

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

ANDRÉIA PICHORIM

**CERÂMICA VERMELHA A PARTIR DE LODO GALVÂNICO, LODO
DE ANODIZAÇÃO DO ALUMÍNIO E AREIA DE FUNDIÇÃO**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2018

ANDRÉIA PICHORIM

**CERÂMICA VERMELHA A PARTIR DE LODO GALVÂNICO, LODO
DE ANODIZAÇÃO DO ALUMÍNIO E AREIA DE FUNDIÇÃO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área de Concentração: Materiais e Componentes de Construção.

Orientador: Prof. Ph.D. Vsévolod Mymrine

CURITBA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

P593c Pichorim, Andréia
2018 Cerâmica vermelha a partir de lodo galvânico, lodo de anodização do alumínio e areia de fundição / Andréia Pichorim.-- 2018.
78 f.: il.; 30 cm.

Disponível também via World Wide Web.
Texto em português com resumo em inglês.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Curitiba, 2018.
Bibliografia: p. 73-78.

1. Lodo. 2. Resíduos de metal. 3. Resíduos industriais. 4. Areia de fundição. 5. Cerâmica. 6. Materiais de construção. 7. Engenharia civil - Dissertações. I. Mymrine, Vsévolod, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. III. Título.

CDD: Ed. 22 -- 624



Ministério da Educação

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação – Campus Curi-



TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº138

A Dissertação de Mestrado intitulada CERÂMICA VERMELHA A PARTIR DE LODO GALVÂNICO, LODO DE ANODIZAÇÃO DO ALUMÍNIO E AREIA DE FUNDIÇÃO, defendida em sessão pública pelo(a) candidato(a) Andréia Pichorim, no dia 26 de fevereiro de 2018, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, área de concentração Construção Civil, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

BANCA EXAMINADORA:

Prof(a). Dr(a). Vsévolod Mymrine - Presidente - UTFPR

Prof(a). Dr(a). Arthur Medeiros – UTFPR

Prof(a). Dr(a). Haroldo De Araujo Ponte - UFPR

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 26 de fevereiro de 2018.

Carimbo e Assinatura do(a) Coordenador(a) do Programa

AGRADECIMENTOS

À Deus por me amar tanto.

Ao meu orientador Professor Ph.D. Vsevolod Mymrine, pela essencial ajuda na parte laboratorial.

Minhas estimas aos amigos Maria Aparecida Biason Gomes, Anelise Seniski Silva, Ana Luiza Lourenço, Kirill Alekseev, Breno Ramalho, Hέλverton Emílíio Ribas e Marília Guidolin Alarcon, Reinaldo Hidalgo Guidolin Alarcon, Roberto Pan e Marcelo Vitor Hanisch da Cunha.

À Walderson Klitzke do Laboratório de Cerâmicas, UFPR, pela sinterização das amostras deste trabalho.

Ao Laboratório de Minerais e Rochas da UFPR, pela assistência técnica em análises desta pesquisa.

Da UTFPR, ao Laboratório de Materiais, ao Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ), ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) e aos seus Laboratoristas, pela assistência para a realização desta pesquisa.

Aos Professores Alfredo Iarozinski Neto, Karina Querne de Carvalho e Thomaz Aurélio Pagioro, André Nagalli, Arthur Medeiros e Haroldo de Araújo Ponte, que colaboraram extraordinariamente para a pesquisa.

A todos (as) que direta ou indiretamente me apoiaram especialmente, Rubia Camila Ronqui Bottini e Renata Valt.

E, finalmente, à minha filha Natãmy Nakano e meu pai Orestes Pichorim que me incentivaram.

RESUMO

PICHORIM, Andréia. **Cerâmica vermelha a partir de lodo galvânico, lodo de anodização do alumínio e areia de fundição**. 2018. 82 f. Dissertação (Mestrado) Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Curitiba, 2018.

O principal objetivo deste estudo é desenvolver um compósito cerâmico e uma tecnologia de laboratório para a produção de materiais de construção com maior percentual de lodo galvânico, lodo de anodização do alumínio, areia de fundição e argila taguá. Os corpos de prova foram confeccionados com 20 g e 16 g em molde de 20 x 60 mm e prensados utilizando-se uma uniaxial de 10 MPa. Os corpos de prova foram sinterizados a temperaturas de 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200 e 1250°C durante 6 horas. Foram realizadas análises de densidade, perda ao fogo, FRX, DRX, MEV/EDS, TGA/DSC, retração linear após queima, absorção de água, resistência de ruptura à flexão e lixiviação, a fim de caracterizar as matérias primas e o material cerâmico desenvolvido. A concentração destes resíduos, utilizados como matérias-primas, variou nos seguintes limites: lodo galvânico 0-10%, lodo de anodização do alumínio 0-75%, areia de fundição de 0-20% e a argila Taguá de 0-80%. Os valores de resistência de ruptura à flexão na composição 1 a 900 °C alcançaram 5,87 MPa e a 1250 °C alcançaram 12,99 MPa, na composição 7 a 900 °C – 1,40 MPa, e a 1250 °C – 26,82 MPa. Através de métodos de MEV, observou-se que a temperatura de 900 °C a interação das partículas é mecânica e a temperatura de 1250 °C esta interação tornou-se coesa e a argila funde-se transforma-se em um material semelhante ao vidro. Os resultados do ensaio de lixiviação apontaram que os materiais cerâmicos após a sinterização apresentaram traços de Pb, Cu, Al e Fe, tendo imobilizado apenas parte dos metais pesados analisados, o que os classifica como resíduos perigosos. Em comparação com as normas brasileiras, no quesito resistência, as cerâmicas atenderam aos parâmetros para uso em blocos cerâmicos para alvenaria estrutural nas categorias A, B e C e tijolos maciços comuns para alvenaria, respectivamente, no entanto, a imobilização de metais pesados carece de ajustes para que se alcance um material cerâmico ambientalmente amigável.

Palavras-chave: Lodo galvânico. Lodo de anodização do alumínio. Areia de fundição. Cerâmica.

ABSTRACT

PICHORIM, Andréia. **Ceramic clay from Galvanic Sludge, Sludge from Anodizing Aluminum and Foundry Sand.** 2018. 82 f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2018

The main objective of this study is to develop a ceramic composite and laboratory technology for the production of building materials with higher percentage of galvanic sludge, aluminium anodizing sludge, foundry sand and clay Taguá. The bodies of proof (CPs) were made with 20 g and 16 g in 20 x 60 mm mould and with uniaxial press of 10 MPa. The CPs were sintered at temperatures of 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200 and 1250° C for 6 hours. Density analyses were performed, fire loss, FRX, DRX, SEM/EDS, TGA/DSC, linear firing shrinkage, water absorption, flexural strength and leaching in order to characterize raw materials and developed ceramic material. The concentration of these residues, that were used as raw materials, varied in the following boundaries: galvanic sludge 0-10%, aluminium anodizing sludge 0-75%, 0-20% foundry sand and clay Taguá of 0-80%. The values of flexural strength in composition 1 were 900 °C reached 5.87 MPa and 1250 °C reached 12.99 MPa, and composition 7 to 900 °C – 1.40 MPa, and 1250 °C – 26.82 MPa. SEM to the temperature of 900 °C showed the interaction of particles is mechanical and to the one of 1250 °C exhibited the cohesive interaction and clay fusion produced a material similar to glass. The results of the leaching indicated that the ceramic materials after sintering showed traces of Pb, Cu, Al and Fe, having immobilised just part of heavy metals present in the composition, which classifies it as hazardous waste. In comparison with the Brazilian standards, resistance aspect met the requirement for use in ceramic blocks for structural masonry in categories A, B and C, and solid bricks for masonry, respectively, however, the immobilization of heavy metals requires adjustments to achieve an environmentally friendly ceramic material.

Keywords: Galvanic Sludge. Sludge from Anodizing Aluminum. Foundry Sand. Ceramic.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABC	Associação Brasileira de Cerâmica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AbsCP	Absorção de água pelo corpo de prova (%)
AF	Areia de Fundição
AT	Argila Taguá
BR	Brasil
CMCM	Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais
CPs	Corpos de prova
dA	Densidade aparente (g/cm ³)
DRX	Difratometria de Raios-X
DSC	Calorimetria Exploratória de Varredura
EDS	Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X
FRX	Espectrometria de Fluorescência de Raios-X
l ¹	Comprimento inicial do corpo de prova seco (cm)
l ²	Comprimento final do corpo de prova sinterizado (cm)
LAA	Lodo de Anodização do Alumínio
LAMAQ	Laboratório Multiusuário de Análises Químicas
LAMIR	Laboratório de Minerais e Rochas
LG	Lodo Galvânico
m ¹	Massa do cadinho somado a amostra
m ²	Massa do cadinho somado a amostra calcinada
m ^c	Massa do cadinho
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MRF	Módulo de Resistência a Flexão
ms	Massa do corpo de prova seco (g)
MSAT	Massa da amostra saturada em água após imersão por 24 h
mu	Massa do corpo de prova úmido (g)
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
PF	Perda ao fogo
RLQ	Retração linear de queima

TGA	Análise Termogravimétrica
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
V	Volume (cm ³)
γ	Massa específica aparente

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processo de Galvanização	17
Figura 2 – Processo de Anodização do Alumínio	21
Figura 3 – Matérias primas: a) Lodo Galvânico; b) Lodo de anodização do alumínio; c) Areia de Fundição; d) Argila Taguá.....	26
Figura 4 – Lodo Galvânico: a) Local de coleta; b) Lodo <i>in natura</i> ; c) Lodo seco.....	27
Figura 5 – CPs das composições: a) <i>In natura</i> ; b) Composição 1; c) Composição 2; d) Composição 3; e) Composição 4; f) Composição 5; g) Composição 6 e h) Composição 7.....	30
Figura 6 – Difratoograma de Raios-X do Lodo Galvânico	38
Figura 7 – A-C Estrutura morfológica do LG (método de MEV).....	40
Figura 8 – Estruturas microtopográficas de LG através de MEV e pontos de análises da composição microquímica através de EDS	41
Figura 10 – Difratoograma de Raios-X do LAA.....	43
Figura 11 – a-c Estrutura morfológica do LAA (método de MEV).....	44
Figura 12 – Estruturas microtopográficas de LAA através de MEV e pontos de análises da composição microquímica através de EDS	45
Figura 13 – Difratoograma de Raios-X da AF	47
Figura 14 – Estruturas microtopográficas de AF através de MEV e pontos de análises da composição microquímica através de EDS	48
Figura 15 – Difratoograma de Raios-X da AT	50
Figura 16 – Estruturas microtopográficas de AT através de MEV e pontos de análises da composição microquímica através de EDS	51
Figura 17 – Estruturas microtopográficas de uma amostra da composição 1 sinterizada a 900°C através de MEV.....	56
Figura 18 - Estruturas microtopográficas através de MEV com ampliação de 8.000 vezes de uma amostra da composição 1, sinterizada a 900°C, e pontos de análises da composição microquímica através EDS	57
Figura 19 – Difratoograma de Raios-X da Composição 1 a 900 °C.....	59
Figura 20 – Estruturas microtopográficas de uma amostra da composição 1 sinterizada a 1250 °C através de MEV	59

Figura 21 – Estruturas microtopográficas através de MEV com ampliação de 8.000 vezes de uma amostra da composição 1, sinterizada a 1250 °C, e pontos de análises da composição microquímica através EDS	60
Figura 22 – Difratoograma de Raios-X da Composição 1 a 1250 °C.....	61
Figura 23 – Estruturas microtopográficas de uma amostra da composição 7 sinterizada a 900°C através de MEV	62
Figura 24 – Estruturas microtopográficas através de MEV com ampliação de 8.000 vezes de uma amostra da composição 7, sinterizada a 900°C, e pontos de análises da composição microquímica através do EDS	63
Figura 25 – Difratoograma de Raios-X da Composição 7 a 900 °C.....	64
Figura 26 – Estruturas microtopográficas de uma amostra da composição 7 sinterizada a 1250°C através de MEV	64
Figura 27 – Estruturas microtopográficas através de MEV com ampliação de 8.000 vezes de uma amostra da composição 7, sinterizada a 900°C, e pontos de análises da composição microquímica através EDS	65
Figura 28 – Difratoograma de Raios-X da Composição 7 a 1250 °C.....	66
Figura 29 – Mapeamento TGA/DSC das Composições 1 e 7	68

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Composição mineralógica obtida por meio da análise DRX da LG.....	39
Quadro 2 – Composição mineralógica obtida por meio da análise DRX da LAA.....	44
Quadro 3 – Composição mineralógica obtida por meio da análise DRX da AF.....	47
Quadro 4 – Composição mineralógica obtida por meio da análise DRX da AT.....	50
Quadro 5 – Composição mineralógica obtida por meio da análise DRX da Composição 1 a 900 °C	59
Quadro 6 – Composição mineralógica obtida por meio da análise DRX da Composição 1 a 1250°C	61
Quadro 7 - Composição mineralógica obtida por meio da análise DRX da Composição 7 a 900 °C	64
Quadro 8 – Composição mineralógica obtida por meio da análise DRX da Composição 7 a 1250 °C	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composições das misturas trabalhadas.....	29
Tabela 2 – Composição química de Lodo Galvânico (método de FRX)	38
Tabela 3 – Composição microquímica de LG por método de EDS da Figura 8 e nos pontos 1-8.....	41
Tabela 4 – Composição química de LAA (método de FRX)	43
Tabela 5 – Composição microquímica de LAA por método de EDS nos pontos 1-7 da Figura 12	46
Tabela 6 – Composição química de AF (método de FRX)	47
Tabela 7 – Composição microquímica de AF por método de EDS da Figura 14-D nos pontos 1-3.....	49
Tabela 8 – Composição química de AT (método de FRX).....	49
Tabela 9 – Composição microquímica de AT por método de EDS da Figura 16-B.....	51
Tabela 10 – Resistência de Ruptura à Flexão (MPa)	52
Tabela 11 – Retração linear após queima.....	53
Tabela 12 – Densidade das cerâmicas depois da queima em diferentes temperaturas (°C).....	54
Tabela 13 – Mudança de absorção de água nas cerâmicas.....	55
Tabela 14 – Composição microquímica de MEV/EDS na área da Figura 18 nos pontos 1-5 da cerâmica da composição 1 sinterizada a 900 °C.....	58
Tabela 15 – Composição microquímica de MEV/EDS na área da Figura 21 nos pontos 1-4 da cerâmica da composição 1 sinterizada a 1250 °C.....	61
Tabela 16 – Composição microquímica de MEV/EDS na área da Figura 24 nos pontos 1-7 da cerâmica da composição 7 sinterizada a 900 °C.....	63
Tabela 17 – Resultado da análise MEV/EDS na área da Figura 27 nos pontos 1-9.....	65
Tabela 18 – Concentração de metais em extrato lixiviado das composições 1 e 7 sinterizadas à 900°C e 1250°C.....	66

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVO GERAL	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
2.3	JUSTIFICATIVA	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	MATERIAL CERÂMICO.....	15
3.1.1	Cerâmicas que Utilizam Resíduos	15
3.2	LODO GALVÂNICO	16
3.2.1	Reutilização de Resíduos Sólidos da Galvanização	17
3.3	LODO DE ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO.....	21
3.3.1	Utilização de Resíduos Sólidos da Anodização do Alumínio	22
3.4	AREIA DE FUNDIÇÃO	22
3.5	ARGILA TAGUÁ	24
4	MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1	LODO GALVÂNICO	27
4.2	LODO DE ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO.....	27
4.3	ARGILA TAGUÁ E AREIA DE FUNDIÇÃO.....	28
4.4	PREPARO DOS CORPOS DE PROVA.....	28
4.5	ENSAIOS FÍSICOS, MICROSCÓPICOS, QUÍMICOS E MINERALÓGICOS	32
4.5.1	Resistência de Ruptura à Flexão	32
4.5.2	Absorção de Água por Imersão	33
4.5.3	Densidade Aparente	34
4.5.4	Perda ao Fogo	34
4.5.5	Fluorescência de Raio-X (FRX)	35
4.5.6	Difratometria de Raio-X (DRX)	35
4.5.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)	35
4.5.8	Retração Linear Pós Queima	36
4.5.9	Lixiviação de Resíduos Sólidos	36

4.5.10 Mapeamento de Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória de Varredura.....	36
5 RESULTADOS	38
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	38
5.1.1 Lodo Galvânico	38
5.1.2 Lodo de Anodização do Alumínio	43
5.1.3 Areia de Fundição.....	46
5.1.4 Argila	49
5.2 PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DAS CERÂMICAS DESENVOLVIDAS.....	52
5.2.1 Resistência de Ruptura à Flexão	52
5.2.2 Retração Linear	53
5.2.3 Densidade Aparente.....	54
5.2.4 Absorção de Água	55
5.3 PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS DE FORMAÇÃO DE NOVAS ESTRUTURAS	55
5.3.1 Composição 1	56
5.3.2 Composição 7	62
6 CONCLUSÕES.....	70
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	72
REFERÊNCIAS	73

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o segundo maior produtor, segundo maior consumidor e quinto maior exportador de cerâmica do mundo, a produção concentra-se na região sul, sudeste e nordeste, segundo a Anfacer, 2016.

A produção de cerâmica consome uma grande quantidade de matéria prima natural e apesar deste país ter uma grande extensão territorial, os recursos naturais não são infinitos. Além da grande produção de cerâmica para as mais diversas áreas, desde cerâmicas especiais utilizadas para revestir foguetes, até as mais simples como blocos para a construção de casas, ainda podem ser destacadas outras áreas em que o Brasil é riquíssimo: como na extração de minério de ferro na qual situa-se em segundo lugar e na produção de ferro em terceiro lugar no mundo. Esse ferro todo na maioria das vezes recebe um tratamento de superfície para prolongar sua vida útil. E esse processo gera resíduos carregados de metais pesados, que se não destinados corretamente podem contaminar a água, o solo, os animais e principalmente as pessoas, causando sérios danos, inclusive câncer.

O desenvolvimento da indústria metalúrgica ao longo das últimas décadas tem gerado grandes quantidades de resíduos tóxicos, como por exemplo lodo galvânico, lodo de anodização do alumínio e areia de fundição.

Do ponto de vista ambiental e econômico, uma das maiores preocupações é o tratamento, ou a disposição adequada da crescente quantidade desses resíduos industriais, classificados segundo a NBR 10004 (ABNT, 2004) como Resíduos Perigosos (classe I). Portanto, há uma busca por metodologias de valorização e reciclagem desses resíduos, que devem ser economicamente viáveis, pois são de extrema importância, a fim de contribuir para um desenvolvimento sustentável (TRAVAR, 2009).

A incorporação de resíduos em massa cerâmica é um processo utilizado como forma de reciclagem dos mesmos, no caso do lodo galvânico e lodo de anodização do alumínio estes podem melhorar as propriedades da cerâmica e evitar a contaminação do ambiente, assim como a areia de fundição que ajuda a diminuir a retração.

Este estudo consiste em investigar experimentalmente a cerâmica constituída a partir desses resíduos altamente poluidores e avaliar sua eficiência em comparação com as normas brasileiras para cerâmica.

Uma cerâmica a partir de resíduos poupa o ambiente da extração de matéria-prima natural e também evita a contaminação pelos resíduos, que tendo sua destinação correta não poluente.

A técnica foi desenvolvida pelo professor Vsévolod Mynrine, um pesquisador renomado na área, que vem aplicando-a a vários resíduos e obtendo muito sucesso.

Com a confecção desta cerâmica e a combinação das matérias-primas são formadas novas estruturas, capazes de encapsular os metais pesados poluidores e neutraliza-los. Promovendo um reaproveitamento destes resíduos sem desperdício, poupando os recursos naturais e convertendo em um material para a construção civil útil, que não apresenta toxicidade significativa.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Estudar um novo material cerâmico, obtido pela composição dos resíduos da galvanização, anodização do alumínio, areia de fundição e argila Taguá, e comparar com as cerâmicas utilizadas tradicionalmente na construção civil.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver compósitos cerâmicos a partir de lodo galvânico, lodo de anodização do alumínio, areia de fundição e argila Taguá;
- Analisar após a sinterização dos compósitos a formação de novas estruturas capazes de promover a inertização dos metais pesados contidos nos resíduos;
- Comparar com as cerâmicas tradicionalmente utilizadas na construção civil brasileira.

2.3 JUSTIFICATIVA

Foram realizadas pesquisas em diversas fontes de artigos e publicações, e não foi encontrado nenhum trabalho, que tivesse esses quatro materiais juntos, mas em dupla como: lodo galvânico-areia de fundição, lodo galvânico-argila, anodização de alumínio-argila, lodo galvânico-anodização de alumínio. Não foi encontrada em dissertações ou artigos nacionais e internacionais, essa composição com os quatro elementos aqui utilizados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados os trabalhos sobre o aproveitamento de lodo galvânico, lodo de anodização de alumínio, areia de fundição e argila natural, para a fabricação de cerâmicas, utilizando processos de inertização dos metais pesados presentes, processo esse que iniciou neste século.

3.1 MATERIAL CERÂMICO

A definição de cerâmica segundo Callister Jr (2009), é que são materiais compostos formados entre elementos metálicos e não-metálicos: na maioria das vezes, consistem em óxidos, nitretos e carbetos, e ainda alguns referem como sendo cerâmicas tradicionais aquelas que contém minerais argilosos.

Esses minerais argilosos apresentam uma propriedade que favorece a inertização de resíduos, porém não garante a possibilidade de estarem completamente inertes, tornando se necessária a realização dos ensaios de lixiviação e solubilização no produto final após a adição do resíduo. Outra vantagem é que o processo térmico potencializa as reações químicas entre os metais da argila e os demais componentes da massa (BORGIO, 2005).

3.1.1 Cerâmicas que Utilizam Resíduos

A cerâmica está presente na história da evolução da humanidade sendo utilizada de inúmeras formas, desde ferramentas até cosméticos, passando pela importante função que cumpre junto a construção de nossas casas. Observou-se a capacidade de inertização de resíduos incorporados a sua massa. Desde então estão sendo realizados inúmeros estudos nesta área.

Os resíduos podem ser classificados em: redutores de plasticidade, fundentes, combustíveis, cinzas volantes, resíduos de incineração de rejeitos urbanos e radioativos. (MENEZES; NEVES; FERREIRA, 2002).

Dentre os redutores de plasticidade destacam-se o: pó de basalto, pó de granito, lama de charmota, pó de cimento, dolomita, pó de rocha e chamota refratária.

Os fundentes têm como característica a maturação do corpo cerâmico, diminuindo a temperatura de fusão e promovendo uma economia de energia. Destacam-se os resíduos da

indústria metal mecânica, geralmente compostos por metais pesados como o Cr, Co, Ni, Cd, Cu, Zn entre outros e também as composições sílico-aluminosa ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$), os quais são objeto de estudo neste trabalho.

O uso como material combustível pode se dar na mistura de resíduos adicionados a massa cerâmica, provocando uma sensível diminuição da resistência mecânica do corpo, aumentando a quantidade de poros associados a queima do material orgânico presente.

As cinzas volantes e os rejeitos urbanos, podem conter vários contaminantes e metais pesados. Normalmente adiciona-se a massa cerâmica junto com um resíduo fundente, afim de auxiliar no processo de encapsulamento dos metais pesados.

Os resíduos radioativos não são considerados matéria-prima para as cerâmicas, contudo são incorporados a massas cerâmicas a fim de inertizá-los.

Neste contexto de incorporação de resíduos a Itália, Alemanha e Portugal lideram o desenvolvimento e pesquisa, seguidas por alguns países asiáticos, entretanto sente-se a falta de investimento por parte dos EUA e países com a intenção de promover a destinação dos resíduos e preservação dos recursos naturais (MENEZES; NEVES; FERREIRA, 2002).

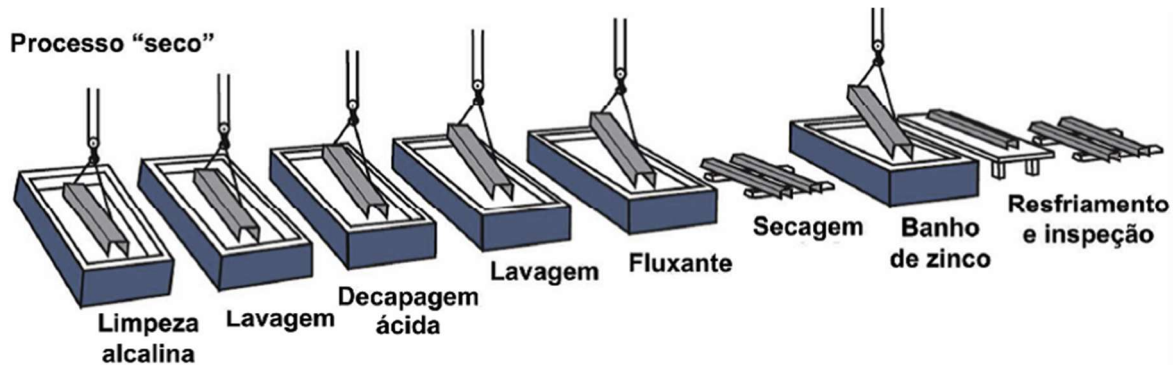
3.2 LODO GALVÂNICO

Desde sua descoberta os metais têm grande importância na história da humanidade, sendo um material resistente, mas suscetíveis a corrosão. O tratamento de superfície surgiu como forma de solucionar esse problema, sendo que o mais utilizado é a galvanoplastia.

A galvanoplastia é um processo químico ou eletrolítico de deposição de uma fina camada metálica em uma superfície, podendo ser metálica ou não.

Esse processo gera uma grande quantidade de efluentes carregados de metais pesados e aditivos, que em muitos casos são misturados, tornando sua recuperação um processo oneroso e difícil.

Figura 1 – Processo de Galvanização



Fonte: Betterman, 2017.

Conforme a Figura 1, as fases que compõem o processo de galvanização são: limpeza alcalina, lavagem, decapagem ácida, fluxante, secagem, banho de zinco, resfriamento e inspeção.

3.2.1 Reutilização de Resíduos Sólidos da Galvanização

Vários autores estão trabalhando nesta área de pesquisa para sugerir destinações viáveis para os resíduos sólidos da galvanização.

Segundo Guo et al. (2015), que investigaram o grau de poluição e risco à saúde humana por metais pesados, em duas fábricas de galvanização localizadas na cidade do distrito de Guangzhou Baiyun (China), os níveis de Hg, Pb e Cr no ar, foram maiores do que os limites da norma e as concentrações de Cd, Hg e Zn no solo atingiram um nível de poluição moderado, mas suficiente para que apontem um possível risco cancerígeno.

Na Malásia, a recuperação dos metais pesados contidos no lodo galvânico foi realizada através de lixiviação e solubilização com o ácido clorídrico (HCl) e ácido sulfúrico (H₂SO₄), utilizando a temperatura em até 110 °C, com recuperação do cobre de 95% (SETHU; WHITE; LECKIE, 2008).

Segundo Dang et al. (2015), a incineração do lodo galvânico deve ser realizada com o controle da temperatura entre 450 e 500 °C, levando em conta o processo de combustão e a decomposição da matéria orgânica no lodo, para que seja o mais limpa possível.

Em estudo realizado por Geiger *et al.* (2015), a eletrodialise, baseada na migração e separação dos íons em solução através de membranas de troca iônica permisseletivas e ação do campo elétrico aplicado, resulta em uma economia de aproximadamente 55% nos reforços

semanais de sulfato de níquel presente o banho, 50% no reforço de cloreto de níquel e 25% no reforço de ácido bórico. Os aditivos também foram recuperados, porém em menor percentual, o que contribuiu para redução de 10% no reforço semanal dos mesmos.

O tratamento de resíduos de lodo galvânico passa por muitas etapas envolvendo a lixiviação ácida das lamas em ácido sulfúrico, a purificação de águas de lixiviação de sulfato, utilizando uma sequência de hidróxido, sulfureto e precipitação do fluoreto para remover metais trivalentes, Cu, Cd, Ca, Mg e Si, precipitação oxidativa para remover Mn, e finalmente, a precipitação de carbonato de zinco. A análise por DRX mostrou Zn-precipitado, adequado para eventual produção de matérias-primas para cerâmica, metalúrgica, ou na indústria de pigmento, no entanto a recuperação foi de apenas 63-65% (JANDOVA; MAIXNER; GRYGAR, 2002).

Silva et al. (2005), analisou a lixiviação de lodos galvânicos em ácido sulfúrico em meio amoniacal a fim de determinar qual o melhor tratamento para estes resíduos. Os metais estudados foram Cu, Ni, Cr e Zn. Para a lixiviação com ácido sulfúrico, conversões máximas obtidas foram de 88,6% de Cu, 98,0% de Ni e 99,2% de Zn e para a lixiviação em meio amoniacal obteve-se a extração do Cu, Ni e Cr com taxas de conversão de cerca de 70% de Cu e 50% para Ni, muito abaixo do que os obtidos para a lixiviação com ácido sulfúrico.

A utilização do processo hidrometalúrgico na recuperação de Cu e Ni de lama galvânica é viável economicamente. Isso acontece através de um processo de lixiviação do lodo em solução de ácido sulfúrico, seguido pela cementação de cobre, utilizando sucata de ferro como agente precipitante. A taxa de recuperação de cobre foi de 99% com 99% de pureza e de níquel foi de 99% com 98% de pureza (VILARINHO; CASTRO; RIBEIRO, 2011).

Segundo Yilmaz et al. (2015), a cinética da remoção de níquel do lodo galvânico foi estudada e avaliada através de vários modelos de dispersão, a fim de avaliar os melhores modelos de adsorção favoráveis de níquel em nanopartículas de TiO_2 adsorvente.

O processo de ferrite para as soluções obtidas a partir de dois processos de redução diferentes de cromo (VI), utilizando sulfito de sódio e sulfato ferroso como agente redutor mostrou uma eficiência de 100% na redução do cromo VI para o cromo III (ERDEM; TUMEN, 2004).

A recuperação de metais do lodo galvânico passou por uma evolução com vários métodos de processamento e tecnologias como a biotecnologia e biolixiviação demonstraram ser promissoras neste processo (CUI; ZHANG, 2008).

Em estudo realizado por Bratskaya *et al.* (2009), a remoção de metais pesados por precipitação de floculação, usando N-(2-sesquióxido) chitosans, potencializou a remoção de Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} da água.

Segundo Capatina e Simonescu (2007), a vitrificação representa um dos modernos métodos de tratamento de resíduos tóxicos e radioativos, ao incorporá-las no vidro a temperaturas elevadas. A fusão de matérias-primas (resíduos de vidro, carbonato de sódio e os resíduos galvânica) foi realizada num forno eléctrico a 1450 °C durante 3 horas. As determinações experimentais demonstraram que o vidro apresenta alta viabilidade de processamento e pode ser utilizado na indústria.

O uso de lodo galvânico como matéria-prima para a fabricação de cerâmicas é possível, mas afeta as características termofísicas. Sua inclusão no valor de 9% promove a mudança estrutural do material, diminuindo a condutividade térmica, preservando a resistência mecânica e ao calor simultaneamente (LEVITSKII; POZNYAK, 2015).

Para Pérez-Villarejo *et al.* (2015), o lodo galvânico tem um grande potencial como elemento de incorporação na fabricação de blocos cerâmicos, promovendo menor retrabilidade e porosidade quando da inclusão de 5% na mistura de argilas utilizadas como matéria-prima. De acordo com estes autores, quando realizada a queima por uma hora à 950 °C, atinge níveis satisfatórios de inertização dos metais.

Zhongfu Li *et al.* (2015) verificaram a viabilidade de o lodo galvânico ser utilizado como fonte para a extração de pigmentos utilizados na fabricação de cerâmicas.

Em estudo realizado por Costa (2009), verificou-se que o lodo galvânico pode ser reaproveitado para extração de pigmentos e estes empregados na indústria cerâmica. O objeto desse estudo foi o pigmento Malayaite. A caracterização foi realizada utilizando difração de raios X, espectroscopia de reflectância difusa para a aplicação em esmaltes cerâmicos convencionais. Os pigmentos cerâmicos são de alta pureza ($\geq 96\%$ malayaite) e desenvolvendo-se uma cor borgonha devido à ocorrência de Cr^{4+} e Cr^{3+} e Ni^{2+} .

Raupp-Pereira *et al.* (2007) estudaram a composição de cerâmicas contendo resíduos industriais na base de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. Quatro materiais diferentes foram utilizados nas composições do estudo: lamas anodização, lamas da filtração / clarificação de água potável, lamas geradas durante o processo de serrar o mármore e areia de fundição. Foi observado o potencial de utilização industrial desses resíduos para a fabricação de cerâmica.

As propriedades físicos-mecânicos de cerâmicas contendo lodo galvânico podem integrar o fluxo de misturas e serem consideradas misturas ótimas para o emprego em azulejo de fachada (ABDURAKHMANOV; ÉMINOV; MASLENNIKOVA, 2000).

Furlani *et al.* (2012) estudaram a preparação, caracterização, sinterização de cerâmica, contendo areia de fundição, argila amarela e argila vermelha. Os materiais foram secos, peneirados, prensados uniaxialmente e sinterizados durante 1 h, a temperaturas que variam de 900

para 1140 °C. Todas as composições apresentaram fase vítrea, entretanto a com argila vermelha apresentou melhores resultados.

Uma grande variedade de resíduos tem sido pesquisada para a produção de tijolos, incluindo cinzas e escórias. Os métodos para a produção de tijolos de resíduos podem ser divididos em três categorias: queima, cimentação e geo-polimerização. Essa última categoria pesquisada é uma tecnologia que se baseia na reação química de sílica e de alumina, sólidos amorfos ricos com uma solução alcalina elevada, curada a temperaturas ambiente ou ligeiramente elevadas. A produção industrial ainda é limitada, mas deve-se cada vez mais investigar e desenvolver formas de viabilizar a sua produção e aplicação dos tijolos com base em resíduos (ZHANG; HE; SHAO, 2008).

Segundo Magalhães et al. (2004), lamas resultantes da indústria de galvanoplastia são uma fonte potencial de contaminação ambiental devido ao seu alto teor de metais pesados. A incorporação desses resíduos em uma matriz de cerâmica pode ser um caminho promissor para suprimir o efeito prejudicial desse material no meio ambiente. Neste estudo foram avaliados os metais (Al, Zn, Ni, Fe, Ca, Cu, Cr), presente na lama galvânica. A lixiviação sequencial foi realizada em três meios diferentes: aquoso, acetato e citrato, e como consequência a inertização é melhorada para amostras queimadas.

A estabilização de lamas galvânicas com aglutinantes minerais é um método eficiente para a destinação destes resíduos, neste estudo os autores constataram que a adição de cimento em 5% e de sílica em 10%, são suficientes para promover a imobilização dos metais (OSINSKA; SLOSARCZYK, 2009).

Garcia-Valles et al. (2007), incorporaram lamas de depuração e lamas galvânicas, em uma matriz de vidro e observaram que os elementos contaminantes se concentraram nas fases de espinélio, que são as primeiras fases de cristalização durante o resfriamento do vidro.

Segundo Magalhães et al. (2005), nos países da UE são produzidas 150.000 toneladas/ano de lamas galvânicas que são gerados em cerca de 4000 indústrias. Neste universo de indústrias geradoras foram coletadas 39 amostras de lodo galvânico para caracterização. Características de composição química e de lixiviação são feitas juntamente com a densidade, distribuição de tamanho de grão e os valores de superfície específica. A análise estatística foi utilizada para agrupar os resíduos de acordo com os parâmetros químicos, para prever o potencial de reutilização como matérias-primas em diferentes aplicações

Os estudos da valoração econômica do lodo proveniente do processo de galvanização, devido ao seu grande potencial poluidor, concluíram que o custo para a destinação do lodo

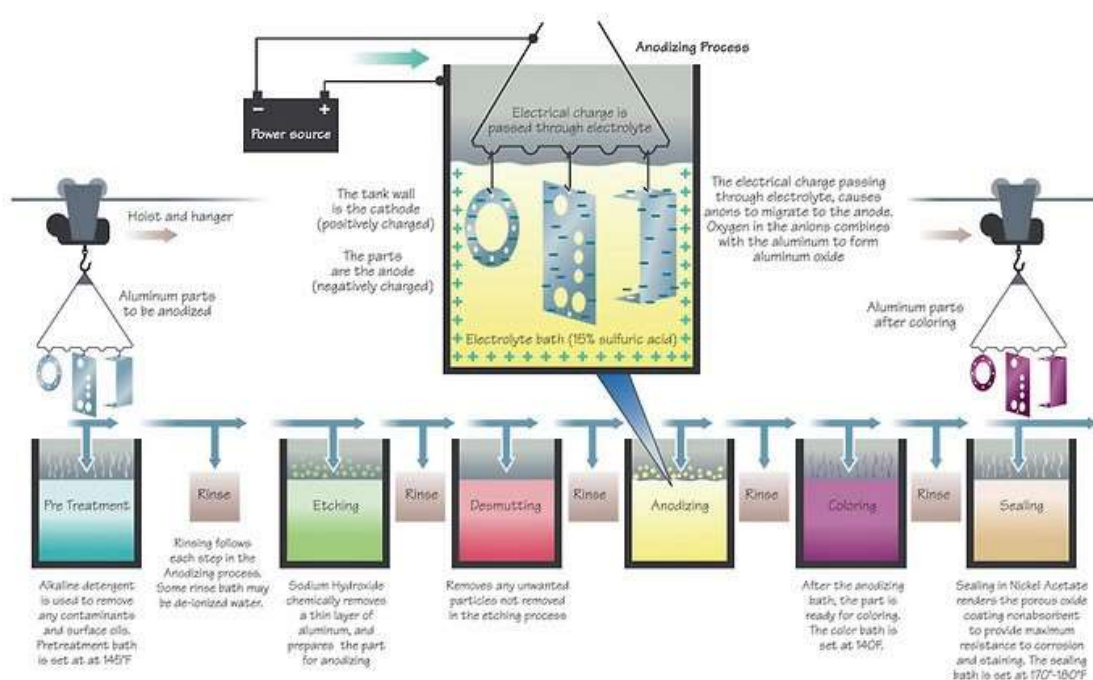
galvânico é \$ 150,00 por tonelada, esse valor é pago a empresas terceirizadas que se encarregam da destinação do resíduo (ALVES; SEO, 2014).

Silva, *et al.* (2008), investigaram a utilização de lodo galvânico contendo (Cr, Ni, Cu, Zn, Pb), na produção de vidro soda-cal-borosilicato. O percentual de resíduo variou até 50%, após a fusão em temperatura de até 1300 °C, os corpos de prova foram caracterizados por plasma acoplado indutivamente, microscópio eletrônico de varredura / espectroscopia de raios X de energia dispersiva, microscopia de alta temperatura, ressonância magnética nuclear, espectroscopia de raios-X, e difração de raios-X. A estabilidade química foi avaliada por ensaios de ataque hidrolítico e vidros contendo até 40% em peso do lodo galvânico apresentaram boa estabilidade química.

3.3 LODO DE ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO

A anodização do alumínio é um processo eletroquímico no qual uma película de óxido é formada sobre a camada de alumínio, atribuindo dureza e resistência a corrosão. O processo de anodização é composto por uma série de fases, conforme Figura 2.

Figura 2 – Processo de Anodização do Alumínio



As fases que compõem o processo de anodização são: desengraxe, lavagem, fosqueamento, lavagem, neutralização, lavagem, anodização, lavagem, coloração, lavagem, selagem e lavagem.

Ao final do processo de anodização do alumínio, se dá a geração de resíduos, o chamado lodo de anodização do alumínio, que é objeto deste estudo.

3.3.1 Utilização de Resíduos Sólidos da Anodização do Alumínio

Para Thang et al (2011), o lodo de anodização do alumínio foi incorporado a massa cerâmica juntamente com o cobre afim de melhorar a inertização dos mesmos. As amostras foram sinterizadas entre 650 °C e 1150 °C por 3 horas e a eficiência do processo ficou entre 40 a 95%. Obtendo melhores resultados com a temperatura de 1000 °C.

Estudos demostram que misturando o níquel alternativamente com alumina, corindo, caulinita e mulita incorporados à massa cerâmica e sinterizados a temperatura de 800 a 1480°C, os autores obtiveram a inertização dos metais com uma eficiência de 90% (SHIH; WHITE; LECKIE, 2006).

3.4 AREIA DE FUNDIÇÃO

A areia de fundição é classificada como Resíduo Sólido Industrial Inerte, Classe II B segundo a NBR10004 (NBR, 2004), gerada na modelação de peças de ferro fundido. Esse processo utiliza grande quantidade de material para confecção dos moldes. O índice de consumo de areia, dependendo do tipo de peça, varia de 800 kg a 1.000 kg de areia para cada 1.000 kg de peças produzidas.

A areia extraída de jazidas de cava ou rios é utilizada no preparo dos moldes e misturada com materiais ligantes como a bentonita sódica ativada, pó de carvão, outros aditivos e água, para obtenção da areia verde, utilizada na produção de peças de menor peso e tamanho. Na maioria dos processos é adicionada resina fenólica, dificultando sua recuperação e reutilização, gerando assim, grande quantidade de material a ser descartado em aterros industriais.

Furlani *et al.* (2013) avaliou a cerâmica produzida com areia de fundição e caulín. As misturas seguiram a proporção de 20, 40, 60 e 80%, sendo sinterizadas por 1 hora em temperatura variando entre 1100 a 1400 °C. Os materiais foram analisados quanto a retração linear e

absorção de água, sendo que os sinterizados em temperatura inferior à 1200 °C apresentam uma porosidade aberta, ou seja, poros com tamanho de 5 µm. Enquanto os que foram sinterizados a temperatura superior à 1200 °C apresentam porosidade fechada, ou seja, poros da ordem de 10 µm.

Segundo Alonso-Santurde *et al.* (2010), o resíduo de uma indústria pode ser a matéria-prima de outra, sendo este um conceito moderno de ecologia industrial. O comportamento de blocos cerâmicos com areia de fundição foi avaliado sob o aspecto de lixiviação, ciclo de vida e sais solúveis, pois estão ligados ao fenômeno de eflorescência do bloco. Os resultados mostram que a areia de fundição pode substituir parte da argila com melhora da eflorescência, no entanto deve ser levando em conta que Pb, Ar e Cr, ainda estão presentes nos blocos cerâmicos.

Alonso-Santurde *et al.* (2012), avaliaram o uso de areia de fundição na produção de blocos cerâmicos, em que a mistura contém teores entre 0 e 50%. O material foi misturado com argila e queimado entre 850 a 1050 °C. As amostras foram submetidas a análises físicas e mineralógicas, sendo que os melhores resultados apresentados foram das sinterizadas na temperatura de 1050 °C e com percentual de areia de fundição entre 25 e 35%.

Para Lin *et al.* (2017), que estudaram a fabricação de telhas cerâmicas com incorporação de cinzas de lodo de esgoto, resíduos de vidro e areia de fundição, a melhor combinação foi: areia de fundição de 10% a 15%, resíduos de vidro de 15% a 20%, cinza de lodo de esgoto em 10%, sinterizados a uma temperatura entre 1000 °C e 1050 °C, pode resultar em telhas de boa qualidade.

Segundo Raupp-Pereira *et al.* (2006), que estudaram a caracterização dos materiais baseados no sistema SiO₂-Al₂O₃-CaO para a incorporação a massa cerâmica, dentre eles a areia de fundição, utilizada em conjunto com resíduos de vidro e cinzas de lodo do tratamento de água. Essa massa cerâmica foi estudada para a aplicação em escala industrial no processo de extrusão de telhas cerâmicas com bons resultados.

Mymrine *et al.* (2016), estudaram uma nova composição para a produção de cerâmica vermelha, os resíduos utilizados foram: lodo de tratamento de água municipal, areia de fundição, resíduos de vidro e sais de neutralização ácida. Os corpos de provas foram sinterizados a 900, 950, 1000, 1050 e 1100 °C, durante 6 h. Os resultados indicam que a cerâmica alcançou resistência de flexão até 18,4 MPa (sinterizado a 1050 °C), baixos valores de absorção de água e encolhimento linear, demonstram a eficiência deste compósito.

3.5 ARGILA TAGUÁ

A argila natural retirada em forma de lâminas da jazida de Campo do Tenente, região metropolitana de Cutitiba denominada como argila Taguá (nome de origem indígena Tupi, “ta-wa” que quer dizer amarela), a qual apresenta característica plástica e alto teor de óxido de ferro.

Segundo Cabral Junior et al. (2008), as Taguás apresentam bom desempenho cerâmico, sobretudo no processamento térmico. Com isso vem crescendo seu uso em substituição às argilas de várzea, na cerâmica vermelha, com vantagens técnicas e ambientais da extração, pois constituem depósitos mais espessos e homogêneos, posicionados em situações topográficas mais favoráveis para a lavra-fora das áreas de inundação.

Devido a grande extensão territorial do nosso país, suas condições climáticas e hidrográficas a classificação e caracterização das argilas ainda é realizada com um pouco de dificuldade dependendo da região coletada e do seu histórico.

Essa caracterização da argila pode ser realizada de forma qualitativa ou quantitativa. Segundo Más (2002), a análise qualitativa deve buscar:

- Fundentes Na_2O e K_2O , os quais conferem a argila resistência mecânica, quando sinterizados entre $950\text{ }^\circ\text{C}$ e $1000\text{ }^\circ\text{C}$;
- CaO e MgO que são responsáveis pela diminuição da refratariedade das peças, quando sinterizados a $1100\text{ }^\circ\text{C}$;
- SiO_2 argilominerais, mica e o feldspato. A sílica livre é denominada quartzo.
- TiO_2 , responsável por desviar a cor do material para o alaranjado;
- MnO_2 , responsável pela cor marrom;
- SO_2 , indicam a presença de gesso;
- Fe_2O_3 , a hematita confere coloração amarela e vermelha a argila. É responsável pela redução de plasticidade destes materiais, a resistência mecânica, o índice de retração e facilitam a secagem.
- Al_2O_3 , alumina, que esta em sua maior parte combinada na formação de argilominerais.

Ainda destacam-se impurezas como compostos a base de óxidos de bário, cálcio, sódio, potássio e ferro que agem como fundentes promovendo a vitrificação do corpo cerâmico durante a queima, densificando e proporcionando uma melhor resistência mecânica (SILVA, 2008).

Levando em consideração todos os estudos anteriores, o foco deste trabalho é a utilização destes quatro materiais: lodo galvânico, lodo de anodização do alumínio, areia de fundição e argila Taguá, para a produção de cerâmica.

Com exploração mínima dos recursos naturais e reutilização de resíduos industriais, evitando assim a disposição inadequada que pode levar a contaminação do ambiente e causar doenças ao homem.

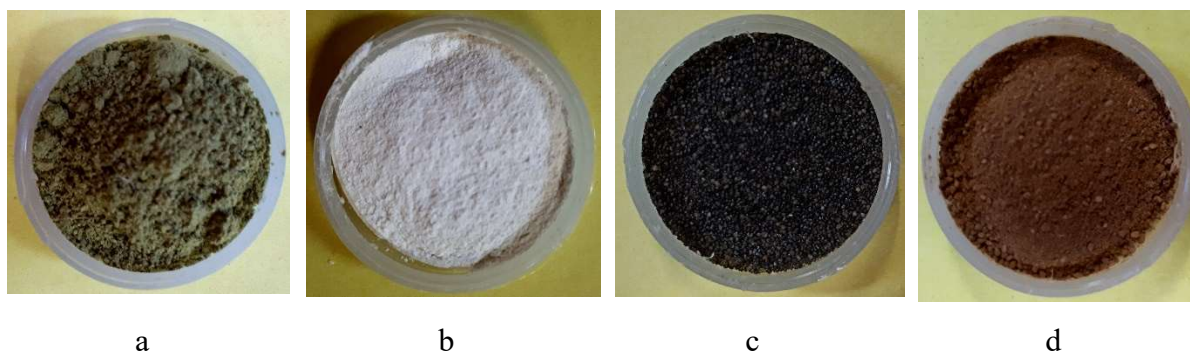
4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será descrito a escolha dos materiais e os métodos de ensaios utilizados. A escolha dos materiais para o preparo dos corpos de prova se deu pelas seguintes razões:

- a) lodo galvânico: relação direta com o objetivo principal deste trabalho, devido ao seu grande potencial poluidor e a problemática que envolve a destinação em razão de sua toxicidade;
- b) lodo de anodização do alumínio: resíduo das indústrias metalúrgicas que pode apresentar potencial tóxico devido a possibilidade de carreamento de metais pesados oriundos de peças metálicas, além de ocupação de grandes volumes na sua disposição final. Este resíduo foi utilizado como proposta de reuso na confecção do compósito, devido a sua característica fundente;
- c) areia de fundição: resíduo produzido em grande volume na indústria de fundição, foi utilizado como elemento de estabilização do tamanho do material cerâmico;
- d) argila: único elemento natural, foi utilizada como plastificador e ligante no processo de pré-queima como facilitador do manuseio para processos tecnológicos.

Na Figura (3), tem-se as matérias-primas já secas e peneiradas conforme foram utilizadas nas misturas dos compósitos cerâmicos.

Figura 3 – Matérias primas: a) Lodo Galvânico; b) Lodo de anodização do alumínio; c) Areia de Fundição; d) Argila Taguá



Fonte: autoria própria, 2016.

4.1 LODO GALVÂNICO

O lodo galvânico foi retirado do depósito da empresa fornecedora Figura 4-a, em forma de lodo úmido, acondicionado em tambores tampados e transportados até o laboratório de materiais da UTFPR no campus Ecoville, onde foram preparados os CPs e realizados os ensaios desta pesquisa.

Depois de recebidos foram dispostos em bandejas metálicas Figura 4-b, secos em temperatura ambiente e levados à estufa para secagem, permanecendo por um período de 24 horas a 100 °C - 110 °C, ou até apresentarem constância de massa Figura 4-c. Com os grãos secos, foi utilizado o liquidificador industrial basculante (Siemens- LB-15), para reduzi-los a granulometria de pó, até passar 100% na peneira Mesh 35 e acondicionado em recipientes fechados e identificados.

Figura 4 – Lodo Galvânico: a) Local de coleta; b) Lodo *in natura*; c) Lodo seco



Fonte: autoria própria, 2016.

4.2 LODO DE ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO

O lodo de anodização do alumínio foi retirado do depósito da empresa fornecedora, em forma de lodo úmido e acondicionado em tambores tampados e transportados até o laboratório.

Depois de recebidos foram dispostos em bandejas metálicas, secos em temperatura ambiente e levados à estufa para secagem, ali permanecendo por um período de 24 horas a 100°C - 110 °C, ou até apresentarem constância de massa. Com os grãos bem secos, foi utilizado

um liquidificador industrial para reduzi-los a granulometria de pó, até passar 100% na peneira Mesh 35 e acondicionado em recipientes fechados e identificados.

4.3 ARGILA TAGUÁ E AREIA DE FUNDIÇÃO

A argila foi recebida como é retirada da jazida, em forma de lâminas sobrepostas (folhelhos) e a areia de fundição como sai do processo de cura a frio na forma de blocos (torrões). Depois de recebidos foram secos em temperatura ambiente e então submetidos ao moinho de galga para trituração em grãos menores. Após a trituração, foram levados à estufa para secagem, ali permanecendo por um período de 24 horas a 100 °C - 110 °C, ou até não apresentarem mais perda de peso. Com os grãos bem secos, foi utilizado o pulverizador, para reduzi-los a granulometria de pó, por um minuto ou até passar 100% na peneira Mesh 35 e acondicionado em recipientes bem fechados e identificados, seguindo os mesmos procedimentos do estudo de Borgo (2005).

4.4 PREPARO DOS CORPOS DE PROVA

Esta etapa foi desenvolvida em dois locais: no Laboratório de Materiais e Métodos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) - Campus Ecoville e no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Campus Centro Politécnico.

A confecção dos corpos de prova foram realizadas no Laboratório de Materias e Métodos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Campus Ecoville, e a sinterização dos corpos de prova (CPs) foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Campus Centro Politécnico, para tanto utilizou-se a metodologia de Sousa (1989), amplamente utilizada no desenvolvimento de pesquisas nacionais (GUIDOLIN, 2016; KLITZKE, 2012; PEDROSO, 2012; PRAXEDES, 2014; RIBEIRO, 2008; SANTOS, 2013; TALLINI JUNIOR, 2009; TELOEKEN, 2011; TOLEDO, 2006; YOSHIMURA, 2005), que propõem os valores de 60x20 mm para as dimensões de comprimento e largura dos corpos de prova.

Os resíduos foram submetidos a temperatura de 105°C ($\pm 5^\circ\text{C}$), com aferições de peso periódicas de modo que o material atingisse peso constante. Depois de secos foram moídos e passados na peneira 0,47 mm.

Foram produzidas 7 composições e foram confeccionados 40 corpos prova para cada composição, totalizando 280 corpos de prova, sendo que a primeira composição com 20 gramas, e após verificado a espessura dos corpos de provas optou-se por fazer as demais com 16 gramas, nas dimensões de 60x20 mm para comprimento e largura.

A escolha das composições que foram objeto deste trabalho partiu de um estudo piloto, onde diversas composições foram elaboradas, variando o percentual do lodo galvânico, lodo de anodização do alumínio, areia de fundição e argila.

Os CPs foram preparados variando as concentrações do lodo galvânico entre 0% a 10% em peso, da anodização de alumínio entre 0% a 75% em peso, da areia de fundição entre 0% a 20% em peso, da argila entre 0% a 80% em peso, conforme Tabela 1. A quantidade da água variando entre 15% a 21% em peso do total.

Tabela 1 – Composições das misturas trabalhadas

Nº	LG	Composições (%)		
		LAA	AF	AT
1	0	0		80
2	5	75		0
3	0	60	20	20
4	5	0		75
5	10	50		20
6	10	30		40
7	5	50	0	45

Fonte: autoria própria, 2016.

Os materiais foram pesados em balança analítica com precisão de 0,01 mg e colocados no almofariz, acrescido de água e misturado com o pistilo até a formação de uma mistura uniformemente umedecida e homogênea. A mistura foi então colocada no molde de aço para a confecção do copo de prova e submetida à prensa uniaxial por 30 segundos com 10 MPa. Desmoldado, procedeu a identificação no corpo de prova e a colocação na estufa por 24 horas a 100 °C – 110 °C ou até apresentarem constância de massa, conforme Figura 5-a. Ao ser retirado da estufa o corpo de prova teve suas dimensões conferidas e anotadas no registro de dados, para avaliação da retração linear e densificação. Os corpos de prova secos de cada composição foram acomodados nas bases de caolim e em quintuplicata, colocados no forno para sinterizar por períodos 1h-2h-4h-6h a temperaturas de 900 °C – 950 °C – 1000 °C – 1050 °C – 1100 °C – 1150 °C – 1200 °C e 1250 °C, conforme Figura 5 - b, c, d, e, f, g e h.

Os ciclos de temperatura e tempos para cada teste de queima foram programados para trabalhar automaticamente no seguinte regime:

- a) entrada na temperatura de 450 °C durante 2 horas;
- b) continuação de aquecimento até temperatura máxima de 900 até 1250°C, durante 2 horas;
- c) fixação na temperatura máxima durante 1, 2, 4 ou 6 horas;
- d) resfriamento até temperatura 250°C durante 4 horas;
- e) desligamento de forno e resfriamento independente até temperatura ambiente.

Após as queimas, novamente os corpos de provas tiveram suas dimensões conferidas e anotadas para avaliação das alterações de tamanho e densidade.

Pelos resultados de resistência à compressão uniaxial, algumas destas composições foram descartadas. Após a realização dos testes preliminares, foram definidas para estudo mais aprofundado as composições 1 e 7.

Figura 5 – CPs das composições: a) *In natura*; b) Composição 1; c) Composição 2; d) Composição 3; e) Composição 4; f) Composição 5; g) Composição 6 e h) Composição 7

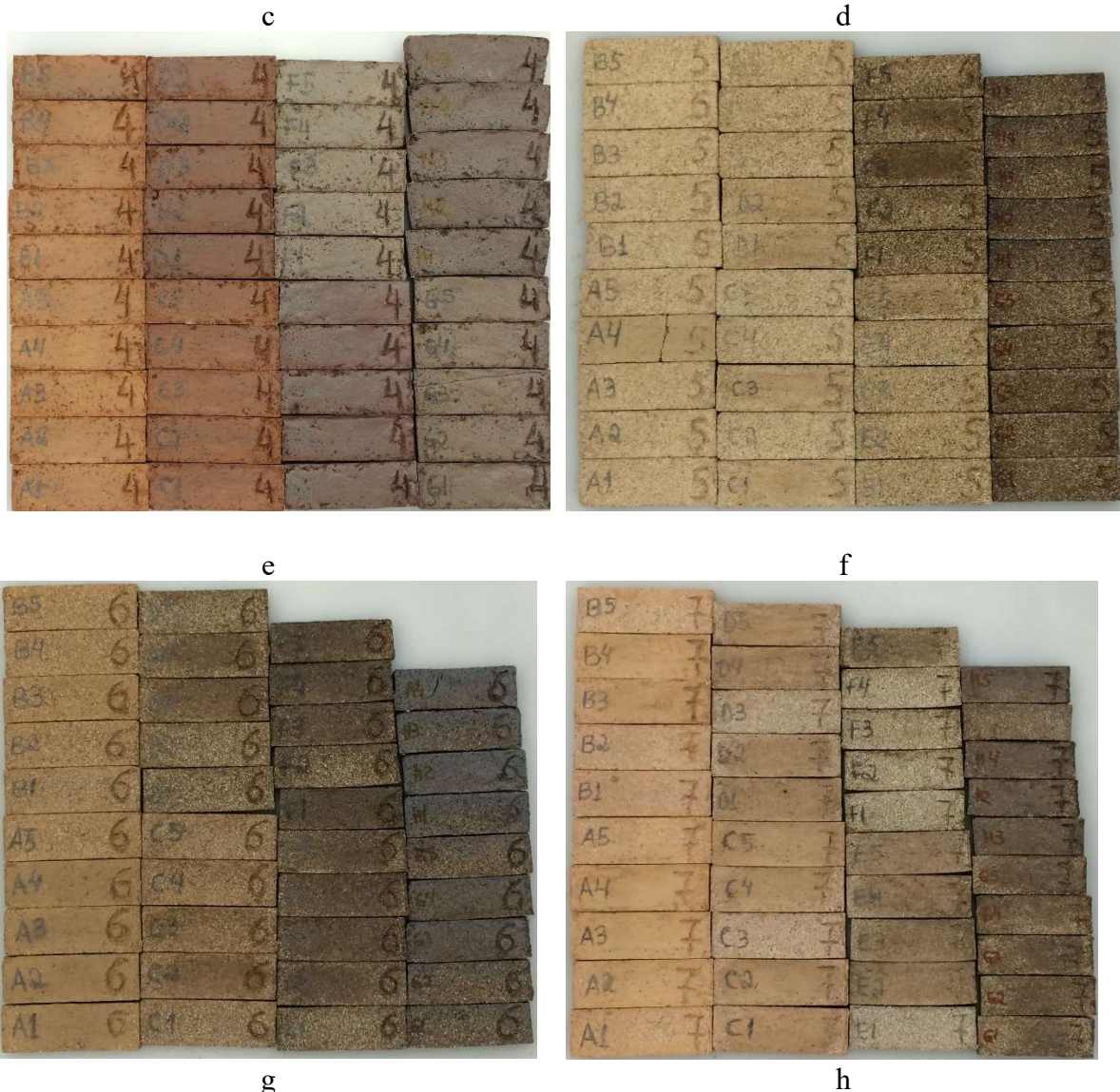


a



b





Fonte: autoria própria, 2016.

A figura 5 apresenta os CPs produzidos, sendo Figura 5 a *in natura* e nas demais (Figuras 5-b-h) tem-se as sete composições produzidas na íntegra. Além da diferenciação de cores entre as composições pode-se observar a diferenciação de cores na mesma composição, pois a cada cinco corpos de prova a temperatura foi elevada 50 °C, começando em 900 °C até 1250 °C e com a alteração da temperatura foram obtidas cores variadas, porosidade, absorção de água, resistência e lixiação diferenciados para cada grupo de cinco CPs.

4.5 ENSAIOS FÍSICOS, MICROSCÓPICOS, QUÍMICOS E MINERALÓGICOS

No Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) - Campus Centro, foram realizados a microscopia eletrônica de varredura com análise microquímica;

No Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ), foram realizados a cromatografia do líquido lixiviado.

No laboratório de Pesquisa e Extensão e Sala de Prensas, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) - Campus Ecoville, foram realizados os ensaios de resistência de ruptura a flexão, absorção de água por imersão, desidade aparente, retração linear pós queima;

No Laboratório de Minerais e Rochas (LAMIR), foram realizados os ensaios de difratometria de raios-x, perda ao fogo e fluorescência e na Usina Piloto de Tecnologia em Química (LTA) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Campus Centro Politécnico, foram realizados os ensaios de lixiviação e termogravimetria com calorimetria exploratória de varredura.

4.5.1 Resistência de Ruptura à Flexão

Os ensaios para obter a resistência de ruptura à flexão (RF) foram realizados utilizando uma prensa EMIC DL10000, da Sala de Prensas da UTFPR, ajustada na com a velocidade de 0,5 mm/min., seguindo a norma NBR 5.014 (ABNT, 2012) por meio da equação 1.

$$RF = (3PL) / (2bh^2) \quad (1)$$

Sendo:

RF - resistência de ruptura à flexão (MPa);

P - carga máxima suportada pelo corpo de prova (N);

L - distância entre os suportes (mm);

b - largura do corpo de prova (mm)

h - espessura do corpo de prova (mm).

4.5.2 Absorção de Água por Imersão

Com os CPs sinterizados, foram aferidos os pesos em balança analítica com precisão de 0,01 mg para a avaliação da absorção de água (AA), que foi realizada com a submersão dos CPs em água potável em temperatura ambiente, comparando os valores de peso da amostra antes e depois de percorrido 24 horas de submersão NBR 15.270-3 (ABNT, 2005), conforme equação 2.

$$AA (\%) = [(mu - ms)/ms] \cdot 100 \quad (2)$$

Sendo:

AA (%) - absorção de água (%),

mu - massa do corpo de prova úmido (g);

ms - massa do corpo de prova seco (g).

Os corpos de prova sinterizados tiveram massa aferida em balança analítica com precisão de 0,01 mg para a avaliação da absorção de água. Após a marcação em cada corpo de prova, aferida sua massa e suas dimensões (altura, largura e espessura), os CPs foram imersos em água potável num frasco, que ficou com no mínimo 2,0 cm de água acima do corpo de prova durante 24 horas. Após esse período foram retirados da água, enxugados levemente com papel toalha para retirada do excesso de água, pesados e aferidos novamente, para obter a quantidade de água absorvida em cada copo de prova, de cada composição. Esses procedimentos estão descritos na norma NBR 15.270-3 (ABNT, 2005). O resultado do ensaio de absorção em % é dada pela equação 3.

$$AbsCP = \frac{(msat - ms)}{ms} \times 100 \quad (3)$$

Sendo:

AbsCP - Absorção de água pelo corpo de prova em %;

msat - Massa da amostra saturada em água após imersão por 24h;

ms - Massa da amostra seca.

4.5.3 Densidade Aparente

Foram aferidos os CPs em balança analítica com precisão de 0,01 mg para determinação das suas massas em gramas e utilizado um paquímetro digital com precisão de 0,01mm/.0005" para as medições das dimensões dos corpos de prova altura, largura e espessura em milímetros (mm). O cálculo da densidade aparente (da) é dado pela da razão entre a sua massa seca e o volume conforme equação 4.

$$da = \frac{m}{v} \quad (4)$$

Sendo:

da - densidade aparente em g/cm³;

m_s - massa seca da amostra em gramas;

v - volume do CP em cm³.

4.5.4 Perda ao Fogo

O ensaio de perda ao fogo, realizado no LAMIR (UFPR), demonstra a presença de matéria orgânica e água na amostra analisada. As amostras, previamente secas em estufa a 100°C, são submetidas à temperatura de 1000°C durante duas horas em mufla, neste caso de marca Jung e Linn. Após esse período, a diferença entre os pesos coletados antes e depois da calcinação é usada para obter o percentual de perda de massa, que é calculado pela equação 5.

$$PF = [(m^1 - m^2) / (m^c - m^1)] \cdot 100 \quad (5)$$

Sendo:

PF - perda ao fogo;

m^1 - massa do cadinho somado à amostra;

m^c - massa do cadinho;

m^2 - massa do cadinho somado à amostra calcinada.

4.5.5 Fluorescência de Raio-X (FRX)

Este ensaio analítico identifica e quantifica os principais elementos químicos em diversos tipos de minerais e rochas. Mediante amostra seca da matéria-prima a ser analisada que passa por um moinho de disco, para obtenção de um pó fino e confeccionar uma pastilha prensada e ser levada ao aparelho de fluorescência. A pastilha prensada para a análise é prensada com 7,0 g de pó e 1,4 g de cera aglutinante. O equipamento de FRX do LAMIR é da marca Panalytical, modelo Axios Max com tubo de Ródio 4 kv.

4.5.6 Difratomia de Raio-X (DRX)

A composição química dos materiais, realizada pelo LAMIR (UFPR), foi determinada por espectrômetro de fluorescência de raios-X modelo Philips/Panalytical, modelo PW 2400, com a utilização de amostras pulverizadas em um moinho de disco, de marca AMEF e secas a 100°C em estufa por 24 horas, obedecendo aos procedimentos do laboratório. A técnica utilizada foi a de pastilha prensada, que consiste na realização da análise a partir da prensagem de 7,0 g de amostra com 1,4 g de cera.

A principal função do ensaio de difratometria é a identificação das estruturas cristalinas sejam elas orgânicas ou inorgânicas.

4.5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) possibilita a análise das estruturas morfológicas e das composição elementares em áreas superficiais das amostras.

Estes ensaios foram realizados no CMCM (UTFPR) em um microscópio Carl Zeiss/EVO MA 15, equipado com detectores de elétrons secundários (SE) de alto vácuo (HV) e de pressão variável (VP) e de elétrons retroespalhados (BSE), detector EDS Oxford X-Max de 20 mm², detector WDS Oxford IncaWave 500 com cristal adicional para análise de nitrogênio, utilizando a vaporizador de ouro e carbono para recobrimento de amostras não condutoras.

4.5.8 Retração Linear Pós Queima

A retração linear pós queima (RLQ), não é um parâmetro que tem sua classificação pelas normas brasileiras, mas é um importante indicador da porosidade das cerâmicas. Quando esta apresenta-se porosa é caracterizada por baixa retração, na ordem de 3%, o semi-poroso é caracterizado por uma retração de 4-6% e o gresificado por uma retração linear de 8% (BORLINI, 2002). A retração linear pós queima é calculada pela equação 6.

$$RLQ (\%) = [(l^1 - l^2) / l^1] \cdot 100 \quad (6)$$

Sendo:

RLQ - retração linear de queima (%);

l^1 - comprimento inicial do corpo de prova seco (cm);

l^2 - comprimento final do corpo de prova sinterizado (cm).

4.5.9 Lixiviação de Resíduos Sólidos

O ensaio de lixiviação de resíduos sólidos avalia a quantidade de material que permanece móvel nas cerâmicas ou neste caso de metais pesados que não foram imobilizados e podem ser tóxicos ao ambiente.

Com adaptação da aparelhagem estabelecida na NBR 10.005 (ABNT, 2004) e seguindo os procedimentos do LAMAQ da UTFPR, utilizou-se 100 g de cada material a ser analisado, reduzindo a granulometria para passagem em peneira 9,5 mm. Adicionou-se água deionizada na proporção 16:1, submetendo as amostras à agitação mecânica de pás giratórias em um agitador JAR-TEST. As diluições foram submetidas ao Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Atomizador de Chama, marca GBC, modelo Avanta.

4.5.10 Mapeamento de Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória de Varredura

O ensaio termogravimétrico baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra em função do tempo ou da temperatura resultante de uma transformação física ou química.

O ensaio de calorimetria exploratória de varredura mede as mudanças de fases do material.

O Mapeamento TGA/DSC, realizado pelo LTA (UFPR), foi determinado pelo analisador termogravimétrico, marca Mettler Toledo – Gas Controller GC 200 TGA/DSC 1. As amostras colocadas em cadinho aberto de alumina, foram aquecidas de 0 a 1100 °C, submetidos a uma programação controlada.

5 RESULTADOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

5.1.1 Lodo Galvânico

A caracterização química, mineralógica e morfológica do lodo galvânico forneceu dados auxiliares no entendimento das interações entre as partículas durante a sinterização dos CPs, possibilitando a compreensão das características deste material.

O Lodo Galvânico possui umidade de 37,66%, coloração verde escuro, devido à forte presença do níquel e cheiro característico. O processo de galvanização pode gerar uma quantidade de efluentes com umidade no valor de 63,50% (ALVES; SEO, 2014). Após a moagem o material apresenta coloração verde abacate, é um material notadamente mais fino, passando na peneira com abertura Mesh 35. A composição química do lodo galvânico, obtida por fluorescência de raios-x é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição química de Lodo Galvânico (método de FRX)

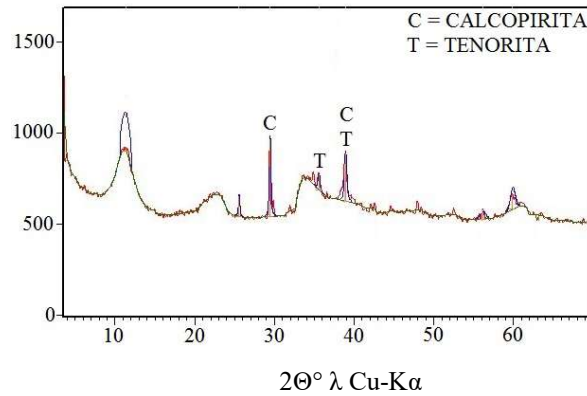
Composição química do LG (%)					
Óxidos	%	Óxidos	%	Óxidos	%
NiO	35,10	ZnO	1,60	CaO	0,20
Na ₂ O	10,20	Cr ₂ O ₃	1,00	Al ₂ O ₃	0,10
CuO	9,80	Cl	0,50	PbO	0,10
Fe ₂ O ₃	4,10	F	0,50	K ₂ O	0,10
SO ₃	2,90	SiO ₂	0,30	PF (%)	33,55

Fonte: autoria própria, 2016.

Na Tabela 2, o óxido com maior percentual é o NiO, seguido do Na₂O e do CuO. É observada a presença de Fe₂O₃, SO₃, ZnO e Cr₂O₃, nos percentuais entre 4,10% e 1,00%. Outros óxidos, como Cl, F, SiO₂, CaO, Al₂O₃, PbO e K₂O, estão presentes em quantidades entre 0,50% e 0,10%. A soma de 10,50% de CaO, K₂O e Na₂O deve contribuir para a formação de fase líquida durante a sinterização dos CPs e a soma de 4,40% de Fe₂O₃ e SiO₂ deve contribuir para a resistência das cerâmicas.

O difratograma (Figura 6) representa o resultado da análise mineralógica do lodo galvânico. Pelo método DRX é possível observar a presença das fases cristalinas calcopirita (Cu-FeS₂) e tenorite (CuO), conforme Quadro 1.

Figura 6 – Difratograma de Raios-X do Lodo Galvânico



Fonte: Autoria própria, 2016.

Quadro 1 – Composição mineralógica obtida por meio da análise DRX da LG

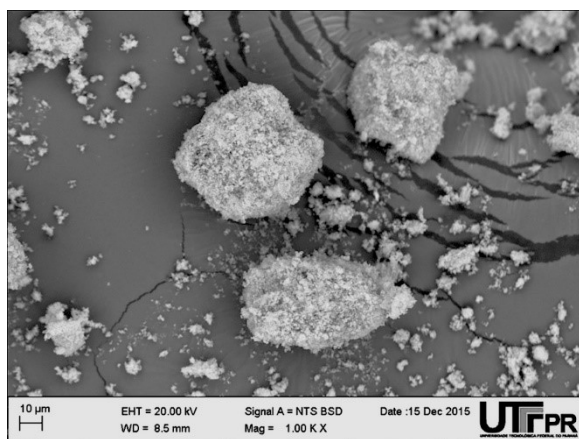
Mineral	Fórmula Química
Calcopirita	CuFeS_2
Tenorita	CuO

Fonte: Autoria própria, 2016.

A calcopirita, identificada em dois picos, é composta por cobre, ferro e enxofre, os quais correspondem, respectivamente, a 9,8%, 4,1% e 2,9% do lodo galvânico. A tenorite é identificada em um pico sendo composta por CuO correspondente a 9,8% do lodo, esta auxilia no processo de sinterização. Ainda, pode-se afirmar que existe material amorfo e elementos químicos livres de ligações, o que facilita as interações químicas no momento da sinterização da cerâmica.

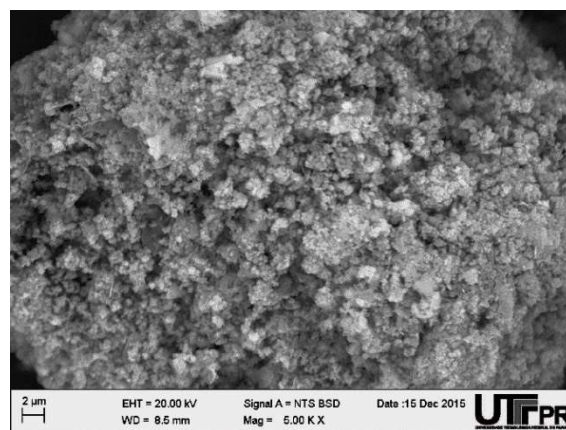
A estrutura morfológica do lodo galvânico, obtido pela microscopia eletrônica de varredura é apresentada na Figura 7.

Figura 7 – A-C Estrutura morfológica do LG (método de MEV)



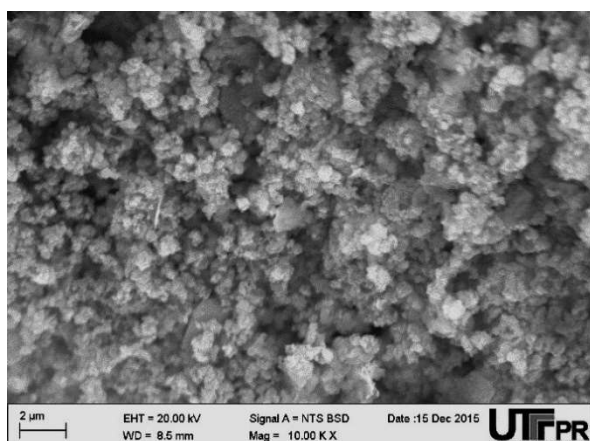
A — 10 μ m

x 1.000



B — 2 μ m

x 5.000



C — 2 μ m

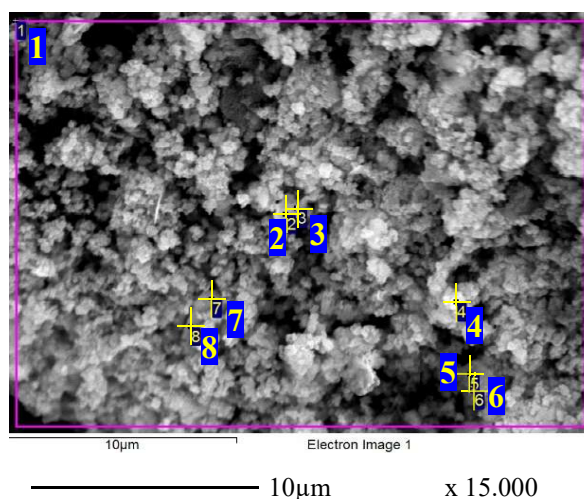
x 10.000

Fonte: Autoria própria, 2016.

A superfície da amostra de lodo galvânico, na magnificação em 1000x (Figura 7-A), apresenta formas e tamanhos variados de partículas aparentemente soltas. Na Figura 7-B/C é possível identificar aglomerados e partículas de 1 μ m. O LG se mostrou um material composto de partículas menores que 1 μ m, o que propicia a interação química com os elementos das outras matérias-primas durante a sinterização, levando em conta que quanto menores as partículas, maior é a superfície de contato do material.

Na Tabela 3 estão apresentadas as análises químicas por espectroscopia de dispersão de energia de raios-x dos pontos sequenciais representados por 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, e 8 na Figura 8.

Figura 8 – Estruturas microtopográficas de LG através de MEV e pontos de análises da composição microquímica através de EDS



Fonte: Autoria própria, 2016.

Selecionaram-se áreas da amostra para obter a composição microquímica superficial por método de EDS. Na Figura 8, o ponto 1 representa a área de investigação da composição microquímica e os pontos sequenciais (2-8) representam a composição pontual em que se realizaram análises microquímicas por EDS (Tabela 3).

Tabela 3 – Composição microquímica de LG por método de EDS da Figura 8 e nos pontos 1-8.

Pontos	Composição química dos pontos analisados nas Figuras 8-A e 9 (% de peso)							
	Na	Al	Si	Cl	Ca	Ti	Fe	Zn
1	15,54	23,17	18,13	-	4,20	1,43	37,53	-
2	-	1,54	20,19	-	-	-	3,78	74,50
3	-	0,95	21,04	-	-	-	3,00	75,01
4	-	0,79	20,40	-	-	-	3,06	75,74
5	9,52	28,62	5,12	-	2,56	-	54,17	-
6	21,54	27,96	19,67	-	2,59	-	28,24	-
7	21,66	29,27	28,28	1,33	1,74	-	17,71	-
8	20,50	28,66	27,07	-	4,64	-	19,14	-

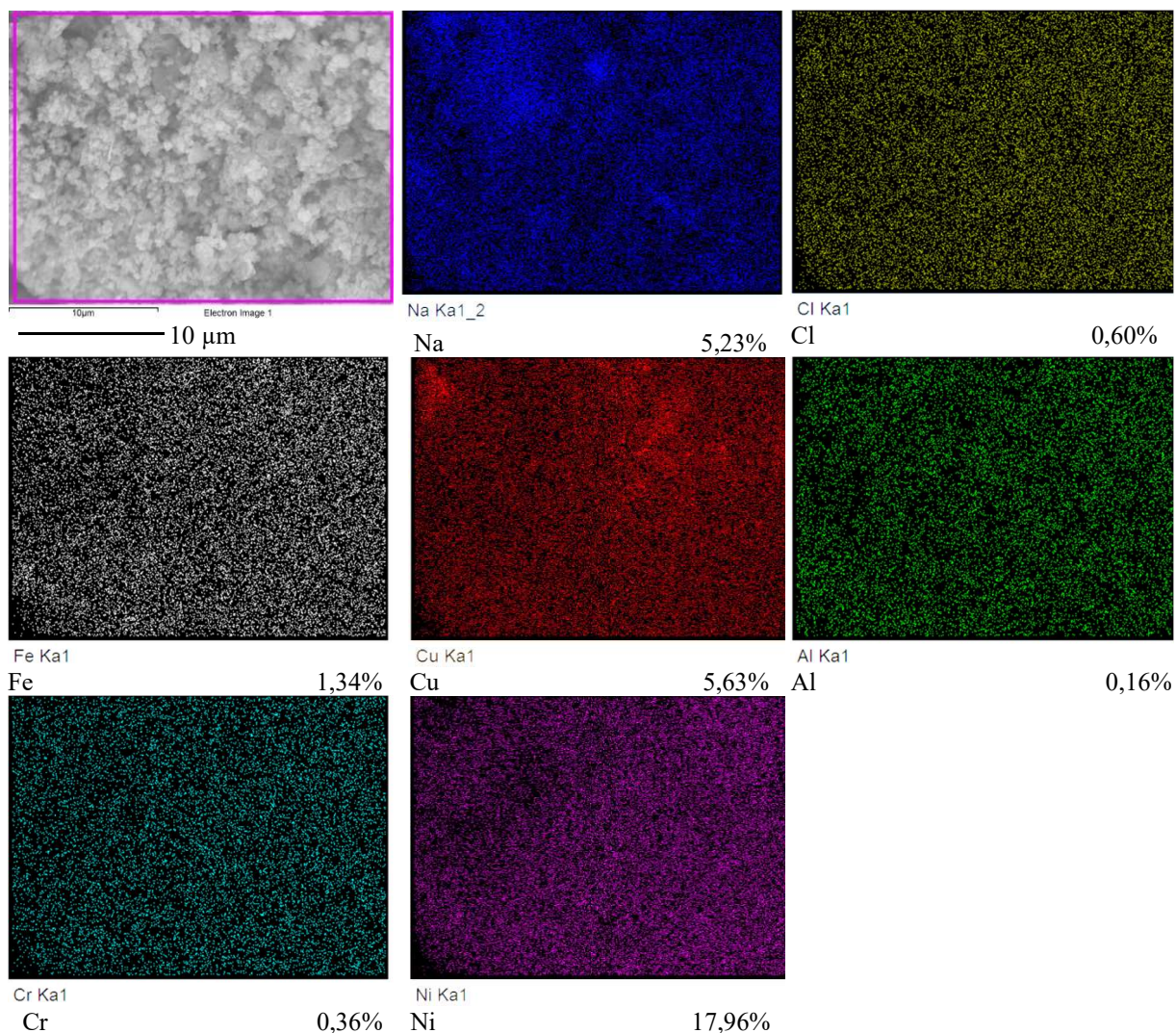
Fonte: Autoria própria, 2016.

O ponto 1 representa toda a área da amostra demonstrando de uma forma mais geral os componentes químicos encontrados na mesma, com maior teor de Fe, Al, Si e Na confirmando os resultados do ensaio de FRX.

Na comparação entre os pontos 5-8, observa-se que há semelhança nos teores de Al e

nos pontos 2-4, a semelhança se dá no Zn, Fe e Si. Os menores valores encontrados estão em Al com percentuais de 0,79 e 0,95%. Os elementos em maior quantidade nos pontos 1-8, são o Zn, Fe e Al, com percentuais de até 75,75%. Caracterizando um material amorfo.

Os elementos químicos foram mapeados por cores conforme apresentado na Figura 9. Figura 9 – Mapeamento de elementos químicos de LG



Fonte: Autoria própria, 2016.

O mapeamento químico do lodo galvânico através do microscopia eletrônico de varredura representado na Figura 9, apresentam uma cor para cada elemento químico e o percentual de cada elemento contido na matéria-prima.

O elemento encontrado com maior percentual foi o níquel com 17,96%, seguido do cobre com 5,63% e o sódio com 5,23%. O ferro, cloro, alumínio e cromo somam 2,46%.

5.1.2 Lodo de Anodização do Alumínio

A caracterização química, mineralógica e morfológica do lodo de anodização do alumínio fornece dados que auxiliam na compreensão das interações entre as partículas durante a sinterização dos CPs, possibilitando a compreensão das características deste material.

O Lodo de Anodização do Alumínio possui pH alcalino no valor de 13,17 e coloração cinza claro, devido a forte presença de alumina. Após a moagem o material apresenta coloração branca, passando na peneira com abertura Mesh 35.

A composição química do lodo de anodização do alumínio, obtida por fluorescência de raios-x é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição química de LAA (método de FRX)

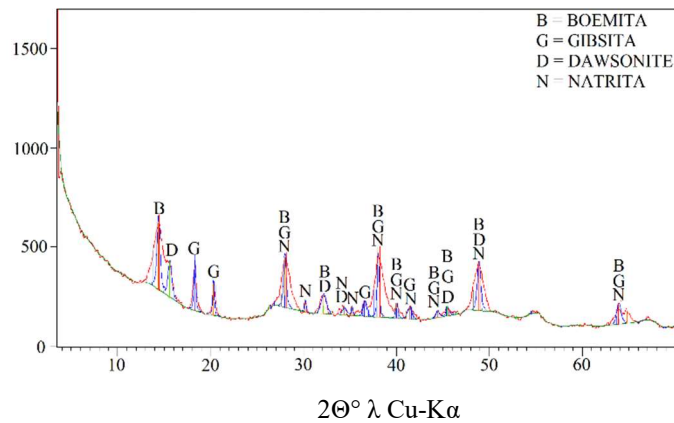
Composição química do LAA (%)					
Óxidos	%	Óxidos	%	Óxidos	%
Al ₂ O ₃	52,6	SiO ₂	0,2	MnO	0,1
Na ₂ O	12,9	Cl	0,2	CuO	<0,1
MgO	0,5	K ₂ O	0,1	ZnO	<0,1
Fe ₂ O ₃	0,3	CaO	0,1	TiO ₂	<0,1
SO ₃	0,2	P ₂ O ₅	0,1	PF (%)	32,58

Fonte: Autoria própria, 2016.

Na Tabela 4, o óxido com maior percentual é o Al₂O₃, seguido do Na₂O e do MgO. É observada a presença de Fe₂O₃, SO₃, SiO₂ e Cl, nos percentuais entre 0,30% e 0,20%. Outros óxidos, como K₂O, CaO, P₂O₅, MnO, CuO, ZnO, e TiO₂, estão presentes em quantidades entre 0,10% e <0,10%. A soma de 13,60% de CaO, MgO, K₂O e Na₂O deve contribuir para a formação de fase líquida durante a sinterização dos CPs e a soma de 0,50% de Fe₂O₃ e SiO₂ deve contribuir para a resistência das cerâmicas.

O difratograma (Figura 10) representa o resultado da análise mineralógica do lodo de anodização do alumínio. Pelo método DRX é possível observar a presença das fases cristalinas boemita (AlO(OH)), gibsite (Al(OH)₃), dawsonite (NaAlCO₃(OH)₂) e natrita (Na₂CO₃), conforme o Quadro 2.

Figura 10 – Difratograma de Raios-X do LAA



Fonte: Autoria própria, 2016.

Quadro 2 – Composição mineralógica obtida por meio da análise DRX da LAA

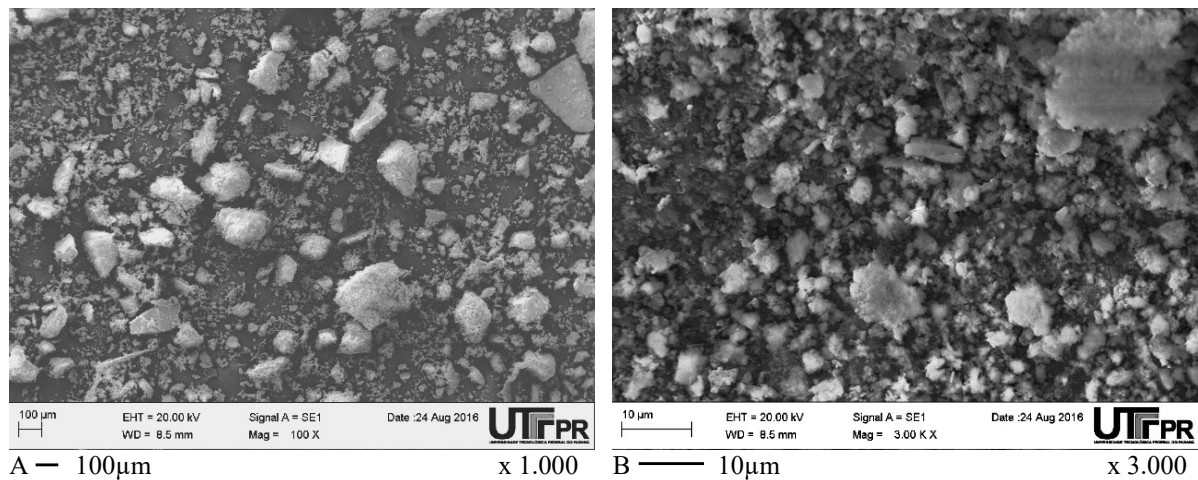
Mineral	Fórmula Química
Boemita	$AlO(OH)$
Gipsita	$Al(OH)_3$
Dawsonite	$NaAlCO_3(OH)_2$
Natrita	Na_2CO_3

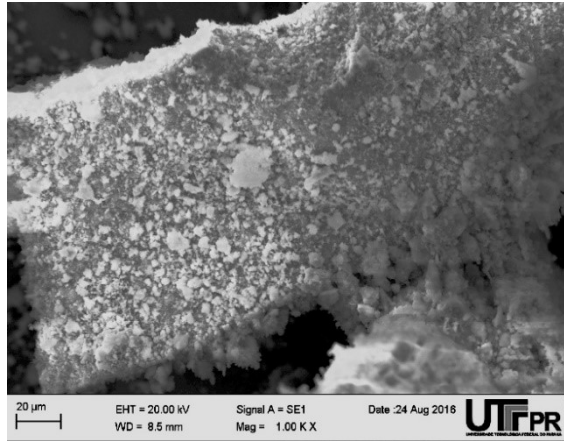
Fonte: Autoria própria, 2016.

O alumínio corresponde a 52,60% do lodo, identifica-se a presença deste elemento químico na boemita, gipsita e dawsonite, em nove, dez e cinco picos gráficos, respectivamente. O sódio corresponde a 12,90% do lodo, identifica-se a presença deste elemento químico na dawsonite e natrita, em cinco e nove picos gráficos, respectivamente.

A estrutura morfológica do LAA obtida pelo microscópio eletrônico de varredura é apresentada na Figura 11.

Figura 11 – a-c Estrutura morfológica do LAA (método de MEV)





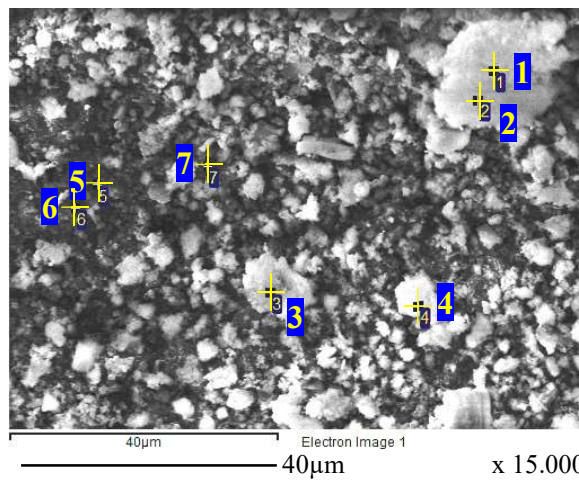
C — 20μm x 1.000

Fonte: Autoria própria, 2016.

A superfície da amostra de LAA, com magnificações de 1000 e 3000x apresentada na Figura 11, mostra que as partículas de LAA, são diferentes entre si e completamente desagregadas, não havendo ligação química entre as mesmas.

Na Tabela 5 apresentadas as análises químicas por espectroscopia de dispersão de energia de raios-x dos pontos sequenciais representados por 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 na Figura 12.

Figura 12 – Estruturas microtopográficas de LAA através de MEV e pontos de análises da composição microquímica através de EDS



Fonte: Autoria própria, 2016.

Tabela 5 – Composição microquímica de LAA por método de EDS nos pontos 1-7 da Figura 12

Pontos	Composição química dos pontos analisados na Figura 12 (% de peso)				
	C	Na	Al	Si	S
1	36,03	4,90	56,17	0,45	2,44
2	36,54	5,15	55,53	0,57	2,21
3	36,16	3,37	58,38	0,58	1,52
4	37,11	4,27	56,56	0,46	1,61
5	28,76	3,38	66,07	-	1,78
6	24,61	3,20	69,80	0,60	1,79
7	21,73	2,92	72,41	0,71	2,22

Fonte: Autoria própria, 2016.

Na comparação entre os pontos 1-2, inseridos na maior partícula presente na Fig. 12, ocorrem os teores de 36,03% e 36,54% em carbono, de 4,90% e 5,15% em sódio, de 56,17% e 55,53% em alumínio, de 0,45% e 0,57% em silício, e 2,44% e 2,21% em enxofre. Ocorre semelhança quanto aos elementos e suas quantidades nestes pontos, no entanto não é possível afirmar que tratar-se de formação cristalina em razão das diferenças percentuais encontradas entre os elementos observáveis.

Nos pontos 3-4 observam-se, respectivamente, os percentuais de 36,16% e 37,11% em carbono, de 3,37% e 4,27% em sódio, de 58,38% e 56,56% de alumínio, de 0,58% e 0,46% de silício, e de 1,52% e 1,61% de enxofre.

Os pontos 5-7 apresentam os maiores valores para Al (72,41%) e Si (0,71%) em comparação com os demais pontos. O ponto 5 é o único a não apresentar Si. A variação dos teores nestes pontos é de 21,73% a 28,76% em C, de 2,92% a 3,38% em Na, de 66,07% a 72,41% em Al, de 0,60% e 0,71% em Si, de 1,78% a 2,22% em S. O que confirma sua característica de material amorfo.

5.1.3 Areia de Fundição

As caracterizações química, mineralógica e morfológica da areia de fundição, fornecem dados que auxiliam na compreensão das interações entre as partículas durante a sinterização dos CPs, possibilitando a compreensão das características deste material.

A areia de fundição incorporada à massa cerâmica tem a intenção de reduzir a retração linear e promover a encapsulação dos metais pesados presentes nos resíduos incorporados a mistura, esse processo se dá após a sinterização dos CPs.

Esta areia possui coloração preta, passando na peneira com abertura 35 Mesh.

A composição química da areia de fundição, obtida por fluorescência de raios-x é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 – Composição química de AF (método de FRX)

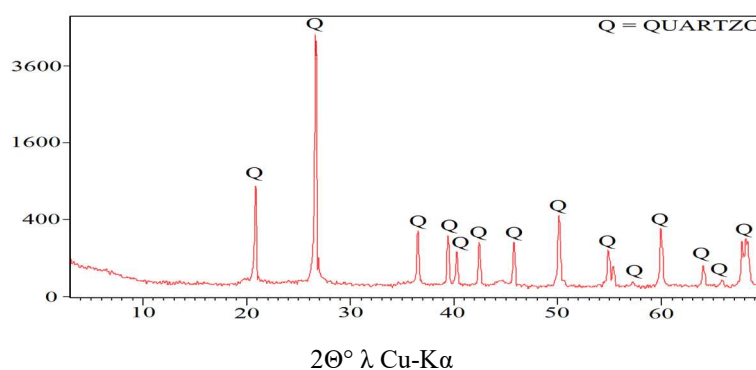
Composição química da AF (%)			
Óxidos	%	Óxidos	%
SiO ₂	94,65	SO ₃	0,19
Al ₂ O ₃	2,26	CaO	0,14
Fe ₂ O ₃	1,96	TiO ₂	0,13
Na ₂ O	0,26	Cr	0,12
MgO	0,24	K ₂ O	0,08
PF (%)		3,70	

Fonte: Autoria própria, 2016.

Na Tabela 6, o óxido com maior percentual é o SiO₂ que é predominante, seguido do Al₂O₃ e do Fe₂O₃. É observada a presença de Na₂O, MgO, SO₃, CaO, TiO₂, Cr e K₂O nos percentuais entre 0,26% e 0,08%. Este material apresenta teores de Cr e TiO₂, cujo somatório dos elementos é 0,23%, estando acima do permitido na NBR 10.004 (ABNT, 2004).

O difratograma (Figura 13) representa o resultado da análise mineralógica da AF. Pelo método DRX é possível observar a presença das fases cristalinas quartzo (SiO₂), conforme Quadro 3.

Figura 13 – Difratograma de Raios-X da AF



Fonte: Autoria própria, 2016.

Quadro 3 – Composição mineralógica obtida por meio da análise DRX da AF

Mineral	Fórmula Química
Quartzo	SiO ₂

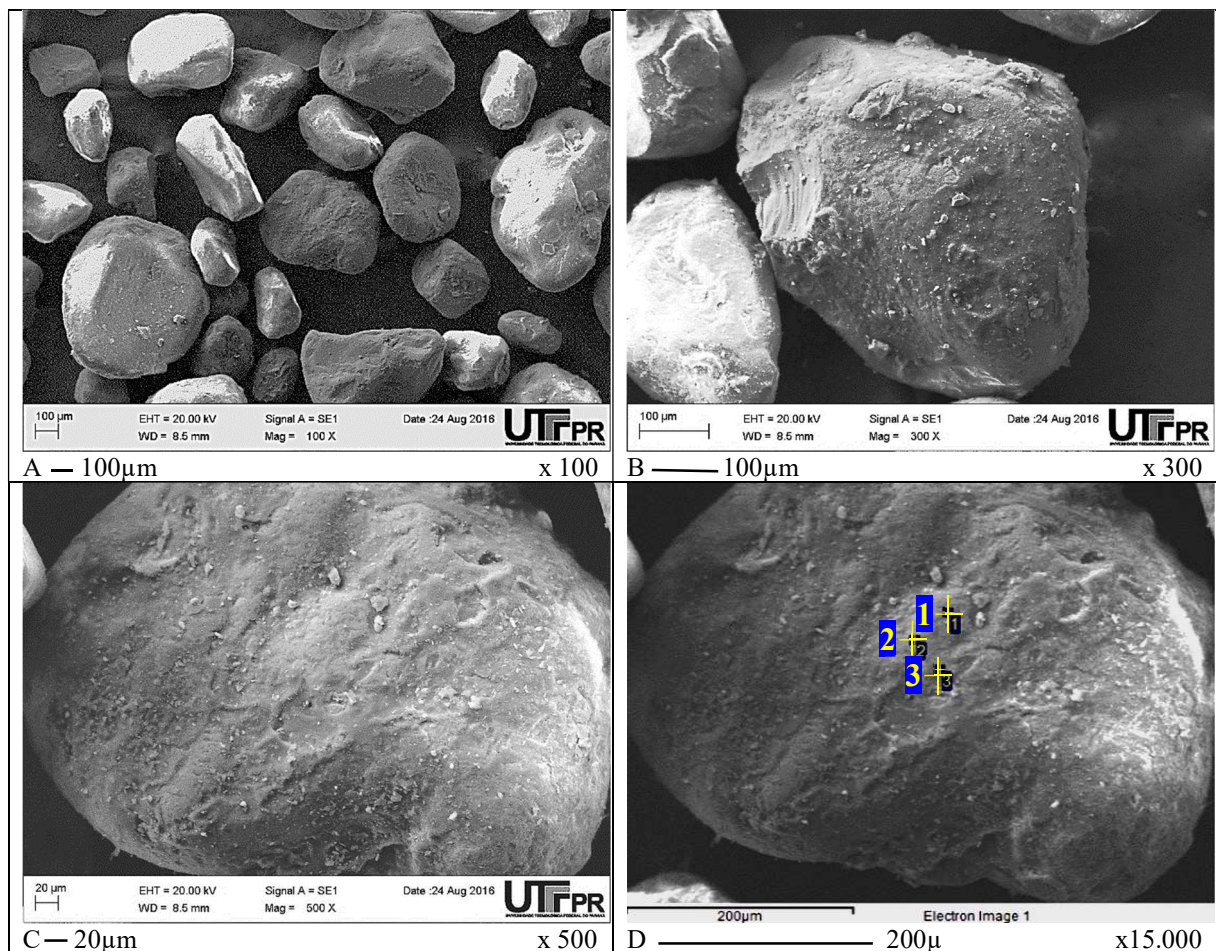
Fonte: Autoria própria, 2016.

O SiO₂ corresponde a 94,65% da areia de fundição, identifica-se a presença deste elemento químico no quartzo representado por quatorze picos gráficos. Observa-se que há uma quantidade significativa de material amorfo neste resíduo, registrada pela altura da linha base de fundo em relação à linha zero do gráfico. Esse material é proveniente de choques térmicos sofridos durante o processo de fundição das peças, no qual ocorre uma variação de temperatura

de 25-1500 °C, passando da temperatura ambiente para a temperatura do metal líquido quando despejado sobre o molde. A areia utilizada neste trabalho é proveniente do rejeito da areia de fundição de cura a frio de uma indústria, após vários peneiramentos, o que confere um tamanho inadequado para o retorno ao processo.

A estrutura morfológica da areia de fundição foi obtida pelo microscópio eletrônico de varredura é apresentada na Figura 14.

Figura 14 – Estruturas microtopográficas de AF através de MEV e pontos de análises da composição microquímica através de EDS



Fonte: Autoria própria, 2016.

A superfície da amostra de AF, na magnificação em 100x (Figura 14-A), apresenta formas e tamanhos variados de partículas soltas. Na magnificação em 1.000x (Figura 14-C), apresenta uma camada de material semelhante a escamas que não está completamente ligado ao corpo da partícula, esse fenômeno é o resultado de choques térmicos durante o processo de moldagem do metal líquido com altas temperaturas. As camadas externas, durante o choque

térmico transformam-se do estado cristalino para o estado amorfo tornando-se mais quimicamente reativa durante a interação com outros elementos, segundo Borgo, 2005.

Selecionaram-se áreas da amostra para obter a composição microquímica superficial por método de EDS.

Na Tabela 7 estão apresentadas as análises químicas por EDS dos pontos sequenciais-representados por 1, 2 e 3 na Figura 14.

Tabela 7 – Composição microquímica de AF por método de EDS da Figura 14-D nos pontos 1-3

Pontos	Composição química das Figura X- D (% de peso)	
	C	Si
1	50,03	49,97
2	65,32	34,68
3	71,10	28,90

Fonte: Autoria própria, 2016.

Na comparação entre os pontos 1-3, observa-se que o carbono, variou de 50,03% a 71,10%, enquanto que a sílica variou de 49,97% a 28,90%. O maior teor de C (71,10%) é verificado no ponto 3.

5.1.4 Argila

As caracterizações química, mineralógica e morfológica da argila fornecem dados que auxiliam na compreensão das interações entre as partículas durante a sinterização dos CPs, possibilitando a compreensão das características deste material.

A argila Taguá é utilizada na produção de produtos cerâmicos graças a sua característica ligante, possui coloração vermelha e após a moagem é um material notadamente mais fino, passando na peneira com abertura 35 Mesh.

A composição química da argila Taguá, obtida por fluorescência de raios-x é apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 – Composição química de AT (método de FRX)

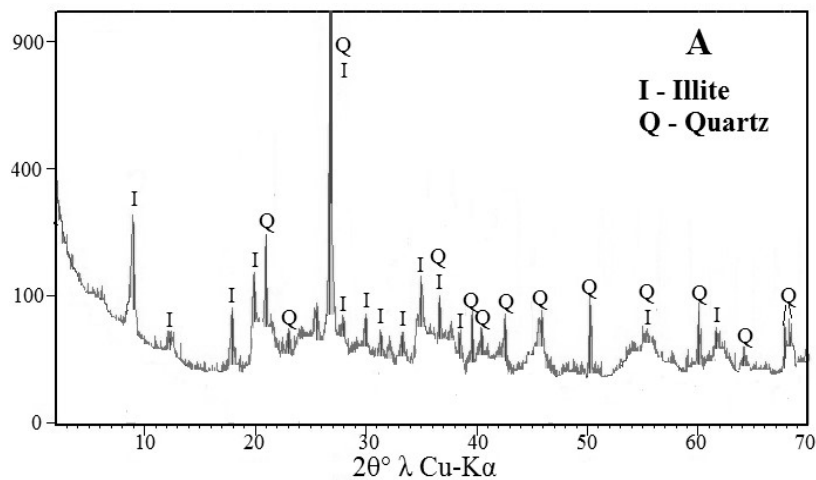
Composição química do AT (%)							
Óxidos	%	Óxidos	%	Óxidos	%	Óxidos	%
SiO ₂	57,50	Fe ₂ O ₃	8,70	MgO	1,40	Na ₂ O	0,10
Al ₂ O ₃	19,70	K ₂ O	3,80	TiO ₂	0,90	PF (%)	7,58

Fonte: Autoria própria, 2016.

Na Tabela 8, o óxido com maior percentual é o SiO_2 (57,50%), seguido do Al_2O_3 (19,70%) e do Fe_2O_3 (8,70%). É observada a presença de K_2O , MgO , TiO_2 , e Na_2O , nos percentuais entre 3,80% e 0,10%. A argila apresenta alto teor de SiO_2 e Al_2O_3 , natural de um argilomineral e a presença de Fe_2O_3 , responsável pela coloração vermelha na forma de magnetita ao produto final.

O difratograma (Figura 15) representa o resultado da análise mineralógica da AT. Pelo método DRX é possível observar a presença das fases cristalinas illita ((K, H₃O)(Al, Mg, Fe)₂(Si, Al)₄O₁₀[(OH)₂(H₂O)]) e quartzo (SiO_2), conforme Quadro 4.

Figura 15 – Difratograma de Raios-X da AT



Fonte: Autoria própria, 2016.

Quadro 4 – Composição mineralógica obtida por meio da análise DRX da AT

Mineral	Fórmula Química
Illite	$((\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})])$
Quartzo	SiO_2

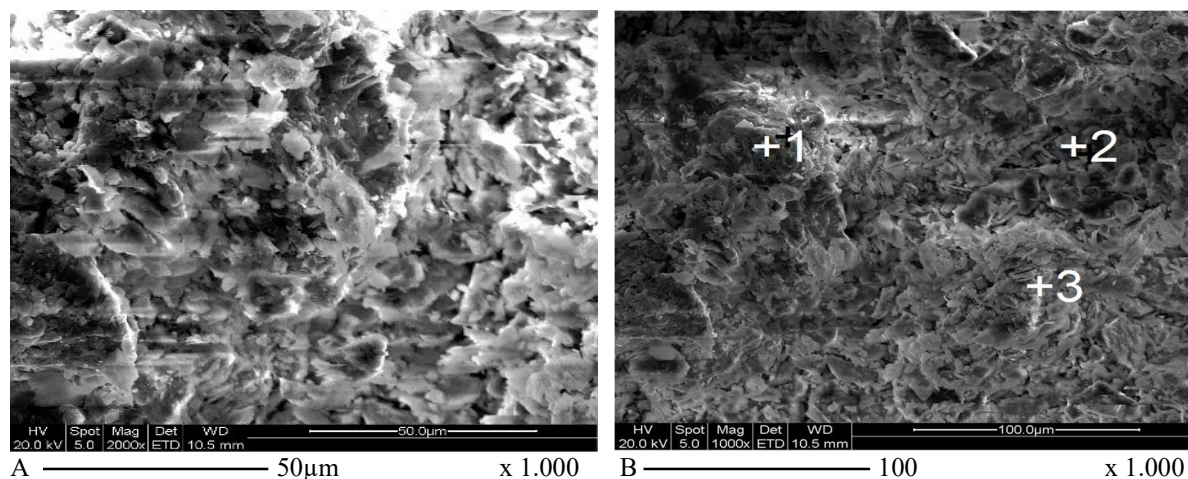
Fonte: Autoria própria, 2016.

O silício corresponde a 57,50% da argila, identifica-se a presença deste elemento químico na illita e no quartzo, em quatorze e treze picos gráficos, respectivamente. O alumínio, ferro, potássio e magnésio, que correspondem a 33,60% da argila, identifica-se a presença deste elemento químico na illita, em quatorze picos gráficos. Pode-se ainda observar no difratograma a presença de material amorfo identificado pela altura da linha base de fundo em relação ao ponto zero. Esta característica amorfa irá facilitar, no processo de fusão das amostras, as interações químicas entre os elementos tóxicos e demais componentes. Aos materiais cerâmicos, o quartzo proporciona resistência à temperatura, à corrosão e baixa expansão térmica. Ainda,

pode-se afirmar que existe material amorfo e elementos químicos livres de ligações, o que facilita as interações químicas no momento da sinterização.

Na Tabela 9 estão apresentadas as análises químicas por espectroscopia de dispersão de energia de raios-x dos pontos sequenciais representados por 1, 2 e 3 na Figura 16.

Figura 16 – Estruturas microtopográficas de AT através de MEV e pontos de análises da composição microquímica através de EDS



Fonte: Autoria própria, 2016.

A superfície da amostra da argila Taguá, na magnificação em 1000x (Figura 16-A), apresenta formas e tamanhos variados de partículas e que devido a quantidade de poros existentes nos materiais (pontos negros observados nas imagens), pode-se dizer que não estão ligados quimicamente em estruturas monolíticas.

Tabela 9 – Composição microquímica de AT por método de EDS da Figura 16-B

Pontos	Composição química dos pontos analisados na Figura 16-B (% de peso)							
	C	Na	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe
1	15,75	-	0,98	15,55	48,14	5,49	0,96	13,12
2	15,63	0,20	1,08	18,66	43,82	8,09	0,92	11,60
3	15,19	-	0,96	15,63	53,19	5,03	0,43	9,58

Fonte: Autoria própria, 2016.

Nos pontos 1-3 marcados na Figura 16-B, verifica-se variação entre os teores dos metais. Nestes pontos, os menores valores encontrados são de em magnésio com percentuais de 0,96% a 1,08% e, titânio com percentuais de 0,43% a 0,96%. Os elementos em maior quantidade nos pontos 1-4, são o potássio 5,03% a 8,09%, ferro com 9,58% a 13,12%, o carbono com 15,19% a 15,75%, alumínio com 15,55% a 18,66%, sílica com percentuais entre 43,82% e 53,19%. O sódio é indicado no percentual de 0,20% apenas no ponto 2.

5.2 PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DAS CERÂMICAS DESENVOLVIDAS

Neste capítulo estão apresentadas as mudanças nos resultados das propriedades mecânicas das cerâmicas, observadas após a queima em diferentes temperaturas. Obtiveram-se os valores de resistência à flexão, retração linear, expansibilidade, densidade e absorção de água.

5.2.1 Resistência de Ruptura à Flexão

Os resultados do Módulo de Resistência à Flexão (MRF), estão contidos na Tabela 10.

Tabela 10 – Resistência de Ruptura à Flexão (MPa)

Nº	Composições (% peso)				Valores de resistência à flexão (MPa) após queima (°C)							
	LG	LAA	AF	AT	900	950	1000	1050	1100	1150	1200	1250
1	-	-	20	80	5,86	4,95	5,64	6,73	7,61	10,83	10,66	12,98
2	5	75	20	-	0,07	0,07	0,05	0,16	0,36	0,60	0,60	0,66
3	-	60	20	20	0,41	0,51	0,48	0,70	0,94	2,00	2,00	3,20
4	5	-	20	75	4,17	4,16	5,01	5,63	7,57	7,64	7,64	5,86
5	10	50	20	20	0,22	0,19	0,22	0,38	0,88	1,37	1,37	5,56
6	10	30	20	40	0,84	0,99	1,30	2,06	3,02	7,33	7,33	8,54
7	5	50	-	45	1,40	1,78	2,26	3,30	5,92	15,31	15,31	26,81

Fonte: autoria própria, 2016.

A análise mostra que a resistência mínima obtida entre as composições foi de 0,05 MPa na composição 2, sinterizada a 1.000°C e a máxima foi de 26,82 MPa na composição 7, sinterizada a 1.250°C, apresentados na Tabela 10.

Observa-se que nas composições 1 e 4 a 900°C a resistência inicial é mais elevada, sendo de 5,87 e 4,18 Mpa. O diferencial delas é que na composição 4 tem-se 5% de LG e uma diminuição do MRF em aproximadamente 29%, contradizendo a afirmação de (LEVITSKII; POZNYAK, 2015), de que o uso de lodo galvânico em até 9% não afeta a resistência mecânica das cerâmicas.

Observa-se ainda uma tendência ao aumento do MRF, com o aumento da temperatura em todas as composições. Nas composições 6 e 7, onde o percentual da AT se mantém entre 40 e 45%, variando o LAA entre 30 e 50%, o LG entre 10 e 5% e a AF foi utilizada somente na composição 6 em 20%.

Na composição 2 não foi utilizado a argila Taguá e obteve-se o menor resultado do MRF, com peças frágeis que esfarelavam ao serem manuseadas, constatando que a argila Taguá é um material importante como ligante nas cerâmicas.

A NBR 7170 (ABNT, 1983), classifica os tijolos maciços em três classes: Classe A < 1,5 MPa; Classe B < 2,5 MPa e; Classe C < 4,0 MPa.

A NBR 6136 (ABNT, 2006), regulamenta os critérios mínimos de utilização de blocos de concreto para vedação. A norma apresenta 4 classes de resistência: Classe A \geq 2,0 MPa, Classe B \geq 3,0 MPa, Classe C \geq 4,0 MPa e classe D \geq 6,0 MPa.

Para Mynrine et al. (2016), que desenvolveu um estudo sobre cerâmicas, utilizando areia de fundição, lodos de tratamento de água municipal, resíduos de vidro e sais de neutralização ácida a o resultado máximo obtido do módulo de resistência a flexão foi de 18,4 MPa.

5.2.2 Retração Linear

Os resultados de retração linear medidos com paquímetro de precisão, estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Retração linear após queima

Nº	Composições (% peso)				Valores de retração linear (%) após queima (°C)							
	LG	LAA	AF	AT	900	950	1000	1050	1100	1150	1200	1250
1	-	-	20	80	3,79	4,15	4,74	6,03	6,85	7,60	8,87	9,03
2	5	75	20	-	4,05	4,65	4,81	6,38	6,97	7,40	7,69	8,11
3	-	60	20	20	1,83	2,51	2,98	3,85	5,37	7,55	9,09	11,71
4	5	-	20	75	3,89	4,71	4,98	6,77	8,29	7,60	5,32	1,71
5	10	50	20	20	2,23	2,51	3,00	4,27	5,90	7,80	10,43	13,65
6	10	30	20	40	1,96	2,45	3,59	6,72	9,20	12,09	13,30	11,87
7	5	50	-	45	2,52	4,21	6,22	9,15	12,26	15,24	18,37	21,12

Fonte: autoria própria, 2017.

A cerâmica porosa é caracterizada por baixa retração, na ordem de 3%, o semi-poroso é caracterizado por uma retração de 4-6% e o gresificado por uma retração linear de 8% (BORLINI, 2002).

Um estudo do coeficiente de retração linear (Tabela 11), mostra que a medida que a temperatura aumenta, a retração também aumenta.

Observa-se que entre as temperaturas de 1000 e 1050°C, há um aumento significativo na retração linear em todas as composições.

Em todas as composições a retração aumenta com o aumento da temperatura, exceto na composição 4 que aumentou até os 1100°C e a partir de 1150°C começou a decair.

5.2.3 Densidade Aparente

A densidade dos 280 CPs é apresentada na Tabela 12.

Com a queima parte da massa cerâmica se transforma em um líquido viscoso que escorre e ocupa os espaços vazios entre as partículas mais refratárias. Dessa forma reduz a porosidade e, devido às forças de capilaridade, provoca a aproximação das partículas, o que leva a retração. As duas principais variações sofridas pelo corpo cerâmico durante a queima são a diminuição da porosidade, que pode ser caracterizada pela absorção de água e a retração, que é geralmente caracterizada através da retração linear (MOREIRA; FREIRE; HOLANDA, 2003).

Tabela 12 – Densidade das cerâmicas depois da queima em diferentes temperaturas (°C)

Nº	Composições (% peso)				Densidade (g/cm ³) após queima (°C)							
	LG	LAA	AF	AT	900	950	1000	1050	1100	1150	1200	1250
1	-	-	20	80	1,88	1,79	1,85	1,91	1,95	2,04	2,07	2,07
2	5	75	20	-	1,24	1,24	1,22	1,27	1,28	0,96	1,18	1,22
3	-	60	20	20	1,29	1,32	1,30	1,34	1,32	1,41	1,48	1,61
4	5	-	20	75	1,69	1,69	1,80	1,74	1,88	1,88	1,65	1,51
5	10	50	20	20	1,28	1,29	1,27	1,30	1,30	1,42	1,03	1,66
6	10	30	20	40	1,40	1,43	1,47	1,54	1,56	1,74	1,83	1,69
7	5	50	-	45	1,26	1,38	1,32	1,36	1,56	1,72	1,84	2,09

Fonte: Autoria própria, 2017.

A visão geral da Tabela 12 mostra que as mudanças das densidades nos CPs ocorrem de forma bastante diferente em comparação com as mudanças da resistência à flexão e da retração linear. A comparação entre os valores de densidade dos compostos em estudo e suas alterações durante a sinterização indicam mudanças na adsorção do CO₂ entre outras.

Este parâmetro explica com maior clareza as mudanças dos valores das densidades durante a queima dos corpos de prova, pois à medida que o material entra em fusão ocorre o aumento da densificação do mesmo.

Segundo Pérez-Villarejo *et al.* (2006), o lodo galvânico promove uma menor retrabilidade e porosidade, quando incluído em até 5% na mistura e sinterizado a 950 °C, os resultados demonstrados na Tabela 12 entretanto contradizem o autor. Observa-se nas composições 1 e 4 que a adição do LG em 5%, reduz a densidade de aproximadamente 10%.

O maior valor da densidade (2,09) ocorreu na composição 7, que não possui areia de fundição e os percentuais de 5% de logo galvânico, 50% de lodo de anodização do alumínio, 45% de argila Taguá, sinterizada à 1250°C. O menor valor da densidade (0,967) ocorreu na composição 2, que não possuía argila Taguá e os percentuais de 5% de logo galvânico, de 75% de lodo de anodização de alumínio, 20% de areia de fundição.

5.2.4 Absorção de Água

Os valores de absorção de água, são indicadores indiretos de porosidade aberta dos materiais. O aumento no percentual de absorção de água correlaciona-se diretamente com diminuição dos valores de densidade. A comparação dos valores da absorção de água apresentados na Tabela 13, evidencia que a medida que a temperatura de sinterização é maior a absorção de água diminui.

Tabela 13 – Mudança de absorção de água nas cerâmicas

Nº	Composições (% peso)				Valores de absorção de água (%) após queima (T°C)							
	LG	LAA	AF	AT	900	950	1000	1050	1100	1150	1200	1250
1	-	-	20	80	11,74	11,76	11,20	8,93	6,95	4,30	2,31	1,03
2	5	75	20	-	32,58	33,39	34,31	32,32	33,73	37,05	37,22	32,84
3	-	60	20	20	32,38	32,18	33,32	32,37	32,50	27,71	24,33	17,04
4	5	-	20	75	14,31	13,32	11,51	8,14	4,61	3,18	2,62	3,23
5	10	50	20	20	32,18	32,16	32,48	32,87	30,20	23,69	18,69	11,37
6	10	30	20	40	27,04	25,76	24,20	19,53	14,75	9,39	5,02	1,84
7	5	50	-	45	33,88	29,26	30,73	27,75	21,46	14,27	8,29	1,96

Fonte: Autoria própria, 2017.

Observa-se a redução de absorção de água com o aumento da temperatura de queima. Na Tabela 13 as correlações na composição 1 com variação de 11,74% a 1,03, composição 3 com variação de 32,38% a 17,04, composição 4 com variação de 32,18% a 11,37%, composição 6 com variação de 27,04% a 1,84%, composição 7 com variação de 33,88% a 1,96%. Apenas a composição 2 apresentou comportamento diferente com uma absorção que variou entre 32,32% a 37,22%.

Comparando as composições 1 e 4, a variação da absorção de água nos corpos de prova é de 18%, correlacionando-se a incorporação do lodo galvânico a tal acréscimo percentual.

5.3 PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS DE FORMAÇÃO DE NOVAS ESTRUTURAS

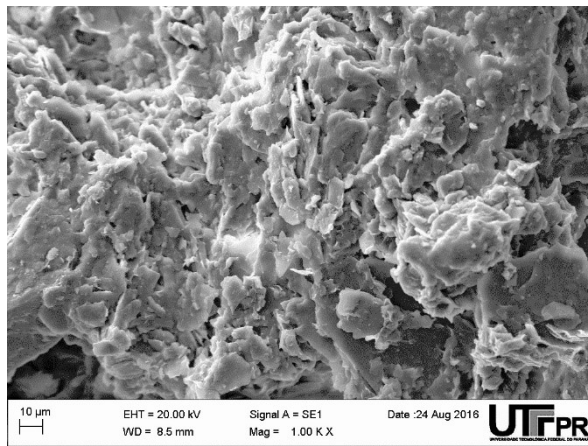
As composições 1 e 7 foram escolhidas com base em sua resistência mecânica e foram analisadas através dos métodos de MEV/EDS, DRX, Lixiviação e TGA/DSC para buscar compreender as estruturas que se formaram após a sinterização, lixiviação e decomposição e mudança de fases dos compósitos.

5.3.1 Composição 1

A composição 1, sinterizada a 900 °C e 1250 °C, apresenta características importantes nos ensaios de resistência à flexão, retração linear, densidade e absorção de água. Sendo assim, realizaram-se análises de MEV/EDS para compreender as estruturas que se formaram após a sinterização dos corpos de prova.

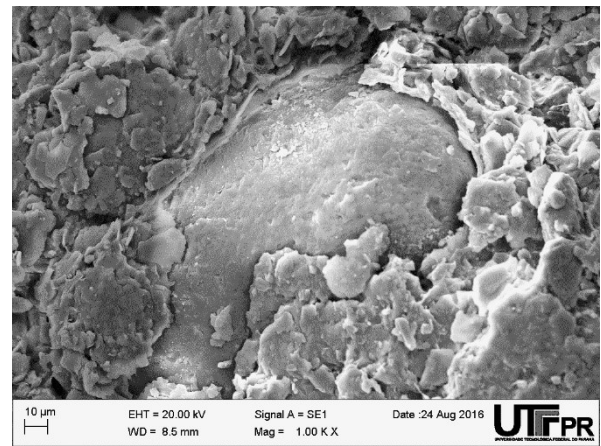
A estrutura morfológica da composição 1 sinterizada a 900°C, obtida pelo microscópio eletrônico de varredura é apresentada na Figura 17.

Figura 17 – Estruturas microtopográficas de uma amostra da composição 1 sinterizada a 900°C através de MEV



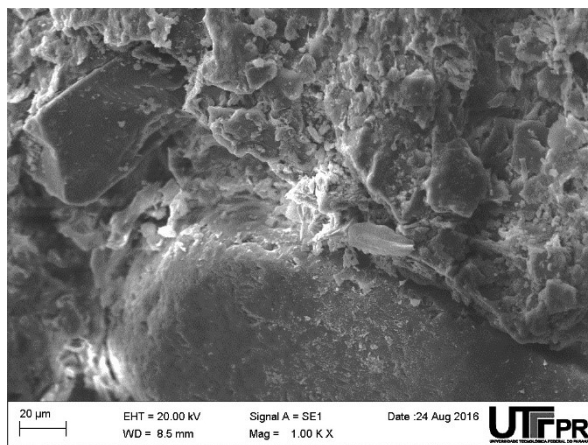
A — 10µm

x1.000



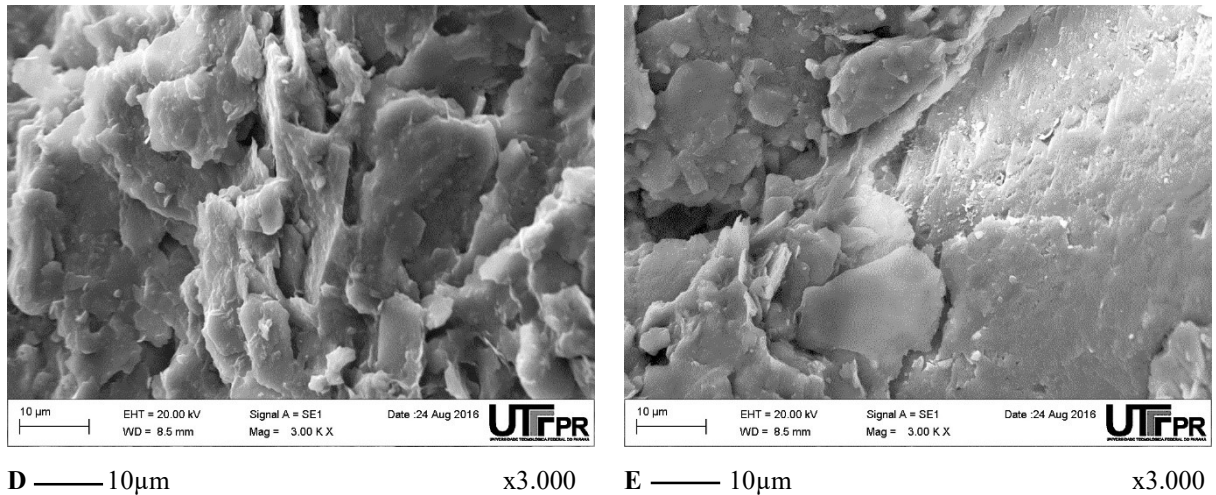
B — 10µm

x1.000



C — 20µm

x1.000

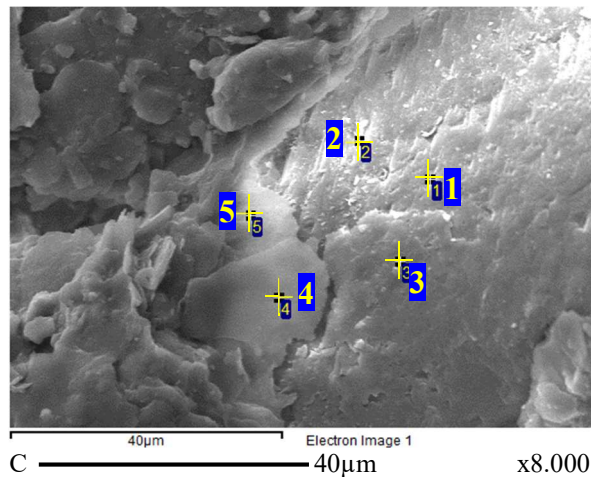


Fonte: Autoria própria, 2017.

Nas fotomicrografias com ampliações de 1000 e 3000 vezes, é possível observar formações lamelares. A superfície apresenta-se assimétrica, com elementos agregados levemente e sem interação química entre os materiais, não apresentado a fusão entre os mesmos.

Na Tabela 14 estão apresentadas as análises químicas por espectroscopia de dispersão de energia de raios-x dos pontos sequenciais representados por 1, 2, 3, 4 e 5 na Figura 18.

Figura 18 - Estruturas microtopográficas através de MEV com ampliação de 8.000 vezes de uma amostra da composição 1, sinterizada a 900°C, e pontos de análises da composição microquímica através EDS



Fonte: Autoria própria, 2017.

Tabela 14 – Composição microquímica de MEV/EDS na área da Figura 18 nos pontos 1-5 da cerâmica da composição 1 sinterizada a 900 °C

Pontos	Análise química dos pontos 1-5 da Figura 18 (%)									
	C	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe
1	39,11	-	-	0,43	59,99	-	-	-	-	0,47
2	-	-	-	1,06	97,13	-	-	-	-	1,81
3	-	-	0,56	5,73	89,33	1,00	-	-	-	3,39
4	-	0,51	1,02	19,20	69,16	4,42	0,59	-	-	5,08
5	-	0,59	1,47	23,61	57,14	5,04	0,74	1,27	0,48	9,66

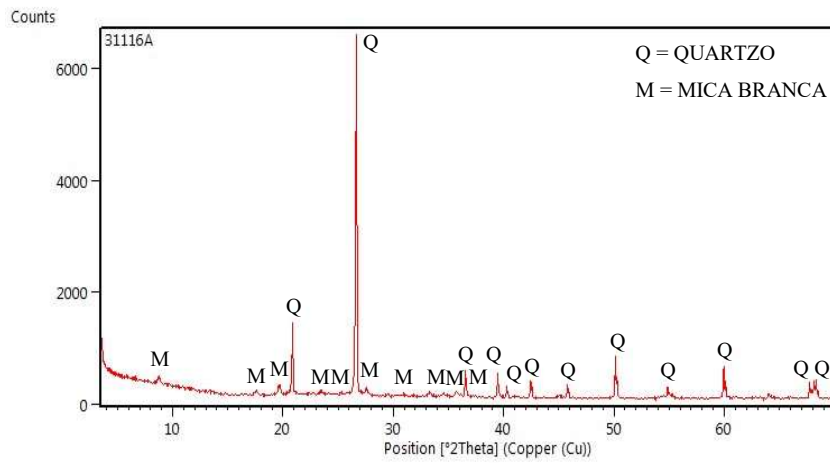
Fonte: Autoria própria, 2017.

Nos pontos 1-3 marcados na Figura 18, verifica-se grande variação nos teores de carbono, magnésio e potássio, respectivamente nos percentuais entre 0 e 39,11%, 0 e 0,56% e 0 e 1,00%. Nestes pontos os menores valores encontrados estão de alumínio com percentuais de 0,43% a 5,73%, ferro com percentuais de 0,47% a 3,39% e magnésio com percentual de 0,56%. Os elementos em maior quantidade nos pontos 1-3, são o silício com 59,99% a 97,13% e o carbono com 39,11%.

Nos pontos 4-5 marcados na Figura 18, verifica-se grande variação nos teores de titânio e manganês, respectivamente nos percentuais entre 0 a 1,27% e 0 a 0,48%. Nestes pontos os menores valores encontrados estão em sódio com percentual de 0,51% a 0,59% e em cálcio com percentual entre 0,59% a 0,74%. Os elementos em maior quantidade nos pontos 1-4, são o silício com percentual entre 57,14% a 69,16% e o alumínio com percentual entre 19,20% a 23,61%. Confirmado pelo FRX da matéria-prima, apresentado na Figura 19, que os dois elementos de maior percentual são o silício e o alumínio, tanto na areia de fundição quanto na argila Taguá.

O difratograma apresentado na Figura 19, representa o resultado da análise mineralógica da composição 1 a 900 °C. Pelo método DRX é possível observar a presença das fases cristalinas Mica Branca (Grupo 1) e quartzo (SiO₂), conforme Quadro 5.

Figura 19 – Difratoograma de Raios-X da Composição 1 a 900 °C



Fonte: Autoria própria, 2017.

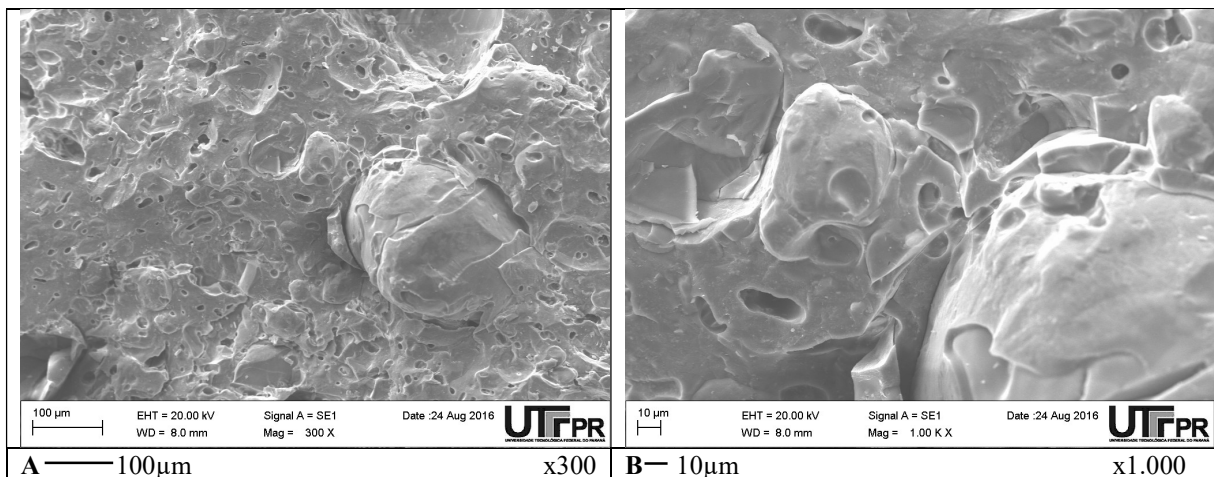
Quadro 5 – Composição mineralógica obtida por meio da análise DRX da Composição 1 a 900 °C

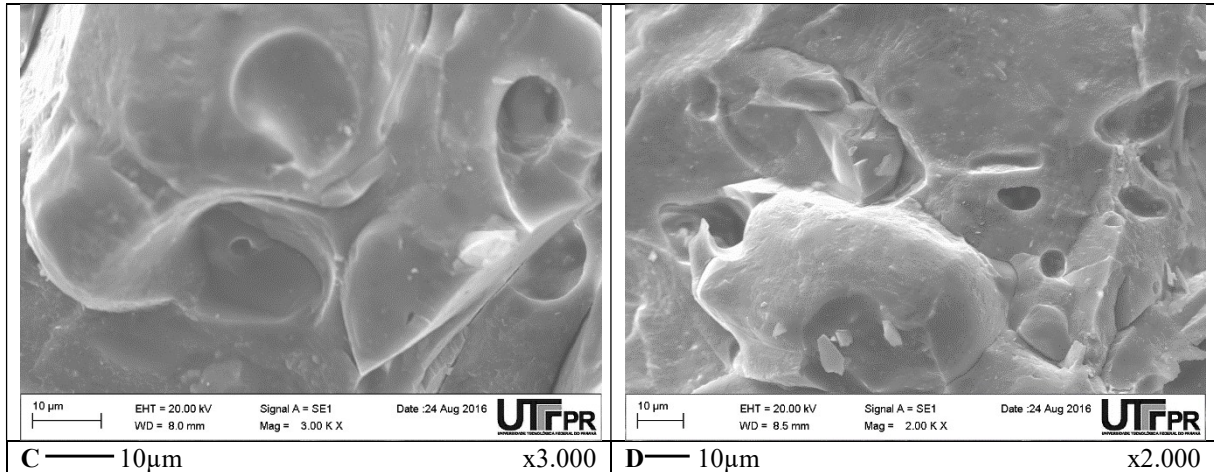
Mineral	Fórmula Química
Mica Branca (Grupo) ¹	-
Quartzo	SiO ₂

Fonte: Autoria própria, 2017.

A estrutura morfológica da composição 1 sinterizada a 1250°C, obtida pelo microscópio eletrônico de varredura é apresentada na Figura 20.

Figura 20 – Estruturas microtopográficas de uma amostra da composição 1 sinterizada a 1250 °C através de MEV



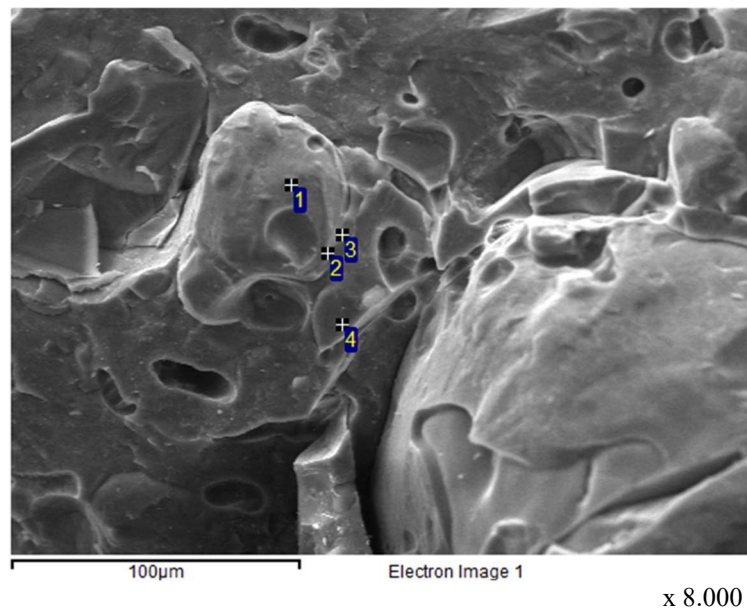


Fonte: Autoria própria, 2017.

A estrutura morfológica da composição 1 representada na Figura 20, apresenta-se uma superfície com elementos parcialmente fundidos, com muitos poros formados pela saída dos gases gerados durante a sinterização da matéria.

Na Tabela 15 estão apresentadas as análises químicas por espectroscopia de dispersão de energia de raios-x dos pontos sequenciais representados por 1, 2, 3 e 4 na Figura 21.

Figura 21 – Estruturas microtopográficas através de MEV com ampliação de 8.000 vezes de uma amostra da composição 1, sinterizada a 1250 °C, e pontos de análises da composição microquímica através EDS



x 8.000

Fonte: Autoria própria, 2017.

Tabela 15 – Composição microquímica de MEV/EDS na área da Figura 21 nos pontos 1-4 da cerâmica da composição 1 sinterizada a 1250 °C

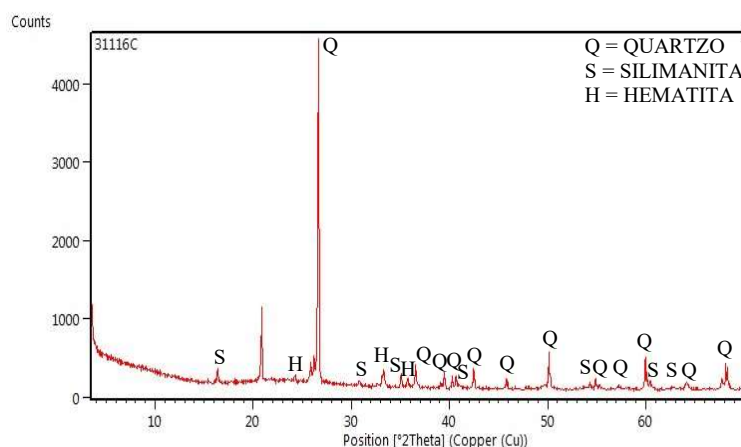
Pontos	Análise química dos pontos 1-4 da Figura 21 (%)					
	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe
1	0,59	21,51	53,80	7,61	0,92	15,57
2	1,21	12,83	57,65	10,57	1,83	15,92
3	-	19,44	51,83	6,67	1,50	20,55
4	0,47	7,66	81,36	2,85	-	7,66

Fonte: Autoria própria, 2017.

Na Figura 21 pode-se observar nos pontos marcados 1, 2, 3 e 4 respectivamente, centro, contorno e periferia do grão onde tem-se uma grande variação do teor dos elementos químicos magnésio, alumínio, silício, potássio, titânio e ferro, caracterizando um material amorfo.

O difratograma apresentado na Figura 22, representa o resultado da análise mineralógica da composição 1 a 1250 °C. Pelo método DRX é possível observar a presença das fases cristalinas Quartzo (SiO_2), Silimanita (Al_2SiO_5) e Hematita (Fe_2O_3), conforme Quadro 6.

Figura 22 – Difratograma de Raios-X da Composição 1 a 1250 °C



Fonte: Autoria própria, 2017.

Quadro 6 – Composição mineralógica obtida por meio da análise DRX da Composição 1 a 1250°C

Mineral	Fórmula Química
Quartzo	SiO_2
Silimanita	Al_2SiO_5
Hematita	Fe_2O_3

Fonte: Autoria própria, 2017.

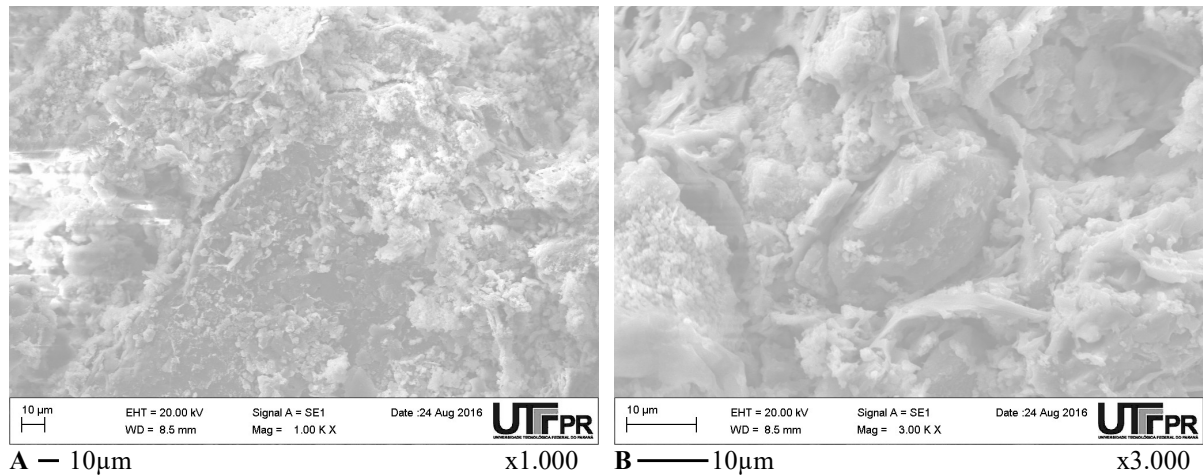
Segundo Furlani *et al.* (2013), a incorporação de areia de fundição, argila amarela e argila vermelha produziu uma cerâmica apresentando fase vítrea, sendo previamente sinterizada por uma hora a temperaturas entre 900 °C a 1140 °C.

5.3.2 Composição 7

Observando os resultados das análises apresentadas em 5.2, a composição 7, sinterizada à 900°C e 1250°C, tem bons parâmetros de resistência à flexão, retração linear, densidade e absorção de água. Sendo assim, realizaram-se análises de MEV/EDS para compreender as estruturas que se formaram após a sinterização dos corpos de prova.

A estrutura morfológica da composição 7 sinterizada a 900°C, obtida pelo microscópio eletrônico de varredura é apresentada na Figura 23.

Figura 23 – Estruturas microtopográficas de uma amostra da composição 7 sinterizada a 900°C através de MEV

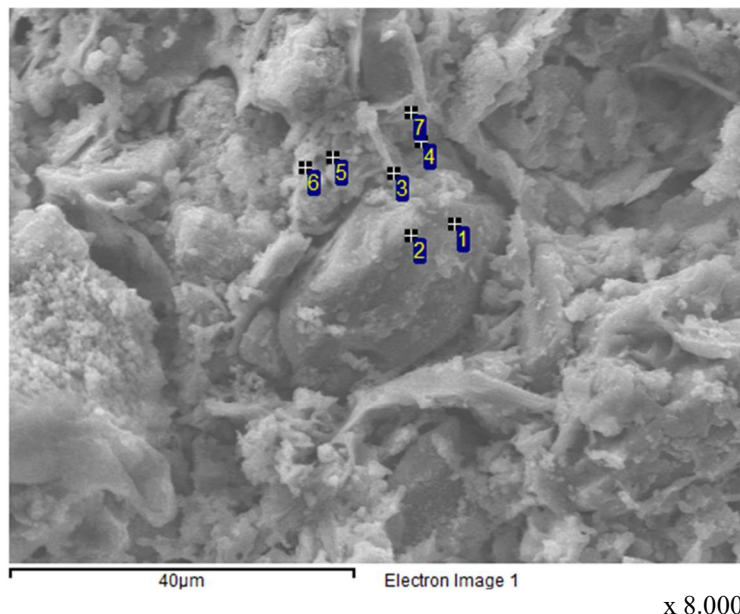


Fonte: Autoria própria, 2017.

A superfície da amostra da cerâmica 7 sinterizada a 900°C, apresenta-se elementos parcialmente agregados, com elementos visíveis Figura 23-B um grão de lodo da anodização do alumínio, conforme apresentado na Tabela 16, envolto por argila Taguá e lodo galvânico.

Na Tabela 16 estão apresentadas as análises químicas por espectroscopia de dispersão de energia de raios-x dos pontos sequenciais representados por 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 na Figura 24.

Figura 24 – Estruturas microtopográficas através de MEV com ampliação de 8.000 vezes de uma amostra da composição 7, sinterizada a 900°C, e pontos de análises da composição microquímica através do EDS



Fonte: Autoria própria, 2017.

Tabela 16 – Composição microquímica de MEV/EDS na área da Figura 24 nos pontos 1-7 da cerâmica da composição 7 sinterizada a 900 °C

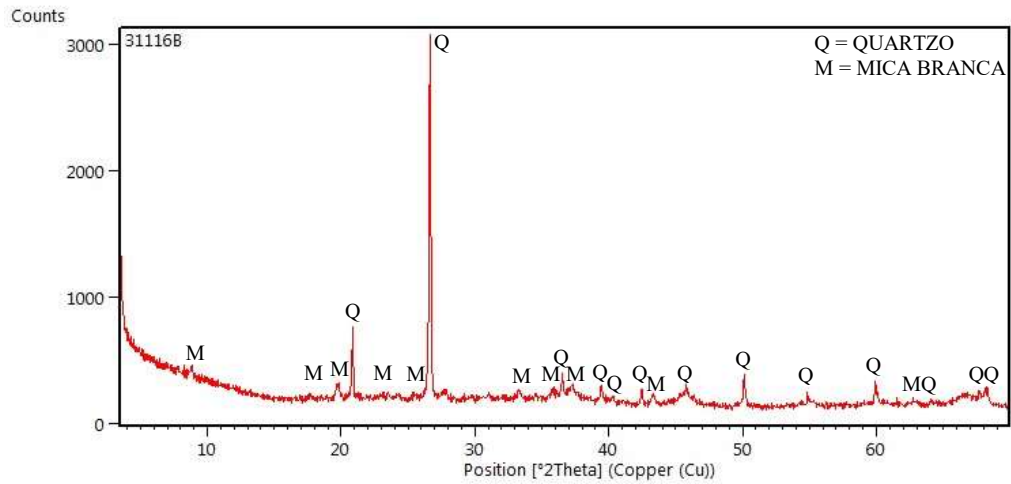
Pontos	Composição química dos pontos analisados nas Fig. 24 (% de peso)								
	Na	Mg	Al	Si	K	Ti	Fe	Ni	Cu
1	2,94	-	56,63	22,98	1,68	-	6,57	3,53	5,67
2	1,55	-	76,00	12,72	0,87	-	3,23	2,29	3,35
3	4,56	-	44,00	34,81	6,03	-	7,47	1,36	1,76
4	1,34	-	32,89	16,49	7,17	1,73	25,93	9,55	4,89
5	5,63	0,90	35,61	32,94	4,88	0,51	17,92	1,60	-
6	5,11	0,95	47,60	22,34	2,29	0,67	18,24	1,61	1,20
7	1,29	-	29,72	40,56	5,33	-	20,55	2,55	-

Fonte: Autoria própria, 2017.

Nos pontos 1-7 marcados na Figura 24, verifica-se variação entre os teores dos metais. Nestes pontos, os menores valores encontrados são titânio com percentuais de 0,67% a 1,73% e, potássio com percentuais de 0,87% a 7,17%, magnésio com percentuais de 0,90% a 0,95%. Os elementos em maior quantidade nos pontos 1-7, são o alumínio 29,72% a 76,00%, silício com 12,72% a 40,56%, o ferro com 3,23% a 25,93%, sódio com 1,29% a 4,56%, níquel com percentuais entre 1,36% e 9,55% e o cobre com percentuais entre 1,20% a 5,67%.

O difratograma apresentado na Figura 25, representa o resultado da análise mineralógica da composição 7 a 900 °C. Pelo método DRX é possível observar a presença das fases cristalinas Mica Branca (Grupo 1) e quartzo (SiO₂), conforme Quadro 7.

Figura 25 – Difratoograma de Raios-X da Composição 7 a 900 °C



Fonte: Autoria própria, 2017.

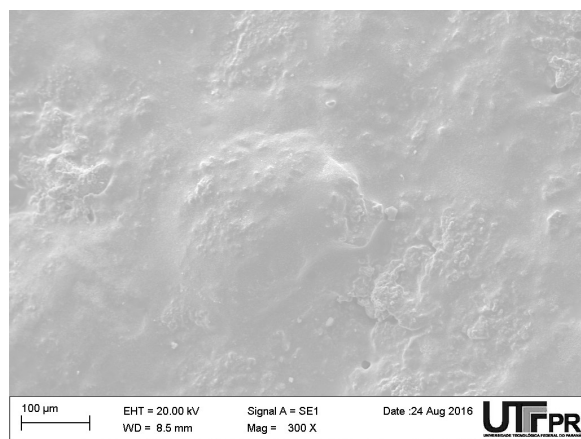
Quadro 7 - Composição mineralógica obtida por meio da análise DRX da Composição 7 a 900 °C

Mineral	Fórmula Química
Mica Branca (Grupo) ¹	-
Quartz	SiO ₂

Fonte: Autoria própria, 2017.

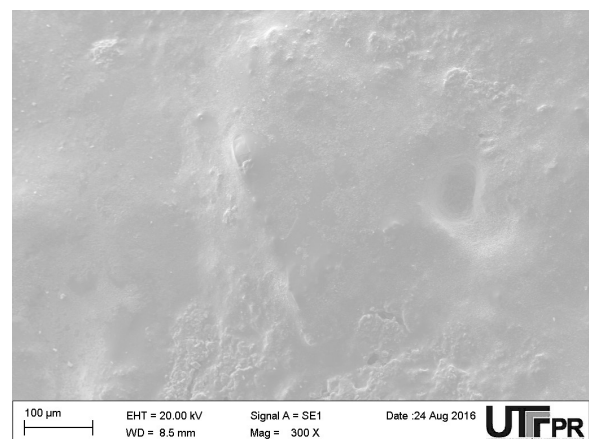
A estrutura morfológica da composição 7 sinterizada a 1250°C, obtida pelo microscópio eletrônico de varredura é apresentada na Figura 26.

Figura 26 – Estruturas microtopográficas de uma amostra da composição 7 sinterizada a 1250°C através de MEV



A — 100μm

x300



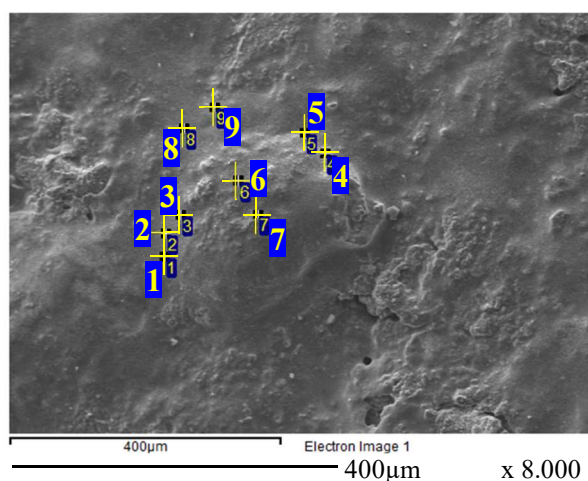
B — 100μm

x300

Fonte: Autoria própria, 2017.

Na Tabela 17 estão apresentadas as análises químicas por espectroscopia de dispersão de energia de raios-x dos pontos sequenciais representados por 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 na Figura 27.

Figura 27 – Estruturas microtopográficas através de MEV com ampliação de 8.000 vezes de uma amostra da composição 7, sinterizada a 900°C, e pontos de análises da composição microquímica através EDS



Fonte: Autoria própria, 2017.

Tabela 17 – Resultado da análise MEV/EDS na área da Figura 27 nos pontos 1-9

Pontos	Componentes químicos presentes na área da Figura 27											
	C	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu
1	-	3,82	0,57	49,03	29,66	1,86	-	0,36	-	7,49	0,88	6,32
2	-	5,73	0,58	31,59	40,28	2,83	0,41	0,51	-	5,41	0,70	11,98
3	-	5,02	-	36,86	39,28	2,99	0,42	0,64	-	5,71	0,87	8,21
4	-	-	4,18	19,51	3,33	0,50	-	-	0,93	36,39	14,64	20,53
5	-	2,19	1,12	19,48	24,03	2,33	-	-	-	9,73	2,29	27,21
6	-	5,35	0,57	31,10	49,47	4,51	-	0,45	-	5,36	0,83	7,61
7	37,39	3,17	-	25,85	24,19	1,90	0,28	0,34	-	2,91	-	2,00
8	-	6,74	0,66	18,17	52,64	4,67	0,75	1,69	-	3,32	-	11,35
9	-	5,13	0,64	27,81	39,11	2,93	0,42	0,93	-	4,46	0,67	17,90

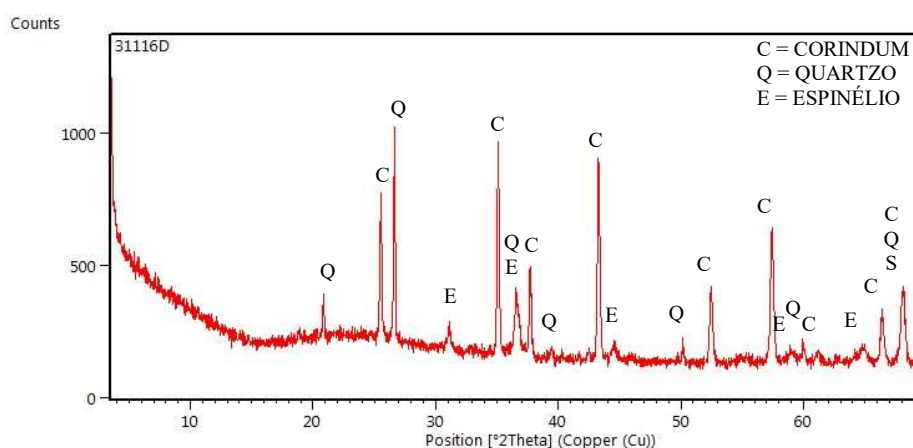
Fonte: Autoria própria, 2017.

Nos pontos 1-9 marcados na Figura 27, verifica-se variação nos teores de sódio, potássio e manganês, respectivamente nos percentuais entre 0 e 6,74%, 0,50 e 4,67% e 0 e 0,93%. Nestes pontos os menores valores encontrados são magnésio com percentuais de 0% a 4,18%, cálcio com percentuais de 0% a 0,75% e titânio com percentual de 0% a 1,69%. Os elementos em maior quantidade nos pontos 1, 4, 6 e 8, são o alumínio 18,17% a 49,03%, o ferro com percentuais entre 2,91% a 36,39%, o carbono entre 0% e 37,39% e o silício com percentuais entre 3,33% entre 52,64%.

O níquel variou entre 0% e 14,64 e o cobre com percentual entre 2,00% e 27,21%. Devido a grande variação dos elementos químicos analisados caracterizou-se um material amorfo.

O difratograma apresentado na Figura 28, representa o resultado da análise mineralógica da composição 7 a 1250 °C. Pelo método DRX é possível observar a presença das fases cristalinas Corindum (Al_2O_3), Quartzo (SiO_2) e Espinélio (Grupo), conforme Quadro 6.

Figura 28 – Difratograma de Raios-X da Composição 7 a 1250 °C



Fonte: Autoria própria, 2017.

Quadro 8 – Composição mineralógica obtida por meio da análise DRX da Composição 7 a 1250 °C

Mineral	Fórmula Química
Corindum	Al_2O_3
Quartzo	SiO_2
Espinélio (Grupo)	-

Fonte: Autoria própria, 2017.

Na Tabela 18 estão apresentadas as análises das concentrações de metais em extrato de lixiviado das composições 1 e 7.

Tabela 18 – Concentração de metais em extrato lixiviado das composições 1 e 7 sinterizadas à 900°C e 1250°C

Elementos	Concentração de metais (mg/L)				
	NBR 10004	Comp. 1 900 °C	Comp. 1 1.250°C	Comp. 7 900 °C	Comp.7 1.250°C
Ca	-	2,92	1,64	3,78	4,87
Cr	0,05	0,05	-	0,31	-
Cu	2,00	0,21	-	11,03	8,67
Fe	0,30	4,53	4,79	0,81	14,00
Ni	-	0,17	0,17	2,14	0,95
Pb	0,01	0,57	0,57	0,43	0,57
Zn	5,00	0,42	0,43	1,27	0,73
Al	0,20	24,30	14,27	22,28	23,85

Fonte: Autoria própria, 2017.

Os resultados de lixiviação apresentados na Tabela 18 demonstram que as cerâmicas obtidas possuem um elevado nível de lixiviação com relação aos metais pesados estudados, com exceção do zinco que está abaixo dos valores citados na NBR 10.004 (ABNT, 2004), os valores que atendem a norma estão em negrito.

Na amostra de cerâmica referente a composição 1, com 20% de areia de fundição e 80% de argila Taguá, pode-se observar uma sensível redução dos níveis de metais lixiviados para o cálcio, cromo, cobre, níquel e alumínio. Se manteve no mesmo parâmetro de lixiviação o chumbo e o ferro aumentaram, isso se deve a diferença de temperatura de sinterização e interação entre as partículas.

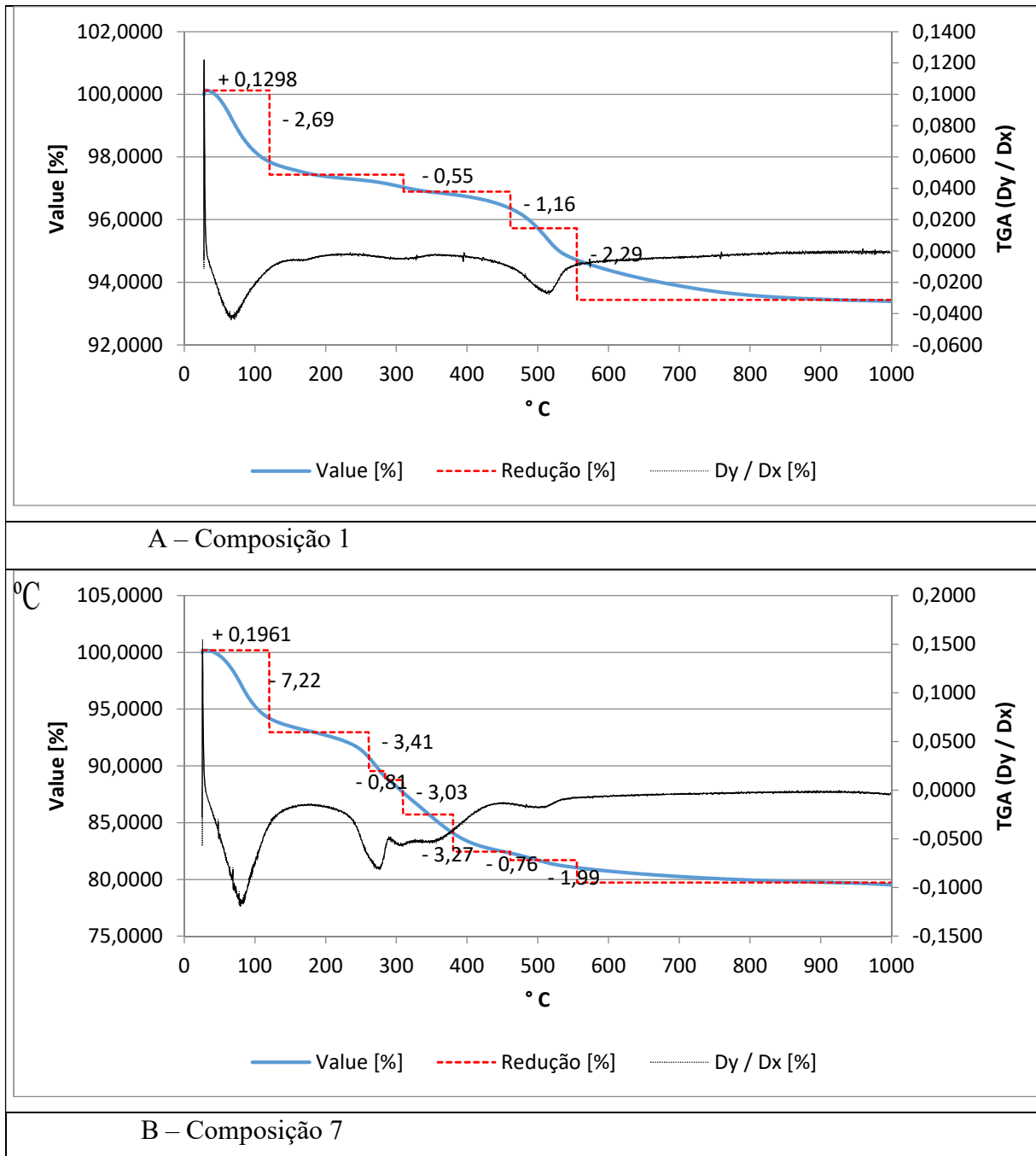
A amostra de cerâmica referente a composição 7, com 5% de logo galvânico, 50% de lodo de anodização do alumínio e 45% de argila Taguá, pode-se observar um aumento dos metais: cálcio, ferro, chumbo e uma diminuição do cromo, cobre, níquel, zinco e alumínio.

Os limites de tolerância para os metais cálcio e níquel ainda não foram definidos pela NBR 10.004 (ABNT, 2004), porém a redução do níquel nas duas composições e a redução do cálcio na composição 1, entende-se que as ligações químicas destes e dos demais metais deram resultados positivos.

Normalmente o teor de metais lixiviados aumentam com a adição dos mesmos a massa cerâmica e diminuem com o aumento da temperatura de sinterização (CAMARGO; PORTELA; YOSHIMURA, 2005).

As curvas de análise TGA/DSC apresentam as mudanças de fases nas cerâmicas, conforme apresentadas na Figura 29.

Figura 29 – Mapeamento TGA/DSC das Composições 1 e 7



Fonte: Autoria própria, 2017.

A Figura 29-A apresenta as curvas de TGA/DSC da composição 1 (80% argila Taguá e 20% areia de fundição), a curva de DSC apresenta um pico endotérmico em 84 °C correspondente a liberação da água livre e um outro pico endotérmico em 191 °C devido a desidratação dos hidróxidos existentes, tais como a gibsitá. Em torno de 350 °C provavelmente da queima

da matéria orgânica, e em torno de 525 °C provavelmente temos a liberação da água constituinte dos argilominerais.

O peso inicial da amostra foi 53,5400 mg, chegando a 50,0050 mg após o ensaio com uma perda de 3,535 mg ou seja 6,6 %.

A Figura 29-B apresenta as curvas de TGA/DSC da composição 7 (5% lodo galvânico, 50% lodo de anodização do alumínio e 45% de argila Taguá), a curva de DSC apresenta um pico endotérmico em 94 °C correspondente a liberação da água livre e um outro pico endotérmico em 191 °C devido a desidratação dos hidróxidos existentes, tais como a gibsitita.

Para Garcia *et al.* (2015), a caulinita formada pelo processo de degradação da illita, apresenta significativa perda de massa entre 300 e 550 °C.

Em torno de 350 °C ocorre a queima da matéria orgânica e em torno de 525 °C tem-se a liberação da água constituinte dos argilominerais.

O peso inicial da amostra foi 37,0274 mg chegando a 29,4514 mg após o ensaio com uma perda de 7,576 mg ou seja 20,46 %.

6 CONCLUSÕES

1. Nesta pesquisa foram utilizadas quatro matérias-primas sendo: lodo galvânico, lodo de anodização do Alumínio, areia de fundição e argila Taguá, caracterizadas as matérias-primas por FRX, DRX, MEV com EDS, perda ao fogo e teor de umidade. O FRX das matérias-primas apresentou como principais compostos: NiO, Al₂O₃ e SiO₂, através do DRX podemos observar a presença de Calcopirita, Tenorita, Boemita, Gibsita, Dawsonite, Natrita, Quartzo e Ilita. Através do MEV com EDS constatou-se que as matérias-primas constituem materiais amorfos.
2. Foram desenvolvidas 7 composições, totalizando 280 corpos de prova, sinterizados há 8 temperaturas entre 900 - 1250 °C. As matérias-primas empregadas nas diferentes proporções: Lodo Galvânico (0-10%), Lodo de Anodização do Alumínio (0-75%), Areia de Fundição (0-20%) e a ArgilaTaguá (0-80%). As cerâmicas passaram por ensaios de resistência de ruptura a flexão, retração linear, densidade aparente e absorção de água.
3. Os melhores resultados obtidos nesta pesquisa apareceram na composição 1 (80% argila Taguá e 20% areia de fundição) e composição 7 (5% lodo galvânico, 50% lodo de anodização do Alumínio e 45% de argila Taguá). Em ambas composições foram realizados ensaios de DRX, MEV com EDS e Lixiviação, nas temperaturas de 900 °C e 1250 °C e ainda TGA/DSC.
4. A composição 1 apresentou os seguintes resultados: módulo de resistência a flexão 5,68 e 12,98 MPa, retração linear de 3,79 e 9,03%, densidade de 1,88 e 2,07 g/cm³, absorção de água de 11,74 e 1,03%. Enquanto que a composição 7 apresentou: módulo de resistência a flexão 1,40 e 26,81 MPa, retração linear de 2,52 e 21,12%, densidade de 1,26 e 2,09 g/cm³, absorção de água de 33,88 e 1,96%.
5. O estudo dos processos físico-químicos dos materiais, pelos métodos DRX, MEV, EDS, das composições 1 e 7 após a sinterização demonstram a formação de novas estruturas como a Mica, Silimanita, Hematita, Corindum e Espinélio. Através do MEV com EDS verificou-se que o material formado é amorfo.
6. Os resultados do teste de lixiviação demonstraram que uma parte dos metais foi imobilizada, entretando ainda restaram traços de Pb, Cu, Al e Fe acima do permitido pela norma NBR 10.004 (ABNT, 2004). É necessário fazer ajustes na quantidade dos resíduos e na forma de combinação entre os mesmos ou aumentar a temperatura de sinterização para obter melhores resultados.

7. No ensaio de Termogravimetria e Calorimetria Exploratória de Varredura pode-se constatar a presença de vários picos entre eles a perda de água livre, de água intersticial, queima da materia orgânica, desidratação dos óxidos existentes e degradação da ilita. O principal objetivo da pesquisa foi a criação de um material cerâmico com base em resíduos da indústria metal-mecânica e sua comparação com a cerâmica tradicionalmente utilizada pela construção civil, estando este adequadamente concretizado.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o crescente interesse por pesquisas na área de reutilização de resíduos e desenvolvimento de novas tecnologias a expectativa é que sejam regulamentadas novas leis e efetivamente o uso dos resíduos na construção civil se torne uma prática adotada.

Levando em conta a preservação dos recursos naturais sugere-se para trabalhos futuros:

- O estudo da incorporação do lodo galvânico no máximo em 5% a massa cerâmica, utilizado neste caso como aditivo. Levando em conta a pequena demanda de produção.
- A produção de cerâmicas a base de argila e areia comum para comparação com as cerâmicas a base de resíduos;
- Fazer o ensaio de lixiviação das misturas dos compósitos cerâmicos antes da sinterização, para ter dados de qual percentual foi inertizado após a sinterização;
- Realizar o ensaio de compressão da cerâmica;
- Verificar a legislação ambiental para o registro do material como aditivo cerâmico.

REFERÊNCIAS

ABDURAKHMANOV, A. K.; ÉMINOV, A. M.; MASLENNIKOVA, G. N. **Use of galvanic slime in production of ceramic facade tiles.** Glass and ceramics, v. 57, n. 11-12, p. 385-386, 2000.

ALONSO-SANTURDE, R. *et al.* **Valorization of Foundry Sand in Clay Bricks at Industrial Scale.** Journal of Industrial Ecology, 14: 217–230, 2010.

ALONSO-SANTURDE, R. *et al.* **Recycling of foundry by-products in the ceramic industry: Green and core sand in clay bricks.** Construction and Building Materials, v. 27, n. 1, p. 97-106, 2012.

ALVES, L.C.; SEO, E.S.M.; **Caracterização do resíduo sólido proveniente do processo galvânico para valoração econômica ambiental.** Engenharia Sanitária Ambiental, v.19 n.4, p. 423-434, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.004: **Resíduos sólidos – Classificação.** Rio de Janeiro, 2004. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.005: **Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos.** Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15.270-2: **Componentes cerâmicos. Parte 2: Blocos cerâmicos para alvenaria estrutural e de vedação – Terminologia e requisitos.** Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15.270-3: **Componentes cerâmicos. Parte 3: Blocos cerâmicos para alvenaria estrutural e de vedação – Métodos de ensaio.** Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6136: **Blocos vazados de concreto simples para alvenaria.** Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7.170: **Tijolo maciço cerâmico para alvenaria.** Rio de Janeiro, 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 5.014:2012: **Produtos refratários conformados densos e isolantes -Determinação do modulo de ruptura à temperatura ambiente**. Rio de Janeiro, 2012.

BORGO, S. C. **Minimização e reciclagem de lodo galvânico e poeira de jateamento**. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2005.

BORLINI, M.C. **Cerâmicas preparadas a partir de argila sedimentar com adição de cinzas da matéria orgânica do lixo e da celulignina do processo de pré-hidrólise de biomassas: propriedades mecânicas e inertização de metais pesados**. 186 f. Tese de Doutorado. São Paulo (Estado). Secretaria de Desenvolvimento. Faculdade de Engenharia Química de Lorena. 2002.

BRATSKAYA, S. Y. *et al.* **Heavy metals removal by flocculation/precipitation using N-(2-carboxyethyl) chitosans**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 339, n. 1, p. 140-144, 2009.

CABRAL JUNIOR, M. *et al.* **Argila para cerâmica vermelha**. Rio De Janeiro: CETEM, 2008. 25 p. Comunicado Técnico.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência dos materiais: uma introdução**. 7ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

CAMARGO, A. C.; PORTELA, J. C. S.; YOSHIMURA, H.N. **Adição de metais tóxicos a massas cerâmicas e avaliação de sua estabilidade frente a agente lixiviante. Parte 1: avaliação das características físicas**. *Cerâmica Industrial*, v. 10, n. 3, p. 39-46, 2005.

CAPATINA, C.; SIMONESCU, C.M. **Researches regarding the vitrification of a galvanic waste**. *Revista de Chimie*, 58 (8), pp. 747-750, 2007.

COSTA, M. G. C. **Valorização de resíduos industriais na formulação de produtos e pigmentos cerâmicos: Processamento e desenvolvimento de cor**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais), Aveiro, 2009.

CUI, J; ZHANG, L. **Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review**. *Journal of hazardous materials*, v. 158, n. 2, p. 228-256, 2008.

DANG, X. *et al.* **Basic Physical and Chemical Properties and Combustion Characteristics of the Chelating Galvanics Sludge.** Acta Scientiae Circumstantiae, Shaanxi, 2015.

ERDEM, M; TUMEN, F. **Chromium removal from aqueous solution by the ferrite process.** Journal of hazardous materials, v. 109, n. 1, p. 71-77, 2004.

FURLANI, E. *et al.* **Possible use of waste olivine powders from a foundry process into the ceramic industry: Sintering behaviour of olivine, kaolin and their blends.** Ceramics International, v. 39, n. 2, p. 1257-1263, 2013.

FURLANI, E. *et al.* **Preparation and characterization of sintered ceramics made with spent foundry olivine sand and clay.** Ceramics International, v. 38, n. 4, p. 2619-2625, 2012.

GARCIA, E. *et al.* **Evaluation of the pozzolanic activity of heavy clay ceramic waste from main ceramic clusters of S. Paulo State, Brazil.** Cerâmica, v. 61, n. 358, p. 251-258, 2015.

GUIDOLIN, M. A. **Cerâmica com lodo de indústria de placa de circuito impresso, lama vermelha de tratamento de bauxita e escória siderúrgica.** Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

JANDOVA, J; MAIXNER, J; GRYGAR, T. **Reprocessing of zinc galvanic waste sludge by selective precipitation.** Ceramics, v. 46, n. 2, p. 52-55, 2002.

KLITZKE, W. **Utilização de lodo primário de indústria de papel na produção de cerâmica vermelha.** 2012. 76f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2012.

LEVITSKII, I. A; POZNYAK, A. I. **Thermophysical Characteristics of Furnace Tiles Obtained Using Galvanic Production Wastes.** Glass and Ceramics, v. 72, Issue 3, p. 130-134, 2015.

LI, Z. *et al.* **Synthesis and characterization of cobalt doped green ceramic pigment from tannery sludge.** Ceramics International, v. 41, n. 10, p. 12693-12699, 2015.

LIN, D. *et al.* **Effects of waste glass and waste foundry sand additions on reclaimed tiles containing sewage sludge ash.** Environmental Technology, n. just-accepted, p. 1-31, 2017.

MAGALHÃES, J. M. *et al.* **Role of the mixing conditions and composition of galvanic sludges on the inertization process in clay-based ceramics.** Journal of Hazardous Materials, v. 106, Issues 2–3, 30, p. 169–176, 2004.

MAGALHAES, J. M. *et al.* **Physical and chemical characterisation of metal finishing industrial wastes.** Journal of Environmental Management, v. 75, n. 2, p. 157-166, 2005.

MÁS, E. **Qualidade e tecnologia em cerâmica vermelha.** Editora Pólo Produções LTDA, São Paulo, v. 28, 2002.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. de A.; FERREIRA, H. C. **O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativ como matérias-primas cerâmicas alternativas.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 6, n. 2, p. 303-313, 2002.

MOREIRA, J. M. S.; FREIRE, M. N.; HOLANDA, J. N. F. **Utilização de resíduo de serragem de granito proveniente do estado do Espírito Santo em cerâmica vermelha (Utilization of granite sawing waste from Espírito Santo state in red ceramic).** Cerâmica, v. 49, p. 262-267, 2003.

MYMRINE, V. *et al.* **Red ceramics from composites of hazardous sludge with foundry sand, glass waste and acid neutralization salts.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 4, n. 1, p. 753-761, 2016.

MYMRINE, V. *et al.* **Red ceramics enhancement by hazardous laundry water cleaning sludge.** Journal of Cleaner Production, 2016.

OSÍŃSKA, M.; ŚLOSARCZYK, A. **Stabilization of post-galvanic sludge using portland cement and silica fume.** Archives of Environmental Protection, v. 35, p. 117-125, 2009.

PEDROSO, A. M. **Utilização de resíduo catalítico de uma unidade de craqueamento petroquímico para fabricação de blocos cerâmicos.** 2012. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2012.

PEDROSO, D. E. **Compósitos a base de resíduos de concreto, lodo de anodização de alumínio e resíduos da produção de cal.** Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

PÉREZ-VILLAREJO, L. *et al.* **Valorization and inertization of galvanic sludge waste in clay bricks.** Applied Clay Science, v. 105–106, p. 89–99, 2015.

PRAXEDES, P. B. **Aplicação da borra da tinta automotiva na produção de cerâmica branca refratária**. 2014. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2014.

RAUPP-PEREIRA, F. *et al.* **Ceramic formulations prepared with industrial wastes and natural sub-products**. *Ceramics International*, v. 32, n. 2, p. 173-179, 2006.

RAUPP-PEREIRA, F. *et al.* **Extrusion and property characterisation of waste-based ceramic formulations**. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, n. 5, p. 2333-2340, 2007.

RIBEIRO, R. A. C. **Desenvolvimento de novos materiais cerâmicos a partir de resíduos industriais metal-mecânicos**. 2008. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2008.

SANTOS, C. F. G. **O efeito da adição de lodo de lavanderia industrial em material cerâmico**. 2013. 63 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2013.

SETHU, V. S.; AZIZ, A. R.; AROUA, M. K.; **Recovery and reutilisation of copper from metal hydroxide sludges**. *Clean Technologies and Environmental Policy*, v. 10, Issue 2, p. 131-136, 2008.

SHIH, K.; WHITE, T.; LECKIE, J. O. **Spinel formation for stabilizing simulated nickel-laden sludge with aluminum-rich ceramic precursors**. *Environmental science & technology*, v. 40, n. 16, p. 5077-5083, 2006.

SILVA, J. B. **Avaliação da potencialidade dos resíduos de gesso de revestimento incorporados em formulações de massas cerâmicas**. 136 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

SILVA, A. C. *et al.* **Incorporation of Galvanic Waste (Cr, Ni, Cu, Zn, Pb) in a Soda-Lime-Borosilicate Glass**. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 91, n. 4, p. 1300-1305, 2008.

SILVA, J. *et al.* **Leaching behaviour of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media**. *Journal of hazardous materials*, v. 121, n. 1, p. 195-202, 2005.

TALLINI JR, V. M.; MYMRINE, V.; RIBEIRO, R. A. C. **HAZARDOUS INDUSTRIAL WASTES AS THE MAIN COMPONENTS OF RED CERAMICS PRODUCTION.** Journal of Exact Sciences, v. 14, n. 2, 2009.

TANG, Y. *et al.* **Copper stabilization via spinel formation during the sintering of simulated copper-laden sludge with aluminum-rich ceramic precursors.** Environmental science & technology, v. 45, n. 8, p. 3598-3604, 2011.

TELOEKEN, A. C. **Utilização de lodo galvânico como matéria-prima em cerâmica vermelha: obtenção, caracterização de propriedades tecnológicas e aspectos ambientais.** 2011. 72 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2011.

TOLEDO, E. B. S. **Método de utilização de areia de fundição e resíduos de poeira de jateamento (microesferas de vidro) para produzir cerâmica vermelha.** 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2006.

TRAVAR, I. *et al.* **Assessing the environmental impact of ashes used in a landfill cover construction.** Waste management, v. 29, n. 4, p. 1336-1346, 2009.

VILARINHO, C.; CASTRO, F.; RIBEIRO, A. **Small sized pilot scale experiments on the recovery cooper and nickel hydroxide from galvanic sludge.** 2011.

YILMAZ, M. S. *et al.* **The kinetics and thermodynamics of nickel adsorption from galvanic sludge leachate on nanometer titania powders.** Research on Chemical Intermediates, Volume 41, Issue 3, p. 1499-1515, 2015.

YOSHIMURA, H. N.; CAMARGO, A. C.; PORTELA, J. C. S. **Adição de Metais Tóxicos a Massas Cerâmicas e Avaliação de sua Estabilidade frente a Agente Lixivante. Parte 2: Lixiviação.** Cerâmica Industrial, v. 10, n. 4, p. 35-40, 2005.

ZHANG, H; HE, P.; SHAO, L. **Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration in Shanghai.** Journal of Hazardous Materials, v. 156, n. 1, p. 365-373, 2008.

ZHONGFU LI, Y.D. *et al.* **Synthesis and characterization of cobalt doped green ceramic pigment from tannery sludge.** Ceramics International, Volume 41, Issue 10, Part A, Pages 12693–12699, 2015.