométrica* é outra característica determinante no processo de tratamento e reutilização de resíduos, principalmente nas etapas que implicam a mistura dos resíduos com outros materiais. Em geral, a fracção granulométrica de tamanho superior a 0,1 mm é insignificante, embora existam sempre pequenas quantidades de partículas mais grosseiras, tais como grãos de areia fragmentos de gesso provenientes dos moldes, entre outros. É também interessante conhecer a *fusibilidade* da lama a fim de avaliar as alterações, que podem ocorrer durante a queima, em relação ao produto fabricado sem a adição de lamas¹.

Existe uma série de estudos recentes que indicam as potencialidades da reutilização de diferentes resíduos industriais em produtos cerâmicos. No entanto a grande maioria das soluções estudadas em termos de reutilização de resíduos sólidos na indústria cerâmica direcciona-se, preferencialmente, para os cerâmicos de barro vermelho: tijolos, abobadilhas e telhas⁶⁻¹¹. Uma das principais razões da escolha dos cerâmicos de construção deve-se às menores exigências de qualidade (em termos de resistência mecânica, cor, retracções e porosidade). Por outro lado, as elevadas quantidades de matérias-primas processadas por este sector garantem a reutilização diária de uma grande quantidade de resíduos, mesmo quando se incorporam baixos teores percentuais.

2. Trabalho Experimental

Com o presente trabalho pretende-se estudar a reintrodução de lamas residuais retiradas da ETARI no próprio circuito produtivo de uma empresa produtora de cerâmica decorativa em terracota, denominada Crisocerâmica - Cerâmica Artística Lda. e sediada em Areias de Vilar, Barcelos. De um modo sucinto, o esquema de funcionamento da respectiva ETARI é ilustrado na Fig. 2.

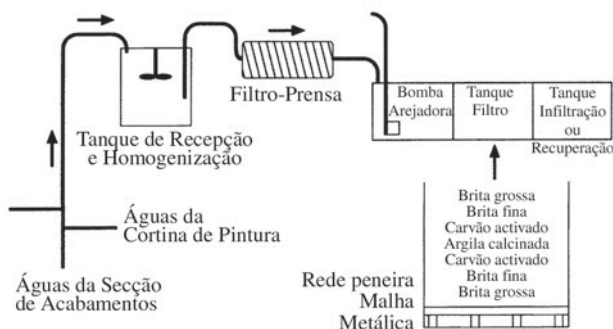


Figura 2. Representação esquemática da ETARI da Crisocerâmica.

De forma a avaliar o grau de homogeneidade da lama, procedeu-se à caracterização de cinco lotes diferentes, colhidos em semanas consecutivas. Determinou-se o resíduo ao peneiro (45 µm), a distribuição granulométrica (por dispersão de raios X - SediGraph 5100 V3.2), o pH (das lamas e águas decantadas) e a composição mineralógica (por DRX - Rigaku Denk Co.). Cada lote de lama foi posteriormente extrudido, numa extrusora de dupla hélice com vácuo, obtendo-se corpo de provas que foram usados para determinar a retracção linear (após secagem e queima) e a resistência à flexão em seco e em queimado (Lloyd Instruments LR 30K). O comportamento dilatométrico das amostras secas e queimadas foi também avaliado (dilatómetro Netzsch 402 EP) até 1100 °C e com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min.

As queimas foram efectuadas em forno eléctrico muflado até 1050 °C, a uma velocidade de 5 °C/min e com patamar de 15 min. Após queima foram ainda avaliadas as propriedades: percentagem de perda ao fogo, percentagem de absorção de água e porosidade aparente.

Foram estudadas três composições distintas. A primeira, livre de lamas, é a própria barbotina usada na produção da Crisocerâmica e que serve de referência. As outras duas são barbotinas com diferentes percentagens de lama (1 e 3% de lama seca, relativamente ao peso total de material seco). O uso destes valores justifica-se pelo fato da quantidade de lama gerada diariamente perfazer cerca de 1% do peso total de matérias-primas usadas. A lama testada resultou da mistura dos cinco lotes, depois de devidamente homogeneizada. A adição à barbotina foi feita em moinho de bolas durante 2 h. Com as suspensões obtidas realizaram-se ensaios de defloculação num viscosímetro Brookfield (densidade da suspensão de 1,6 e silicato de sódio a 20% P/P como defloculante). A remoção parcial de água foi efectuada em moldes de gesso, e as pastas obtidas foram extrudidas numa extrusora de dupla hélice com vácuo. Os corpos de provas foram queimados e caracterizados de forma semelhante à descrita para a lama.

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização da Lama

A medição do pH das lamas e amostras de água decantada, recolhidas na mesma altura, indicou valores invariavelmente compreendidos entre 7-8, ou seja, tanto os resíduos como os efluentes são essencialmente neutros.

A difracção de raios X (Fig. 3) revela que os diferentes lotes de lama são constituídos pelos mesmos minerais: quartzo, calcita, caulinita e ilita. Os espectros das diferentes lamas são semelhantes, indicando que a composição mineralógica se mantém praticamente constante. A semelhança entre a composição das lamas e da pasta de referência (usada na produção por colagem), permite concluir que as lamas são constituídas maioritariamente por partículas

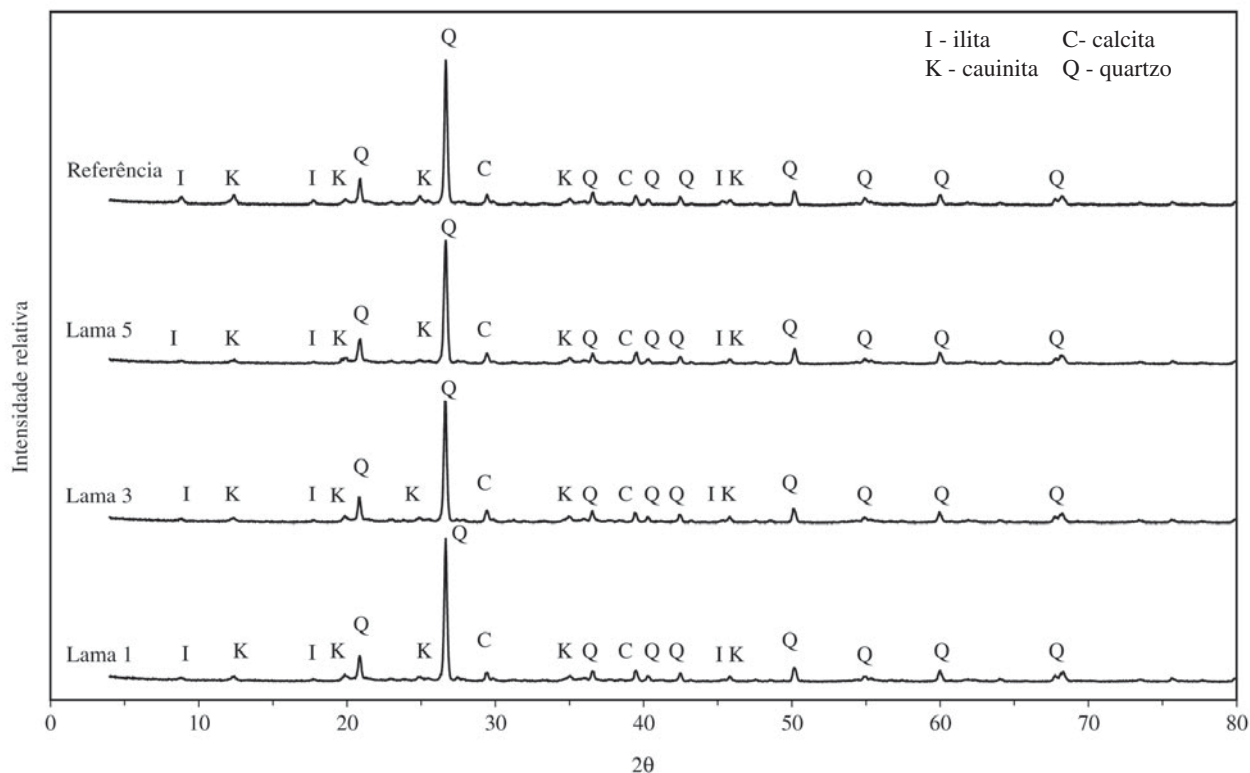


Figura 3. DRX das lamas dos lotes 1, 3 e 5 e da pasta de referência.

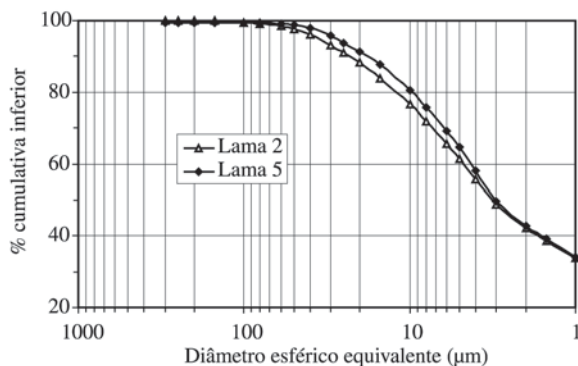


Figura 4. Distribuição granulométrica das lamas 2 e 5.

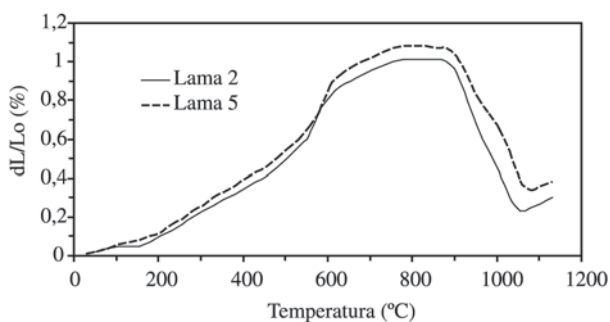


Figura 5. Curvas de expansão térmica das lamas 2 e 5.

argilosas provenientes da própria pasta. A menor cristalinidade das lamas relaciona-se com a presença de compostos orgânicos, provenientes das tintas orgânicas usadas nas decorações a frio e dos aditivos reológicos usados na estabilização da suspensão.

A distribuição granulométrica das diferentes lamas é também relativamente constante. Na Fig. 4 apresentam-se as curvas referentes às lamas 2 e 5, que evidenciaram maior variação nas propriedades funcionais (ver Tabela 1). As partículas têm tamanhos inferiores a 100 μm , representando as fracções abaixo de 3 e 1 μm cerca de metade e um terço da amostra, respectivamente. A predominância de partículas finas confirma o seu carácter argiloso, em consonância com os resultados de DRX.

As curvas dilatométricas das lamas 2 e 5 são dadas na Fig. 5. Em termos globais o comportamento é muito semelhante, mas verifica-se maior expansão da lama 5 logo acima de 100 $^{\circ}\text{C}$, provavelmente associada à superior quantidade de quartzo. A maior nitidez do degrau expansivo por volta de 573 $^{\circ}\text{C}$ parece confirmar esta hipótese. O perfil das curvas é típico de pastas vermelhas ricas em ilite, dado o patamar arredondado entre 600 e 880 $^{\circ}\text{C}$. A presença de calcita é também detectada pela tendência expansiva acima de 1050 $^{\circ}\text{C}$ ¹².

Tabela 1. Características funcionais de diferentes lotes de lama, após secagem e queima.

Propriedade	Lama 1	Lama 2	Lama 3	Lama 4	Lama 5
% Resíduo (45 µm)	9,3	7,3	8,3	6,4	8,2
% Humidade	26,8	30,6	26,6	25,4	28,7
% Retracção Linear (seco)	7,8	11,6	8,1	6,4	8,7
% Retracção Linear (queimado)	1,2	1,5	0,6	0,5	0,6
Módulo de Ruptura Flexão (MPa) Amostras secas	5,3	5,8	3,2	4,9	5,5
Módulo de Ruptura Flexão (MPa) Amostras queimadas	22,9	24,1	21,9	23,8	16,4
% Perda ao Fogo	10,2	11,1	8,6	10,2	11,3
% Absorção de Água	24,4	22,4	23,0	22,8	25,9
Porosidade Aparente	0,39	0,37	0,37	0,37	0,41

As variações nas características funcionais relevantes das lamas distintas (Tabela 1) são muito ténues, tanto após secagem como em corpos de provas queimados. As diferenças podem resultar de variações do grau de humidade nas lamas extrudidas, decorrentes de alterações nas condições de filtroprensagem na ETARI ou climáticas durante o acondicionamento das lastras. Para além da influência na extrudibilidade, o uso de lotes menos húmidos origina abaixamento da retracção em seco (por exemplo, a lama 4 possui 25,4 % de humidade e origina a menor retracção, 6,4%), com reflexos posteriores nas características das amostras queimadas.

De um modo geral, a variabilidade das características das lamas é aceitável e muito inferior ao de algumas matérias-primas naturais. No entanto, nos estudos de incorporação efectuou-se uma mistura e homogeneização dos cinco lotes de lama anteriormente recolhidos.

3.2. Caracterização das Pastas

Como o processo produtivo da Crisocerâmica se baseia colagem em moldes de gesso (mais de 90% da produção), avaliou-se o efeito da adição de lama no comportamento reológico das suspensões. A Fig. 6 mostra as curvas de defloculação de suspensões de referência (sem lama adicionada) e contendo 1 e 3% de resíduo, podendo concluir-se serem muito ténues as diferenças registadas. Para valores de viscosidade inferiores à zona de trabalho (cerca de 200-300 cP) verifica-se uma maior dificuldade em deflocular as pastas com lama, tanto mais acentuada quanto maior o teor de lama. Este fato resulta da presença de aditivos orgânicos e outros agentes flocculantes, por exemplo sulfatos, na lama. Na zona de trabalho as alterações de viscosidade não superam 30 cP, não sendo esperado qualquer problema de estabilização da suspensão ou alteração nas condições de colagem.

A Tabela 2 mostra as características funcionais relevantes da barbotina (usada como referência) e das pastas contendo 1 e 3% em peso de lama. Em termos globais são muito ténues as diferenças registadas, dada a semelhança composicional e granulométrica entre as lamas e a pasta em fabrico. O ligeiro aumento da perda ao fogodas amostras contendo lama pode dever-se à presença de compostos voláteis (materiais orgânicos provenientes das tintas) e decomponíveis (por exemplo sulfatos usados como agentes flocculantes) nas lamas. Isoladamente, estas perdem cerca de 10-11% do seu peso durante a queima (ver Tabela 1), enquanto que a pasta não dopada perde apenas 7,5%. Os reflexos desta variável nas outras características são naturalmente pouco relevantes, pelo que a incorporação direta do resíduo não se afigura problemática.

3.3. Ensaio Industrial

Prepararam-se cerca de 65 l de suspensão contendo 1% em peso de lama (com densidade de 1,68 e viscosi-

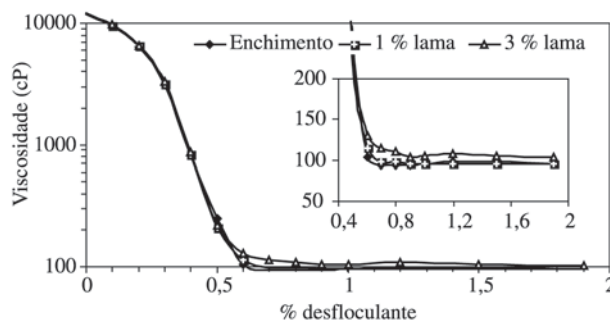
**Figura 6.** Curvas de defloculação das pastas de referência e contendo 1 e 3 % de lamas, obtidas com silicato de sódio (20% P/P).

Tabela 2. Características funcionais das diferentes pastas, após secagem e queima.

Propriedade	Referência	1% lama	3% lama
% Humidade	16,4	17,0	18,3
% Retracção Linear (após secagem)	4,4	5,4	5,8
% Retracção Linear (após queimado)	2,1	2,1	2,2
Módulo de Ruptura Flexão (MPa) Amostras secas	4,9	4,5	4,7
Módulo de Ruptura Flexão (MPa) Amostras queimadas	38,2	37,8	38,6
% Perda ao Fogo	7,4	7,5	7,5
% Absorção de Água	12,8	12,9	11,6
Porosidade Aparente	0,24	0,25	0,25

dade de 300 cP) nas instalações fabris e em condições operacionais semelhantes às normalmente utilizadas. Em seguida conformaram-se, por colagem, peças com formas e tamanhos diversos. Não se detectou qualquer alteração significativa na velocidade de formação de parede e nas operações de desmoldagem e secagem das peças. A consistência em verde e após secagem revelou-se perfeitamente normal, pelo que as peças foram a seguir queimadas, evidenciando no final do circuito produtivo características perfeitamente compatíveis com as exigências de comercialização.

Esta solução de auto-reciclagem permite escoar todo o resíduo produzido e minimizar o consumo de recursos naturais. No caso concreto, estimando-se uma produção diária de 1 ton de pasta (consumo típico das pequenas empresas deste sector), a incorporação de 1% (em peso) de lama permitirá reduzir o consumo de cerca de 2,5 ton/ano de matérias-primas naturais.

4. Conclusões

As lamas possuem características razoavelmente constantes no tempo, sendo possível a sua reincorporação direta em pastas da mesma natureza. No entanto, a acumulação e o correcto loteamento das diferentes descargas, numa forma igual à geralmente empregue com matérias-primas naturais, assegura maior homogeneidade (em termos de humidade e composição). Quando armazenadas, as lamas devem ser acondicionadas de forma a evitar a sua secagem, evitando dificuldades acrescidas na dispersão e homogeneização com o resto da pasta.

A reintrodução até 3% em peso na suspensão não acarreta alterações significativas nas condições de processamento e nas características do produto final. Esta solução de reciclagem *in situ* constitui uma solução interessante de escoamento do resíduo gerado, evitando despesas de

transporte e deposição em aterro sanitário e reduzindo o consumo de recursos minerais naturais.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da Crisocerâmica - Cerâmica Artista Ltda.

Referências

1. Blasco, A. "Tratamiento de Emisiones Gaseosas, Efluentes Líquidos y Residuos Sólidos de la Industria Cerámica", IMPIVA, Valencia, 1992.
2. Peracino, C.V.; Hinat, J. "Ecoladrilho: o Ladrilho Ecológico", *Kéramica*, v. 225, p. 10-14, 1997.
3. Almeida, M.; Amaral, M.R.; Correia, A.S.; Almeida, M.F. "Incorporação de Resíduos em Materiais Cerâmicos", *Kéramica*, v. 245, p. 22-32, 2001.
4. Fumarola, G. "Utilizzo dei residui nell'industria dei laterizi: il quadro politico e legislativo", *L'industria dei Laterizi*, v. 35, p. 361-365, 1995.
5. Marques, J.C. "Valorização de Resíduos Industriais", *Kéramica*, v. 240, p. 22-23, 2000.
6. Menezes, R.R.; Neves, G.A.; Patrício, S.M.R.; Ferreira, H.C. "Utilização de resíduos industriais da produção de agregados na produção de tijolos e telhas", *Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, ref. 4/020, Florianópolis, Junho, 2001.
7. Soares, J.M.D.; Reichert, M.; Tomazetti, R.R.; Tavares, I.S. "Adição de resíduo de couro na massa para produção de cerâmica vermelha", *Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, ref. 4/026, Florianópolis, Junho, 2001.
8. Almeida, M.I.A.; Amaral, M.R.; Correia, A.M.S.; Almeida, M.F. "Ceramic building materials: an alternative in disposal of sewage sludge", *Key Engineering Materials*, 132-136, 2280-2283, Trans.

- Tech. Publications, Switzerland, 1997.
9. Elwan, M.M.; Hassan, M.S. "Recycling of some egyptian industrial solid wastes in clay bricks", *Industrial Ceramics*, v. 18, n. 1, p. 1-6, 1998.
 10. Saikia, N.J.; Sengupta, P.; Dutta, D.K.; Saikia, P.C.; Borthakur, P.C. "Oil field sludge used to make brick", *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, p. 71-74, 2000.
 11. Basegio, T.M.; Brutti, F.A.; Bergmann, C.P. "Aspectos ambientais no uso de lodo de curtume como matéria-prima para a cerâmica vermelha", *Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, ref. 4/015, Florianópolis, Junho, 2001.
 12. Jouenne, C.A. "Traité de Céramic et Materiaux Minéraux", Editions Septima, Paris, 1990.

Novo Curso de Mestrado na Área de Materiais

A Universidade São Francisco, em Itatiba-SP, 22 km de Jundiaí, 26 km de Campinas, 50 km do Aeroporto de Viracopos e 80 km de São Paulo, criou recentemente o Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia e Ciência de Materiais - PPG-ECM, que está à disposição dos engenheiros, químicos, físicos e outros profissionais que queiram aperfeiçoar-se nesse assunto tão empolgante dos materiais.

Esse Programa foi recentemente (novembro 2002) reconhecido e recomendado pela Capes. O curso de mestrado oferece a área de concentração Desenvolvimento e Caracterização de Materiais, dentro da qual, quatro linhas de pesquisa foram criadas: Desenvolvimento de Ligas Metálicas para Aplicações Tecnológicas; Desenvolvimento de Materiais Poliméricos com Características Especiais; Processamento e Caracterização de Materiais Cerâmicos e; Metrologia Aplicada aos Materiais. Esta última linha de pesquisa é um diferencial deste Programa em relação aos demais programas de mestrado em materiais da região.

Na linha de pesquisa específica envolvendo os materiais cerâmicos, o Programa conta com a dedicação, em tempo integral de três professores, a saber: Dr. João Roberto Moro (físico), Dra. Elíria Maria de Jesus Agnolon Pallone (engenheira de materiais) e Dra. Vânia Caldas de Souza (engenheira de materiais).

Para maiores informações

Pode-se enviar e-mail para: mestrado@saofrancisco.edu.br,
ou consultar a página da Internet: <http://www.saofrancisco.edu.br/cursos/propep/mestrado/engenharia/default.asp>

Prof. Dr. José de Anchieta Rodrigues
UFSCar/DEMa