

# **VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS NÃO PERIGOSOS NA FILEIRA DE PRODUÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS**

**Castro, Fernando**

Professor Catedrático da Universidade do Minho, CVR – Centro para a Valorização de Resíduos

**Vilarinho, Cândida**

Professora Auxiliar da Universidade do Minho, CVR – Centro para a Valorização de Resíduos

**Trigo, Luísa**

Investigadora do CVR – Centro para a Valorização de Resíduos

**Silva, Rosa**

Investigadora do CVR – Centro para a Valorização de Resíduos

## **Introdução**

A gestão de resíduos industriais não perigosos ou inertes representa um desafio importante que urge solucionar. Com efeito, tratando-se, muitas das vezes, de recursos materiais ou energéticos, a forma de gestão vulgarmente utilizada em Portugal, que passa maioritariamente pela deposição em aterro controlado, não se afigura como a metodologia mais adequada. De facto, ao desperdiçarem-se materiais e/ou energia, a sociedade está a desaproveitar o valor intrínseco inerente aos resíduos, sem qualquer valorização e sem resolver completamente o problema ambiental associado.

Nesta perspectiva, o CVR – Centro para a Valorização de Resíduos e a Universidade do Minho, em colaboração com outras entidades e empresas, têm vindo a estudar a viabilidade de incorporar diversos tipos de resíduos industriais não perigosos na fabricação de materiais cerâmicos (1-7). As fileiras de produção de materiais cerâmicos escolhidas foram a de produção de tijolos em barro vermelho e a de produção de argila expandida. Ambos são produtos com exigências relativamente baixas em termos de qualidade, potenciando, por isso, a incorporação de resíduos.

A investigação centrou-se em resíduos do sector da fundição (areias verdes e areias de macho) e em lamas de ETAR contendo metais. Para tal, realizaram-se ensaios em laboratório e experimentação à escala industrial. As experiências laboratoriais consistiram na produção de provetes contendo resíduos, avaliando-se o efeito sobre as propriedades mecânicas e sobre a lixiviabilidade. Os ensaios industriais procuraram avaliar aspectos técnicos associados ao manuseamento e mistura dos resíduos, bem assim como à qualidade dos produtos, lixiviabilidade e características das emissões gasosas.

## **Metodologia experimental**

A metodologia experimental dos ensaios realizados em laboratório consistiu na realização de provetes cilíndricos em cerâmica de barro vermelho, contendo proporções diferentes de resíduos. A manufactura dos provetes utilizou uma mini-extrusora e muflas de secagem e de cozedura, seguindo-se, em tudo o apropriado, condições de fabrico similares às empregues na prática industrial de produção de tijolos em barro vermelho. Para tal, as condições experimentais seguiram um ciclo de secagem a 105 °C, durante 24 horas e de cozedura a 1000 °C durante 1 hora. Com os provetes, procedeu-se à determinação da resistência à flexão e de um ensaio de lixiviação segundo DIN 38414-S4, seguido da análise do eluato para os contaminantes admissíveis. Para cada condição, realizaram-se 10 provetes. Desta forma, tornou-se possível avaliar o efeito da adição do resíduo sobre as características mecânicas do cerâmico produzido e sobre a inerticidade do mesmo.

Os ensaios realizados à escala industrial foram de dois tipos: ensaios na fabricação de tijolos de barro vermelho e ensaios na fabricação de argila expandida. No caso dos ensaios realizados em instalação industrial de fabricação de tijolos em barro vermelho, procedeu-se à avaliação da qualidade das emissões gasosas, durante a cozedura. Este aspecto, que não era passível de ser avaliado a nível de laboratório, é crucial para aferir da viabilidade do processo, em termos de respeito pela legislação ambiental. Do lote ensaiado foram retirados 10 tijolos que foram sujeitos a ensaios de determinação da resistência à compressão e a ensaio de lixiviação segundo DIN 38414-S4, seguido da análise do eluato para os contaminantes admissíveis. Desta forma, avaliou-se o efeito do resíduo sobre as propriedades mecânicas e sobre a inerticidade do produto. Foi ainda observado o aspecto final dos tijolos, nomeadamente, identificando a eventual presença de eflorescências, nos termos da NP80 (8). No caso dos ensaios realizados na fabricação de argila expandida, procedeu-se à avaliação da qualidade das emissões gasosas e à determinação da resistência ao esmagamento e lixiviabilidade do produto final. Em todos os casos, utilizou-se como critério para avaliar a inerticidade dos produtos, a consideração de que o produto, no fim do seu ciclo de vida, será um resíduo, que importa que seja classificado como inerte. Por isso, utilizou-se como critérios de avaliação da lixiviabilidade dos componentes químicos considerados, os constantes no ponto 2.1.2.1 da Decisão do Conselho de 19 de Dezembro de 2002 (2003/33/CE) publicado em 16 de Janeiro de 2003 no Jornal Oficial das Comunidades Europeias (9).



1

Figura 1 – Extrusão de tijolos



Figura 2 – Produção de argila expandida

## Resultados

### Ensaio laboratoriais

Realizaram-se ensaios laboratoriais com os seguintes resíduos, nas proporções indicadas, referenciadas à massa de mistura argila/resíduo:

- areias de machos de fundição, com aglomerante fenólico, 5% e 10 %
- areias verdes de fundição, 2%, 5% e 10%
- lamas de ETAR de anodização de alumínio, 1%, 2% e 5%
- lama de ETAR de processo de decapagem química de aço, 1%,2%, 5% e 10 %

A tabela 1 ilustra a composição química e algumas das características físicas dos resíduos empregues.

	Areias de macho de fundição	Areias verdes de fundição	Lama de decapagem de aço	Lama de anodização de alumínio
Principais fases	Quartzo, Wustite	Quartzo, Wustite	Goethite, Bernalite, Hidrofilite	Bayerite, Thenardite
Densidade a granel (g/cm <sup>3</sup> )	2,6	2,5	2,6	2,3
Área específica (m <sup>2</sup> /g)	1,4	1,2	52	39
Humidade %	3	3	65	73
K %	1,2	0,5	< 0,1	< 0,1
Cr %	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2
Ti %	0,7	0,3	< 0,1	< 0,1
Cl %	< 0,1	< 0,1	0,5	< 0,1
SiO <sub>2</sub> %	82	86	0,5	< 0,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	3,3	1,7	31	0,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	4,5	5,5	< 0,1	26
Zn %	< 0,1	< 0,1	0,6	0,2
S %	3,0	0,5	< 0,1	1,5

Tabela 1 – Características físicas e químicas dos resíduos testados

A argila utilizada foi uma mistura de barros empregues na produção de tijolos de barro vermelho, oriunda da zona de Aveiro, com as seguintes características físicas e químicas:

Densidade a granel (g/cm <sup>3</sup> )	2,6
Área específica (m <sup>2</sup> /g)	19,5
Humidade %	3,1
SiO <sub>2</sub> %	57,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	18,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	5,5
CaO %	0,33
MgO %	0,36
Na <sub>2</sub> O %	0,09
K <sub>2</sub> O %	3,3
TiO <sub>2</sub> %	0,88
H <sub>2</sub> O %	9,8

Tabela 2 – Características físicas e químicas da argila empregue nos ensaios.

Como controlo, foram produzidas amostras sem adição de resíduos. Dos ensaios com essas amostras de controlo, e dos ensaios em que se incorporaram resíduos, obtiveram-se os resultados de ensaios mecânicos e de lixiviação apresentados na tabela 3.

	Padrão	Areia de Machos 5%	Areia de Machos 10%	Areias verdes 2%	Areias verdes 5%	Areias verdes 10%
Módulo de ruptura kgf/cm <sup>2</sup>	253 ± 16,0	235 ± 17,5	202 ± 18,9	219 ± 13,5	247 ± 11,5	190 ± 28,8
<i>Ensaio de lixiviação</i>						
pH	6,7	6,9	7,3	6,7	6,8	7,0
Condutividade (mS/cm)	0,024	0,026	0,031	0,034	0,028	0,027
Cr total (mg/L)	< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Zn (mg/L)	0,04	< 0,01	< 0,01	0,03	0,04	0,08
Pb (mg/L)	<0,06	< 0,06	< 0,06	<0,06	< 0,06	< 0,06
Sulfatos (mg/L)	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Cloreto (mg/L)	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Resultado da lixiviação	Inerte	Inerte	Inerte	Inerte	Inerte	Inerte
	Padrão	Lamas de anodização 1%	Lamas de anodização 2%	Lamas de anodização 5%		
Módulo de ruptura kgf/cm <sup>2</sup>	253 ± 16,0	218 ± 15,5	205 ± 12,9	177 ± 7,1		
<i>Ensaio de lixiviação</i>						
pH	6,7	6,6	6,1	6,4		
Condutividade (mS/cm)	0,024	0,036	0,042	0,055		
Cr total (mg/L)	< 0,01	0,02	0,04	0,04		
Zn (mg/L)	0,04	< 0,01	< 0,01	< 0,01		
Pb (mg/L)	<0,06	< 0,06	< 0,06	<0,06		
Sulfatos (mg/L)	< 10	< 10	< 10	< 10		
Cloreto (mg/L)	< 10	< 10	< 10	< 10		
Resultado da lixiviação	Inerte	Inerte	Inerte	Inerte		
	Padrão	Lama de decapagem 1%	Lama de decapagem 2%	Lama de decapagem 5%	Lama de decapagem 10%	
Módulo de ruptura kgf/cm <sup>2</sup>	253 ± 16,0	283 ± 19,0	253 ± 13,8	270 ± 18,1	268 ± 21,6	
<i>Ensaio de lixiviação</i>						
pH	6,7	6,9	6,7	6,8	7,1	
Condutividade (mS/cm)	0,024	0,031	0,022	0,034	0,029	
Cr total (mg/L)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	
Zn (mg/L)	0,04	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	
Pb (mg/L)	<0,06	< 0,06	< 0,06	<0,06	< 0,06	
Sulfatos (mg/L)	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	
Cloreto (mg/L)	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	
Resultado da lixiviação	Inerte	Inerte	Inerte	Inerte	Inerte	

Tabela 3 – Resultados das caracterizações mecânicas e dos ensaios de lixiviação levados a cabo sobre provetes obtidos nos testes laboratoriais.

Destes resultados é possível extrair os efeitos da adição dos diversos resíduos sobre a resistência mecânica e sobre a lixiviabilidade dos cerâmicos. Regra geral, pode-se concluir que a adição dos resíduos nas proporções indicadas não afectaram o carácter inerte do material cerâmico, atestando um efeito ambiental previsivelmente nulo em consequência da adição. Por outro lado, constata-se que a adição de lamas de decapagem de ferro não conduz a alteração significativa das propriedades mecânicas, para adições de lamas até 10 %. No entanto, a adição de areias de fundição ou de lamas de ETAR de anodização de alumínio conduz a um abaixamento estatisticamente significativo da resistência mecânica à flexão, podendo dar origem às seguintes expressões:

$$R \text{ (kgf/cm}^2\text{)} = 253 - 34 \times (\% \text{ adição})^{1/2}, \quad \text{para as lamas de anodização de alumínio}$$

$$R \text{ (kgf/cm}^2\text{)} = 251 - 4,9 \times (\% \text{ adição}), \quad \text{para as areias de fundição.}$$

Estas conclusões levam a admitir ser necessário limitar as percentagens de adição destes resíduos, por forma a manter a qualidade dos produtos cerâmicos, na componente de resistência mecânica, em níveis aceitáveis.

### Ensaio industriais de fabricação de tijolos de barro vermelho

Realizaram-se ensaios industriais na fabricação de tijolos de barro vermelho, com os seguintes resíduos, e nas proporções indicadas, referenciadas à massa de mistura argila/resíduo:

- areia verde, 7,6 % de adição
- lamas de ETAR de anodização de alumínio, 1,15 %
- lama de ETAR de processo de decapagem química de aço, 2,6 %

Como controlo, foram recolhidos 10 tijolos da mesma empresa onde se realizaram os ensaios, tendo-se registado o histórico de análises de emissões gasosas dessa empresa. Os resultados dos ensaios e das amostras padrão estão expressos na Tabela 4.

	Limites (9-10)	Condições padrão	Areia verde 7,6 %	Lamas de anodiz. 1,15 %	Lamas de decap. 2,6 %
Resistência à compressão (N/cm <sup>2</sup> )	300	143 ± 62	138 ± 56	139 ± 54	171 ± 92
<i>Ensaio de lixiviação</i>					
pH		10,9	11,1	11,3	9,5
Condutividade (mS/cm)		0,16	0,13	0,21	0,18
Cr total (mg/L)	0,5	0,01	0,04	0,04	0,05
Zn (mg/L)	4	< 0,01	0,1	< 0,01	< 0,01
Pb (mg/L)	0,5	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
Sulfatos (mg/L)	1000	< 10	< 10	< 10	< 10
Cloretos (mg/L)	800	< 10	< 10	< 10	< 10
Resultado lixiviação		Inerte	Inerte	Inerte	Inerte
<i>Emissões gasosas</i>					
Partículas (mg/Nm <sup>3</sup> )	150	104 ± 83	246	98	64
CO (mg/Nm <sup>3</sup> )	1000	1460 ± 1070	1187	1255	754
SO <sub>2</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )	1800	1296 ± 240	1465	1678	914
NO <sub>x</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )	1500	285 ± 46	302	330	247
F <sup>-</sup> (mg/Nm <sup>3</sup> )	50	16 ± 12	45	14	53
Cl (mg/Nm <sup>3</sup> )	250	< 54	< 54	< 54	< 54

Tabela 4 – Resultados dos ensaios industriais realizados na fabricação de tijolos de barro vermelho.

Em regra, constata-se que a adição dos resíduos à pasta cerâmica não conduziu a alterações significativas da resistência à compressão dos tijolos. No caso da mistura de lamas de decapagem, parece haver mesmo um efeito de melhoria das propriedades, embora pouco significativa. Este aspecto não é de estranhar, uma vez que as lamas são muito ricas em ferro e o óxido deste elemento, sendo fundente, poderá proporcionar uma menor porosidade no cerâmico, o que normalmente conduz a maior resistência mecânica. No ensaio com lamas de anodização de alumínio, alguns tijolos, em pequena percentagem, apresentavam eflorescências, que se detectou serem de sulfatos.

No que toca à inertidade, todos os produtos se podem classificar como inertes.

No que respeita à qualidade das emissões gasosas, não se detectaram alterações muito significativas. O não cumprimento do teor de monóxido de carbono regista-se também na produção normal da empresa, sendo uma consequência de uma deficiente regulação das condições de queima do combustível, coque de petróleo. É uma situação algo frequente nas empresas do sector, não podendo, por isso, ser imputável à presença do resíduo no cerâmico.

A subida significativa do teor de fluor nos ensaios com areia verde e com lamas de decapagem, neste último caso ultrapassando mesmo o limite legal, é um aspecto que importa questionar. De facto, apesar de o fluor ser um elemento normal nas matérias-primas argilosas, constituindo um problema ambiental ao nível das emissões gasosas destas indústrias, que importa controlar, os valores verificados, quando comparados com os valores históricos da empresa, levam a admitir que essa emissão se deva à presença daquele elemento nos resíduos. Se bem que presente em teores baixos nos resíduos, sempre inferiores a 1 %, sendo os fluoretos muito voláteis, não é de excluir um efeito ambiental nefasto, que leva a sugerir a adição de teores limitados destes resíduos aquando duma eventual prática industrial de incorporação. Será necessária a realização de mais ensaios, por forma a avaliar mais correctamente esta situação e determinar eventuais limites de adição, por forma a garantir o cumprimento da legislação em matéria de emissões gasosas.

#### Ensaio industriais de fabricação de argila expandida

Realizaram-se ensaios industriais de fabricação de argila expandida com os seguintes resíduos, e nas proporções indicadas, referenciadas à massa de mistura argila/resíduo:

- lamas de ETAR de anodização de alumínio, 5 %
- lama de ETAR de processo de decapagem química de aço, 10 %

Para efeitos de controlo, recolheram-se diversas amostras de argila expandida produzidas em condições de laboração normal da empresa. Estas amostras foram submetidas aos mesmos ensaios que as amostras que vieram a ser recolhidas no decorrer dos ensaios. Foram ainda recolhidos elementos sobre a qualidade das emissões gasosas da empresa. Os resultados dos ensaios e das amostras padrão estão expressos na Tabela 5.

	Limites (9-10)	Condições padrão	Lamas de anodiz. 5 %	Lamas de decap. 10 %
Resistência a esmagamento (MPa)	> 0,9	1,2 ± 0,3	1,0 ± 0,3	1,4 ± 0,3
<i>Ensaio de lixiviação</i>				
pH		11,5	11,2	10,8
Condutividade (mS/cm)		0,72	0,91	0,29
Cr total (mg/L)	0,5	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Zn (mg/L)	4	0,09	0,03	0,08
Pb (mg/L)	0,5	< 0,06	0,45	0,39
Sulfatos (mg/L)	1000	10	< 10	16
Cloretos (mg/L)	1000	10	< 10	< 10
Resultado lixiviação		Inerte	Inerte	Inerte
<i>Emissões gasosas</i>				
Partículas (mg/Nm <sup>3</sup> )	150	238 ± 128	463	320
CO (mg/Nm <sup>3</sup> )	1000	125 ± 68	155	167
SO <sub>2</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )	1800	1262 ± 456	1201	1584
NO <sub>x</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )	1500	94 ± 72	86	162
F <sup>-</sup> (mg/Nm <sup>3</sup> )	50	< 5	< 5	< 5
Cl (mg/Nm <sup>3</sup> )	250	< 30	< 30	< 30

Tabela 5 – Resultados dos ensaios industriais realizados na fabricação de argila expandida.

Como corolário dos ensaios realizados, conclui-se que a adição destes resíduos nas percentagens indicadas não apresentou efeito significativo sobre a resistência ao esmagamento do produto. Igualmente, ao nível da inerticidade do mesmo, constata-se que os produtos contendo resíduos são igualmente classificados como inertes.

Ao nível da qualidade das emissões gasosas, registou-se que o teor de partículas está sempre acima do limite legal. Tal deve-se ao facto de, à data dos ensaios, a empresa onde se realizaram os mesmos, não possuir sistema de captação de poeiras adequado. Não nos parece, por isso, significativa, a subida verificada nos ensaios, tendo até em conta que, a existir um sistema de despoejamento eficaz, esta dificuldade será prontamente ultrapassada. Ao nível dos contaminantes atmosféricos, constata-se o total cumprimento da legislação, não se concluindo que a presença dos resíduos afecte, de forma significativa, a qualidade das emissões gasosas.

### **Conclusões finais**

Como conclusão final deste estudo, deve-se extrair que a inertização de resíduos industriais não perigosos, tais como as areias de fundição e as lamas de ETAR contendo metais, na produção de cerâmicos, é um processo viável, se levado a cabo dentro de determinados níveis de adição. De facto, para esses níveis controlados de adição, não se verifica deterioração muito significativa das propriedades dos produtos, sejam eles tijolos ou argila expandida. Igualmente, os produtos fabricados serão sempre classificados, no final da sua vida útil, como resíduos passíveis de serem depositados em aterros para resíduos inertes (ou valorizados como tal), não apresentando características de lixiviabilidade diferentes dos produtos isentos de resíduos. As emissões gasosas durante os processos de fabricação dos cerâmicos apresentam características similares quando se incorpora resíduos, não sendo imputáveis à incorporação situações pontuais de incumprimento das disposições legais.

Esta é pois uma via possível para a gestão destes resíduos industriais não perigosos que importa implementar rapidamente, por forma a dar melhor cumprimento à hierarquia de gestão de resíduos definida nas políticas ambientais. De facto, ao aproveitarem-se estes resíduos como matéria-prima secundária para a fileira de fabricação de cerâmicos, está-se a evitar a sua colocação em aterro, com os impactes ambientais associados, conduzindo, de alguma forma, a uma preservação de recursos naturais que, embora sejam abundantes, não são inesgotáveis.

### **Referências**

- (1) Projecto ECOINERT, financiado pela União Europeia, 1997-1999.
- (2) Projecto ECOCERAM 2, financiado pela Agência de Inovação, 2003-2005.
- (3) Magalhães, J.M. et al., Effect of experimental variables on the inertization of galvanic sludges in clay-based ceramics, *Journal of Hazardous Materials*, 106B, 2004, pp. 139-147.
- (4) F. Castro, J. Labrincha, R. Silva, J. Figueiredo, Processo para a obtenção de cerâmica de barro vermelho incorporando lamas de tratamento dos efluentes gerados em operações de tratamento de superfície de metais, ou areias ou finos de areias de fundição e produtos daí resultantes, Patente n.º 102597, Portugal, 2004.
- (5) Magalhães, J.M. et al., Kinetic study of the immobilization of galvanic sludge in clay-based matrix, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B121, pp. 69-78, 2005.
- (6) Projecto "Valorização externa de resíduos de fundição", financiado pela Associação Portuguesa de Fundição, 2005-2007.
- (7) Castro, F.; Labrincha, J.A., Silva, R.F.; Figueiredo, J.M. - Processo para a obtenção de cerâmica de barro vermelho incorporando lamas de tratamento dos efluentes gerados em operações de tratamento de superfície de metais, ou areias ou finos de areias de fundição e produtos daí resultantes, Patente n.º 102597, Portugal, 2004.
- (8) NP80 Tijolos para Alvenaria – Características e ensaios, 1984.
- (9) Decisão do Conselho de 19 de Dezembro de 2002 (2003/33/CE) publicado em 16 de Janeiro de 2003, *Jornal Oficial das Comunidades Europeias*.
- (10) Portaria n.º 286/93 de 12 de Março de 1993.