

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO E LICENCIATURA EM QUÍMICA**

TAMIRES LANDO

**INCORPORAÇÃO DO LODO GALVÂNICO NA PRODUÇÃO DE
CERÂMICA VERMELHA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2013

TAMIRES LANDO

**INCORPORAÇÃO DO LODO GALVÂNICO NA PRODUÇÃO DE
CERÂMICA VERMELHA**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Profa. Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha

FOLHA DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado
**INCORPORAÇÃO DO LODO GALVÂNICO NA PRODUÇÃO DE CERÂMICA
VERMELHA**
foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora Nº 058B2
de 2013.

Fizeram parte da banca os professores.

Raquel Dalla Costa da Rocha

Henrique Emilio Zorel Junior

Elidia Aparecida Vetter Ferri

DEDICATÓRIA

A meus pais, irmã e amigos próximos, que estiveram ao meu lado durante a
realização desta pesquisa.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a professora orientadora Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha por ter me orientado de maneira clara e objetiva.

Agradeço também a responsável técnica do laboratório de Química da UTFPR – Campus Pato Branco, Edenes Maria Schrrrol Loss pelo espaço cedido.

Do mesmo modo agradeço aos estagiários do laboratório pela disponibilização dos devidos materiais e reagentes solicitados para realização deste.

A Central de Análises pela disponibilização do aparelho de análise térmica.

Ao Departamento Acadêmico de Química da Universidade Federal do Paraná pela disponibilização do aparelho de espectroscopia de infravermelho.

E por fim, agradeço a minha família e as minhas amigos pelo apoio e motivação, pois sem os seus auxílios seria muito difícil concretizar mais esta etapa de minha vida.

EPÍGRAFE

“Em todas as coisas o sucesso depende de uma preparação prévia, e sem tal
preparação o falhanço é certo.”
(CONFÚCIO)

RESUMO

LANDO, Tamires. Incorporação do lodo galvânico na produção da cerâmica vermelha. 2013. 55f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2013.

Uma das problemáticas para a sociedade atualmente é a excessiva geração de resíduos, pois muitos desses resíduos contêm metais pesados, tais como o Níquel (Ni), Zinco (Zn), Cobre (Cu), Cromo (Cr) e Chumbo (Pb) que não são armazenados corretamente em muitos casos, acumulando-se no meio ambiente e levando a desastres ambientais. O resíduo da indústria de galvanoplastia é um exemplo destes, pois possui vários metais pesados em sua composição, também é de alta inflamabilidade, corrosividade, reatividade e patogenicidade, ou seja, que pode apresentar riscos à saúde pública e ao ambiente. Nesse contexto, esse projeto visou realizar a diminuição desses resíduos armazenados através da incorporação do resíduo da indústria de galvanoplastia na cerâmica vermelha.

Palavras-chave: Metais pesados. Resíduo de galvanoplastia. Argila.

ABSTRACT

LANDO, Tamires. Incorporation of galvanic sludge in the production of red ceramic. 2013. 55f. Completion of course work (BS in Chemistry). Federal Technological University of Paraná. Pato Branco, 2013.

One of the problems for society today is the excessive generation of waste, since many of these wastes contain heavy metals, such as nickel (Ni), zinc (Zn), copper (Cu), chromium (Cr) and lead (Pb) which are not stored correctly in many cases, accumulating on the environment, leading to environmental disasters. The residue from the electroplating industry is one such example, it has several toxic heavy metals in its composition, is also high flammability, corrosivity, reactivity, and pathogenicity, ie, that can pose risks to public health and the environment. In this context, this project aimed to carry out the reduction of waste stored by the incorporation of the residue from the electroplating industry in red ceramic.

Keywords: Heavy metals. Residue electroplating. Argil.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Reação química da difenilcarbazida com o cromo..... | 23 |
| Figura 2 - Curva padrão de cromo utilizada para os cálculos..... | 24 |
| Figura 3- Molde utilizado para confecção dos corpos de prova | 25 |
| Figura 4 – Curvas de TG/DTA da amostra de argila utilizada nos experimentos. | 30 |
| Figura 5 - Infravermelho da argila. | 31 |
| Figura 6 - Estrutura molecular da argila. | 32 |
| Figura 7 – Curvas de TG/DTA das amostras de lodo galvânico utilizados nos experimentos..... | 34 |
| Figura 8 - Curvas TG/DTA das proporções de lodo nas misturas com argila. (a) M511.001- 5% de lodo, (b) M1511.001 - 15% de lodo e (c) M2511.001 – 25% de lodo. | 35 |
| Figura 9 - Infravermelho do lodo. | 36 |
| Figura 10 - Corpos de prova com 5% de lodo na argila. 1) Após moldagem; 2) Após secagem a 110 °C; 3) Após queima a 1100 °C. | 38 |
| Figura 11 - Corpos de prova com 15% de lodo na argila. 1) Após moldagem; 2) Após secagem a 80 °C; 3) Após queima a 1000 °C. | 38 |
| Figura 12 - Corpos de prova com 25% de lodo na argila. 1) Após moldagem; 2) Após secagem a 110 °C; 3) Após queima a 1100 °C. | 38 |
| Figura 13 - Análise de absorção de água das amostras e o limite mínimo e máximo permitido pela NBR 15270-3. | 39 |
| Figura 14 - Processo de lixiviação realizado com as amostras..... | 40 |
| Figura 15 – Análise da lixiviação nas amostras e seu limite máximo segundo a NBR 10004. | 41 |
| Figura 16 - Processo de solubilização do que e o que se retira. | 42 |
| Figura 17 - Análise da solubilização nas amostras e seu limite máximo segundo a NBR 10004..... | 43 |
| Figura 18 - Gráfico de Pareto da análise de absorção de água. *As variáveis que se encontram na cor cinza claro tendem ao nível -1 e as que se encontram na cor cinza escuro tendem ao nível +1. | 45 |
| Figura 19 - Linhas de contorno para planejamento fatorial 2 ³ - variável concentração de lodo (%) por temperatura de secagem (°C)..... | 46 |

| | |
|--|----|
| Figura 20 - Linhas de contorno para o planejamento fatorial 2^3 - concentração de lodo (%) por temperatura de queima ($^{\circ}\text{C}$)..... | 47 |
| Figura 21 - Linhas de contorno para o planejamento fatorial 2^3 , variável temperatura de secagem ($^{\circ}\text{C}$) por temperatura de queima ($^{\circ}\text{C}$). | 47 |
| Figura 22 - Gráfico de Pareto referente às variáveis e suas interações na análise de lixiviação de resíduos. * As variáveis que se encontram na cor cinza claro tendem ao nível -1 e as que se encontram na cor cinza escuro tendem ao nível +1..... | 49 |
| Figura 23 - Linhas de contorno para planejamento fatorial 2^3 - variável concentração de lodo (%) por temperatura de secagem ($^{\circ}\text{C}$)..... | 50 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Níveis das Variáveis Independentes: Porcentagem de lodo na mistura, temperatura de secagem e temperatura de queima..... | 24 |
| Tabela 2 – Códigos de Identificação dos corpos de prova..... | 25 |
| Tabela 3 - Caracterização físico-química da argila. | 29 |
| Tabela 4 - Características físico-químicas do lodo galvânico..... | 33 |
| Tabela 5 - Quantificação de cromo nas amostras. | 37 |
| Tabela 6 – Resultado da Absorção de água nas amostras..... | 39 |
| Tabela 7 – Resultados da lixiviação nas amostras tendo como resultado a concentração de cromo no sobrenadante. | 41 |
| Tabela 8 - Resultados da solubilização nas amostras tendo como resultado a concentração de cromo no sobrenadante. | 43 |
| Tabela 9 – Resultados da retração linear nas amostras. | 44 |
| Tabela 10 - Análise de regressão da superfície de resposta da absorção de água nas amostras..... | 45 |
| Tabela 11 - Análise de regressão da superfície de resposta da retração linear nas amostras..... | 48 |
| Tabela 12 - Análise de regressão da superfície de resposta da lixiviação de resíduos dos corpos de prova..... | 49 |
| Tabela 13- Análise de regressão da superfície de resposta da solubilização de resíduos nas amostras. | 51 |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 14 |
| 2 OBJETIVOS | 15 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL | 15 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 15 |
| 3 REFERENCIAL TEÓRICO | 16 |
| 3.1 LODO GALVÂNICO | 16 |
| 3.2 CROMO..... | 17 |
| 3.3 ARGILA | 18 |
| 4 METODOLOGIA | 20 |
| 4.1 AMOSTRAGEM DOS MATERIAIS | 20 |
| 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS | 20 |
| 4.2.1.1 Determinação da Densidade e pH | 20 |
| 4.2.1.2 Determinação da Umidade..... | 21 |
| 4.2.1.3 Determinação da Matéria Orgânica..... | 21 |
| 4.2.1.4 Análise térmica..... | 22 |
| 4.2.1.6 Quantificação do Cromo..... | 22 |
| 4.3 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA..... | 24 |
| 4.4 MOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA..... | 25 |
| 4.5 SECAGEM DOS CORPOS DE PROVA..... | 26 |
| 4.6 QUEIMA DOS CORPOS DE PROVA | 26 |
| 4.8 VARIÁVEIS RESPOSTA PARA O PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL | 26 |
| 4.8.1 Absorção de Água..... | 26 |
| 4.8.2 Lixiviação..... | 27 |
| 4.8.3 Solubilidade de resíduos | 27 |
| 4.8.4 Retração Linear..... | 28 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 29 |
| 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS | 29 |
| 5.1.1 Caracterização físico-química da argila..... | 29 |
| 5.1.2 Análise térmica da argila | 30 |
| 5.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho da argila..... | 31 |
| 5.1.4 Quantificação de cromo na argila..... | 32 |

| | |
|--|-----------|
| 5.1.5 Caracterização físico-química do Logo Galvânico | 32 |
| 5.1.6 Análise térmica do lodo | 33 |
| 5.1.7 Espectroscopia na região do infravermelho do lodo..... | 36 |
| 5.1.8 Quantificação de cromo no lodo e suas misturas..... | 37 |
| 5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA..... | 37 |
| 5.2.1 Moldagem, secagem e queima dos corpos de prova | 37 |
| 5.2.2 Absorção de água | 38 |
| 5.2.3 Lixiviação de resíduos | 40 |
| 5.2.4 Solubilização de resíduos..... | 42 |
| 5.2.5 Retração linear | 44 |
| 5.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL..... | 44 |
| 5.3.1 Absorção de água | 44 |
| 5.3.2 Retração linear dos corpos de prova..... | 48 |
| 5.3.3 Lixiviação de resíduos | 48 |
| 5.3.4 Solubilização de resíduos..... | 50 |
| CONCLUSÃO | 52 |
| REFERÊNCIAS..... | 53 |

1 INTRODUÇÃO

A atividade industrial possui geração de capital por intermédio de bens de consumo. Para isto a indústria recorre aos mais diversos processos e tecnologias para a obtenção dos produtos desejados, mas estes processos geram quantidades grandes de resíduos industriais que são em muitos casos, de natureza ambientalmente perigosa.

Um exemplo dessas indústrias é a de galvanoplastia, que gera resíduos ácidos e com elevadas concentrações de metais pesados, como o Níquel (Ni), Zinco (Zn), Cobre (Cu), Cromo (Cr) e Chumbo (Pb). Dentre os contaminantes, os metais diferenciam-se de muitos outros produtos tóxicos, por não serem biodegradáveis sendo acumulados no ambiente, principalmente no solo e sedimentos de ecossistemas aquáticos (SALES, 2009).

Estes resíduos, muitas vezes, por não terem destinação adequada, acumulam-se no ambiente, tornando-se potenciais causadores de desastres ambientais. Eles devem ser minimizados de uma maneira economicamente viável ou armazenados.

Dessa forma, o trabalho proposto tem como objetivo avaliar a incorporação deste resíduo de galvanoplastia em cerâmica vermelha, para a redução em seu armazenamento e a diminuição de sua contaminação ao meio ambiente e ao homem.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo a redução do descarte do lodo galvânico, por meio da incorporação deste resíduo no processo de fabricação de cerâmica vermelha.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para que o objetivo geral seja alcançado, alguns objetivos específicos devem ser desempenhados, são eles:

- Caracterizar o lodo galvânico, as proporções de lodo/argila e a argila empregada através de ensaios físico-químicos, análise térmica, espectroscopia de infravermelho e quantificação de cromo;
- Preparar os corpos de prova;
- Avaliar por planejamento experimental a melhor condição de incorporação em função da proporção de lodo na produção da cerâmica vermelha, de temperatura de secagem e de sinterização do processo, tendo como variáveis respostas a retração linear, absorção de água nos corpos de prova, e testes de lixiviação e solubilização.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

O aumento da população e a conseqüente industrialização são motivos da multiplicação dos resíduos, tanto do ponto de vista doméstico quanto industrial. O tratamento não adequado desta quantidade de resíduos pode representar em um aumento na degradação ambiental em detrimento da qualidade de vida (BORGGO, 2005).

Segundo BORGGO (2005), como resultantes do processo de produção industrial têm-se as cinzas, óleos, metais, vidros, plásticos, orgânicos, além de lodos. Esses resíduos podem ou não apresentar periculosidade, dependendo das suas características.

O lodo galvânico apresenta em sua composição, metais potencialmente tóxicos, tais como Cromo (Cr), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Zinco (Zn) e Chumbo (Pb) considerados tóxicos e por esse motivo têm seu descarte normal no ambiente, proibido pela legislação (SILVA, 2004).

3.1 LODO GALVÂNICO

O processo galvânico consiste na deposição de uma fina camada metálica sobre uma superfície, geralmente metálica, por meios eletroquímicos, a partir de uma solução diluída do sal do metal correspondente, a fim de conferir um efeito de maior proteção superficial e decorativo (TOIGO, 2009).

É um processo crítico no que diz respeito à emissão de poluentes no meio ambiente, tanto no aspecto de grandes volumes de descartes, como também pelas suas características químicas, as quais são prejudiciais ao meio ambiente e aos seres humanos se descartados inadequadamente (BORGGO, 2005).

Os metais geralmente utilizados para produzir revestimentos galvanizados são Cr, Sn, Cu, Zn, Ni, Pb, Cd e Fe; e para fins especiais, Ag, Au e Pt (TELOEKEN, 2011).

Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 10004 (2004), o lodo galvânico é considerado um resíduo classe I. São resíduos que devido às suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar riscos à saúde pública. O que significa que

podem provocar ou contribuir para um aumento da mortalidade ou incidência de doenças, incluindo a possibilidade de apresentarem efeitos adversos ao meio ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada.

O lodo galvânico é um material sólido, porém muitas vezes encontra-se no estado pastoso. Geralmente contém de 60% a 75% de água após passar pelo filtro prensa. Sua coloração é variável de acordo com o efluente tratado. Em sua composição estão presentes compostos químicos em diferentes formas: hidróxidos, óxidos hidratados e sais dos metais das linhas de tratamento superficial em questão. Podem estar presentes sais solúveis de metais pesados, além de carbonatos, sulfatos e fosfatos de cálcio quando a neutralização é realizada com carbonato de cálcio (BORGGO, 2005).

Segundo BORGGO (2005), o lodo pode conter ainda materiais inertes, principalmente SiO_2 , proveniente de silicatos alcalinos dos banhos de limpeza, de contaminações do óxido hidratado de cálcio, utilizado para neutralização, bem como de impureza em geral. Podem ainda estar presentes complexos de metais com cianetos, quando, durante a oxidação de cianeto com compostos clorados, se formarem complexos metálicos insolúveis e não oxidáveis, como, por exemplo, ferrocianeto de zinco.

O descarte ou estocagem inadequada deste resíduo poderá causar danos ao meio ambiente e a saúde. A sua lixiviação, por parte das águas das chuvas, pode promover a contaminação da cadeia alimentar com metais pesados. A disposição final do lodo galvânico contendo metais pesados deve ser em aterros industriais controlados ou coprocessamento em fornos de cimento (BORGGO, 2005).

3.2 CROMO

Elemento essencial, mas também tóxico, para o ser humano. Tem ocorrência natural no meio ambiente em forma de cromo (III), e o cromo (VI) e cromo (0) são geralmente produzidos em processos industriais.

O cromo (III) faz parte do centro de biomoléculas que se encontram em pequenas quantidades em nosso organismo. Sua principal função está relacionada ao metabolismo da glicose, do colesterol e de ácidos graxos (SILVA, 2008).

Na indústria, o cromo é empregado principalmente para fazer aços inoxidáveis e outras ligas metálicas. Na forma do mineral cromita, é empregado na indústria de refratários para fazer tijolos de fornos metalúrgicos. Compostos de cromo produzidos pela indústria química são usados na indústria de tratamentos superficiais, por exemplo, a eletrodeposição de cromo, manufatura de pigmentos, curtume de couro, tratamento do beneficiamento da madeira, etc.. (SILVA, 2008).

Para a manipulação do cromo são necessários cuidados especiais.

Os resíduos industriais contendo cromo possuem alto poder de contaminação, quando não são devidamente tratados e descartados abandonados em cursos de água, no meio ambiente, atingindo os seres vivos (MATSUMOTO, 2013).

Cromo (VI) é carcinogênico, fumaça contendo este elemento químico causa uma variedade de doenças respiratórias, o contato da pele com compostos de cromo causam dermatite alérgica e, mais raramente, pode provocar ulcerações na pele formando cicatrizes e até perfurações do septo nasal (SILVA, 2008).

3.3 ARGILA

Argila é um material natural, terroso de granulação fina, que adquire plasticidade ao ser umedecido com água. É uma rocha constituída essencialmente por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais, que são silicatos de Al, Fe e Mg, pode conter outros minerais também (calcita, dolomita, gibzita, quartzo, aluminita, pirita e outros), matéria orgânica e outras impurezas (SANTOS, 1989).

Um das propriedades que as argilas apresentam que favorece a inertização de resíduos sólidos tóxicos, e a capacidade de troca de cátions. Isto faz com que os metais encontrados na forma de íons, sejam adsorvidos pela argila em uso, 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. Além disto, o próprio processo térmico potencializa as reações químicas entre os metais da lama e os demais componentes da massa (BORGO, 2005).

A argila é a matéria-prima essencial para a produção da cerâmica vermelha, podem ser adicionados também na sua produção filito, faiança ou como sugerido neste trabalho, lodo de galvanoplastia. As suas propriedades finais dependem principalmente da proporção de matérias-primas utilizadas (GRUN, 2007).

A cerâmica vermelha é interessante de se trabalhar porque apresenta maiores tolerâncias em suas especificações. Na incorporação do resíduo de galvanoplastia na cerâmica vermelha encontram-se dificuldades, devido à composição química heterogênea e inconstante que as lamelas galvânicas apresentam, onde a composição química das matérias-primas sofre um controle mais rígido (BALATON, 2002).

4 METODOLOGIA

Nesta pesquisa foram utilizadas misturas de lodo de galvanoplastia e argila, com o objetivo de identificar qual a proporção da mistura obtem um melhor produto para que este seja utilizado como material na construção civil. A pesquisa consiste em fazer mistura de determinadas porcentagens do lodo e da argila, previamente caracterizados. A mistura foi moldada e colocada para secar em estufa, em diferentes e determinados tempos de secagem, e queimada em forno tipo mufla, e posteriormente realizado teste de lixiviação, solubilidade, absorção de água e retração linear com as amostras.

4.1 AMOSTRAGEM DOS MATERIAIS

O lodo e a argila utilizados na pesquisa foram obtidos de indústrias do do Sudoeste do Paraná.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

As amostras de lodo galvânico e de argila foram analisadas quanto os seguintes parâmetros: densidade, pH, umidade, matéria orgânica total, quantidade de cromo presente, espectroscopia de infravermelho e análise térmica.

4.2.1.1 Determinação da Densidade e pH

A densidade do lodo foi obtida por intermédio do método do picnômetro. Calcula-se a densidade (D_r) por intermédio da equação 1:

$$D_r = \frac{D_{ag}(P_s - P)}{(P_s - P) - (P_{sa} - P_a)} \quad (1)$$

Em que:

P = Peso do picnômetro vazio;

Ps = Peso da amostra (1 a 2 g);

Pa = Peso do picnômetro com água;

Psa = Peso do picnômetro com água e a amostra;

Dag = Densidade da água na temperatura da determinação (valores tabelados para cada temperatura).

O pH do lodo foi lido através do aparelho pHmetro previamente calibrado.

4.2.1.2 Determinação da Umidade

A análise de umidade foi realizada segundo APHA (1995). Primeiramente foi feito a tara da cápsula de porcelana utilizada para a determinação da umidade, que consiste na lavagem da cápsula com água destilada e sua secagem em mufla a 500 °C por 1 hora. Para se determinar a % de umidade utiliza-se a equação 2:

$$\text{Umidade}(\%) = \frac{(P_2 - P_3) \times 100}{(P_2 - P_1)} \quad (2)$$

Em que:

P1 = Peso da cápsula tarada;

P2 = Peso da cápsula com uma pequena porção da amostra;

P3 = Peso da amostra após esta ficar em estufa por 24h a 100-110°C.

4.2.1.3 Determinação da Matéria Orgânica

A análise de matéria orgânica foi realizada segundo APHA (1995). A amostra de lodo e a cápsula utilizada na determinação da umidade foram queimadas em bico de bunsen, após foi colocada em mufla a 550°C por 4h. Para se determinar a quantidade de matéria orgânica da amostra utilizo-se a equação 3:

$$\text{M.O.}_{\text{Total}}(\%) = \frac{(P_3 - P_4) \times 100}{(P_3 - P_1)} \quad (3)$$

Em que:

P1 = Peso da cápsula tarada;

P2 = Peso da cápsula com uma pequena porção da amostra;

P3 = Peso da amostra após esta ficar em estufa por 24h a 100-110 °C;

P4 = Peso da amostra após mufla.

4.2.1.4 Análise térmica

Nessa análise tem-se a finalidade de determinar a o teor de matéria orgânica presente na amostra e a quantidade de gás e vapor que são formados durante o aquecimento, resultantes da decomposição dos carbonatos, por intermédio da análise de sua diminuição de peso, até um valor constante, que indica uma perda de material devido ao aumento de temperatura gradativo.

Utilizou-se o equipamento modelo SDT Q600, fabricado por TA Instruments operando em atmosfera dinâmica de ar sintético com um fluxo de 100 mL por minuto, com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto a temperatura de 900 °C. As análises foram feitas com o lodo e suas proporções ainda não sinterizadas.

4.2.1.5 Espectroscopia na região do Infravermelho

A análise de infravermelho foi realizada no Departamento de Química Universidade Federal do Paraná- Curitiba-PR. O equipamento de espectroscopia de infravermelho utilizado foi o BIORAD FTIR. As amostras utilizadas encontravam-se em pó, e para a realização desta análise, 1 mg destas foram misturadas com 99 mg de KBr de grau espectroscópico e prensadas para a obtenção de pastilhas. Para a corrida foram somadas 32 varreduras com resolução de 2 cm^{-1} de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.2.1.6 Quantificação do Cromo

A determinação do cromo foi realizada pelo método colorimétrico da difenilcarbazida, segundo a NBR 13738 (1996). Nesta análise é feita uma curva padrão de cromo hexavalente de 0,05 a 20 mg. L^{-1} por intermédio de uma solução padrão de cromo, em que a cada 1,00 mL desta solução equivale a 0,005 mg cromo. As amostras passam por tratamento de pH a $1,0 \pm 0,3$ e após é adicionada a elas 2 mL de solução de difenilcarbazida para o desenvolvimento da cor, então a solução é lida em espectrofotômetro a 540 nm.

Na Figura 1, é apresentada a reação química que ocorre entre a difenilcarbazida e o cromo, a qual confere a coloração característica para a leitura deste em espectrofotômetro.

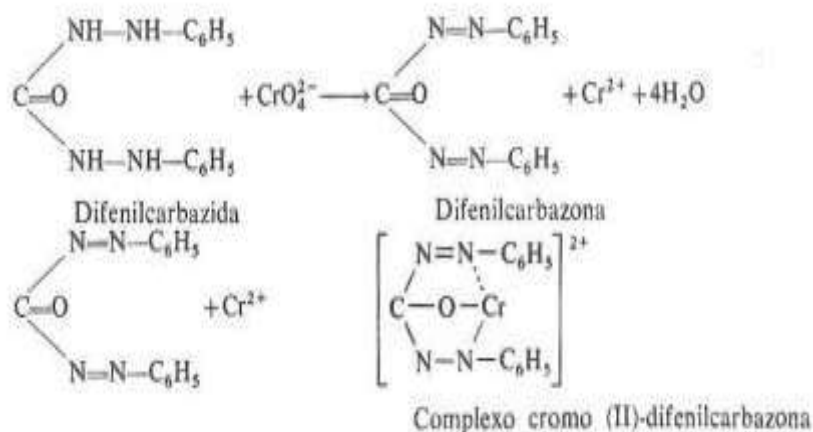


Figura 1 - Reação química da difenilcarbazida com o cromo.
 Fonte: Arquivo pessoal.

Aproximadamente 1 g da amostra de lodo e suas misturas foram submetidas primeiramente a digestão ácida para a liberação do cromo na solução. As amostras digeridas foram filtradas e diluídas para 500 mL. Por intermédio do tratamento proposto pela NBR 13738 e da curva padrão de cromo confeccionada, procedeu-se com a leitura da quantidade de cromo contida em cada amostra. A curva padrão de cromo utilizada para os posteriores cálculos de concentração de cromo nas amostras encontra-se na Figura 2.

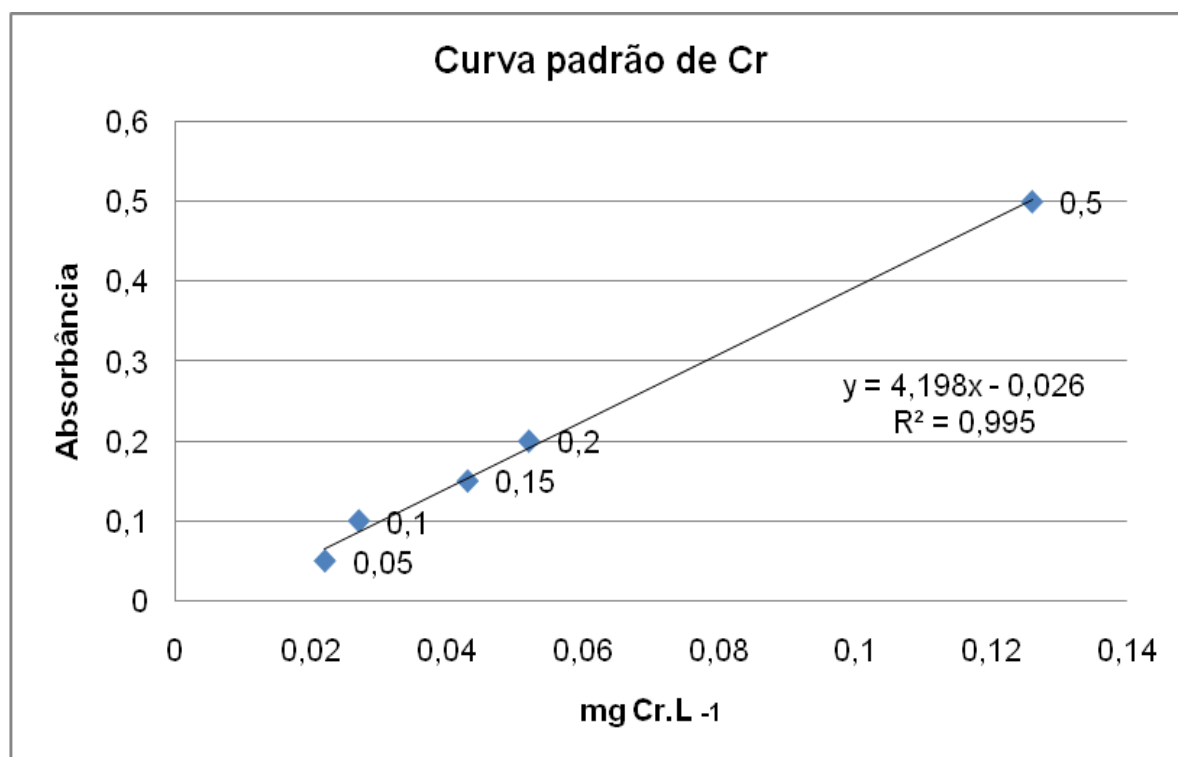


Figura 2 - Curva padrão de cromo utilizada para os cálculos.
Fonte: Arquivo pessoal.

4.3 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova foram confeccionados por intermédio de um planejamento fatorial 2^3 . As variáveis utilizadas foram a porcentagem de lodo galvânico na mistura lodo/argila, a temperatura de secagem dos corpos de prova e sua queima. Na Tabela 1 apresentam-se os níveis estudados para as variáveis independentes.

Tabela 1 – Níveis das Variáveis Independentes: Porcentagem de lodo na mistura, temperatura de secagem e temperatura de queima

| Variável | Nível (-1) | Nível (+1) | Ponto Central (0) |
|--------------------|------------|------------|-------------------|
| A: % de Lodo | 5 | 25 | 15 |
| B: T. Secagem (°C) | 50 | 110 | 80 |
| C: T. Queima (°C) | 900 | 1100 | 1000 |

As misturas foram feitas manualmente. Os corpos de prova possuem códigos de identificações conforme as variáveis utilizadas, estes são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Códigos de Identificação dos corpos de prova.

| Identificação | 1AB | 2AB | 3AB | 4AB | 1CD | 2CD | 3CD | 4CD | 1E |
|-----------------|-----|------|-----|------|-----|------|-----|------|------|
| Lodo (%) | 5 | 5 | 25 | 25 | 5 | 5 | 25 | 25 | 15 |
| T. Secagem (°C) | 50 | 50 | 50 | 50 | 110 | 110 | 110 | 110 | 80 |
| T. Queima (°C) | 900 | 1100 | 900 | 1100 | 900 | 1100 | 900 | 1100 | 1000 |

4.4 MOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA

Depois de preparada a mistura de lodo, argila e água (quantidade necessária para homogeneizar bem a mistura), porções úmidas de aproximadamente 38 g eram transferidas ao molde. O esquema de molde que foi utilizado é mostrado na Figura 3.



Figura 3- Molde utilizado para confecção dos corpos de prova.
Fonte: Arquivo pessoal.

Após a mistura ser inserida no molde, esta foi prensada manualmente.

4.5 SECAGEM DOS CORPOS DE PROVA

Após a prensagem, os corpos de prova foram identificados segundo a Tabela 3, distribuídos em bandejas e colocados para secar em estufa por 24 horas a 50, 80 e 110 °C como estipulado no planejamento fatorial.

4.6 QUEIMA DOS CORPOS DE PROVA

Após a secagem os corpos de prova foram levados para serem tratados termicamente em um forno tipo mufla por 4 horas, nas temperaturas de 900, 1000 e 1100 °C.

4.8 VARIÁVES RESPOSTA PARA O PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

4.8.1 Absorção de Água

A análise de absorção de água foi feita a partir da NBR 15270-3, e segundo esta a absorção de água não deve ser inferior a 8% nem superior a 22% e quanto mais água for absorvida, mais porosidade deve existir na massa (ASSOCIAÇÃO...2005).

Os corpos de prova foram imersos em um recipiente com água fervente durante 2 horas, depois foram deixados para esfriar até temperatura ambiente, mantendo-os sempre coberto pela água, em seguida foi retirado o excesso de água por meio de um pano úmido e sua massa foi medida. A absorção de água, AA, foi calculada por meio da equação (4):

$$AA(\%) = \frac{M_h - M_s}{M_s} \times 100 \quad (4)$$

Em que:

M_h = massa do corpo de prova (CP) em estado saturado

M_s = massa do CP

4.8.2 Lixiviação

A lixiviação corresponde a operações unitárias que tem por objetivo separar certas substâncias contidas nos materiais por meio de lavagem ou percolação com solventes (ASSOCIAÇÃO...NBR 10005, 1987)

A lixiviação dos corpos de prova foi realizada conforme a NBR 10005 (ASSOCIAÇÃO...1987). Os corpos de prova utilizados foram moídos, com granulometria de até 9,5 mm como proposto pela norma. Os corpos de prova moídos foram colocados em contato com a água de tal forma que componentes de interesse, presentes no sólido pudessem migrar para a fase líquida. Este teste foi realizado em batelada utilizando-se agitadores magnéticos para promover contato das fases líquido-sólida.

Em cada recipiente do agitador foram adicionadas 10 g do material sólido e 160 mL de água destilada. O agitador então foi mantido em funcionamento por um período de 24 horas. Antes desse período o pH da água foi medido em 3 etapas. A primeira etapa foi após 15 minutos, a segunda etapa após 30 minutos e a terceira etapa após 60 minutos, cada um desses tempos foram contados a partir do final de cada etapa anterior. Quando ocorria variação do pH este era corrigido com uma solução de ácido acético 0,5 N até o pH 5 ($\pm 0,2$).

Passadas às 24 horas, o material de cada recipiente foi filtrado em membranas de 0,45 μm e a fase líquida foi conservada na geladeira para análise de cromo.

O limite máximo de cromo que pode ser lixiviado é de 5 ppm segundo a NBR 10004 ANEXO G - Listagem nº 7 - Concentração - limite máximo no extrato obtido no teste de lixiviação (ASSOCIAÇÃO...2004).

4.8.3 Solubilidade de resíduos

O teste de solubilidade de resíduos foi realizado segundo a NBR 10006 (ASSOCIAÇÃO...1987).

Essa análise procura reproduzir as condições naturais de um resíduo disposto no solo que é sujeito ao contato com corpos d'água superficiais ou subterrâneos,

para a observação do grau de solubilização de substâncias nesses meios (MARAGNO, 2013).

Foi confeccionada uma amostra representativa de 20 g de cada amostra e a este foi adicionado 80 mL de água destilada. A mistura foi agitada em baixa velocidade por 5 minutos, e o frasco foi tampado e deixado descansar por sete dias.

Após os sete dias foram feita a filtração da solução em um filtro com 0,45 µm de porosidade e o filtrado foi armazenado para posterior análise.

O limite máximo de cromo que pode ser solubilizado é 0,05 ppm segundo a NBR 10004 ANEXO H - Listagem nº 8 - Padrões para o teste de solubilização (ASSOCIAÇÃO...2004).

4.8.4 Retração Linear

A análise de retração linear foi realizada segundo a NBR MB 305 (ASSOCIAÇÃO...1984).

Para verificação da retração linear procedeu-se medições geométricas dos corpos de prova, considerando o diâmetro e altura de cada peça, logo após a sua moldagem, ainda úmido e após a queima. A diferença das medidas entre uma etapa e outra, representou a retração linear. As medições foram feitas com um paquímetro. A retração linear, RL, foi calculada por meio da equação (5):

$$RL = \frac{L_i - L_f}{L_f} \times 100 \quad (5)$$

Em que:

RL = retração linear

L_i = Comprimento, largura ou diâmetro inicial

L_f = Comprimento, largura ou diâmetro final

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.1.1 Caracterização físico-química da argila

A argila em pó utilizada apresenta coloração amarelo queimado. Na sua caracterização foram determinados parâmetros físico-químicos. Os resultados da caracterização físico química da argila estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Caracterização físico-química da argila.

| Característica | Resultado |
|---------------------------------|------------------|
| Densidade (g mL ⁻¹) | 0,9846 ± 0,0049 |
| pH | 5,46 ± 0,05 |
| Umidade (%) | 4,63 ± 0,35 |
| Matéria Orgânica (%) | 6,08 ± 0,25 |
| Cinzas (%) | 89,84 ± 0,40 |

Pode-se observar que a umidade encontrada na argila é muito baixa, isto é devido à argila utilizada ser em pó e já seca. Na caracterização da argila KAMINATA (2008) teve valor obtido para a umidade da argila de 6,5%, existe uma diferença entre os resultados encontrados na pesquisa, mas isso pode ser dado pelo tipo de argila utilizada ou estado em que se encontrava. Para esta mesma argila, o pH encontrado foi de 5,3, também condiz com o resultado encontrado nessa pesquisa que foi de 5,46. A porcentagem de cinzas obtida foi de 89,84%, essa grande concentração de cinzas é decorrente dos vários argilominerais constituintes na argila, e a porcentagem de matéria orgânica obtida na análise foi de 6,08%, KAMINATA (2008) em sua caracterização da argila obteve o resultado de 5,0% de matéria orgânica e densidade de 2,8 g.mL⁻¹, já a densidade encontrada nessa pesquisa é bem diferente, com um valor de 0,9846 g.mL⁻¹. Essa diferença pode ter ocorrido devido à quantidade da amostra utilizada, a temperatura que se encontrava o dia em que foi feito a análise e também a diferença de argila utilizada.

5.1.2 Análise térmica da argila

A curva de análise termogravimétrica e a análise térmica diferencial, referente à argila são apresentadas na Figura 4.

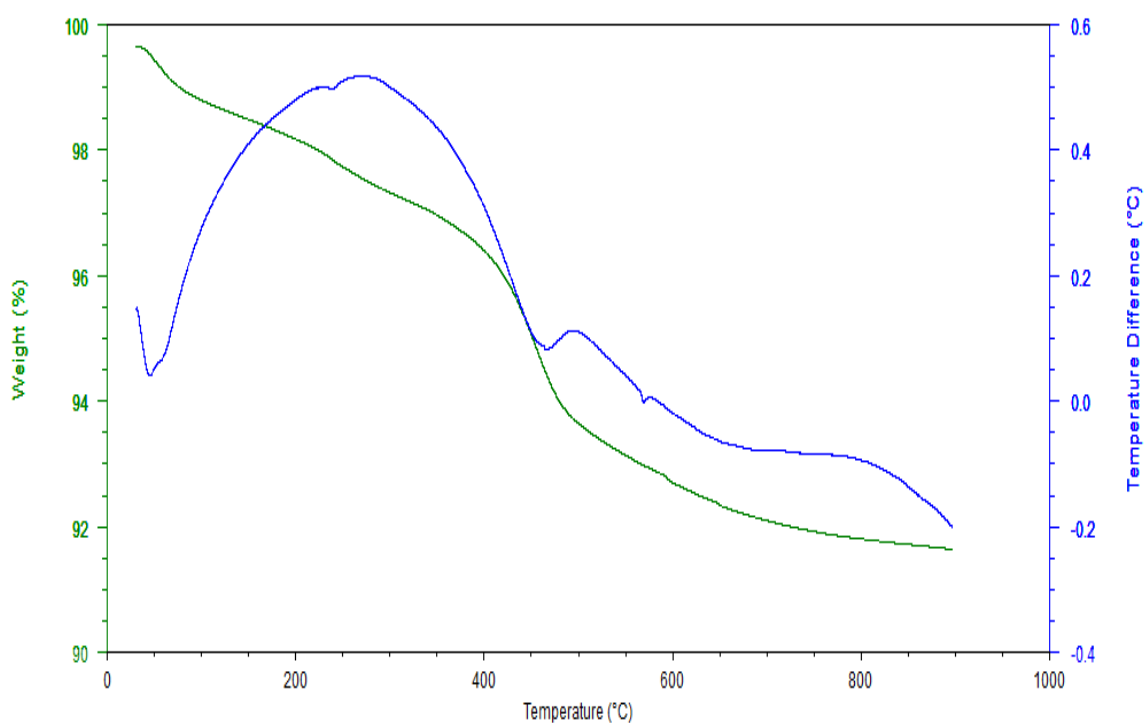


Figura 4 – Curvas de TG/DTA da amostra de argila utilizada nos experimentos.
Fonte: Arquivo pessoal.

Partindo-se de uma massa inicial de 13,7080 mg, a argila apresentou perda de massa logo no início do aquecimento até aproximadamente à temperatura de 250 °C, este pode ser observado na pelo um pico endotérmico, que é referente à perda de água livre; manteve-se praticamente estável até 400 °C, ocorrendo a eliminação da água coloidal da argila, perda sua massa de forma acentuada até aproximadamente a temperatura de 500 °C, este pode ser observado pelo pico endotérmico. Segundo KAMINATA (2008), essa perda de massa acentuada corresponde à combustão da matéria orgânica e a perda de água por desidroxilação, que é característico de argilominerais, como a caulinita, mantendo-se a massa praticamente estável em 12,5633 mg, até a temperatura de 900 °C, tendo uma perda de sua massa total em 8,35%.

5.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho da argila

A espectroscopia na região do infravermelho obtida da argila encontra-se na Figura 5.

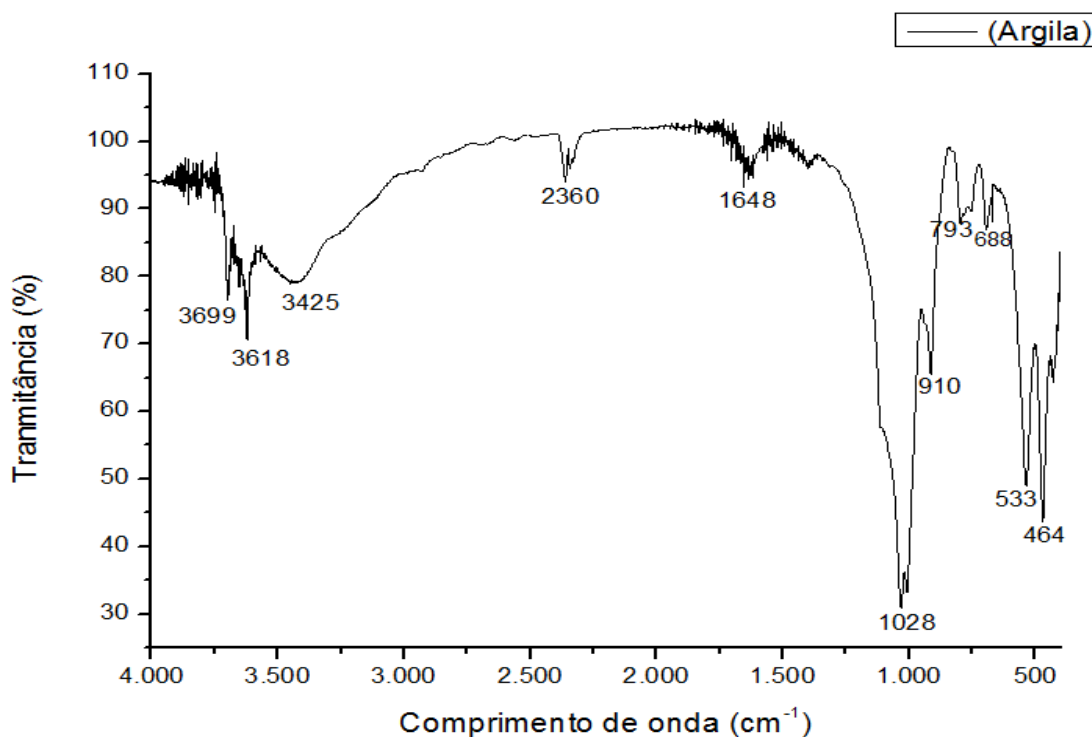


Figura 5 - Infravermelho da argila.
Fonte: Arquivo pessoal.

A argila é um silicato de alumínio hidratado, é composta de óxido de alumínio, ferro e magnésio, além de sílica e água e junto a estes podem ser encontrados outros compostos, outros minerais, isso depende da região de onde a argila foi retirada (SANTOS, 1989). Segundo SILVERSTEIN (1991) as vibrações axiais de OH do grupo SiOH ocorrem na região de $3700-3200\text{ cm}^{-1}$ e do Si-O ocorrem com banda intensa entre $1110-830\text{ cm}^{-1}$. Na Figura 4 pode-se observar a vibração de Si-OH no pico de intensidade 3425 cm^{-1} e a do Si-O no pico de intensa intensidade em 1028 cm^{-1} . Os picos de 3699 e 3618 cm^{-1} podem ser referentes a hidrocarbonetos (CH_3 e CH_2), já os outros picos apresentados na Figura 4 podem ser referentes a minerais e outros componentes encontrados na argila.

Na Figura 5, é apresentada a estrutura molecular da argila.

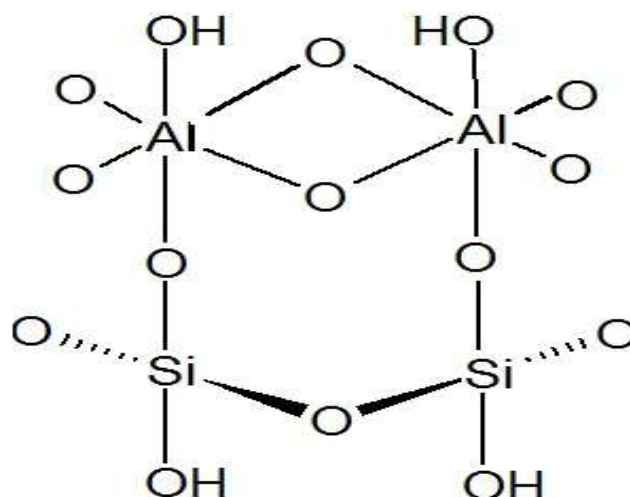


Figura 6 - Estrutura molecular da argila.
Fonte: Arquivo pessoal.

Na Figura 6, podem ser observadas as ligações que geraram os picos intensos na Figura 5.

5.1.4 Quantificação de cromo na argila

A quantidade média de cromo encontrada na argila foi de $0,057 \pm 0,000 \text{ mg.g}^{-1}$ de amostra. KAMINATA (2008) em sua quantificação obteve um resultado de $0,0695 \text{ mg.g}^{-1}$ de argila ($69,5 \text{ mg.Kg}^{-1}$). A quantidade de cromo na argila também é menor que o limite máximo estipulado pela NBR 10004, que é de 5 ppm.

5.1.5 Caracterização físico-química do Logo Galvânico

O lodo galvânico utilizado tem consistência pastosa antes da secagem, sua cor é verde musgo e não possuía odor. Na sua caracterização foram determinados parâmetros físico-químicos. Seus resultados são apresentados na Tabela 4.

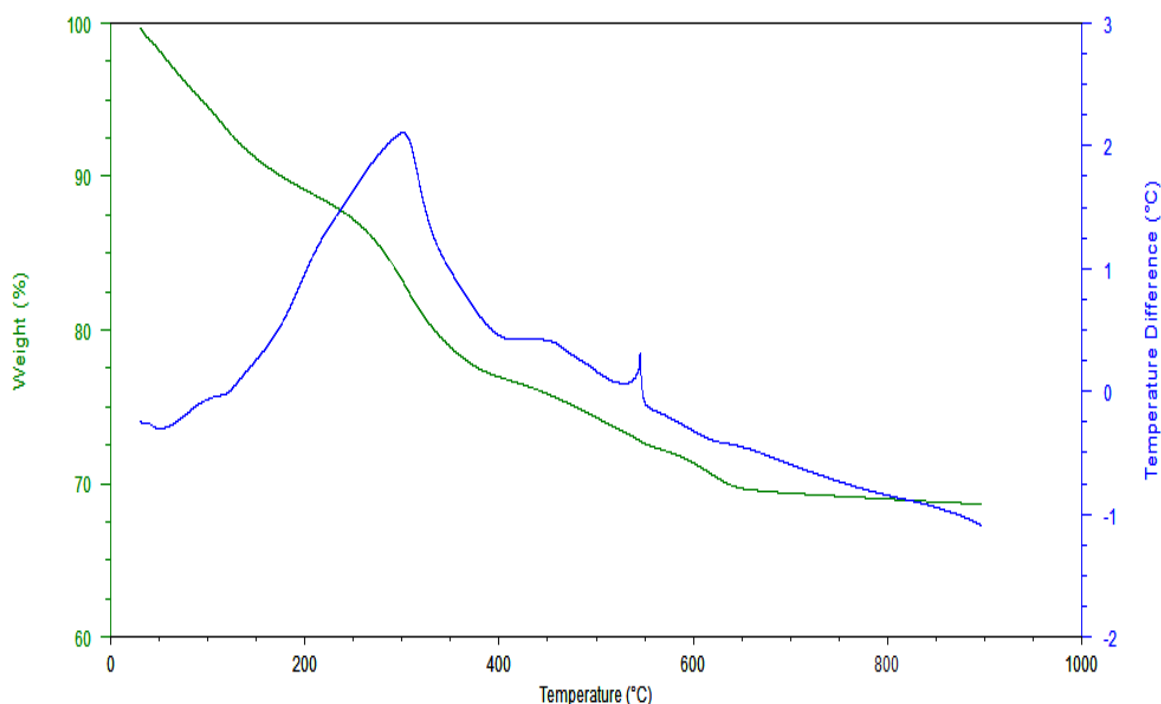
Tabela 4 - Características físico-químicas do lodo galvânico.

| Característica | Resultado |
|---------------------------------|-----------------|
| Densidade (g mL ⁻¹) | 0,9826 ± 0,0049 |
| pH | 8,72 ± 0,04 |
| Umidade (%) | 82,22 ± 1,46 |
| Matéria Orgânica (%) | 4,14 ± 0,41 |
| Cinzas (%) | 13,63 ± 1,06 |

Depois da calcinação, observou-se uma grande perda da massa do lodo devida à alta concentração de umidade, baixa concentração de matéria orgânica e uma taxa considerável de cinzas e pH básico. Segundo VIGURE (2000) pelo lodo ser originário do processo de precipitação de metais pesados este deve apresentar um pH básico, porque seus metais podem estar apresentados em forma de hidróxidos. O resultado obtido na leitura do pH de MILANEZ (2003) foi de 8,3 e o resultado que foi encontrado nessa pesquisa foi de 8,72, isso é coerente com o que VIGURE (2000) descreve. Já MILANEZ (2003) obteve no resultado de cinzas um valor de 30,35% e o encontrado nessa pesquisa foi de 82,22%. As cinzas são provavelmente referentes aos metais utilizados no processo de galvanoplastia, já a matéria orgânica encontrada na amostra, são substâncias utilizadas para a lavagem do produto fabricado.

5.1.6 Análise térmica do lodo

As curvas de análise termogravimétrica (TG) e análise diferencial térmica (DTA) referentes ao lodo e suas misturas em proporções diferente (5, 15 e 25%) são apresentadas nas Figuras 7 e 8 .



**Figura 7 – Curvas de TG/DTA das amostras de lodo galvânico utilizados nos experimentos.
Fonte: Arquivo pessoal.**

O lodo com massa inicial de 14,9850 mg, apresentou perda acentuada de massa desde o início do aquecimento até aproximadamente 200 °C, provavelmente, com perda de água superficial das partículas de resíduo, esse pode ser observado pelo pico endotérmico; outra perda de massa de forma acentuada até aproximadamente 380 °C, este pode ser observado pelo pico endotérmico. Segundo KAMINATA (2008), nesta acentuada perda provavelmente ocorreu à perda de água higroscópica das partículas do lodo, reduzindo a massa de forma muito acentuada até aproximadamente 650 °C, onde ocorreu provavelmente a combustão e volatilização da matéria orgânica. Em seguida manteve-se estável em 10,2991 mg até a temperatura de 900 °C, com perda da massa total em 31,27%.

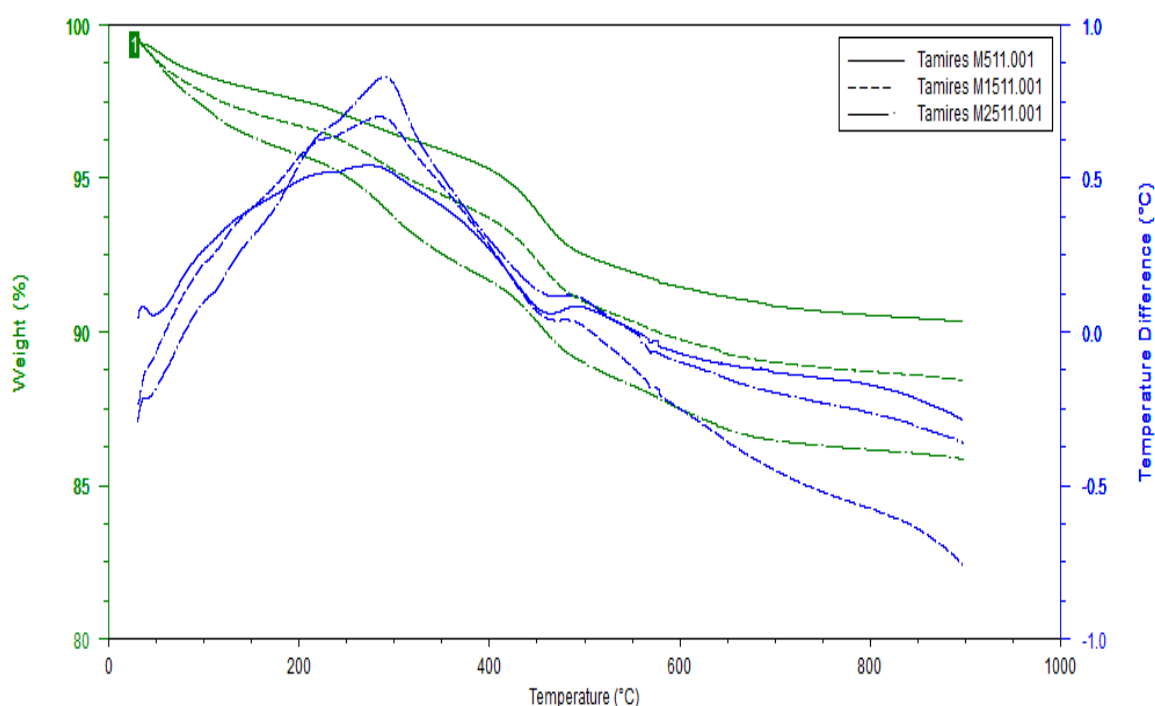


Figura 8 - Curvas TG/DTA das proporções de lodo nas misturas com argila. (a) M511.001- 5% de lodo, (b) M1511.001 - 15% de lodo e (c) M2511.001 – 25% de lodo.
 Fonte: Arquivo pessoal.

A proporção 5% de lodo em argila (a) tem as mesmas características que a argila pura. Ocorre uma perda de massa logo no início do aquecimento até aproximadamente à temperatura de 250 °C, que pode ser observado através de um pico endotérmico, que é referente à perda de água livre, manteve-se praticamente estável até 400 °C, ocorrendo à eliminação da água coloidal da argila, reduzindo sua massa de forma acentuada até aproximadamente a temperatura de 500 °C, que é referente a perda de água ligada a molécula e a matéria orgânica presente, e pode ser observado pelo pico endotérmico, mantendo-se praticamente estável até o final do processo (900 °C). Nas proporções de 15 (b) e 25% (c) também ocorrem estas três etapas, mas estas variam um pouco na escala de temperatura da proporção de 5% (a), pois apresentam maior quantidade de matéria orgânica em sua composição. Isso pode ser observado através da perda de massa ser maior conforme a proporção de lodo aumenta. A massa inicial da proporção 5% (a) de lodo é de 13,0480 mg e até o final do tratamento térmico ocorre uma perda de 9,65%; a massa inicial da proporção 15% (b) de lodo é de 14,6870 mg com uma perda de 11,56% até o fim do tratamento térmico e a massa inicial da proporção de 25% (c) é de 15,0450 mg com uma perda de 14,13% de massa até o final do tratamento térmico.

5.1.7 Espectroscopia na região do infravermelho do lodo

A espectroscopia na região do infravermelho obtida da argila encontra-se na Figura 9.

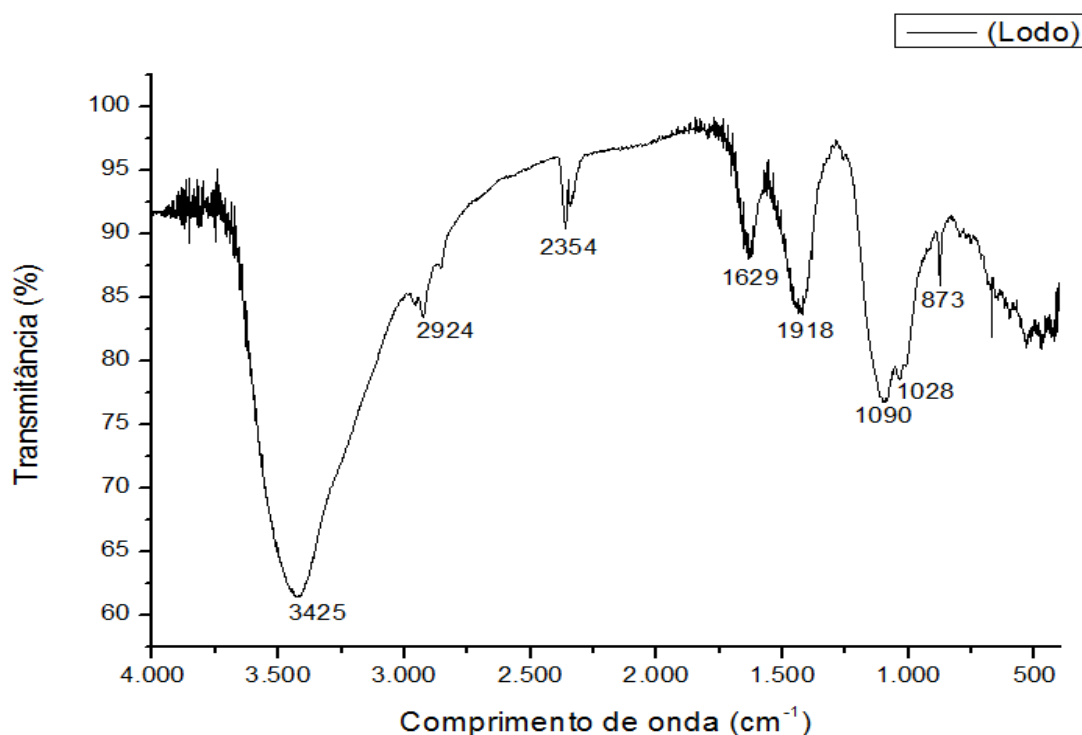


Figura 9 - Infravermelho do lodo.
Fonte: Arquivo pessoal.

Segundo NASCIMENTO (2006), apresenta-se no espectro de infravermelho do lodo de galvanoplastia uma banda intensa referente ao grupamento O-H em 3.363 cm^{-1} e uma banda referente ao grupamento C=O em 1.631 cm^{-1} . As bandas de C=O provavelmente são referentes a alguma contaminação no leito de secagem/lavagem do lodo, já que este é um resíduo inorgânico. Na Figura 8 referente ao espectro de infravermelho do lodo de galvanoplastia utilizado para a realização desta pesquisa, observa-se um pico intenso em 3425 cm^{-1} que é referente a grupamento de O-H, este é encontrado em grande intensidade porque os hidróxidos são utilizados no resíduo para que ocorra a precipitação dos hidróxidos dos metais utilizados no processo. Também se observa um pico em 1629 cm^{-1} que é referente ao agrupamento C=O. E os outros picos apresentados na Figura 8 são

referentes aos demais compostos utilizados no processo de produção da indústria de galvanoplastia.

5.1.8 Quantificação de cromo no lodo e suas misturas

As concentrações de cromo encontradas nas amostras de lodo e nas suas misturas estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Quantificação de cromo nas amostras.

| Amostra | mg Cr.g⁻¹ amostra |
|----------------|-------------------------------------|
| 5% | 0,068 ± 0,0007 |
| 15% | 0,087 ± 0,0005 |
| 25% | 0,129 ± 0,0010 |
| Lodo | 0,509 ± 0,0004 |

Observa-se que a quantidade de cromo na amostra aumenta conforme a sua proporção de lodo aumenta. A taxa de cromo na amostra esta bem abaixo do permitido pela NBR 100004, que é de 5 ppm, ou seja, 5 mg.L⁻¹.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

5.2.1 Moldagem, secagem e queima dos corpos de prova

A Figura 10, 11 e 12 exemplifica os corpos de prova após a realização da moldagem, secagem e queima nas três proporções de mistura do lodo a argila (5, 15 e 25%).



Figura 10 - Corpos de prova com 5% de lodo na argila. 1) Após moldagem; 2) Após secagem a 110 °C; 3) Após queima a 1100 °C.
Fonte: Arquivo pessoal.



Figura 11 - Corpos de prova com 15% de lodo na argila. 1) Após moldagem; 2) Após secagem a 80 °C; 3) Após queima a 1000 °C.
Fonte: Arquivo pessoal.



Figura 12 - Corpos de prova com 25% de lodo na argila. 1) Após moldagem; 2) Após secagem a 110 °C; 3) Após queima a 1100 °C.
Fonte: Arquivo pessoal.

5.2.2 Absorção de água

Nesta análise foi analisada a influência das diferentes porcentagens do lodo quanto à absorção de água. Os resultados encontrados nos corpos de prova estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultado da Absorção de água nas amostras.

| Identificação do corpo de prova | % de água absorvida |
|---------------------------------|---------------------|
| 1AB | 16,98 ± 0,20 |
| 2AB | 6,98 ± 0,99 |
| 3AB | 29,11 ± 3,52 |
| 4AB | 21,43 ± 2,17 |
| 1CD | 16,83 ± 1,65 |
| 2CD | 9,67 ± 2,10 |
| 3CD | 28,19 ± 6,87 |
| 4CD | 22,89 ± 2,05 |
| 1E | 18,90 ± 1,01 |

Na Figura 13 são apresentadas as amostras que ficaram abaixo ou ultrapassaram os valores permitidos pela NBR 15270-3.

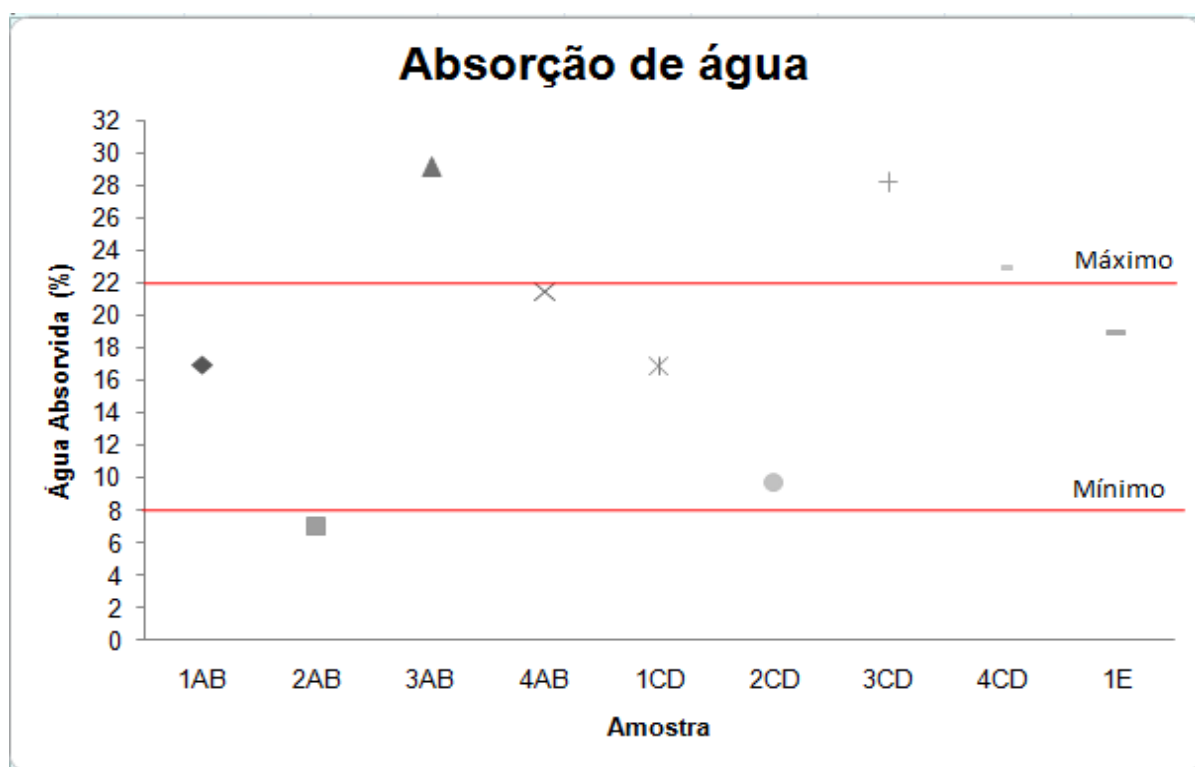


Figura 13 - Análise de absorção de água das amostras e o limite mínimo e máximo permitido pela NBR 15270-3.

Fonte: Arquivo pessoal.

Conforme a NBR 15270-3, a qual diz que “a absorção de água não deve ser inferior a 8% nem superior a 22%”, os corpos de prova 3AB, 3CD e 4CD

ultrapassaram o limite máximo de umidade permitida, e o corpo de prova 2AB não chegou ao valor mínimo permitido.

Observa-se que as amostras incorporadas com 5% e 15% de lodo na argila, apresentaram índices de absorção de água dentro dos limites recomendados pela norma, com exceção do corpo de prova 2AB. Esta exceção pode ter ocorrido devida a má prensagem deste corpo de prova ou a utilização de quantidade de água a mais que necessário para fazer a sua mistura, gerando assim mais porosidade em sua massa. Já os corpos de prova contendo 25% de lodo na argila apresentaram resultados acima do limite ou no caso do corpo de prova 4AB, quase no limite de absorção de água máxima estabelecido pela NBR 15270-3.

5.2.3 Lixiviação de resíduos

A Figura 14 ilustra como foi realizado o processo de lixiviação com os corpos de prova.



Figura 14 - Processo de lixiviação realizado com as amostra.
Fonte: Arquivo pessoal.

Os resultados obtidos na leitura das soluções dos corpos de prova lixiviados encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultados da lixiviação nas amostras tendo como resultado a concentração de cromo no sobrenadante.

| Amostra | mg Cr L ⁻¹ |
|---------|-----------------------|
| 1AB | 0,7400 ± 0,0014 |
| 2AB | 0,8800 ± 0,0014 |
| 3AB | 0,6750 ± 0,0035 |
| 4AB | 0,2950 ± 0,0070 |
| 1CD | 0,1850 ± 0,0070 |
| 2CD | 0,0950 ± 0,0070 |
| 3CD | 0,7750 ± 0,0021 |
| 4CD | 0,3000 ± 0,0014 |
| 1E | 0,6800 ± 0,0014 |

Os resultados obtidos na lixiviação das amostras com as amostras e o limite máximo permitido pela NBR 10004 estão apresentados na Figura 15.

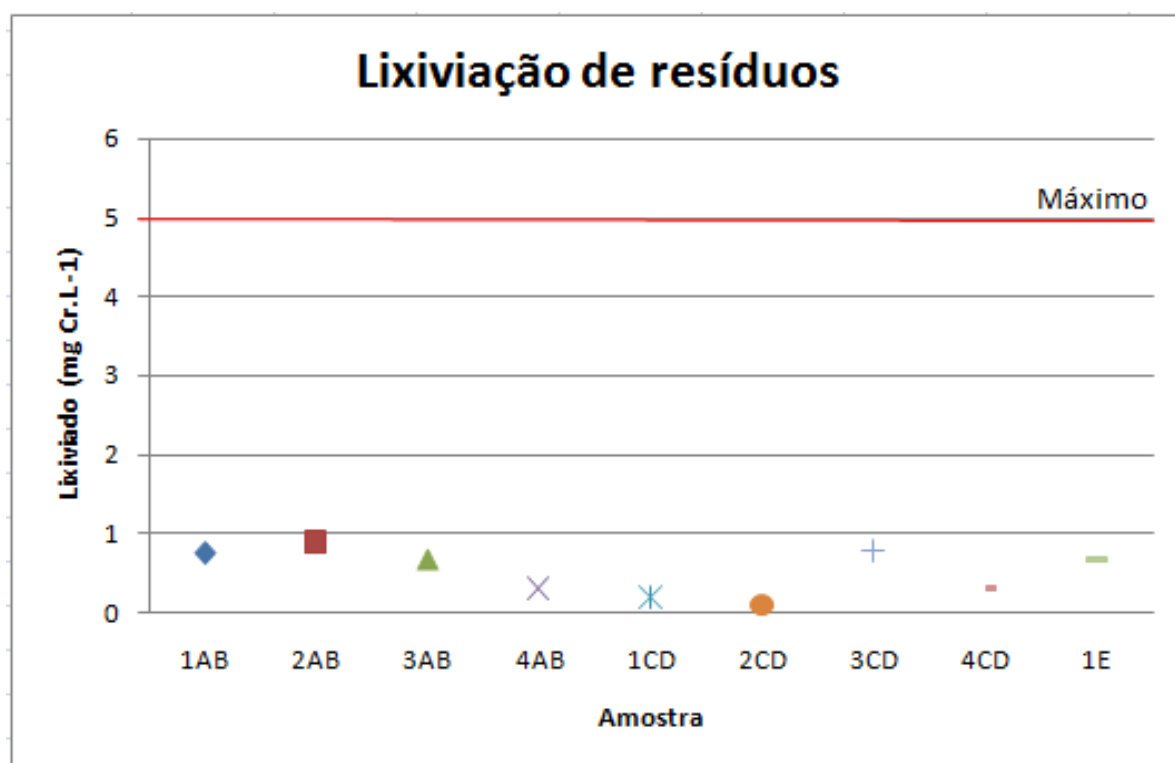


Figura 15 – Análise da lixiviação nas amostras e seu limite máximo segundo a NBR 10004.
Fonte: Arquivo pessoal.

Nos extratos lixiviados dos corpos de prova, não foram detectadas a presença de concentrações que ultrapassem o limite definido pela de cromo pela

NBR 10004, que é de 5 ppm, ou seja, 5 mg L^{-1} . Assim, os extratos lixiviados dos corpos de prova podem ser classificados como: não perigosos e inertes ou Classe II – B. Todas as proporções de lodo na produção de cerâmica vermelha sugeridas neste trabalho podem ser utilizadas como materiais inertes, não oferecendo perigo durante a sua utilização para o homem e meio-ambiente.

5.2.4 Solubilização de resíduos

A Figura 16 ilustra como ocorreu a análise de solubilização de resíduos.



Figura 16 - Processo de solubilização do que e o que se retira.
Fonte: Arquivo pessoal.

Os resultados obtidos na leitura das soluções dos corpos de prova solubilizados encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados da solubilização nas amostras tendo como resultado a concentração de cromo no sobrenadante.

| Amostra | mg Cr L ⁻¹ |
|---------|-----------------------|
| 1AB | 1,2812 ± 0,0049 |
| 2AB | 0,2625 ± 0,0028 |
| 3AB | 3,0500 ± 0,0042 |
| 4AB | 0,7437 ± 0,0092 |
| 1CD | 0,7375 ± 0,0070 |
| 2CD | 0,2437 ± 0,0049 |
| 3CD | 3,2250 ± 0,0028 |
| 4CD | 0,7937 ± 0,0001 |
| 1E | 2,9625 ± 0,0042 |

Os resultados obtidos na solubilização das amostras com as amostras e o limite máximo permitido pela NBR 10004 estão apresentados na Figura 17.

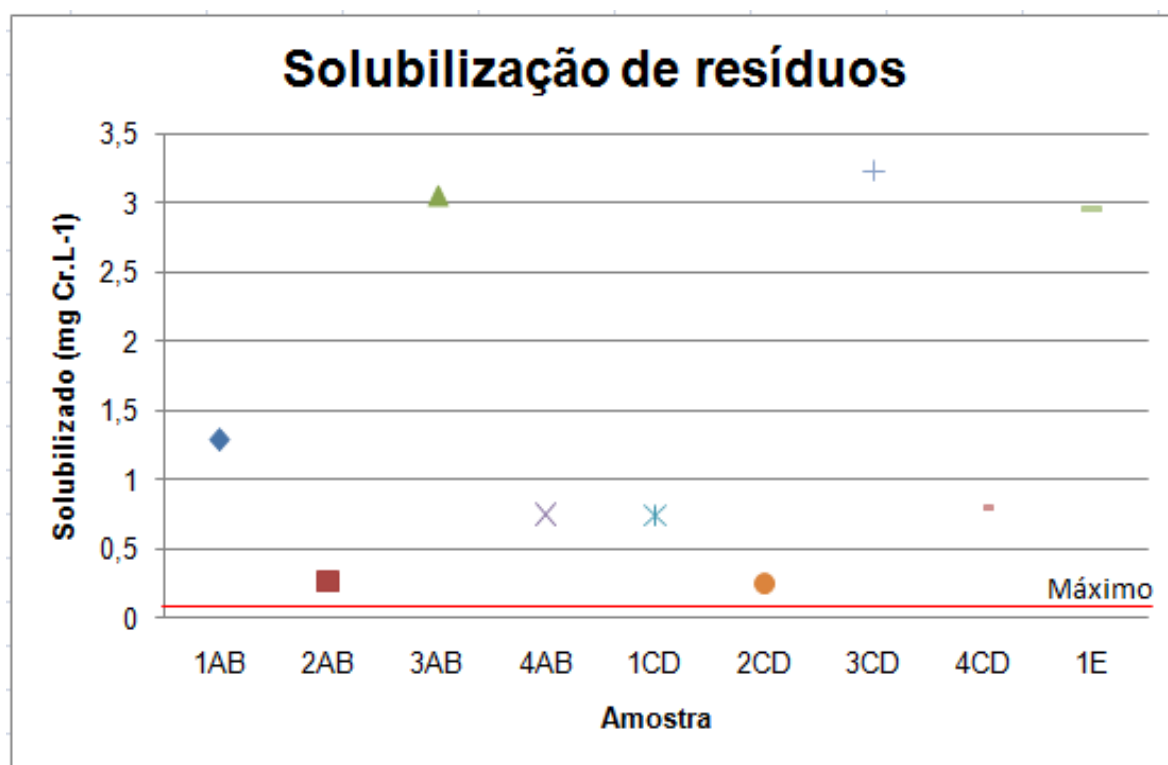


Figura 17 - Análise da solubilização nas amostras e seu limite máximo segundo a NBR 10004.
Fonte: Arquivo pessoal.

Na análise de solubilização dos corpos de prova 3AB e 3CD o cromo teve uma solubilização alta em relação aos outros corpos de prova, todos ultrapassaram o valor estabelecido na norma NBR 10004, que é de 0,05 ppm, determinando sua

classificação como classe II - A, não perigoso e não inerte, que pode ser utilizado, havendo necessidade de tratamento adequado.

5.2.5 Retração linear

As retrações lineares obtida nos corpos de prova estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Resultados da retração linear nas amostras.

| Identificação | % de retração |
|----------------------|----------------------|
| 1AB | 14,48 ± 3,94 |
| 2AB | 19,85 ± 6,26 |
| 3AB | 8,88 ± 0,03 |
| 4AB | 18,52 ± 2,86 |
| 1CD | 14,21 ± 0,37 |
| 2CD | 18,27 ± 6,02 |
| 3CD | 7,89 ± 0,55 |
| 4CD | 10,93 ± 8,12 |
| 1E | 21,26 ± 10,34 |

Observa-se que a retração dos corpos de prova entre sua moldagem e sua queima é bastante variável. Isso pode ter ocorrido devido o excesso ou falta de água inserida na mistura para que esta se tornasse homogênea, resultando assim em uma maior ou menor retração linear nos corpos. Observa-se também que os corpos de prova com a mesma proporção de lodo em sua massa e a mesma temperatura de queima possuem retrações lineares similares umas com as outras, com exceção do 4AB e 4CD.

5.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

5.3.1 Absorção de água

Na Tabela 10 encontram-se as análises de regressão da superfície de resposta da absorção de água pelos corpos de prova.

Tabela 10 - Análise de regressão da superfície de resposta da absorção de água nas amostras.

| Variáveis | SS | DF | MS | F | P |
|-------------------|----------|----|----------|----------|-----------|
| Concentração (A) | 1,1858 | 1 | 1,1858 | 89,75 | 0,000693* |
| T. de secagem (B) | 327,1682 | 1 | 327,1682 | 24762,02 | 0,000000* |
| T. de queima (C) | 113,5525 | 1 | 113,5525 | 8594,32 | 0,000000* |
| (A) x (B) | 0,5000 | 1 | 0,5000 | 37,84 | 0,003542* |
| (A) x (C) | 3,4061 | 1 | 3,4061 | 257,79 | 0,000088* |
| (B) x (C) | 2,1840 | 1 | 2,1840 | 165,30 | 0,000211* |
| Erros | 0,0529 | 4 | 0,0132 | | |
| Total SS | 448,0494 | 10 | | | |

Legenda: SS = soma dos quadrados; df = grau de liberdade; MS = média dos quadrados; F = fator de Student; p = probabilidade.

*Variáveis e interações significativas

Nessa análise de regressão de superfície de resposta todas as variáveis e suas interações são significativas a 95% de significância. E o R^2 encontrado foi de 99,88%.

Na Figura 18 são apresentadas por meio do Gráfico de Pareto as variáveis e suas interações.

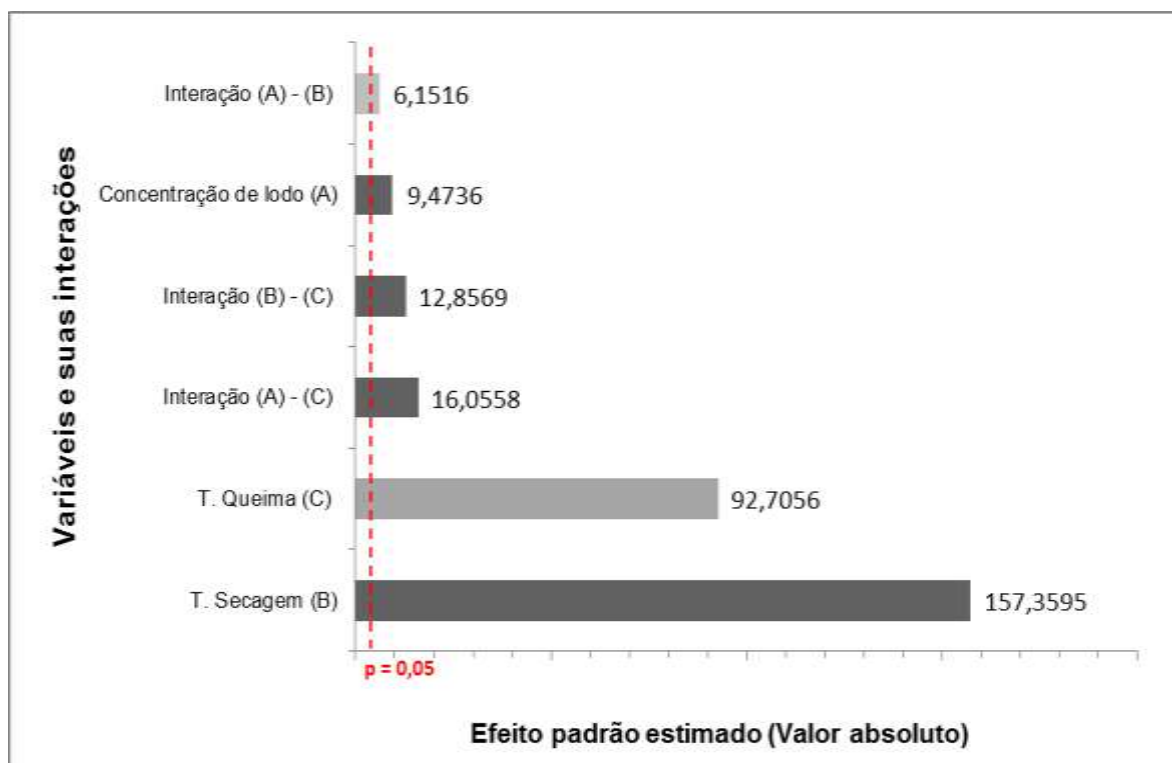


Figura 18 - Gráfico de Pareto da análise de absorção de água. *As variáveis que se encontram na cor cinza claro tendem ao nível -1 e as que se encontram na cor cinza escuro tendem ao nível +1.

Fonte: Arquivo pessoal.

Pode-se observar que a variável que mais teve influência nos resultados obtidos na análise de absorção de água foi a temperatura de secagem, que quanto maior era, maior a absorção e também que a interação das variáveis que mais teve influência sobre os resultados da absorção de água foi a da concentração de lodo com a temperatura de queima.

Na Figura 19, encontram-se as linhas de contorno para o planejamento fatorial 2^3 , com as variáveis, concentração de lodo (%) por temperatura de secagem ($^{\circ}\text{C}$).

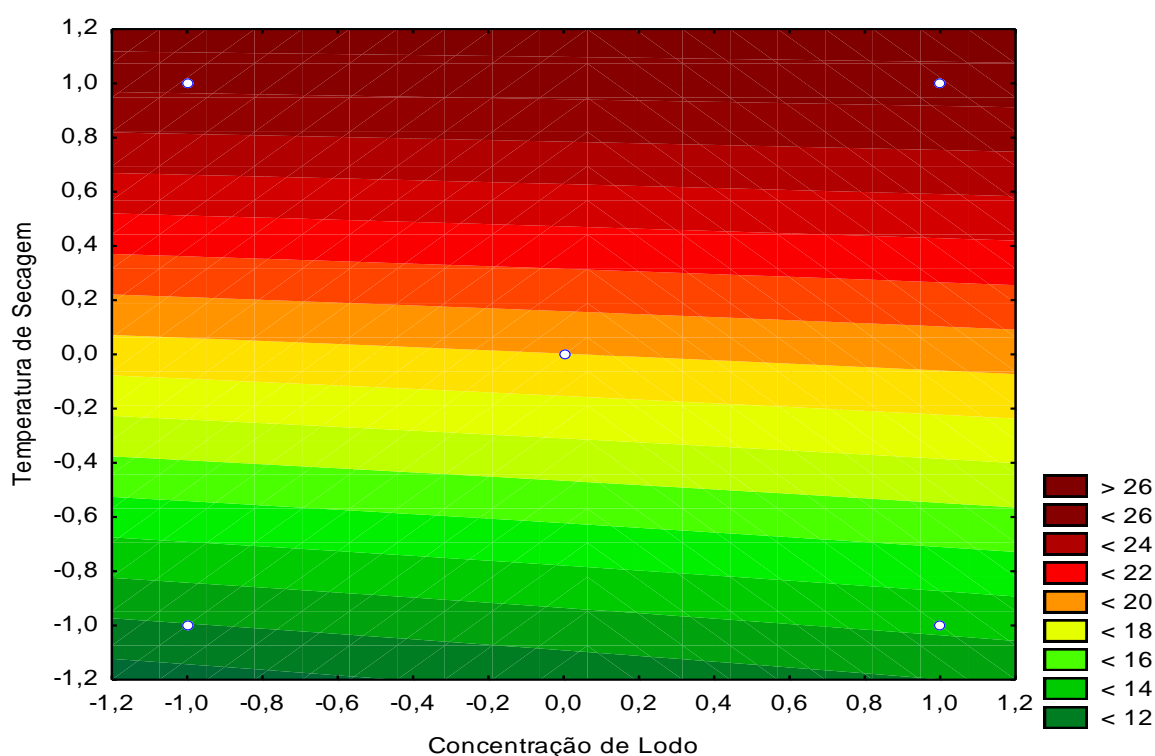


Figura 19 - Linhas de contorno para planejamento fatorial 2^3 - variável concentração de lodo (%) por temperatura de secagem ($^{\circ}\text{C}$).

Fonte: Arquivo pessoal.

Na Figura 20, encontram-se as linhas de contorno para o planejamento fatorial 2^3 , com as variáveis, concentração de lodo (%) por temperatura de queima ($^{\circ}\text{C}$).

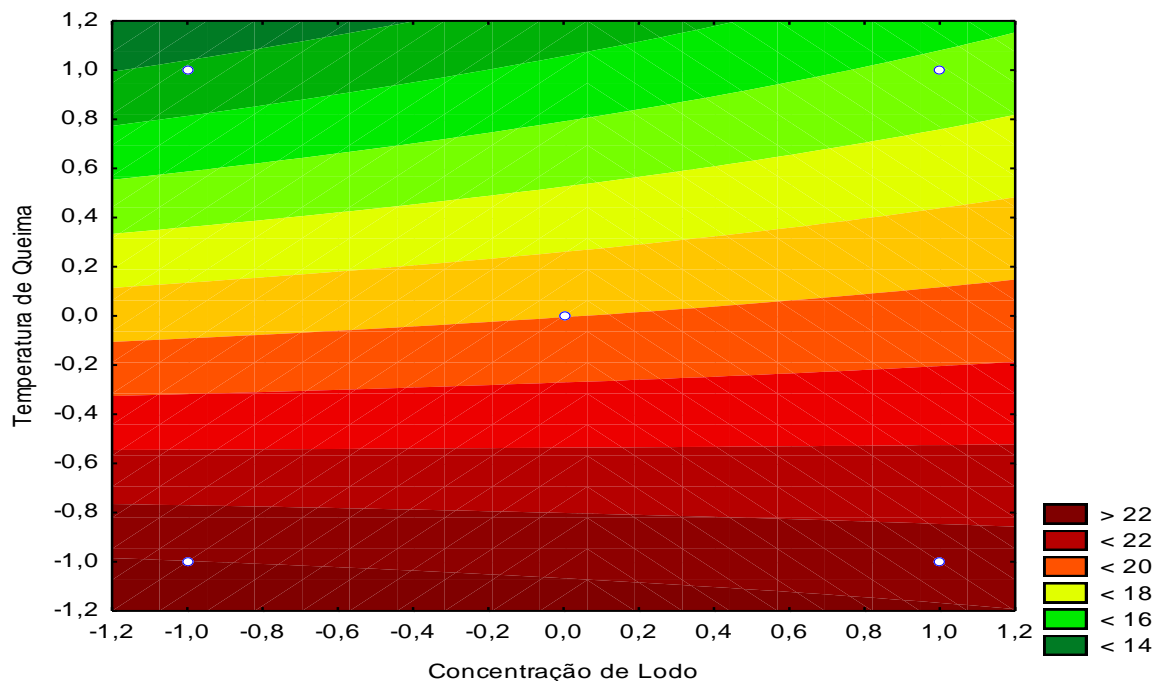


Figura 20 - Linhas de contorno para o planejamento fatorial 2^3 - concentração de lodo (%) por temperatura de queima ($^{\circ}\text{C}$).
Fonte: Arquivo pessoal.

Na Figura 21 encontram-se as linhas de contorno para o planejamento fatorial 2^3 , com as variáveis, temperatura de secagem ($^{\circ}\text{C}$) por temperatura de queima ($^{\circ}\text{C}$).

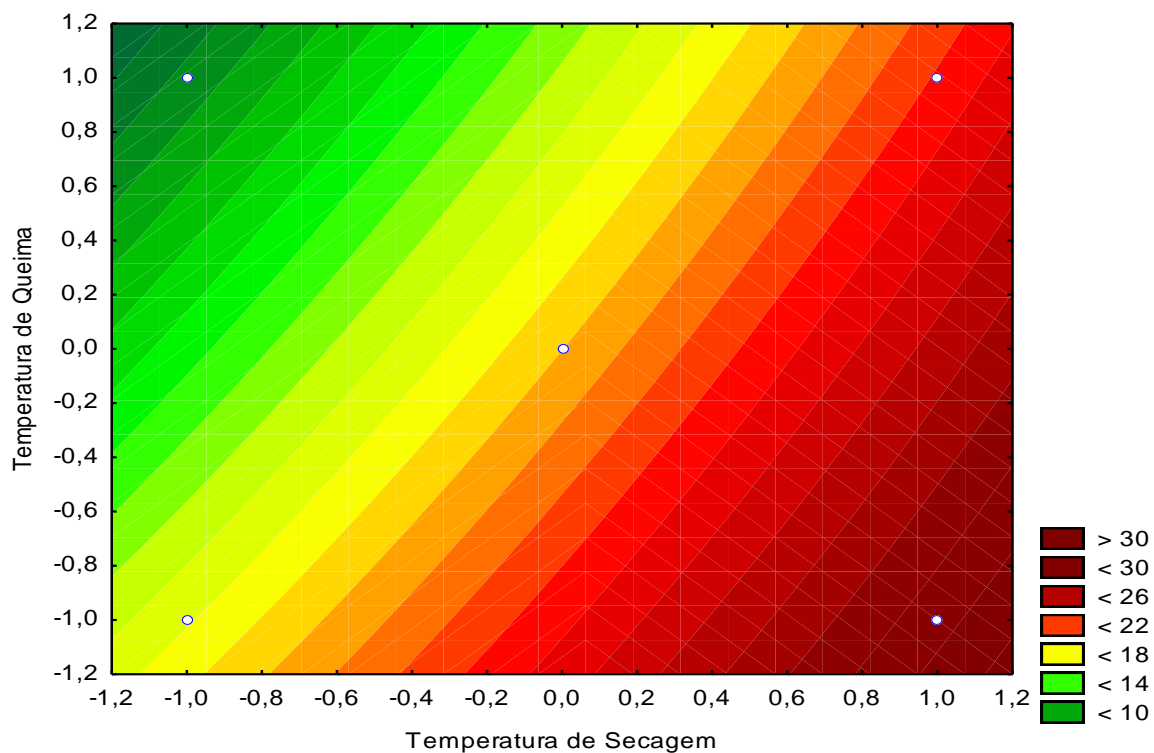


Figura 21 - Linhas de contorno para o planejamento fatorial 2^3 , variável temperatura de secagem ($^{\circ}\text{C}$) por temperatura de queima ($^{\circ}\text{C}$).
Fonte: Arquivo pessoal.

Por intermédio das Figuras 19, 20 e 21 observou-se que para uma absorção de água ideal a temperatura de secagem e a concentração de lodo devem ser baixas, já a temperatura de queima deve ser alta. No caso do planejamento sugerido nessa pesquisa, para a absorção de água seria ideal trabalhar com a temperatura de secagem de 50 °C e a concentração de lodo de 5% em argila e a temperatura de queima de 1100 °C.

5.3.2 Retração linear dos corpos de prova

Na Tabela 11, encontram-se o resultado das análises de regressão da superfície de resposta da retração linear dos corpos de prova.

Tabela 11 - Análise de regressão da superfície de resposta da retração linear nas amostras.

| Variáveis | SS | DF | MS | F | P |
|--------------------------|----------|----|----------|----------|----------|
| Concentração (A) | 13,5981 | 1 | 13,59811 | 0,475235 | 0,528495 |
| T. de secagem (B) | 52,9935 | 1 | 52,99351 | 1,852049 | 0,245173 |
| T. de queima (C) | 61,1065 | 1 | 61,10651 | 2,135587 | 0,217718 |
| (A) x (B) | 5,6616 | 1 | 5,66161 | 0,197865 | 0,679458 |
| (A) x (C) | 7,8210 | 1 | 7,82101 | 0,273333 | 0,628726 |
| (B) x (C) | 1,3203 | 1 | 1,32031 | 0,046143 | 0,840423 |
| Erros | 114,4538 | 4 | 28,61344 | | |
| Total SS | 256,9549 | 10 | | | |

Legenda: SS = soma dos quadrados; df = grau de liberdade; MS = média dos quadrados; F = fator de Student; p = probabilidade.* Variáveis e interações significativas

Nessa análise de regressão de superfície de resposta todas as variáveis e suas interações não foram significativas a 95% de significância, ou seja, nenhuma das variáveis estudadas teve influência sobre a retração linear dos corpos de prova. E o R^2 encontrado foi de 55,46%.

5.3.3 Lixiviação de resíduos

Na Tabela 12, encontram-se o resultado das análises de regressão da superfície de resposta da lixiviação de resíduos dos corpos de prova.

Tabela 12 - Análise de regressão da superfície de resposta da lixiviação de resíduos dos corpos de prova.

| Variáveis | SS | DF | MS | F | P |
|-------------------|----------|----|----------|----------|-----------|
| Concentração (A) | 0,190653 | 1 | 0,190653 | 9,71826 | 0,035616* |
| T. de secagem (B) | 0,002628 | 1 | 0,002628 | 0,13396 | 0,732892 |
| T. de queima (C) | 0,081003 | 1 | 0,081003 | 4,12901 | 0,111958 |
| (A) x (B) | 0,261003 | 1 | 0,261003 | 13,30424 | 0,021820* |
| (A) x (C) | 0,013203 | 1 | 0,013203 | 0,67301 | 0,458077 |
| (B) x (C) | 0,102378 | 1 | 0,102378 | 5,21857 | 0,084374 |
| Erros | 0,078472 | 4 | 0,019618 | | |
| Total SS | 0,729341 | 10 | | | |

Legenda: SS = soma dos quadrados; df = grau de liberdade; MS = média dos quadrados; F = fator de Student; p = probabilidade.* Variáveis e interações significativas

Nessa análise de regressão de superfície de resposta todas as variáveis e suas interações são significativas a 95% de significância. E o R^2 encontrado foi de 89,24%.

Na Figura 22 são apresentadas por meio do Gráfico de Pareto as variáveis e suas interações referente a lixiviação de resíduos.

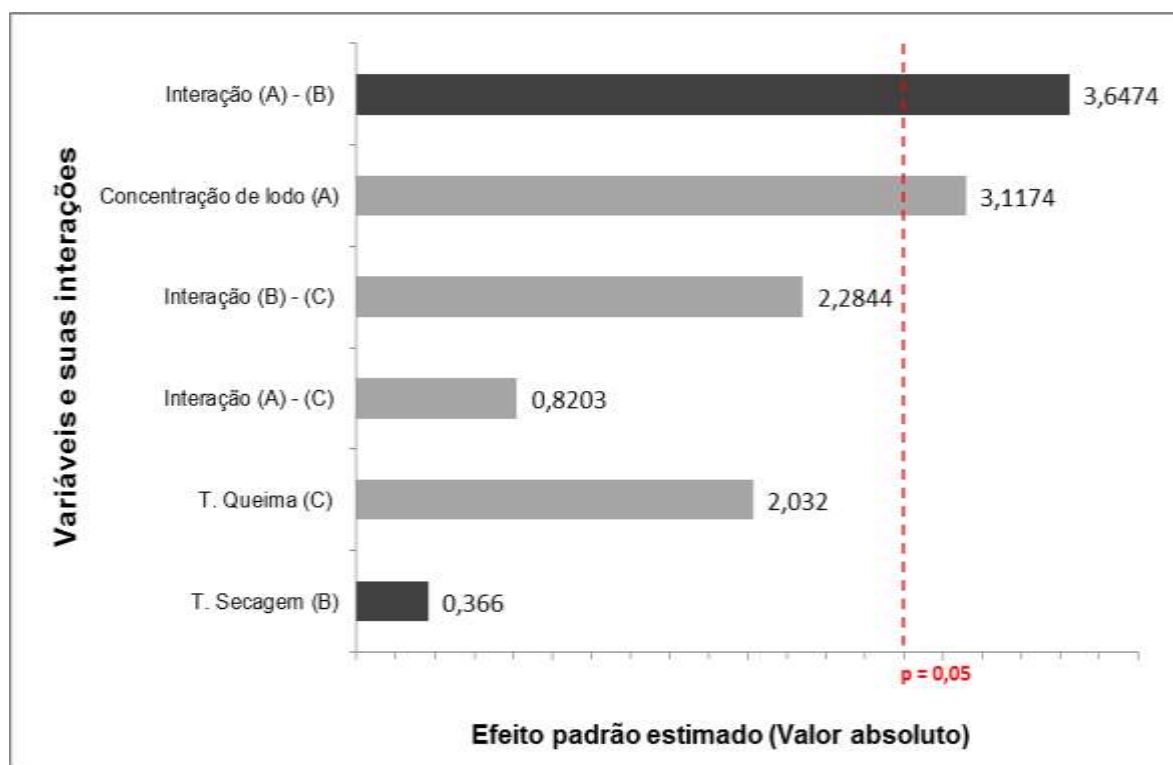


Figura 22 - Gráfico de Pareto referente às variáveis e suas interações na análise de lixiviação de resíduos.

* As variáveis que se encontram na cor cinza claro tendem ao nível -1 e as que se encontram na cor cinza escuro tendem ao nível +1.

Fonte: Arquivo pessoal.

Pode-se observar através da Figura 22 que quanto maior a temperatura de secagem e maior a concentração de lodo na amostra, maior será a lixiviação.

Na Figura 23, encontram-se as linhas de contorno para o planejamento fatorial 2^3 , com as variáveis, concentração de lodo (%) por temperatura de secagem ($^{\circ}\text{C}$), referente a lixiviação de resíduos.

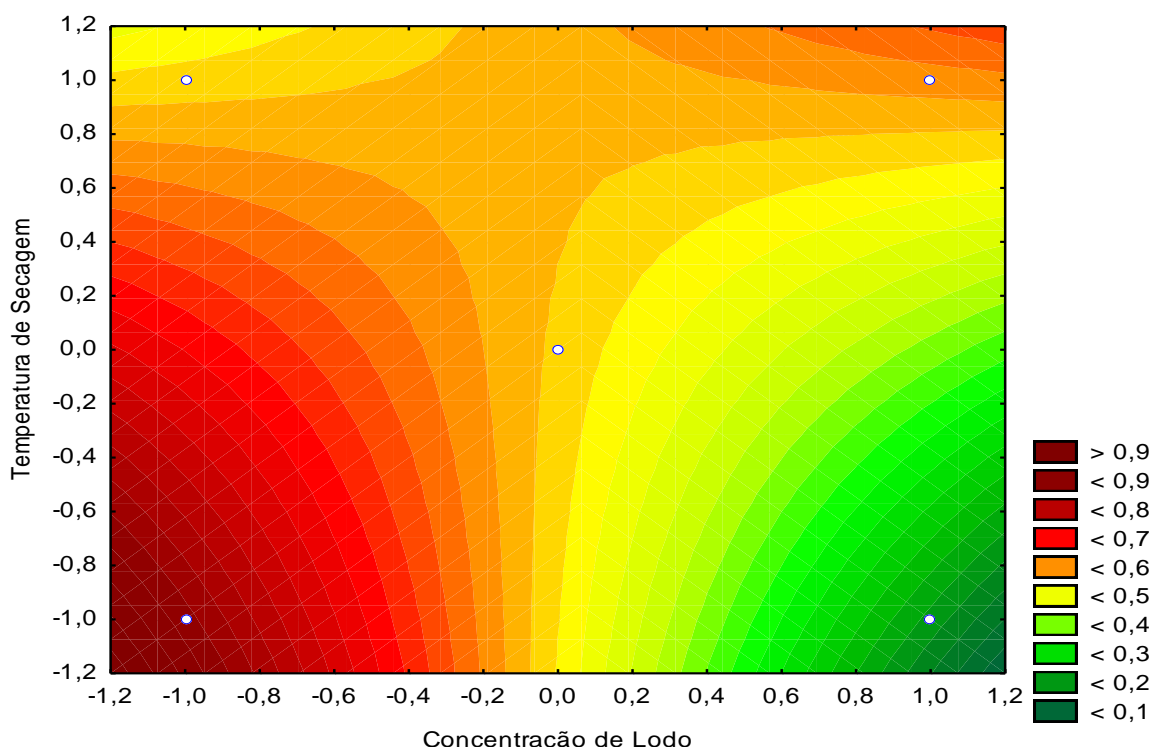


Figura 23 - Linhas de contorno para planejamento fatorial 2^3 - variável concentração de lodo (%) por temperatura de secagem ($^{\circ}\text{C}$).

Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 23 mostra que para que a lixiviação seja ideal, não ultrapassando os limites mínimos e máximos permitidos pela NBR 10004 deve-se trabalhar com uma maior concentração de lodo e uma menor temperatura de secagem. No caso dessa pesquisa seria a concentração de 25% de lodo na argila e a temperatura de secagem de 50°C .

5.3.4 Solubilização de resíduos

Na Tabela 13, encontram-se o resultado das análises de regressão da superfície de resposta da solubilização de resíduos dos corpos de prova.

Tabela 13- Análise de regressão da superfície de resposta da solubilização de resíduos nas amostras.

| Variáveis | SS | DF | MS | F | P |
|-------------------|----------|----|----------|----------|----------|
| Concentração (A) | 0,01424 | 1 | 0,014238 | 0,009276 | 0,927907 |
| T. de secagem (B) | 3,49471 | 1 | 3,494707 | 2,276634 | 0,205836 |
| T. de queima (C) | 4,88297 | 1 | 4,882969 | 3,181020 | 0,149068 |
| (A) x (B) | 0,07752 | 1 | 0,077520 | 0,050500 | 0,833208 |
| (A) x (C) | 0,01999 | 1 | 0,019990 | 0,013023 | 0,914644 |
| (B) x (C) | 1,30016 | 1 | 1,300159 | 0,846991 | 0,409485 |
| Erros | 6,14013 | 4 | 1,535032 | | |
| Total SS | 15,92971 | 10 | | | |

Legenda: SS = soma dos quadrados; df = grau de liberdade; MS = média dos quadrados; F = fator de Student; p = probabilidade. * Variáveis e interações significativas

Nessa análise de regressão de superfície de resposta todas as variáveis e suas interações não foram significativas a 95% de significância, ou seja, nenhuma das variáveis estudadas tem influência sobre a solubilização de resíduos. E o R^2 encontrado foi de 61,46%.

CONCLUSÃO

Analisando os resultados obtidos nas caracterizações dos corpos de prova, pode-se identificar após a verificação junto às normas vigentes nesta pesquisa, que houve duas proporções de lodo/argila dentro da maioria destas conformidades, não ultrapassando nenhum dos limites estipulados, com exceção do teste de solubilização, onde todos estavam acima do limite permitido. Estas proporções são a de 5 e 15 %. A proporção de 25 % de lodo ultrapassou o limite de absorção de água estipulado pela NBR 15270-3 sendo assim desconsiderada para o desenvolvimento de algum produto.

Por intermédio dos resultados obtidos verificou-se a possibilidade de desenvolver produtos de cerâmica aditivados com lodo galvânico. Os melhores resultados tecnológicos foram obtidos com a adição de 15% em peso de lodo.

Sugere-se um estudo mais elaborado para as proporções que estão dentro das conformidades, sendo feita uma otimização destas proporções e produção dos corpos de prova com dimensões industriais para a verificação se estes poderiam ser industrializados e utilizados como material da construção civil.

REFERÊNCIAS

APHA, American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination for Water and Wasterwater**. Washington, D.C: 19th edition, 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8947. Telha cerâmica – Determinação da massa e da absorção de água**. Rio de Janeiro, 1985.

_____. **NBR 10004. Resíduos Sólidos: Classificação**. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR 10005. Lixiviação de Resíduos**. Rio de Janeiro, 1987.

_____. **NBR 10006. Solubilização de Resíduos**. Rio de Janeiro, 1987.

_____. **NBR 13738. Determinação de cromo hexavalente - Método Colorimétrico da Difenilcarbazida**. Rio de Janeiro, 1996.

_____. **NBR 15270-3. Blocos cerâmicos para alvenaria estrutural e de vedação - Métodos de ensaio**. Rio de Janeiro, RJ, 2005.

_____. **NBR MB 305. Determinação da Retração Linear**. Rio de Janeiro, 1984.

BALATON, Vitor T.; GONÇALVES, Paulo S.; FERRER, Luciana M. Incorporação de Resíduos Sólidos Galvânicos em Massas de Cerâmica Vermelha. **Cerâmica Industrial**, v. 7, n. 6, p. 42-45, 2002.

BORGO, Simone C. **Minimização e Reciclagem de Lodo Galvânico e Poeira de Jateamento**. 2005. 141f. Dissertação (Mestrado). Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, 2005.

CAIXETA, Adenilson M.; RICARDO, Jefferson.; BERNARDES, João P. **Importância da Utilização do Níquel na Agricultura**. Disponível em <
http://www.cefetbambui.edu.br/grupos_de_estudo/gesa/download/slides_e_palestras/utilizacao_e_importancia_do_niquel_na_agricultura.pdf>. Acesso em 19 de Julho de 2012.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise do solo**. Brasília, 1997. 212p.

GRUN, Elayne. **Caracterização de Argilas Provenientes de Canelinha/SC e Estudo de Formulações de Massas Cerâmicas**. 2007. 74f. Dissertação (Mestrado). Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade do Estado de Santa Catarina, 2007.

KIEHL, E. J. **Fertilizantes Orgânicos**. São Paulo: Editora Agronômica - CERES, 1985.

KAMINATA, Oswaldo T. **Aproveitamento do Lodo Gerado no Tratamento de Efluente da Indústria de Lavanderia Têxtil na Produção de Bloco de Cerâmica Vermelha**. 2008. 128f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana, Universidade Estadual de Maringá, 2008.

MARAGNO, Ana L. F.C; POVINELLI, Jurandyr. Solubilização de Cromo Presente em Matrizes Confeccionadas com Lodo de Cortume e Cimento. 21º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. **Anais Eletrônicos**..Disponível em <<http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/resisoli/brasil/iii-045.pdf>>. Acesso em 21 de Abril de 2013.

MATSUMOTO, Tsunao; GONÇALVEZ, Gabriel A. Avaliação do pH de Precipitação do Cromo no Processo de Reciclagem. In: XXX CONGRESO DE LA ASOCIACIÓN INTERAMERICANA DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL, 26 a 30 de Novembro de 2006, Punta Del Este. **Anais Eletrônico**...Disponível em <<http://observatorioderesiduos.com.br/wp-content/uploads/2011/03/avalia%C3%A7%C3%A3o-do-ph-de-precipita%C3%A7%C3%A3o-do-cromo-no-processo-de-reciclagem.pdf>>. Acesso em 21 de Abril de 2013.

MILANEZ, Kênia W. **Incorporação do Resíduo de Galvanoplastia na Produção de Pigmentos Inorgânicos**. 2003. 89f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

NASCIMENTO, Teresa C. F. do. **Gerenciamento de Resíduos Sólidos da Indústria de Galvanização**. 2006. 182f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

SALES, Suellen C, M de. **Reavaliação Ecotoxicológica da Qualidade da Água e do Sedimento do Reservatório da Pampulha (MG) e seus Principais Tributários**. 2009. 103f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ecologia, Conservação e Manejo da Vida Silvestre, Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

SANTOS, Pérsio de S; **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2. ed. São Paulo: Editora Blücher, . 1992, 1 v.

SILVA, A.C; et al. Acompanhamento do processo de cristalização em vidros contendo resíduos galvânicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 18.,

2008, Porto de Galinhas. **Anais Eletrônico...** Disponível em <<http://www.ipen.br/biblioteca/2008/cbecimat/13262.pdf>>. Acesso em 24 de Fevereiro de 2012.

SILVA, Antonio C. da. **Incorporação de Resíduo Galvânico em Vidro Silicato Obtido a Partir de Finos de Sílica**. 2004. 103f. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2004.

SILVA, Cristiana S. **Níquel – Balanço Mineral Brasileiro**. Disponível em <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/niquel.pdf>>. Acesso em 19 de Julho de 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 5th ed., John Wiley & Sons: New York, 1991.

TELOEKEN, A. C; et al. Utilização de Lodo Galvânico como Matéria-prima em Cerâmica Vermelha e Caracterização dos Corpos Cerâmicos Obtidos quanto a Propriedades Tecnológicas e a Imobilização de Metais. **Cerâmica Industrial**, v. 16, n. 2, p. 14-19, 2011.

TOIGO, Jaqueline A; SANTOS, Marcio C dos; COELHO, Tânia M. Estudo sobre Destinação Adequada aos Resíduos Líquidos, Sólidos e Gasosos Gerados no Processo de Galvanoplastia da Indústria I. T. In: ENCONTRO DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLOGIA, 4., 2009, Campo Mourão. **Anais Eletrônico...** Disponível em <http://www.fecilcam.br/nupem/anais_iv_epct/PDF/engenharias/01_TOIGO_SANTOS_COELHO.pdf>. Acesso em 25 de Fevereiro de 2012.

VIGURI, J.et al. **Characterization of Metal Finishing Sludges Influence of the pH**. Journal of Hazardous Materials, v.79, n.1, p.63-75, Dezembro 2000.