

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

**UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO DE ANODIZAÇÃO DO ALUMÍNIO
COMO MATÉRIA-PRIMA PARA O DESENVOLVIMENTO DE
PRODUTOS CERÂMICOS**

MORGANA NUERNBERG SARTOR

FLORIANÓPOLIS, FEVEREIRO DE 2006.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

MORGANA NUERNBERG SARTOR

UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO DE ANODIZAÇÃO DO ALUMÍNIO
COMO MATÉRIA-PRIMA PARA O DESENVOLVIMENTO DE
PRODUTOS CERÂMICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Pedro Novaes de Oliveira

Co-orientador: Prof. Dr. Dachamir Hotza

MORGANA NUERNBERG SARTOR

**UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO DE ANODIZAÇÃO DO ALUMÍNIO
COMO MATÉRIA-PRIMA PARA O DESENVOLVIMENTO DE
PRODUTOS CERÂMICOS**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira
Orientador, EMC/UFSC

Prof. Dr. Dachamir Hotza
Coorientador, EQA/UFSC

Prof. Dr. Alexandre Lago
Coordenador, PGMAT/UFSC

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Ing. Márcio Celso Fredel
EMC/UFSC

Prof.^a Dra. Marilena Valadares Folgueras
UDESC

Ficha Catalográfica

SARTOR, Morgana Nuernberg.

Caracterização do resíduo de anodização do alumínio como matéria-prima para o desenvolvimento de produtos cerâmicos, 2006, xi, 61 p.

Dissertação: Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais (Área: Materiais Particulados)

Orientador: Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Dachamir Hotza

1. Reciclagem 2. Lodo de Anodização de alumínio 3. Produtos Cerâmicos

I. Universidade Federal de Santa Catarina

II. Título

Vencer não é nada, se não se teve muito trabalho; fracassar não
é nada se fez o melhor possível.

(Nadia Boulanger, pianista)

Agradecimentos

A Deus em primeiro lugar, pois em toda minha trajetória e aprendizado ele esteve presente guiando-me com sua luz divina.

Em lugar de honra agradeço aos meus pais Pedro Paulo e Neiva, a minha irmã Kajiana, aos meus irmãos Alan e Pedro Paulo pela lição de vida, amor e confiança que me são dedicados e por se fazerem presentes em todos os momentos da minha vida.

Ao meu companheiro Sandro Roberto Faraco, que sempre se mostrou solidário e muito amigo nos momentos mais difíceis, incentivando-me sempre a olhar os problemas com calma e coragem.

Em especial a minha irmã Kajiana N. Sartor Vidotto pelo incentivo e inigualável ajuda na finalização deste trabalho.

Ao professor e orientador Antonio Pedro Novaes de Oliveira e ao professor e coorientador Dachamir Hotza, pela sugestão do tema e incentivo demonstrado durante a realização deste trabalho.

À Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC e aos professores do Departamento de Engenharia de Materiais pelo apoio e incentivo demonstrado para realização deste estudo.

Ao programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais – PGMAT da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, pela oportunidade de realização do mestrado.

Ao Centro de Tecnologia em Materiais – CTCmat, na pessoa do diretor Sílvio Bittencourt da Silva, pela disponibilização da infra-estrutura.

Aos meus colegas Oscar Montedo, Anselmo Medeiros Marcelino, Rosaura Piccoli, Viviana Possanai Della, Janaína Accordi Junkes, Fernando Marco Bertan e Eliandra de Souza pela imensa ajuda durante a realização do trabalho.

A todos os colaboradores e estagiários do CTCmat, pelo auxílio durante a realização dos experimentos.

Às empresas que forneceram os lodos para o desenvolvimento deste estudo, em destaque a empresa Starcolor de São José/SC na pessoa de Luiz Carlos Furtado Neves e Alcoa de Tubarão/SC na pessoa de Evandro Medeiros.

À Eliane Revestimentos Cerâmicos e ao Instituto Maximiliano Gaidzinski, na pessoa do professor Cláudio Modesto e colaboradores.

Ao colega Braitner Marques Mendes da empresa Moliza Revestimentos Cerâmicos.

À empresa Colorminas Mineração e Colorifícios Cerâmicos, pelo apoio dedicado no desenvolvimento do trabalho.

A todos aqueles que durante esta caminhada deixaram lembranças, incentivos e alegrias, os quais por mais que anos passem jamais esquecerei.

Sumário

| | |
|---|-------------|
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | XI |
| ÍNDICE DE TABELAS..... | XIII |
| NOMENCLATURA..... | XIV |
| RESUMO..... | XVI |
| ABSTRACT..... | XVII |
| CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 PROBLEMA E JUSTIFICATIVA..... | 1 |
| 1.2 OBJETIVOS..... | 4 |
| 1.2.1 Objetivo geral | 4 |
| 1.2.2 Objetivos específicos..... | 4 |
| 1.3 ESTRUTURA DE APRESENTAÇÃO DO TRABALHO..... | 5 |
| CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA..... | 6 |
| 2.1 DESCRIÇÃO GERAL DO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO | 6 |
| 2.1.1 Enganchamento | 7 |
| 2.1.2 Desengraxe | 8 |
| 2.1.3 Lavagens..... | 9 |
| 2.1.4 Fosqueamento..... | 9 |
| 2.1.5 Neutralização..... | 9 |
| 2.1.6 Anodização | 10 |
| 2.1.6.1 Influência dos Parâmetros de Controle do Processo | 12 |
| 2.1.7 Coloração..... | 14 |
| 2.1.7.1 Imersão | 14 |
| 2.1.7.2 Eletrolítica | 15 |
| 2.1.8 Selagem | 16 |
| 2.1.9 Desmontagem..... | 16 |
| 2.2 LODOS DE ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO | 17 |
| 2.3 FORMAÇÃO DO LODO NA INDÚSTRIA DE ANODIZAÇÃO | 18 |
| 2.4 POSSÍVEIS APLICAÇÕES DO LODO DE ANODIZAÇÃO | 20 |
| 2.5 APLICAÇÕES DO LODO SUGERIDAS NESTE ESTUDO..... | 22 |

| | |
|---|-----------|
| 2.5.1 Engobe | 22 |
| 2.5.2 Esmalte | 23 |
| 2.5.3 Fritas | 23 |
| 2.5.4 Tijolo refratário..... | 23 |
| CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS..... | 25 |
| 3.1 FLUXOGRAMA GERAL | 25 |
| 3.2 DESCRIÇÃO DETALHADA DO FLUXOGRAMA..... | 27 |
| 3.2.1. Coleta dos lodos | 27 |
| 3.2.2 Secagem..... | 28 |
| 3.2.3 Caracterização dos lodos secos..... | 28 |
| 3.2.4 Calcinação | 28 |
| 3.2.5 Caracterização dos lodos calcinados | 28 |
| 3.2.6 Seleção do lodo para o desenvolvimento das aplicações | 28 |
| 3.2.7 Lodo 3..... | 29 |
| 3.3 APLICAÇÕES E CARACTERIZAÇÕES | 29 |
| 3.3.1 Engobes | 29 |
| 3.3.2 Esmaltes..... | 31 |
| 3.3.3 Fritas | 32 |
| 3.3.4 Tijolos refratários | 33 |
| 3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO..... | 34 |
| 3.4.1 Análise Química | 34 |
| 3.4.2 Distribuição de Tamanho de Partículas | 35 |
| 3.4.3 Análise Cristalográfica | 35 |
| 3.4.4 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica | 35 |
| 3.4.5 Análise Dilatométrica | 36 |
| 3.4.6 Análise Colorimétrica..... | 36 |
| 3.4.7 Engobes e Esmaltes | 37 |
| 3.4.8 Tijolos Refratários | 38 |
| CAPÍTULO 4 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS..... | 40 |
| 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS LODOS APÓS SECAGEM..... | 40 |
| 4.1.1 Análise Química | 40 |
| 4.1.2 Distribuição de Tamanho de Partículas | 41 |
| 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS LODOS APÓS O PROCESSO DE CALCINAÇÃO..... | 42 |

| | |
|--|-----------|
| 4.2.1 Análise Química | 42 |
| 4.2.2 Distribuição de Tamanho de Partículas | 43 |
| 4.3 LODO 3 | 45 |
| 4.3.1 Análise Cristalográfica | 46 |
| 4.3.2 Análise Térmica..... | 47 |
| 4.3.3 Análise Dilatométrica..... | 49 |
| 4.4 RESULTADOS DAS APLICAÇÕES DESENVOLVIDAS COM O LODO 3 | 49 |
| 4.4.1 Engobes | 49 |
| 4.4.2 Esmaltes..... | 51 |
| 4.4.3 Fritas | 53 |
| 4.4.4 Tijolos Refratários | 55 |
| CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES | 57 |
| 5.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS LODOS | 57 |
| 5.2 SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO LODO | 57 |
| 5.3 APLICAÇÕES E CARACTERIZAÇÕES | 58 |
| 5.4 BENEFÍCIOS | 58 |
| 5.5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 58 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 59 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Fluxograma referente às etapas operacionais básicas de uma linha de anodização (Grandini, 2004). | 7 |
| Figura 2 - Montagem das peças a serem anodizadas (Anodilux, 2005)...... | 8 |
| Figura 3 - Retirada das peças dos tanques de anodização (Anodilux, 2005). | 10 |
| Figura 4 - Camada anódica, construída em conformidade com parâmetros técnicos de processo, como 200 g/l de ácido sulfúrico, 18 volts, 19° C de temperatura e agitação constante, será extremamente dura, porosa e transparente (Abal, 2005). | 11 |
| Figura 5 - Representação esquemática da coloração do alumínio através da deposição de partículas metálicas nos poros (Abal, 2005)..... | 15 |
| Figura 6 - Representação esquemática de uma estação de tratamento dos efluentes gerados num processo de anodização (Pereira, 2002). | 19 |
| Figura 7 - Fluxograma das atividades experimentais executadas durante o desenvolvimento do trabalho. FRX (fluorescência de raios X); DTP (distribuição de tamanho de partículas); DRX (difratometria de raios X); ATD/TG (análise termodiferencial e termogravimétrica) e DIL. (análise dilatométrica a cru). | 26 |
| Figura 8 - Espaço de cor L*a*b* (Linocolor, 2003). | 37 |
| Figura 9 - Copo Ford nº 4. | 38 |
| Figura 10 - Picnômetro. | 38 |
| Figura 11 - Gráficos de DTP dos lodos 1, 2, 3, 4, 5 e 6 no estado de fornecimento. | 41 |
| Figura 12 - Gráficos de DTP dos lodos 1, 2, 3, 4, 5 e 6 após processo de calcinação. | 44 |
| Figura 13 - Lodo 3 no estado de fornecimento. | 46 |
| Figura 14 - Lodo 3 após calcinação..... | 46 |
| Figura 15 - Difratograma de raios X do lodo 3 na forma <i>in natura</i> | 46 |
| Figura 16 - Difratograma de raios X do lodo 3 calcinado. | 47 |
| Figura 17 - Análise térmica diferencial e termogravimétrica do lodo 3 <i>in natura</i> | 48 |
| Figura 18 - Análise térmica diferencial e termogravimétrica do lodo 3 calcinado. | 48 |
| Figura 19 - Curva dilatométrica a cru do lodo 3. | 49 |
| Figura 20 - Engobes monoqueima padrão e teste..... | 51 |
| Figura 21 - Engobes grês porcelânico teste e padrão. | 51 |

| | |
|--|----|
| Figura 22 - Esmalte monoqueima teste e padrão..... | 53 |
| Figura 23 - Esmalte grês porcelânico teste e padrão. | 53 |
| Figura 24 - Frita branca padrão (STD) e teste..... | 54 |
| Figura 25 - Frita transparente padrão (STD) e teste..... | 55 |
| Figura 26 - Tijolo refratário..... | 56 |

Índice de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Especificações da espessura da camada anódica Segundo norma NBR 12609 (2003). | 12 |
| Tabela 2 - Lodos coletados para o presente estudo. | 27 |
| Tabela 3 - Formulação para o desenvolvimento de engobes testes para grês porcelânico e monoqueima. | 30 |
| Tabela 4 - Formulação para o desenvolvimento do esmalte teste para porcelanato e monoqueima. | 32 |
| Tabela 5 - Composição química obtida por FRX do lodo 3 calcinado e da alumina padrão utilizada nas formulações de fritas da empresa Colorminas. | 33 |
| Tabela 6 - Composição química dos lodos após secagem. | 40 |
| Tabela 7 - Distribuição de tamanho de partículas dos lodos no estado de fornecimento. | 42 |
| Tabela 8 - Composição química dos lodos calcinados. | 43 |
| Tabela 9 - Distribuição de tamanho de partículas dos lodos calcinados. | 45 |
| Tabela 10 - Resultados dos ensaios realizados com os engobes de grês porcelânico e monoqueima: padrão e teste. | 50 |
| Tabela 11 - Resultado da análise colorimétrica realizada com os engobes de grês porcelânico e monoqueima: padrão e teste. | 50 |
| Tabela 12 - Resultados dos ensaios realizados com os esmaltes de grês porcelânico e monoqueima: padrão e teste. | 52 |
| Tabela 13 - Resultado da análise colorimétrica realizada com os esmaltes de grês porcelânico e monoqueima: padrão e teste. | 52 |
| Tabela 14 - Resultado da análise colorimétrica realizada com a frita branca teste e seu respectivo padrão. | 54 |
| Tabela 15 - Resultado da análise colorimétrica realizada com a frita transparente teste e seu respectivo padrão. | 54 |
| Tabela 16 - Resultados dos ensaios realizados com os tijolos refratários. | 56 |

Nomenclatura

| | |
|---------|--|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| ATD | Análise Térmica Diferencial |
| ATG | Análise Termogravimétrica |
| CIE | Comissão Internacional de I'Eclairage |
| CMC | Carboximetilcelulose |
| CTCmat | Centro de Tecnologia em Materiais |
| DTP | Distribuição de Tamanho de Partículas |
| DRX | Difração de Raios X |
| FRX | Fluorescência de Raios X |
| L, a, b | Parâmetros colorimétricos CIELAB |
| LABMAT | Laboratório de Materiais |
| LDCM | Laboratório de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais |
| NDT | Núcleo de Desenvolvimento de Materiais |
| SENAI | Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial |
| TPF | Tripolifosfato |
| UFRGS | Universidade Federal do Rio Grande do Sul |
| UFSC | Universidade Federal de Santa Catarina |
| UNESC | Universidade do Extremo Sul Catarinense |

RESUMO

O processo de anodização do alumínio gera uma grande quantidade de resíduo na forma de lodo que, apesar de ser classificado como resíduo inerte, precisa ser depositado em aterros controlados. Devido a grande quantidade de lodo produzido, o transporte e o destino apropriados geram custos adicionais às empresas. O lodo gerado apresenta interesse para o processo de reciclagem, pois contém elevado percentual de alumina em sua formulação após o processo de calcinação, o que evidência seu uso para o desenvolvimento de materiais cerâmicos de maior valor agregado, evitando a contaminação do meio ambiente. Neste contexto, este trabalho teve por objetivo caracterizar o lodo resultante de unidades de tratamento de água residual de indústrias de anodização de alumínio e avaliar as possibilidades de sua aplicação no desenvolvimento de materiais cerâmicos contendo alumina (Al_2O_3) como matéria-prima na formulação. Os lodos coletados foram submetidos à análises de fluorescência de raios X e distribuição de tamanho de partículas. Dentre os resíduos analisados, aquele gerado pela empresa Starcolor foi selecionado para este estudo, por apresentar, após o processo de calcinação um dos maiores percentuais de alumina. Desta forma, este, foi submetido a uma caracterização mais criteriosa, envolvendo análise de difração de raios-x, análise térmica diferencial e termogravimétrica e análise dilatométrica. Depois de caracterizado, testou-se a viabilidade de aplicação do lodo de anodização selecionado como matéria-prima no desenvolvimento de materiais cerâmicos, tais como: engobe, esmalte, fritas e tijolo refratário. As análises realizadas mostraram que a incorporação do lodo não causou alterações negativas nas propriedades dos produtos cerâmicos desenvolvidos. Para as aplicações realizadas no presente estudo, os resultados foram satisfatórios, demonstrando a grande possibilidade de utilização dos resíduos analisados como matéria-prima cerâmica. Os engobes, esmaltes e fritas apresentaram resultados compatíveis com o padrão, apresentando apenas uma coloração mais escura o que limita sua utilização em peças cerâmicas muito claras. Os tijolos refratários apresentaram propriedades semelhantes as dos tijolos já fabricados o que viabilizou sua utilização na empresa Moliza – Revestimentos Cerâmicos desde o primeiro semestre de 2005. Com este procedimento buscou-se dar um destino proveitoso para o lodo de anodização do

alumínio do ponto de vista ambiental e tecnológico, transformando-o em um novo componente de produto de maior valor agregado.

ABSTRACT

The aluminum anodizing process causes a large amount of sludge waste that even though classified as inert waste, it still has to be deposited in a controlled landfill. Because of the large amount of sludge produced, the transportation and final destination increase the final cost for the companies. The sludge produced is relevant for the recycle process, because this material contains large percentage of alumina in its composition after the calcination process, what implies that it could be used on the manufacture of ceramic products of higher value, avoiding polluting the environment. In this context, this work had as objective to characterize the sludge resulted from the waste water treatment facility at the aluminum anodizing industries and evaluate the possibility of using this sludge to create ceramic products that contains alumina (Al_2O_3) on its composition. The collected sludge was submitted to X-ray fluorescence analysis and particles size distribution analysis. The waste collected from the company Starcolor was selected for this study, because after the calcination process it presents one of the highest percents of alumina. This material was submitted to a detailed characterization, including X-ray diffraction analysis, differential and thermogravimetric analysis as well as dilatometric analysis. After the characterization processes a test was done to analyze the viability of using the anodizing sludge for the development of ceramic materials as well as: engobe, glazes, frits and refractory bricks. The analysis proved that adding mud to the composition did not cause negative impacts on the components of manufactured ceramic products. Results were satisfactory for the present study showing a high possibility of using the analyzed material as components of ceramic products. The engobes, glazes and frits showed results compatible to the original material having only a darker color what limits its use when producing ceramics with a lighter color. The refractory bricks showed properties similar to the ones already produced what facilitated its use by the company Moliza – Revestimentos Ceramicos since the first semester of 2005. This process intended to search for an useful destination for the aluminium anodizing sludge transforming it on a new product with higher value.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 Problema e Justificativa

A partir do século XVIII, com o surgimento da onda industrial, o modelo ou estratégia de desenvolvimento das nações consolidou suas bases técnicas e sociais. O objetivo principal era o crescimento econômico em curto prazo, mediante a utilização de novos processos produtivos e a exploração intensiva de energia e matérias-primas, cujas fontes eram consideradas ilimitadas. Este modelo gerou impressionante excedente de riqueza econômica, mas trouxe consigo grandes problemas sociais e ambientais, entre eles os resíduos (Toffler, 1993).

O interesse no desenvolvimento de produtos, o crescimento econômico, a abundância e disponibilidade dos recursos naturais fizeram com que o homem explorasse a natureza gerando alto grau de resíduos e poluentes. O reflexo deste desgaste da natureza nos dias atuais está incentivando as indústrias na recuperação do impacto ambiental causado, bem como no desenvolvimento de novas tecnologias que permitem baratear o processo, minimizando os custos energéticos e investindo na diminuição da geração de resíduos ou, então, investindo em pesquisas para promover a reutilização destes.

As indústrias de fabricação e transformação de materiais produzem, em maior ou menor grau, uma certa quantidade de resíduos que nem sempre são reaproveitados ou têm um destino ecologicamente correto. Dar um destino correto a estes subprodutos constitui um grande desafio. Em alguns casos, estes produtos secundários podem ser reutilizados diretamente ou podem ser aproveitados como matéria-prima básica em outros processos industriais (ISO 14040).

Com o intuito de diminuir o impacto ambiental e os custos com aterros ou destino apropriado para os resíduos provenientes do processo, novas técnicas vêm sendo utilizadas para o desenvolvimento de produtos que utilizem como matéria-prima, materiais que anteriormente eram classificados como poluentes tendo agora aplicações

nobres com maior valor agregado, visando a sua transformação em bens úteis à sociedade e à proteção do meio ambiente (Gomes et al., 2003).

O desenvolvimento da reciclagem de subprodutos nos últimos anos foi expressiva no mundo inteiro, não podendo ser diferente no Brasil, que tem buscado passo a passo a harmonia com a natureza retirando dela materiais úteis para seu desenvolvimento minimizando danos para seu habitat.

Mesmo com a crescente preocupação com a utilização dos recursos naturais e o impacto ambiental gerado, o Brasil ainda está iniciando no caminho do reaproveitamento e reciclagem de produtos. Muitos são os resíduos que ainda não foram estudados e com potencial para resultarem em matérias-primas ou produtos com maior valor agregado minimizando os descartes na natureza.

Um dos resíduos que ainda precisa ser estudado e descoberto, em particular no Brasil, é o lodo que resulta do processo de anodização do alumínio.

O processo de reciclagem do lodo se torna interessante por apresentar após processo de calcinação um elevado percentual de alumina, sendo esta uma importante matéria-prima utilizada em vários seguimentos da indústria cerâmica. Este lodo é constituído principalmente por hidróxido de alumínio (chegando a 72%), tendo sódio ou cálcio gerado das soluções de neutralização e como constituinte minoritário sulfato de alumínio usado como agente floculante e água.

Pesquisas têm mostrado a eficiência do uso desse resíduo como matéria-prima única ou mesmo combinado a matérias-primas tradicionais para a produção de componentes cerâmicos, apresentando propriedades tecnológicas de grande interesse como elevada resistência elétrica, mecânica e refratariedade, obtidas pelo controle da formulação inicial ou da sinterização (Ribeiro et al., 2002; Ferreira et al., 2002).

Segundo Gomes et al. (2002), a utilização destes resíduos para processamento de materiais baseados em alumina ou a sua incorporação em outros produtos têm sido investigados, como, por exemplo, a inertização em matrizes de concreto, vidro e cerâmica.

Para Gomes (2005) a utilização do resíduo de anodização é justificada por razões tecnológica, econômica e ambiental. No âmbito tecnológico está o fato deste apresentar características que possibilitam o seu uso na manufatura de materiais cerâmicos. A razão econômica baseia-se no fato de que na indústria de processamento o custo de deposição de resíduo industrial constitui um item significativo no custo total da produção, por essa razão existe um grande interesse no desenvolvimento de novos processos que permitam sua utilização reduzindo custos sem investimentos adicionais. A razão ambiental relaciona-se ao desenvolvimento de um processo sustentável para reduzir o impacto ambiental provocado pelo mesmo.

As indústrias de anodização da região, que contribuíram para o desenvolvimento desta pesquisa geram uma quantidade expressiva deste lodo. Estas não possuem sistemas de quantificação do resíduo produzido, mas estima-se, que seja gerada uma quantidade proporcional ao volume de alumínio anodizado. Desta forma, a cada tonelada de material anodizado é gerado uma tonelada deste resíduo (lodo).

Conforme os dados da Associação Brasileira de Alumínio (ABAL) no ano de 2004 a produção de alumínio primário era de 1.318 toneladas, o que gera um montante de 1.318 toneladas de resíduo de anodização (lodo) que deve ser recuperado gerando produtos de maior valor agregado.

Este resíduo muitas vezes não recebe tratamento algum por parte das empresas de menor porte, porém a maioria das empresas analisadas deposita este resíduo em tanques-filtros ao ar livre para diminuição da umidade, que pode chegar a valores em torno de 85%, reduzindo significativamente o volume de resíduo gerado. Posteriormente, o resíduo é transportado para depósitos em aterros sanitários controlados, os quais na grande maioria encontram-se fora do Estado de origem da empresa geradora, o que acarreta alto custo com transporte.

Em função do que foi exposto anteriormente, é fundamental o estudo da utilização do resíduo do processo de anodização do alumínio, pois este é gerado em elevada quantidade, o que acarreta custos com transporte e aterro, além de possuir elevado percentual de alumina, após o processo de calcinação, a qual é uma importante matéria-prima cerâmica.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral caracterizar o lodo resultante do processo de anodização do alumínio verificando a possibilidade de sua aplicação como matéria-prima na fabricação de diversos materiais cerâmicos.

1.2.2 Objetivos específicos

Com o propósito deste estudo, definiram-se os seguintes objetivos específicos:

- (i) Caracterizar os lodos na forma no estado de fornecimento e após o processo de calcinação;
- (ii) Selecionar o lodo com melhores propriedades para o desenvolvimento de materiais cerâmicos;
- (iii) Caracterizar detalhadamente o lodo selecionado;
- (iv) Desenvolver aplicações para o lodo selecionado;
- (v) Caracterizar os materiais desenvolvidos;
- (vi) Diminuir do impacto ambiental;
- (vii) Diminuir os custos que a empresa tem com aterros sanitários e o transporte deste material que diariamente é gerado em grande quantidade.

1.3 Estrutura de apresentação do trabalho

Após este capítulo introdutório, o capítulo 2 apresenta uma fundamentação teórica sobre as principais características do processo de anodização do alumínio, propriedades do resíduo gerado, bem como algumas aplicações deste como matéria-prima em materiais cerâmicos.

No capítulo 3 descreve-se, detalhadamente, a metodologia experimental utilizada para caracterizar o resíduo resultante do processo de anodização do alumínio.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos na caracterização dos resíduos (lodo) gerados em diferentes empresas do Brasil. Neste capítulo é apresentado também o resultado obtido no desenvolvimento de materiais cerâmicos a partir dos resíduos de anodização de alumínio.

No capítulo 5 apresentam-se as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O capítulo traz uma abordagem sobre os temas de interesse envolvidos neste estudo, incluindo uma revisão sobre o processo de anodização do alumínio descrevendo a formação da lama resultante da anodização, bem como aplicações de maior valor agregado para este material.

2.1 Descrição geral do processo de anodização

O alumínio é considerado um material de alta resistência a corrosão. Sua superfície é facilmente recoberta por uma fina camada de óxido (alumina amorfa), a qual confere uma proteção natural contra os agentes corrosivos do ar.

A camada de óxido de alumínio formada naturalmente tem espessura e dureza variável, sendo necessário para maioria das aplicações à formação de camadas mais espessas e protetoras, mediante processos químicos ou eletrolíticos, como por exemplo, a anodização.

A anodização é um processo de oxidação forçada, com parâmetros eletroquímicos controlados, aplicados ao alumínio e suas ligas, com a finalidade de protegê-lo contra a ação de agentes oxidantes externos e eliminar irregularidades superficiais originadas por operações anteriores (conformação), proporcionando à superfície alta resistência à abrasão, corrosão e intempéries, além de conferir aspecto decorativo, facilitando a manutenção dos padrões idealizados nos projetos (Silva, 1981; Metals Handbook, 1987; Olga Color, 2004).

A **Figura 1** apresenta o fluxograma simplificado das etapas envolvidas em uma linha de anodização, as quais serão descritas detalhadamente na seqüência.

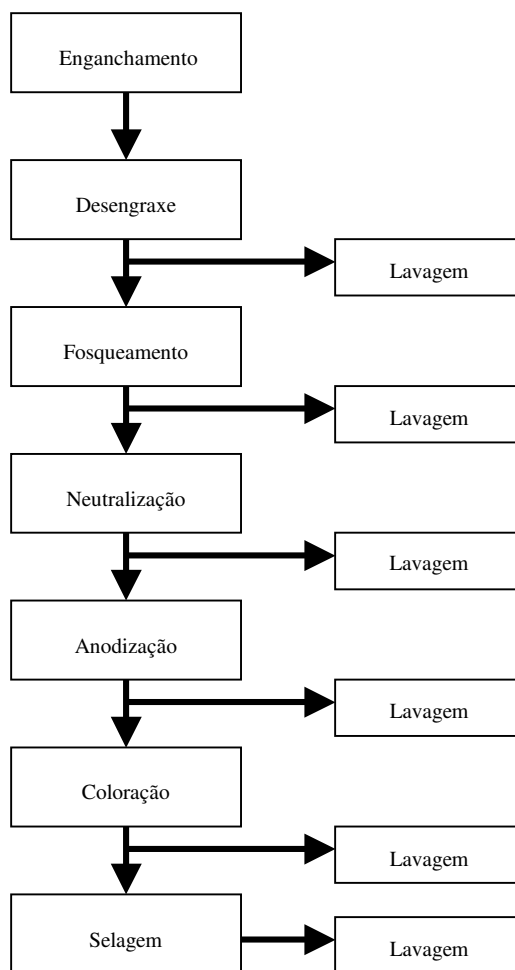


Figura 1 – Fluxograma referente às etapas operacionais básicas de uma linha de anodização (Grandini, 2004).

2.1.1 Enganchamento

O processo de anodização inicia-se com a montagem das peças (enganchamento), que consiste em fixar os perfis nas ganchadeiras de alumínio, de tal maneira que as áreas de contato não fiquem localizadas em pontos críticos da superfície de trabalho, **Figura 2**.

As funções básicas do processo de enganchamento são:

- Manter as peças seguras durante a transferência entre os tanques do processo e enquanto estas estiverem submersas em uma solução agitada vigorosamente;
- Fornecer contato seguro para a condução de corrente elétrica entre o retificador e a peça para obtenção de uma camada anódica uniforme;

- Assegurar que a peça seja adequadamente drenada e enxaguada, sem presença de bolsas com resíduos de solução.



Figura 2 – Montagem das peças a serem anodizadas (Anodilux, 2005).

2.1.2 Desengraxe

Depois de montadas as peças, inicia-se o processo de desengraxe ou desengorduramento, o qual tem a finalidade de limpar toda a superfície dos perfis a serem anodizados removendo óleos, graxas, poeiras, como também filmes de óxidos e qualquer outro contaminante.

O banho de desengraxe consiste em mergulhar as peças em uma solução aquecida, levemente alcalina (aditivos) ou ácida (geralmente ácido sulfúrico).

Os principais parâmetros de controle para a etapa de desengraxe são:

- Temperatura;
- Concentração do aditivo;
- Tempo;
- pH.

2.1.3 Lavagens

São operações intermediárias, com água, com a finalidade de garantir a ausência de resíduos na superfície do metal, provenientes das etapas anteriores.

É uma das fases mais importantes do processo, pois pode ser uma fonte permanente de contaminação dos banhos pelo arraste. Estas lavagens evitam a contaminação química dos banhos entre si, eliminando restos de reagentes da operação anterior (Pereira, 2002). Esta operação deve ser executada após cada etapa do processo.

2.1.4 Fosqueamento

O banho de fosqueamento tem por finalidade, promover um aspecto fosco acetinado, tornando a superfície do alumínio homogênea.

A solução química é composta por soda cáustica normalmente aquecida e aditivo (opcional), para manter o alumínio dissolvido em suspensão.

Os parâmetros de Controle do fosqueamento são:

- Temperatura;
- Concentração da soda cáustica, aditivo e alumínio dissolvido;
- Tempo.

2.1.5 Neutralização

O objetivo deste banho é neutralizar os resíduos alcalinos do banho de fosqueamento, bem como dissolver compostos formados em decorrência das reações químicas dos elementos de liga do alumínio (“manchas pretas”), que se formam sobre a superfície do alumínio se este passar muito tempo em contato com o ar, depois que sair do fosqueamento.

O banho de neutralização é composto por ácido sulfúrico diluído e aditivo (opcional).

Os Parâmetros de Controle do banho de neutralização são:

- Temperatura;

- Concentração de ácido sulfúrico;
- Tempo.

2.1.6 Anodização

A anodização propriamente dita, **Figura 3**, tem como finalidade criar de forma acelerada e controlada uma camada anódica (5-3 μ m) e homogênea (uniforme) e com elevada dureza, resistência à corrosão e à abrasão.



Figura 3 – Retirada das peças dos tanques de anodização (Anodilux, 2005).

A camada anódica, composta de óxido de alumínio, é produzida na superfície do metal através da eletrólise de uma solução de ácido sulfúrico, por meio da aplicação de um diferencial de corrente contínua com temperatura (que varia entre 18-20°C) e agitação controladas.

Estes filmes, obtidos por oxidação em meio ácido, são geralmente constituídos por duas camadas: uma fina e compacta com cerca de 100-150Å, e uma porosa, resultante do ataque químico do ácido ao óxido formado, constituído por células hexagonais, cada uma delas com um poro central, conforme **Figura 4**. No fundo dos poros forma-se uma camada barreira, que separa o óxido em formação do alumínio. O tamanho das células é determinado pela voltagem de operação do banho, (17-19 volts), enquanto que a espessura da camada é determinada pela relação corrente x tempo. As

características da camada anódica dependem do tamanho e do volume dos poros e estão diretamente ligadas à remoção do calor gerado no processo (Abal, 2005).

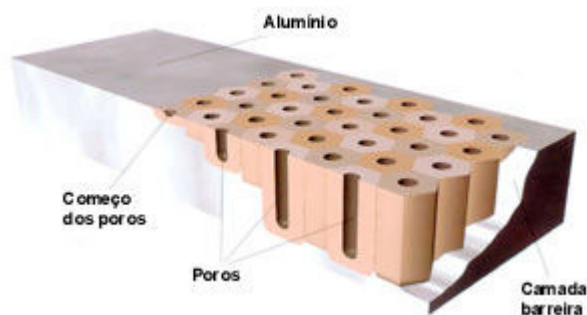


Figura 4 – Camada anódica, construída em conformidade com parâmetros técnicos de processo, com 200 g/l de ácido sulfúrico, 18 volts, 19° C de temperatura e agitação constante, será extremamente dura, porosa e transparente (Abal, 2005).

As peças a serem anodizadas funcionam como anodo, formando uma película de Al_2O_3 . A reação redox gera uma solução de sulfato de alumínio com excesso de ácido sulfúrico (Pereira, 2002).

Esta operação fundamental é a maior causadora de contaminação por esta indústria, devido às altíssimas concentrações de alumínio e ao pH fortemente ácido. As modernas instalações de anodização resolveram este problema recorrendo à regeneração do banho mediante utilização de resinas que filtram a solução e retêm os cátions e o ácido. Por sua vez, as resinas são regeneradas. O ácido recuperado retorna à cuba de anodização, evitando-se assim a descarga deste banho fortemente agressivo para o meio ambiente (Gomes, 2005).

Os controles dos parâmetros do banho de anodização determinam a qualidade da camada anódica, de forma que é possível conseguir camadas duras ou brandas, porosas ou compactas, espessas ou finas dependendo da aplicação do alumínio, conforme indica a **Tabela 1**.

Tabela 1 - Especificações da espessura da camada anódica Segundo norma NBR 12609 (2003).

| Classe de espessuras de camadas anódicas para aplicações exteriores/interiores | | | |
|---|---|-----------------------------------|------------------------|
| Classe | Espessura da camada anódica (micrômetro) | Nível de Agressividade | Ambiente típico |
| A13 | 11 a 15 | Baixa/Média | Urbano/Rural |
| A18 | 16 a 20 | Alta | Litorâneo |
| A23 | 21 a 25 | Excessiva | Industrial/Marítimo |

Os parâmetros de controle do processo de anodização são:

- Concentração de ácido sulfúrico, aditivo e alumínio dissolvido;
- Temperatura;
- Corrente;
- Agitação;
- Área;
- Tempo;
- Tipo de liga e tratamento térmico;
- Tensão;
- Contato elétrico.

2.1.6.1 Influência dos Parâmetros de Controle do Processo:

Abaixo serão descritas sucintamente as influências de alguns parâmetros de controle do processo sobre a camada anódica, citados anteriormente (Informação Verbal)¹.

2.1.6.1.1 Temperatura

A ação da temperatura sobre a formação da camada é praticamente nula, porém, o inverso ocorre com a dissolução da camada. Neste caso, a temperatura atua sobre a camada de forma crescente, ou seja, um aumento de algum grau na temperatura do banho poderá conduzir a um fenômeno chamado pulverulência, resultante de um reataque na camada, que se localiza em torno dos poros. Com um simples contato na superfície, facilmente se percebe esta pulverulência.

1. Informe fornecido por Evandro Medeiros da empresa Alcoa, Tubarão, maio de 2005.

2.1.6.1.2 Concentração do Ácido

A baixa concentração do ácido dá origem a uma camada dura, pouco porosa. Por outro lado, se a concentração do ácido for alta, a camada vai sofrer uma dissolução (desgaste).

2.1.6.1.3 Concentração do Aditivo

Reduz o efeito de dissolução do ácido sulfúrico no filme anódico, permitindo que a anodização seja conduzida com densidades de corrente mais alta, permitindo que os retificadores trabalhem na sua capacidade total.

2.1.6.1.4 Concentração de Alumínio Dissolvido

Quando estiver fora do limite máximo especificado para o processo de anodização, pode ser prejudicial, pois o alumínio dissolvido fica retido nos poros em forma de sulfato, ocasionando o semifechamento dos poros, o que gera problemas de coloração e selagem.

2.1.6.1.5 Agitação

Se não houver uma boa agitação, não haverá uniformidade na temperatura do banho e ocorrerá, portanto, formação desigual da camada anódica.

2.1.6.1.6 Tempo

Quanto maior for o tempo do banho, maior será a espessura da camada anódica formada.

2.1.6.1.7 Densidade de Corrente

A velocidade de formação da camada é diretamente proporcional à densidade de corrente e conseqüentemente a espessura final da camada. Contudo quanto maior a densidade da corrente maior será a velocidade de formação da camada de anodização com isso maior será também a espessura da camada.

2.1.6.1.8 Efeito da liga e Tratamento Térmico

Não se pode processar da mesma forma alumínio de baixa liga, ou alumínio ligado para fins arquitetônicos, ou alumínio para fins mecânicos ou estruturais, e muito menos alumínio fundido. Não só elementos de liga interferem na condutibilidade do material, mas também sua estrutura cristalina e homogeneidade na distribuição e formação dos componentes formados, que são função do tratamento térmico aplicado, inclusive os efetuados após deformações mecânicas.

2.1.7 Coloração

Devido ao apelo estético recorre-se à coloração. Para colorir a camada anódica com os processos atuais, é necessária uniformidade em toda a superfície do material e para tal, é exigido que os parâmetros de anodização sejam seguidos rigorosamente.

A porosidade da camada anódica permite sua coloração por meio de dois processos:

- Coloração por imersão em anilinas orgânicas ou inorgânicas;
- Coloração eletrolítica, por eletrólise de sais de metais.

2.1.7.1 Imersão

A coloração por imersão, com uso de anilinas é a mais empregada e recomendada para o acabamento do alumínio para uso interno decorativo, como é o caso de bens de consumo, frisos para eletrodomésticos em geral, molduras de quadros etc. Isto porque os corantes orgânicos em ambiente externo não suportam os raios ultravioletas (UV) do sol, havendo uma perda de cor muito acentuada (Abal, 2005).

2.1.7.2 Eletrolítica

A coloração eletrolítica, muito usada atualmente, consiste na obtenção de uma camada de óxido pelos métodos convencionais, com ácido sulfúrico e subsequente tratamento eletrolítico em uma solução levemente ácida de um sal de metal, com uso de corrente alternada. Para a eletrocoloração do alumínio, utiliza-se sal de estanho como eletrólito, devido a sua alta resistência aos raios UV, que proporciona mais de 30 anos de durabilidade (Abal, 2005).

Contudo quando a corrente é aplicada no alumínio anodizado, partículas metálicas de estanho são depositadas nos poros e oxidadas para produzirem as cores conforme representado na **Figura 5**.

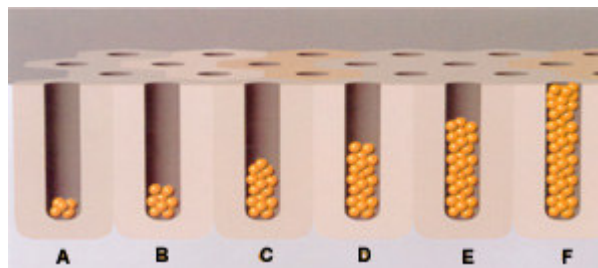


Figura 5 - Representação esquemática da coloração do alumínio mediante deposição de partículas metálicas nos poros (Abal, 2005).

A = Champanhe Claro, B = Champanhe, C = Bronze Claro, D= Bronze Médio, E = Bronze Escuro, F = Preto

Os principais parâmetros de controle do processo de coloração são:

- Temperatura;
- Tensão;
- Concentração de sulfato de estanho, concentração do aditivo estabilizante e concentração de ácido sulfúrico;
- Tempo;
- Homogeneidade da solução;
- Contato elétrico.

2.1.8 Selagem

A selagem é a etapa mais importante e obrigatória do processo de anodização e coloração do alumínio, essencial para dar qualidade à camada anódica, pois promove a redução da porosidade e o aumento da resistência à corrosão e durabilidade da cor. Atualmente, o processo de selagem é efetuado em duas etapas:

1º) O alumínio anodizado é imerso em uma solução, em temperatura ambiente, composta por sais de níquel e sais de flúor, que reagem formando um complexo gelatinoso nos poros da camada anódica de alumínio-flúor-níquel.

2º) Após a lavagem em água corrente, a reação é acelerada pela passagem do alumínio anodizado em água desmineralizada a 60-70° C (Abal, 2005).

A finalidade é facilitar a secagem do material como, principalmente, acelerar o processo de selagem, tendo como resposta mais rápida os testes de avaliação da qualidade da selagem.

Os principais parâmetros de controle são:

- Temperatura;
- Concentração do aditivo;
- pH do banho;
- Tempo.

2.1.9 Desmontagem

- É realizada inspeção de qualidade por amostragem antes de ser enviado ao cliente;
- Materiais com pequenos problemas podem ser reprocessados;
- Materiais com grandes problemas são sucateados.

2.2 Lodos de Anodização de Alumínio

O resíduo (lodo) resultante de unidades de tratamento de água residual das indústrias de anodização de alumínio é depositado em tanques compostos por filtros ao ar livre, para retirar o máximo de umidade já que este material sai do processo com aproximadamente 85% de água em sua constituição. Posteriormente, são depositados em locais destinados da empresa para serem encaminhados para o aterro sanitário controlado.

O lodo resultante do processo de anodização apresenta algumas características particulares que serão relatadas a seguir:

- Coloração branca acinzentada;
- Inodoro;

- Comportamento coloidal (tamanho da partícula dispersa entre 1 e 1000 nm) e tixotrópico (isto é, apresenta-se no estado de gel quando no estado natural, mas ao ser submetido a esforços cisalhantes torna-se relativamente fluido);
- Atóxico;
- Baixo peso específico;
- Elevado percentual de umidade (aproximadamente 85% de água).

Em função da adequação às exigências ambientais que geram gastos com transporte e aterro controlado deste resíduo, depara-se com um material rico em alumina, o que viabiliza estudos para sua utilização como matéria-prima para produtos cerâmicos.

Estima-se que a produção mundial anual de alumínio anodizado seja superior a 450.000 toneladas distribuídas da seguinte forma: Japão 39% USA 22%, UE 22% e outros 17% (Pereira, 2002).

No Brasil os dados de produção não são conhecidos, mas as empresas analisadas relataram a geração de 1 tonelada de resíduo (lodo), para cada tonelada de alumínio anodizado, o que confirma todos os problemas de transporte e descarte do material.

2.3 Formação do Lodo na Indústria de Anodização

As indústrias de anodização de alumínio produzem grandes quantidades de efluentes líquidos, concentrados ou diluídos que, segundo as legislações ambientais, não podem ser lançados no meio ambiente sem que haja um tratamento físico-químico prévio que permita atingir os limites impostos pela lei ambiental para a descarga de efluentes. Por outro lado, o tratamento desses efluentes permite a obtenção de matérias-primas tais como, ácido sulfúrico, hidróxido de sódio e outros produtos comerciais (Gomes, 2005).

Com o objetivo de seguir as legislações ambientais e minimizar custos na compra de matérias-primas tais como, ácido sulfúrico e hidróxido de sódio, as indústrias de anodização instalaram plantas para o tratamento físico-químico dos efluentes gerados no processo de anodização. O tratamento baseia-se em um rigoroso controle de pH, temperatura, concentração de íons de alumínio, agitação e teor de impurezas.

A **Figura 6** apresenta um fluxograma do tratamento desses efluentes.

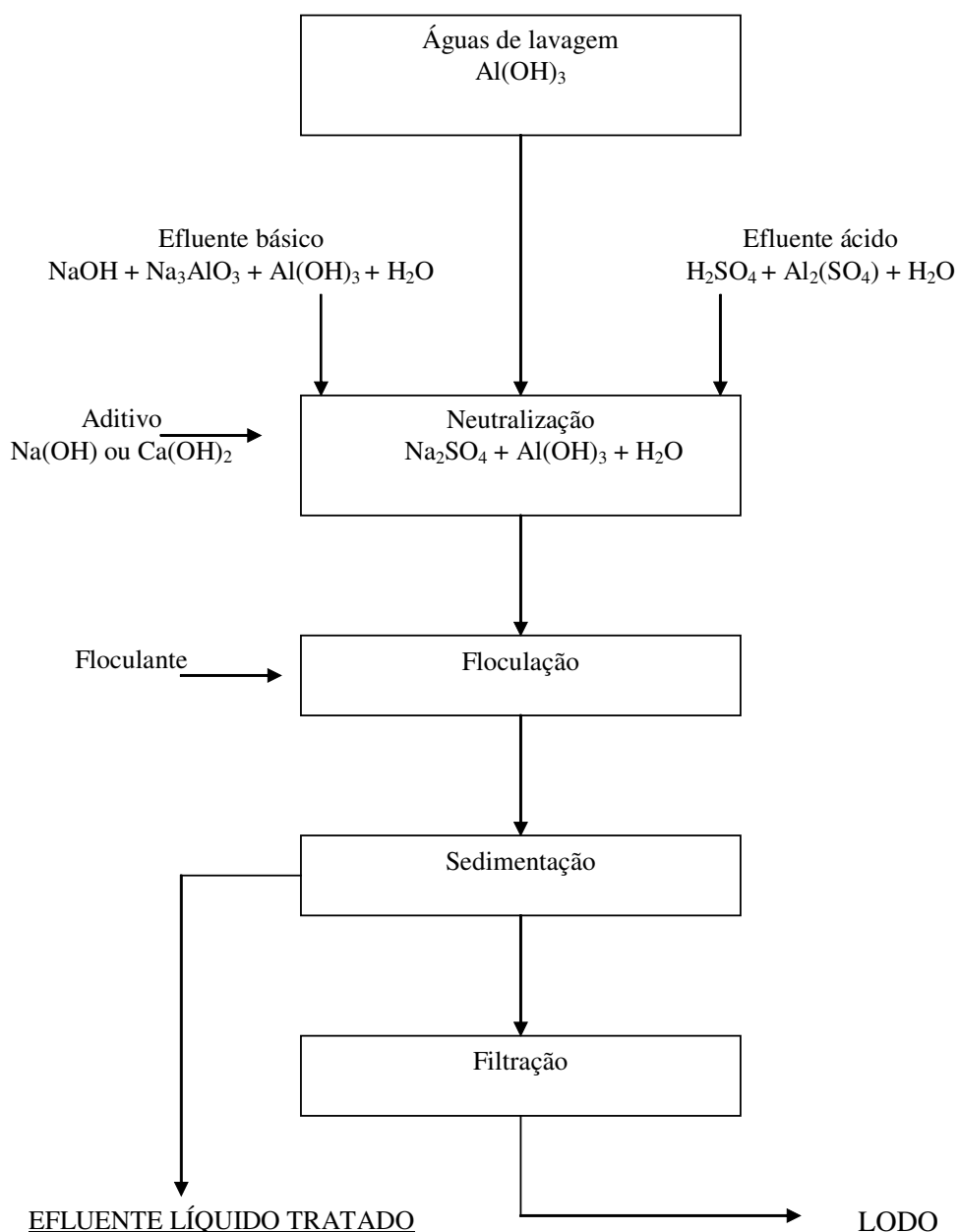


Figura 6 – Representação esquemática de uma estação de tratamento dos efluentes gerados num processo de anodização (Pereira, 2002).

O tratamento começa com a neutralização dos efluentes básicos e ácidos até atingirem pH entre 7 e 8. A neutralização dependerá do nível de sulfato no efluente. Se o nível de sulfato é elevado, utiliza-se cal tendo como precipitado $\text{Ca}(\text{SO}_4)$, caso contrário utiliza-se soda cáustica permitindo obter um resíduo (lodo) mais puro. Nesta etapa resulta uma suspensão coloidal rica em hidróxido de alumínio e com elevado

conteúdo de água. Para reduzir ao máximo o conteúdo de água adiciona-se um agente coagulante que provoca a floculação do meio. Os flocos formados são constituídos praticamente por hidroxissulfatos de alumínio. Após a floculação do efluente, faz-se a separação por decantação e a filtração em filtro prensa (Alumicolor, 2002; Pereira, 2002). O resíduo sólido gerado é o lodo, cujo aproveitamento é o objetivo deste estudo.

2.4 Possíveis Aplicações do Lodo de Anodização

Através da revisão bibliográfica realizada, o resíduo (lodo) resultante do processo de anodização do alumínio caracteriza-se por ser um resíduo anódico com elevada relação hidróxido/sulfato e baixo teor de cálcio. Após o processo de calcinação dos resíduos (lodo) coletados, pode-se notar um elevado teor de alumina que varia de 89% a 97% em peso da composição química do material, o que o torna de grande interesse para o processo de reciclagem, evidenciando a existência de diversas alternativas de aplicação desse resíduo (lodo).

Segundo Gomes (2005) em sua investigação foi considerada a possibilidade de sintetizar pigmentos cerâmicos com as estruturas de mulita e alumina obtidas a partir do resíduo de anodização de alumínio. Os resultados obtidos confirmaram a possibilidade de valorização e reciclagem do resíduo, rico em alumina. Os experimentos realizados neste estudo indicaram que o lodo de anodização de alumínio usada como matéria-prima única ou combinada com outras se mostrou promissor para a obtenção das estruturas de coríndon e mulita, respectivamente. A combinação com outras matérias-primas trouxe como principal vantagem a possibilidade de redução das temperaturas de síntese do pigmento.

Nos estudos de Delmas et al. (1997) tanto o sulfato como o hidróxido de alumínio tem real poder floculante. Por isso, testaram os resíduos (lodo) no tratamento de efluentes industriais e domésticos, mediante conversão do lodo em uma suspensão estável com relação melhorada de Al solúvel/Al insolúvel. Ainda como floculante ou coagulante no tratamento de águas residuais industriais, estudaram as potencialidades de remoção dos metais pesados por processos de adsorção, troca iônica e precipitação. A eficiência da remoção é dependente do meio.

Labrincha et al (2001a) patentearam uma formulação que combina lodos de estação de tratamento de águas residuais (ETAR's) de uma indústria de sanitários (constituída essencialmente por argilas, areia e fundentes cerâmicos), com lodo de anodização e uma fração de vidro de embalagem reciclado. Deste estudo resultou um material com propriedades bem satisfatórias.

Labrincha et al. (2001b) patentearam também o processo de obtenção de pó ou corpos consolidados refratários à base de alumina, incorporando lodo de anodização.

As possíveis utilizações incluem a forma de:

- Pó fino apto para ser utilizado como carga inerte resistente ao fogo para queima de diferentes produtos (por exemplo, cerâmica vidrada);
- Corpos consolidados por enchimento ou prensagem unidirecional e depois sinterizados acima de 1500°C que apresentam elevada refratariedade e isolamento.

Na indústria de fabricação de pasta de papel são utilizados vários aditivos de branqueamento como sulfato de alumínio, caulim, carbonato de cálcio, etc. Em função do conteúdo de alumina, foi testada a viabilidade do uso da lama, como cola, na compatibilidade entre as fibras de celulose e as resinas orgânicas, retardando a penetração de líquidos no papel. Verificou-se, portanto, que é necessário estabilizar o resíduo com hidróxido de sódio ou policloreto de alumínio para que se possa atingir as condições requeridas, ou seja, razão molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ próxima de 1,8 e $\text{pH} = 6$ (Gomes, 2005).

Ferreira e Olhero (2002) relataram o método de tratamento do resíduo (lodo) de anodização para a produção de refratário de alta alumina. O tratamento consiste na calcinação do lodo seguida de operações de lavagem para eliminação de espécies solúveis e remoção de sulfatos por precipitação de BaSO_4 . O resíduo tratado pode, então, ser processado por colagem.

Ribeiro et al. (2002) estudaram a produção de corpos cerâmicos refratários à base de mulita, obtidos por prensagem unidirecional a seco a partir de diversas formulações que incluíam lodo de anodização, como único ou principal componente. Os

autores concluíram que o uso do lodo de anodização como principal componente na formulação dos corpos prensados é uma importante alternativa de reciclagem de um resíduo tão abundante. Seu uso como matéria-prima única ou combinada com componentes cerâmicos tradicionais, resultam em composições finais bem controladas, baseadas em alumina e mulita ou ambas as fases, após sinterização a 1450-1650°C. Além disso, as propriedades de interesse tecnológico, tais como, resistência elétrica e mecânica, refratariedade, etc, são facilmente alcançadas pelo controle da formulação inicial e /ou do processo de sinterização.

A partir dos dados coletados neste estudo verificou-se que no Brasil, o lodo do processo de anodização é pouco reaproveitado, apenas é utilizado por poucas empresas na fabricação de adubos e também para a fabricação de sulfato de alumínio para tratamento de água industrial, o que é de extrema insignificância perto da quantidade de lodo gerado, bem como, das diversas possibilidades de aplicação deste material.

2.5 Aplicações do lodo sugeridas neste estudo

Com o intuito de comprovar as características resultantes do lodo proveniente do processo de anodização, foram desenvolvidas algumas aplicações cerâmicas utilizando o lodo como matéria-prima, ou seja, substituindo a alumina das formulações dos produtos cerâmicos por este resíduo (lodo).

Foram testadas aplicações cerâmicas tais como: esmalte, engobe, frita e tijolo refratário.

2.5.8 Engobe

Engobe é um revestimento que se aplica sobre o suporte cerâmico (cru ou queimado), constituído de uma mistura de quartzo, feldspato, fritas fundentes, etc e materiais plásticos tais como argilas e caulins. Os engobes têm a função de eliminar defeitos superficiais proporcionando uma melhor superfície, clarear a cor do suporte, diminuir a desgaseificação produzida pela decomposição do suporte através do esmalte no processo de monoqueima, etc. (Pérez, Enrique Algora, 1991).

2.5.2 Esmalte

Esmalte é um produto vitrificável resultado da mistura de substâncias minerais que se fundem a uma determinada temperatura, aderindo ao corpo cerâmico. São utilizados em uma ampla variedade de produtos cerâmicos, constituídos por uma camada de vidrado com espessura muito inferior a do suporte cerâmico. Seu objetivo principal é melhorar o produto aumentando sua dureza, brilho, cor, etc.

Os esmaltes representam a forma com o qual são revestidos os suportes cerâmicos, como por exemplo, as placas cerâmicas, as louças, os vasilhames e outros produtos. O esmalte, após a queima e o resfriamento, forma uma camada dura e impermeável conferindo à peça cerâmica melhores propriedades técnicas e estéticas. As propriedades técnicas consistem em tornar a superfície completamente impermeável, conferindo fácil limpeza dos agentes causadores de sujeiras e manchas; já as propriedades estéticas consistem em conferir ao suporte cerâmico efeitos de brilho e cor.

A diferença fundamental entre o engobe e o esmalte é a quantidade de fase líquida presente e a temperatura de queima, fatores estes que estão relacionados a sua composição química (Pérez, Enrique Algora, 1991).

2.5.3 Fritas

Fritas são compostos vítreos, insolúveis em água, que se obtém por fusão e posterior resfriamento rápido de misturas controladas de matérias-primas. Todos os esmaltes utilizados na fabricação de pavimentos e/ou revestimentos possuem em sua composição uma parte de frita, em maior ou menor proporção. As fritas são utilizadas com objetivo de diminuir a toxidade de certos materiais, permitir a utilização de matérias-primas solúveis em água, aumentar o intervalo de queima dos esmaltes e fornecer maior uniformidade ao vidrado ou esmalte.

2.5.4 Tijolo refratário

Os materiais refratários são comercializados em uma grande variedade de formas, porém, a forma mais comum é o tijolo. As propriedades características desses materiais incluem a capacidade de resistir a temperaturas elevadas sem fundir ou

decompor, e a de permanecer não-reativo e inerte quando são expostos a ambientes severos. Ademais, a habilidade para proporcionar isolamento térmico é com frequência uma consideração importante. O desempenho de uma cerâmica refratária depende em grande parte de sua composição (Callister, 2000).

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento deste estudo contou com a colaboração do Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais (LDCM) do Núcleo de Desenvolvimento Tecnológico (NDT) do Centro de Tecnologia em Materiais (CTCmat) do Senai-Criciúma/SC, do Laboratório de Difração de Raios X da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), do Laboratório de Materiais (Labmat) pertencente à Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), da empresa Eliane Revestimentos Cerâmicos – Cocal do Sul/SC, da empresa Colorminas Coloríficos e Mineração - Criciúma/SC, e da empresa Moliza Revestimentos Cerâmicos - Morro da Fumaça/SC.

Nas secções subseqüentes deste capítulo, são apresentados os procedimentos experimentais envolvidos na caracterização do lodo resultante do processo de anodização do alumínio, bem como no desenvolvimento de aplicações cerâmicas específicas.

3.1 Fluxograma Geral

A **Figura 7** descreve, através de um fluxograma, as etapas envolvidas no trabalho experimental, o que facilita o acompanhamento dos procedimentos executados para se atingir o objetivo inicialmente proposto.

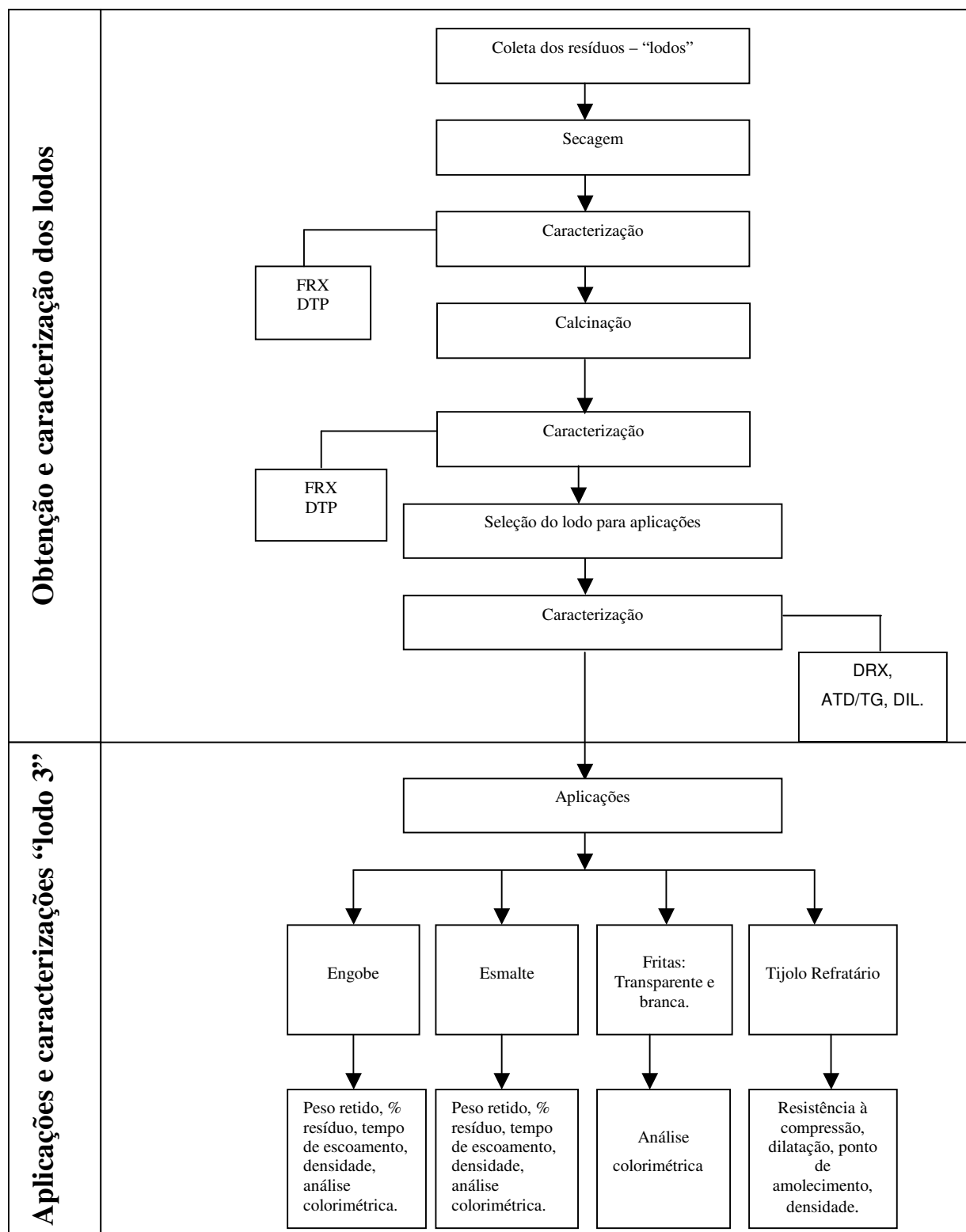


Figura 7 – Fluxograma das atividades experimentais executadas durante o desenvolvimento do trabalho. FRX (fluorescência de raios X); DTP (distribuição de tamanho de partículas); DRX (difratometria de raios X); ATD/TG (análise térmica diferencial e termogravimétrica) e DIL. (análise dilatométrica a cru).

3.2 Descrição detalhada do fluxograma

Nesta etapa será detalhado o procedimento utilizado para a caracterização do lodo resultante do processo de anodização do alumínio, além dos procedimentos utilizados para o desenvolvimento dos produtos cerâmicos sugeridos.

3.2.1 Coleta dos lodos

Esta etapa teve como objetivo coletar lodos de anodização produzidos em diferentes indústrias brasileiras, para posterior caracterização.

O resíduo “lodo”, classificado segundo ABNT 10-004 (Caracterização de resíduos) como classe 2 (A-inerte), foi coletado em 6 (seis) indústrias de anodização de alumínio, três localizadas em Tubarão/SC, uma localizada em São José/SC, uma em Urussanga/SC e a última em Itapissuma/PE.

Os lodos 1, 3, 4 e 5 coletados diretamente nas empresas, encontravam-se em local de armazenamento, porém úmidos e aglomerados. O lodo 2 na empresa Alcoa de Tubarão/SC encontrava-se aglomerado e seco devido a ação do sol (exposto ao sol por 2 semanas) já que, a empresa não possui local destinado para o armazenamento. O lodo 6 produzido pela empresa Alcoa de Itapissuma/PE foi recebido em pequena quantidade via correio sob a forma de um pó fino e seco. Os lodos recebidos apresentavam características semelhantes, como coloração branca acinzentada, inodora e elevada umidade. A **Tabela 2** resume e codifica os lodos coletados com suas respectivas empresas, quantidade coletada e condições de coleta.

Tabela 2 – Lodos coletados para o presente estudo.

| Lodos | Empresa | Quantidade (Kg) | Estado físico das amostras de resíduos |
|---------------|--------------------|------------------------|---|
| Lodo 1 | Alcoa-Tubarão | 10 | Úmida/ aglomerada |
| Lodo 2 | Alcoa-Tubarão | 10 | Seca/ aglomerada |
| Lodo 3 | Starcolor-São José | 30 | Úmida/ aglomerada |
| Lodo 4 | Tubarão | 10 | Úmida/ aglomerada |
| Lodo 5 | Urussanga | 10 | Úmida/ aglomerada |
| Lodo 6 | Alcoa-Itapissuma | 1 | Seca/ desaglomerada |

3.2.2 Secagem

Após a coleta dos resíduos (lodo), estes foram secos em estufa laboratorial a 110°C com ventilação forçada modelo Ceramic Instruments SRL, com permanência de 24 horas para redução da umidade (cerca de 85%).

3.2.3 Caracterização dos lodos secos

A caracterização dos lodos após secagem foi realizada por meio de análises da composição química (por fluorescência de raios X em um equipamento Philips, modelo PW 2400) e de distribuição de tamanhos de partículas (DTP, em um equipamento Cilas, modelo 1064L) por difração a laser. Os lodos foram caracterizados por estas técnicas para verificar a constância de suas características.

3.2.4 Calcinação

Após esta prévia caracterização das amostras, os lodos secos e devidamente desaglomerados, foram acondicionados em cadinhos de alumina e calcinados em forno laboratorial (mufla - Quimis) 1200°C com 2 horas de patamar em atmosfera oxidante (ar) com taxa de aquecimento de 10°C/min para decomposição dos sais solúveis presentes. O resfriamento foi realizado no interior do forno até temperatura ambiente.

Os lodos após o processo de calcinação foram submetidos à nova etapa de caracterização das amostras.

3.2.5 Caracterização dos lodos calcinados

Os lodos calcinados foram caracterizados através de análises da composição química por FRX e DTP via laser.

3.2.6 Seleção do lodo para o desenvolvimento das aplicações

Dos seis lodos coletados, selecionou-se apenas uma amostra para uma caracterização mais completa, sendo esta amostra codificada como lodo 3 da empresa Starcolor. Tal amostra de lodo foi selecionada por apresentar um dos percentuais mais elevados de alumina após o processo de calcinação evidenciado, nas análises de FRX. .

Além disso, este lodo foi disponibilizado, posteriormente, em maior quantidade para o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa.

Após a seleção do lodo para os posteriores desenvolvimentos de produtos cerâmicos foram realizados alguns ensaios complementares com esta amostra.

3.2.7 Lodo 3

Além das análises já realizadas o lodo 3 foi analisado por difratometria de raios X (DRX, em um difratômetro Siemens, modelo D5000) para caracterização mineralógica, análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG, em um equipamento de análise térmica simultânea Netzsch STA 409 EP). Para se compreender o comportamento térmico da amostra de lodo, ambos ensaios foram realizados em amostras secas e após calcinação. A análise dilatométrica à cru foi também realizada em uma amostra crua com dimensões de 29 mm de comprimento e 4 mm de espessura em um dilatômetro Netzsch (modelo DIL 402 PC), a uma taxa de aquecimento 10°C/min.

3.3 Aplicações e caracterizações

Nesta são descritos os procedimentos experimentais empregados para o desenvolvimento de produtos cerâmicos utilizando o lodo 3 como matéria-prima, bem como a caracterização dos mesmos.

Para tais aplicações, foram desenvolvidas formulações com substituição da alumina padrão dos produtos cerâmicos pelo lodo 3 calcinado, o qual como já fora mencionado, apresenta elevado percentual de alumina. As aplicações sugeridas foram: esmalte, engobe, fritas, tijolo refratário.

3.3.1 Engobes

O desenvolvimento dos engobes utilizando alumina resultante do processo de anodização do alumínio foi realizado na empresa Eliane - Revestimentos Cerâmicos, seguindo seus parâmetros de processo, para posterior comparação com o engobe padrão da empresa. Foram produzidos engobes para substratos cerâmicos de grês porcelânico e para um piso padrão da empresa também desenvolvido por monoqueima e este então será assim identificado.

As formulações foram adaptadas substituindo-se a alumina padrão pela alumina recuperada do processo de anodização do alumínio (lodo 3 calcinado).

A **Tabela 3** indica as formulações desenvolvidas para a produção de engobes para revestimentos de grês porcelânico e monoqueima.

Tabela 3 – Formulação para o desenvolvimento de engobes testes para grês porcelânico e monoqueima.

| Engobe teste | | |
|-------------------------|------------------------|-----------------------|
| Matérias-primas | Porcelanato (%) | Monoqueima (%) |
| Frita branca | 13,00 | 20,00 |
| Quartzo | 11,60 | 14,60 |
| Feldspato | 15,00 | 20,00 |
| Argila branca | 50,00 | 40,00 |
| CMC | 0,05 | 0,05 |
| TPF | 0,35 | 0,35 |
| Alumina / lodo 3 | 10,00 | 5,00 |
| Água | 40,00 | 40,00 |

Os engobes de grês porcelânico e monoqueima foram formulados e moídos em moinho laboratorial por 20 minutos e submetidos aos testes de peso retido, percentual de resíduo, tempo de escoamento da barbotina e densidade. A barbotina dos engobes foi aplicada com binil em peças de grês porcelânico e monoqueima. Os engobes de grês porcelânico foram submetidos a um ciclo de queima de 46 minutos com temperatura máxima de 1215°C, e os engobes de monoqueima foram submetidos a um ciclo de queima de 34 minutos com temperatura máxima de 1138°C em forno industrial.

Os testes realizados seguiram o padrão desenvolvido pela empresa para se obter o controle do processo no desenvolvimento dos engobe, bem como dos esmaltes.

Com o objetivo de se compararmos os resultados obtidos foram desenvolvidas amostras de engobe teste usando alumina recuperada e amostras da formulação padrão utilizada pela empresa Eliane.

Após a queima das amostras estas foram submetidas à análise colorimétrica, para quantificar as diferenças na coloração das peças. A análise colorimétrica foi realizada em um equipamento espectrofotômetro HunterLab modelo ColorQUEST.

3.3.2 Esmaltes

O desenvolvimento dos esmaltes utilizando alumina resultante do processo de anodização do alumínio foi realizado na empresa Eliane Revestimentos Cerâmicos, seguindo seus parâmetros de processo produtivo para posterior comparação com o esmalte padrão da empresa. Da mesma maneira na qual foi realizada para os engobes, foram produzidos esmaltes para substratos cerâmicos de grês porcelânico e para um piso padrão da empresa desenvolvido por monoqueima que assim será identificado.

No desenvolvimento do esmalte para grês porcelânico, as amostras foram moídas em moinho laboratorial por 40 minutos e submetidas aos testes de peso retido, percentual de resíduo, tempo de escoamento da barbotina e densidade. A barbotina de esmalte foi aplicada com binil em peças de grês porcelânico e submetidas a um ciclo de queima de 46 minutos com temperatura máxima de 1215°C.

A formulação dos esmaltes para o processo de monoqueima foi moída em moinho laboratorial por 40 minutos e submetida aos testes de peso retido, percentual de resíduo, tempo de escoamento da barbotina e densidade. A barbotina de esmalte foi aplicada com binil em peças de monoqueima e submetidas ao ciclo de queima da empresa Eliane de 34 minutos com temperatura máxima de 1138°C.

A **Tabela 4** descreve a formulação testes para o grês porcelânico e monoqueima, desenvolvidas substituindo a alumina padrão da empresa por alumina resultante da calcinação do lodo 3.

Tabela 4 – Formulação para o desenvolvimento do esmalte teste para porcelanato e monoqueima.

| Matérias-primas | Esmaltes teste | |
|-------------------------|-----------------|----------------|
| | Porcelanato (%) | Monoqueima (%) |
| Frita mate Ca | 26,00 | 33,00 |
| Frita mate Zn | 26,00 | 18,00 |
| Alumina / lodo 3 | 8,00 | 18,00 |
| Caulim | 14,00 | 15,00 |
| Feldspato | 25,70 | 15,70 |
| CMC | 0,20 | 0,20 |
| TPF | 0,10 | 0,10 |
| Água | 40,00 | 40,00 |

Para os esmaltes também fora desenvolvido, para posterior comparação, amostra de esmalte da formulação padrão utilizado pela empresa Eliane.

Após a queima das amostras de engobes e esmaltes, estes foram submetidas à análise colorimétrica no CTCmat.

3.3.3 Fritas

O teste de desenvolvimento das fritas foi realizado na empresa Colorminas-Colorifício e Mineração de Criciúma/SC. Foram desenvolvidos dois tipos de fritas, frita branca e transparente. A formulação da empresa foi adaptada para substituir a alumina padrão por alumina recuperada (Lodo3), sendo a mesma balanceada em composição e submetida ao processo de fusão e resfriamento em água. Posteriormente as fritas foram submetidas ao processo de moagem, conforme procedimento padrão da empresa Colorminas e aplicadas em peças de monoqueima e biqueima com auxílio de binil 0,6mm de abertura. Após esta etapa efetuou-se a queima para cada especificação seguindo sempre os padrões adotados pela empresa.

As formulações das fritas não puderam ser reveladas neste trabalho a pedido da empresa, mas a **Tabela 5** apresenta a composição química das aluminas utilizadas na formulação padrão da empresa, bem como a alumina resultante da calcinação do lodo 3.

Tabela 5 – Composição química obtida por FRX do lodo 3 calcinado e da alumina padrão utilizada nas formulações de fritas da empresa Colorminas.

| Composição Química obtida por FRX | | |
|--|---------------------------|-----------------------|
| | Lodo 3 – Calcinado | Alumina Padrão |
| SiO ₂ | 2,71 | 0,01 |
| Al ₂ O ₃ | 95,84 | 99,16 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,48 | 0,01 |
| CaO | 0,53 | 0,10 |
| Na ₂ O | 0,18 | 0,38 |
| K ₂ O | 0,06 | 0,10 |
| MnO | 0,04 | 0,01 |
| TiO ₂ | 0,07 | 0,07 |
| MgO | < 0,10 | 0,01 |
| P ₂ O ₅ | 0,09 | 0,01 |

Após a aplicação e queima, as fritas foram submetidas a análises colorimétricas.

3.3.4 Tijolos refratários

O tijolo refratário foi desenvolvido pela empresa Moliza Revestimentos Cerâmicos localizada no Município de Morro da Fumaça/SC.

Foram desenvolvidos tijolos refratários com 22% a 23% de alumina. Para isso, a formulação padrão da empresa foi adaptada para receber o lodo como fonte de alumina.

Foi desenvolvida uma etapa semi-industrial para elaboração de tijolo refratário. Após caracterização e aprovação do uso do lodo como matéria-prima, este resíduo foi enviado da empresa Alcoa de Tubarão e utilizado no processo desde o primeiro semestre de 2005.

O lodo é enviado da empresa anodizadora para a empresa Moliza a granel com um teor de umidade entre 70-85%. Quando chega a empresa o lodo é descarregado no box de matérias-primas e a quantidade adicionada (formulação) é da ordem de 2% peso seco. Após a preparação da formulação, é realizada a secagem em secador rotativo tal que a umidade resultante é de, no máximo 3,5%. Após o processo de secagem, realiza-se a moagem da massa em moinho martelo e armazenamento em silos. A massa é, então, umidificada até aproximadamente 6,0% em misturador industrial. Após umidificação da massa esta passa para etapa de conformação (prensagem). A prensagem é realizada em prensas de fricção até atingir densidade de aproximadamente $2,1 \text{ g/cm}^3$ em tijolos com formatos de bitola que variam de 25 mm, 51 mm e 63 mm. Após o processo de compactação os tijolos são secos em secadores contínuos (tipo túnel) com ar quente proveniente da queima em forno túnel, em seguida são queimados em forno túnel; a temperatura de aproximadamente 1220°C e ciclo de queima de 30 horas.

Depois de realizada a primeira prova semi-industrial, os tijolos foram submetidos a ensaios de resistência mecânica por compressão, dilatação térmica, ponto de amolecimento e densidade para posterior comparação com o tijolo padrão da empresa.

3.4 Técnicas de Caracterização

3.4.1 Análise Química

A composição química dos lodos obtidos foi realizada por meio da técnica de espectrometria por fluorescência de raios X (FRX), que é o método mais usual para determinação da composição química quantitativa dos materiais cerâmicos.

Este ensaio de FRX foi realizada no CTCmat em um equipamento Philips, modelo PW 2400, com tubo de 3 kW e alvo de ródio.

Para realizar o ensaio de FRX as amostras foram pré-preparadas conforme o procedimento do laboratorial necessário para análise, bem como o procedimento de operação do equipamento NBR 12860 (1993) e NBR 9644 (1986).

As amostras dos lodos foram moídas em moinho de ágata por 20 a 30 min, para se obter tamanho de partícula inferior a 20 μm . Em seguida, foram homogeneizadas em tetraborato de lítio, que tem por função ser fundente, e com nitrato de lítio que serve para reduzir possíveis metais que provocariam oxidação no cadinho de platina. Posteriormente, as amostras foram queimadas a 1000°C na forma de pérola com diâmetro de 40 mm. Finalizando esta etapa de conformação das amostras estas foram submetidas ao equipamento de FRX para serem analisadas.

3.4.2 Distribuição de Tamanho de Partículas

A análise de Distribuição de Tamanho de Partícula (DTP) juntamente com outras características como a forma e o estado de agregação, determinam propriedades dos produtos cerâmicos acabados (porosidade, tamanho dos poros, resistência mecânica, textura, etc.) e regulam o comportamento da massa durante o processo de fabricação. É então, fundamental, a determinação da distribuição de tamanho de partículas dos lodos para posterior utilização destes na fabricação de produtos cerâmicos.

A DTP foi realizada por difração a laser em um equipamento Cilas, modelo 1064L no CTCmat, com base em Ravaglioli et al. (1989) e Enrique et al.(1989).

As amostras foram preparadas na forma de suspensão com 10% em massa do teor de sólidos e o restante de água sendo submetida à agitação para completa desaglomeração das partículas. Posteriormente, esta suspensão foi submetida ao

equipamento de DTP para realização do ensaio. A distribuição do tamanho de partículas é de fundamental importância para as propriedades do lodo.

3.4.3 Análise Cristalográfica

Para a identificação das fases presentes no lodo utilizou-se a técnica difratometria de raios X (DRX). O ensaio foi realizado na UFRGS em um difratômetro Siemens, modelo D5000, com radiação cobre $K\alpha$, potência de 40 kV e corrente de 25 mA. As análises foram realizadas em amostras do lodo seco e do lodo calcinado na forma de pó no intervalo de medida em 2θ entre 2 e 70°.

3.4.4 Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica

Neste estudo a técnica de análise térmica foi empregada com o objetivo de avaliar o comportamento térmico e a estabilidade do lodo. O ensaio ATD/TG foi realizado no CTCmat em um equipamento de análise térmica simultânea Netzsch STA 409 EP, com ar sintético (fluxo de 10 cm³/min), taxa de aquecimento de 10°C/min, e 20mg de amostra, sendo o material de referência alumina (Al₂O₃).

3.4.5 Análise Dilatométrica

O ensaio de Dilatometria (DIL) é uma técnica que mede a mudança das dimensões de uma amostra em função da variação controlada da temperatura. Para a determinação da curva dilatométrica do lodo 3 foi desenvolvida uma formulação 93% de alumina (lodo 3) e 7% de bentonita que tem como função fornecer plasticidade a formulação. Esta formulação foi submetida à moagem em moinho gira-jarro por 24 horas com 30% de sólidos e 70% de líquido (água) e resíduo passante em malha 325 mesh. A amostra foi seca em estufa laboratorial de 110°C por 24 horas, desagregada manualmente e submetida a uma moagem a seco, para melhor uniformidade da amostra, em moinho periquito (1000 ml) de alta rotação (900 rpm) Gabbrielli SRL, modelo Mill 2, com jarro de porcelana e esfera de alumina, por 5 min. Após a retirada do moinho a amostra foi passada em malha 14 mesh para uniformização.

A amostra foi devidamente umidificada com 8% de água e compactada a 40MPa, em uma prensa hidráulica manual Gabbrielli SRS modelo L4/110 A, sob forma de placas. Em uma etapa posterior, o corpo de prova foi cortado em dimensões de 29

mm de comprimento e 4 mm de espessura e largura para o ensaio dilatométrico (dilatômetro Netzsch, modelo DIL 402 PC), com limite de operação de 1500°C e taxa de aquecimento de 10°C/min.

3.4.6 Análise Colorimétrica

Este ensaio foi realizado em um espectrofotômetro HunterLab (modelo ColorQUEST) de geometria 45°/0° com fonte de iluminação D65 e ângulo de observação padrão 10° nos comprimentos de onda de 400 a 700nm. A escala da leitura colorimétrica utilizada foi o sistema de coordenadas cromáticas representadas na **Figura 8** com base no espaço de cor CIELAB $L^*a^*b^*$, onde L^* mede a luminosidade e tem uma variação de branco (100) a preto (0), a^* é uma indicação de cromaticidade na direção do verde é negativo ($-a^*$) se for 0 (zero) é cinzento e se for na direção do vermelho é positivo ($+a^*$) e b^* é uma indicação de cromaticidade na direção do azul é negativo ($-b^*$) se for 0 (zero) é cinzento e se for na direção do amarelo é positivo ($+b^*$).

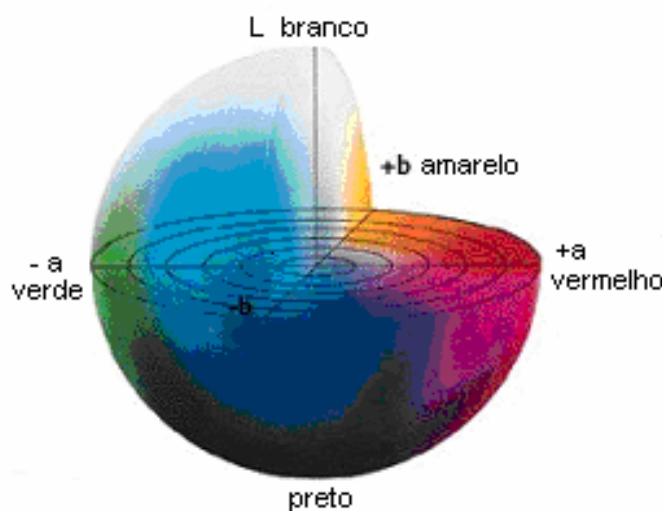


Figura 8 – Espaço de cor $L^*a^*b^*$ (Linocolor, 2003).

3.4.7 Engobes e Esmaltes

A análise de peso retido e percentual de resíduo é desenvolvida retirando-se do moinho uma certa quantidade de amostra na forma de barbotina e anotando-se o valor do peso da amostra. Posteriormente, esta barbotina é passada por uma peneira 325 mesh

e a quantidade de amostra que ficou depositada na peneira é levada à estufa laboratorial. Após secagem, anota-se o valor de seu peso e este resultado é o peso retido da amostra na peneira 325 mesh. Com o valor do peso retido e a quantidade de sólidos presente na barbotina (40%), calcula-se o valor do percentual de resíduo presente na barbotina.

A análise do tempo de escoamento também é considerada um teste para o controle do processo no desenvolvimento de engobes e esmaltes. Este teste é realizado com auxílio do copo Ford nº 4 ilustrado pela **Figura 9**, onde a barbotina é vazada no copo até que todo o seu volume é ocupado. Neste momento, o orifício que se localiza no interior do copo deve estar fechado e a partir do momento que este orifício é aberto inicia-se a contagem do tempo necessário para o escoamento de toda barbotina.



Figura 9 – Copo Ford nº 4.

A medida da **densidade** da barbotina de engobes e esmaltes é realizada com auxílio do Picnômetro ilustrado na **Figura 10**, onde se sabe o peso do picnômetro (medido através da balança) e seu volume (identificado no próprio picnômetro – 100ml). Assim, calcula-se a densidade da barbotina identificando seu peso através do preenchimento e fechamento completo do picnômetro.



Figura 10 – Pícnômetro.

3.4.8 Tijolos Refratários

O ensaio de Resistência Mecânica por Compressão foi realizado no CTCmat em máquina de ensaios mecânicos – EMIC modelo DL 60000. O procedimento do ensaio compreende o corte do tijolo refratário em forma de um cubo de aresta 50 mm que é colocado na máquina de ensaio onde é submetido a um incremento de tensão de 1 MPa/s até a ruptura do corpo de prova. Anota-se o valor da força máxima (FM) e através da equação (1) calcula-se a resistência à compressão do tijolo:

$$\text{eq. (1)} \quad \text{Resistência à Compressão} = \frac{FM \times 9,81}{A}$$

Onde:

- FM - Força máxima até a ruptura do tijolo (Newton - N);
- A - Área da seção transversal do cubo em mm²;
- Resistência à Compressão - (N/mm² = Mpa)

O ensaio de dilatação e ponto de amolecimento foi realizado no CTCmat no dilatômetro Netzsch, modelo DIL 402 PC, com limite de operação de 1500°C e taxa de aquecimento de 10°C/min. O tijolo foi cortado nas dimensões de 29 mm de comprimento e 4 mm de espessura e largura, inserido no dilatômetro e submetido ao ensaio.

A medida densidade aparente (Dap) do tijolo foi realizada na própria empresa (Moliza) aplicando o princípio de Arquimedes (mercúrio).

CAPÍTULO 4 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos através das análises realizadas com os lodos coletados (seis amostras) resultantes do processo de anodização do alumínio, bem como o desenvolvimento de alguns produtos cerâmicos utilizando o lodo 3 calcinado como alumina, matéria-prima básica dos produtos cerâmicos desenvolvidos.

4.1 Caracterização dos lodos após secagem

4.1.1 Análise Química

A **Tabela 6** apresenta a composição química por fluorescência de raios X (FRX) de amostras dos lodos após secagem.

Tabela 6 – Composição química dos lodos após secagem.

| Análise química dos lodos após secagem por fluorescência de raios X | | | | | | |
|---|-------------------|---------------------|------------------------------------|---------------------|-----------------------|--------------------------------------|
| Óxidos constituintes: (% em massa) | Lodo 1 - Alcoa | Lodo 2 - Tubarão | Lodo 3 - São José/ Starcolor | Lodo 4 - Tubarão | Lodo 5 - Urussanga | Lodo 6 - Itapissuma/ Alcoa -PE |
| Al₂O₃ | 59,21 | 59,52 | 72,48 | 63,90 | 64,03 | 70,50 |
| SiO₂ | < 0,01 | 0,70 | 1,99 | 0,39 | 0,43 | 1,39 |
| Fe₂O₃ | 0,13 | 0,39 | 0,42 | 0,17 | 0,14 | 0,24 |
| CaO | 0,02 | 0,03 | 0,47 | 0,02 | 0,03 | 0,36 |
| Na₂O | 6,07 | 0,42 | 0,20 | 4,30 | 2,62 | 2,23 |
| K₂O | 0,06 | <0,01 | 0,03 | <0,01 | <0,01 | 0,01 |
| MnO | 0,03 | 0,02 | 0,03 | 0,05 | 0,03 | 0,03 |
| TiO₂ | 0,03 | 0,02 | 0,06 | 0,03 | 0,04 | 0,03 |
| MgO | < 0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | 0,07 |
| P₂O₅ | 0,01 | 0,07 | 0,07 | <0,01 | <0,01 | 0,06 |
| Perda ao Fogo | 34,45 | 38,83 | 24,26 | 31,14 | 32,67 | 25,09 |

Analisando-se os dados apresentados na **Tabela 6**, verifica-se o elevado percentual de alumina em todos os lodos coletados. Apesar da diferença nos percentuais dos demais compostos presentes, a alumina aparece sempre como constituinte majoritário apresentando valores maiores que 50%. Apesar do processo de anodização

ser realizado de forma padrão, cada indústria anodizadora possui parâmetros próprios, o que gera variações na composição do produto final, como pode ser verificado.

Embora esta análise identifique os elementos na forma de óxidos, estes estão presentes no lodo também na forma de sais e bases.

4.1.2 Distribuição de Tamanho de Partículas

Os lodos coletados foram submetidos à análise de distribuição de tamanho de partículas via laser para que fosse verificada a similaridade na distribuição granulométrica. Mostra-se na **Figura 11** às curvas de DTP para os lodos no estado de fornecimento.

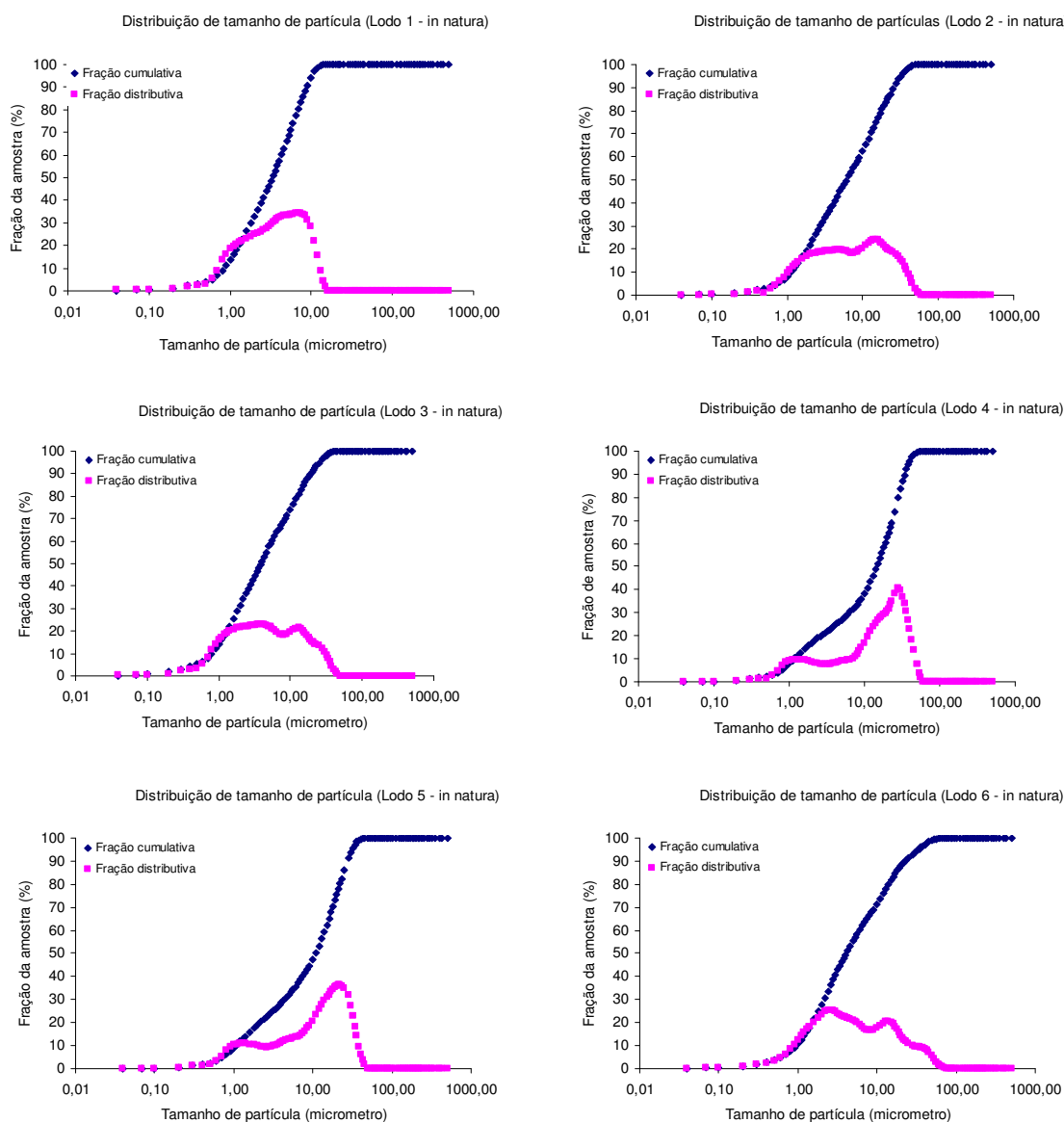


Figura 11 – Gráficos de DTP dos lodos 1, 2, 3, 4, 5 e 6 no estado de fornecimento.

A **Tabela 7** resume os valores apresentados nos gráficos, para uma melhor comparação entre os tamanhos de partículas dos lodos.

Tabela 7 – Distribuição de tamanho de partículas dos lodos no estado de fornecimento.

| Amostras | Faixas Granulométricas (μm) | | | |
|---------------|--|---------------|---------------|---------------|
| | 100% abaixo de | 90% abaixo de | 50% abaixo de | 10% abaixo de |
| Lodo 1 | 15,00 | 8,85 | 3,32 | 0,84 |
| Lodo 2 | 56,00 | 25,76 | 6,07 | 1,13 |
| Lodo 3 | 45,00 | 19,11 | 3,86 | 0,80 |
| Lodo 4 | 56,00 | 34,23 | 14,52 | 1,17 |
| Lodo 5 | 45,00 | 27,21 | 10,92 | 1,06 |
| Lodo 6 | 71,00 | 22,49 | 4,09 | 0,95 |

Os lodos apresentam faixa estreita de tamanho de partículas o que proporciona maior facilidade no controle da temperatura de sinterização e também no processo de compactação dispensando eventuais moagens.

Para o lodo 3 o qual será utilizado para o desenvolvimento de produtos cerâmicos, verifica-se que 100% das partículas estão abaixo de 45 μm , 90% abaixo de 10,11 μm , 50% abaixo de 3,86 μm e 10% abaixo de 0,80 μm .

Analisando a **tabela 7** os demais lodos, nota-se que a faixa de distribuição de tamanho de partícula também é considerada estreita, o que viabiliza a utilização dos lodos como matéria-prima no desenvolvimento de produtos cerâmicos.

4.2 Caracterização dos lodos após o processo de calcinação

4.2.1 Análise Química

A **Tabela 8** apresenta a composição química por fluorescência de raios X (FRX) dos lodos coletados nas diferentes empresas. Estes foram analisados após serem submetidos ao processo de calcinação.

Tabela 8 – Composição química dos lodos calcinados.

| Análise química por fluorescência de raios X dos lodos calcinados | | | | | | |
|--|---------------------------|-----------------------------|---|-----------------------------|-------------------------------|---|
| Óxidos constituintes: (% em massa) | Lodo 1 - Alcoa | Lodo 2 - Tubarão | Lodo 3 - São José/ Starcolor | Lodo 4 - Tubarão | Lodo 5 - Urussanga | Lodo 6 - Itapissuma/ Alcoa -PE |
| Al₂O₃ | 89,87 | 97,53 | 95,84 | 93,27 | 95,38 | 94,10 |
| SiO₂ | 0,95 | 0,99 | 2,71 | 0,33 | 0,64 | 1,97 |
| Fe₂O₃ | 0,18 | 0,56 | 0,48 | 0,21 | 0,16 | 0,34 |
| CaO | 0,36 | 0,04 | 0,53 | 0,03 | 0,04 | 0,47 |
| Na₂O | 8,02 | 0,64 | 0,18 | 5,97 | 3,52 | 2,83 |
| K₂O | 0,43 | 0,04 | 0,06 | 0,01 | 0,09 | 0,04 |
| MnO | 0,03 | 0,02 | 0,04 | 0,07 | 0,04 | 0,03 |
| TiO₂ | 0,15 | 0,07 | 0,07 | 0,11 | 0,12 | 0,04 |
| MgO | < 0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | 0,10 |
| P₂O₅ | 0,01 | 0,10 | 0,09 | 0,01 | 0,01 | 0,08 |
| Perda ao Fogo | - | - | - | - | - | - |

Após o processo de calcinação o elevado percentual de alumina presente nos lodos variou de 89 a 97% o que viabiliza sua utilização como matéria-prima para produtos cerâmicos. Este aumento no percentual da alumina é devido à perda ao fogo ocorrida durante o processo de calcinação. Considera-se a presença dos óxidos (MgO, Fe₂O₃, CaO, MnO, TiO₂, P₂O₅, K₂O) como sendo impurezas advindas do processo de anodização devido ao baixo percentual (<1%).

4.2.2 Distribuição de Tamanho de Partículas

Os lodos após calcinação foram submetidos à análise de DTP via laser, para verificação da viabilidade de utilização deste resíduo em processos cerâmicos que na maioria dos casos utiliza materiais de pequeno tamanho de partícula, não havendo assim necessidade de passar por um processo prévio de cominuição. Os resultados das análises de DTP são representados na **Figura 12**.

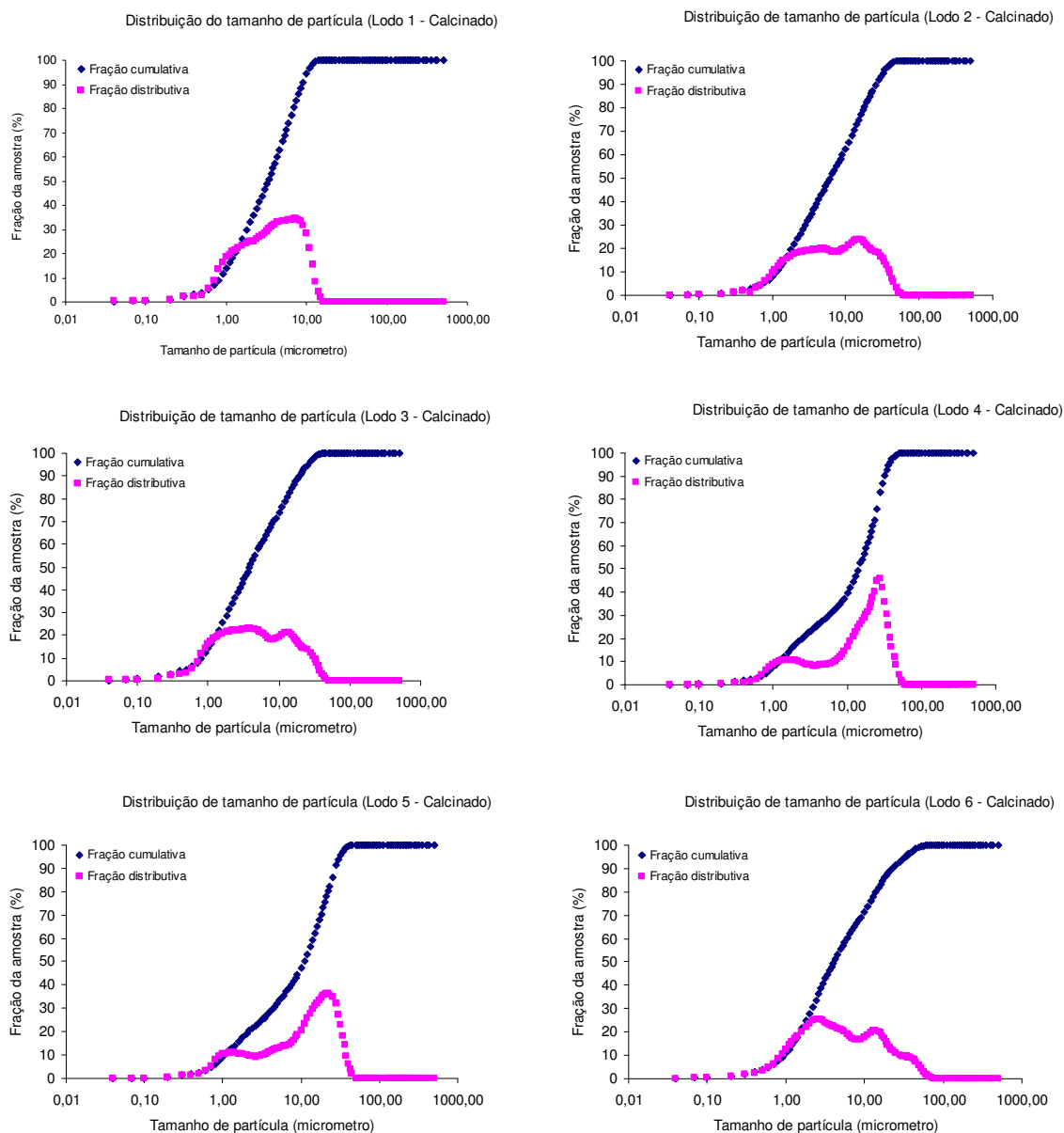


Figura 12 – Gráficos de DTP dos lodos 1, 2, 3, 4, 5 e 6 após processo de calcinação.

A **Tabela 9** resume os valores apresentados nos gráficos, para uma melhor comparação entre tamanhos de partículas dos lodos após o processo de calcinação.

Tabela 9 – Distribuição de tamanho de partículas dos lodos calcinados.

| Amostras | Faixas Granulométricas (μm) | | | |
|---------------|--|---------------|---------------|---------------|
| | 100% abaixo de | 90% abaixo de | 50% abaixo de | 10% abaixo de |
| Lodo 1 | 18,00 | 9,90 | 3,49 | 0,94 |
| Lodo 2 | 45,00 | 21,80 | 5,54 | 0,97 |
| Lodo 3 | 30,00 | 13,53 | 3,89 | 0,96 |
| Lodo 4 | 56,00 | 31,84 | 14,25 | 1,20 |
| Lodo 5 | 56,00 | 29,14 | 11,27 | 1,08 |
| Lodo 6 | 56,00 | 25,43 | 5,20 | 1,03 |

Ressaltando os resultados do lodo 3 que será utilizado no desenvolvimento de produtos cerâmicos, nota-se que 100% das partículas estão abaixo de 30 μm , 90% abaixo de 13,53 μm , 50% abaixo de 3,89 μm e 10% abaixo de 0,96 μm . Nota-se que os lodos de maneira geral, após o processo de calcinação apresentam valores menores que o lodo após secagem.

Devido às amostras possuírem adequado tamanho de partículas após secagem e após o processo de calcinação, as mesmas apresentam grande potencial para diferentes aplicações na indústria cerâmica, pois estes facilitaram em processos como conformação, proporcionando melhor empacotamento das partículas, no processo de sinterização, pois partículas pequenas possuem maior área superficial conseqüentemente maior reatividade e até mesmo dispensando eventuais moagens que muitas vezes são necessárias para adequar os tamanhos de partículas das matérias -primas.

4.3 Lodo 3

Realizou-se uma análise mais detalhada para o lodo 3 no estado de fornecimento, **Figura 13** e calcinado, (**Figura 14**) já que este foi selecionado para ser utilizado como matéria-prima no desenvolvimento de alguns produtos cerâmicos, por apresentar um dos maiores percentuais de alumina e também por estar mais disponível para o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa.

O lodo 3 calcinado foi submetido as análises de DRX, ATD/TG e análise dilatométrica.

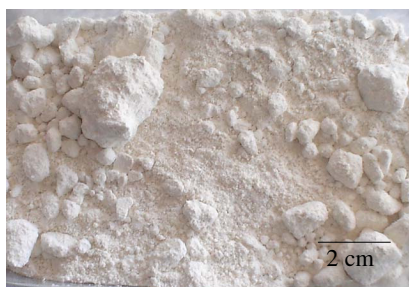


Figura 13 – Lodo 3 no estado de fornecimento.



Figura 14 – Lodo 3 após calcinação.

4.3.1 Análise Cristalográfica

A análise de DRX foi realizada em amostras de lodo no estado de fornecimento e no estado calcinado. A **Figura 15** apresenta difratograma da amostra 3 no estado de fornecimento, onde o alumínio está na forma do hidróxido $\text{Al}(\text{OH})_3$, representado pelas fases cristalinas nordstrandita e bayerita, sendo que o que as diferencia é o sistema de cristalização triclinico para a nordstrandita e monoclinico para a bayerita.

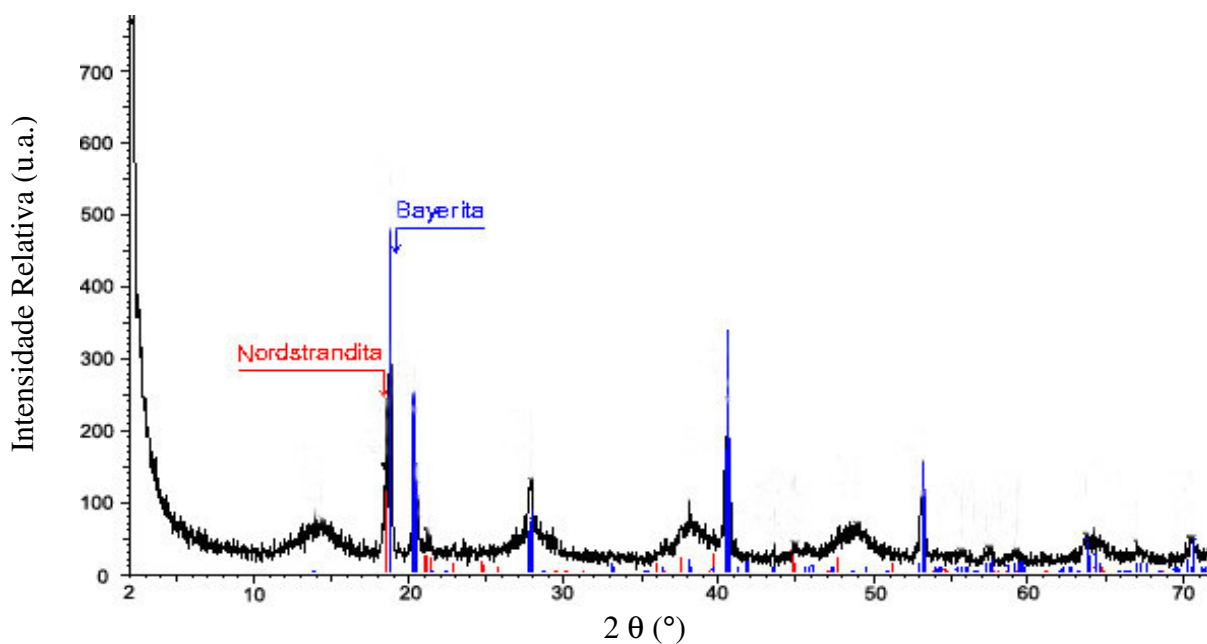


Figura 15 – Difratograma de raios X do lodo 3 no estado de fornecimento.

A **Figura 16** apresenta o difratograma da amostra calcinada. Verifica-se à formação da fase óxido de alumínio – Al_2O_3 após o processo de calcinação, conforme mostra a reação:

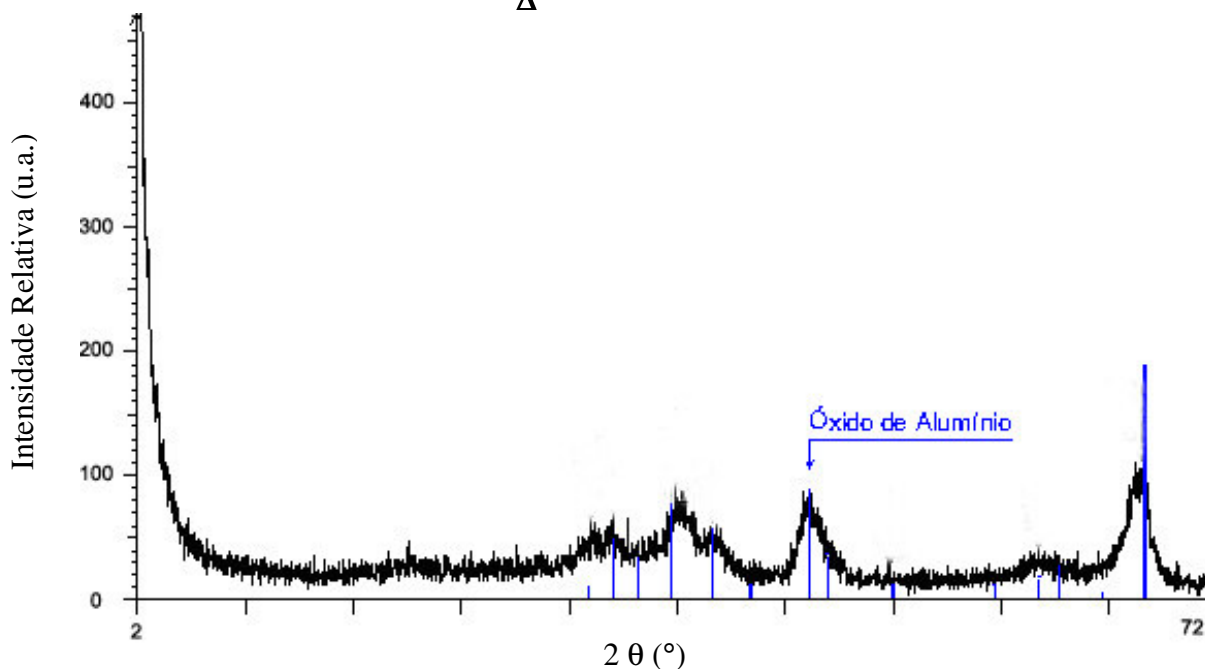


Figura 16 – Difratograma de raios X do lodo 3 calcinado.

4.3.2 Análise Térmica

A **Figura 17** apresenta o gráfico resultante da análise térmica diferencial/termogravimétrica (ATD/TG) do lodo no estado de fornecimento. Através da curva TG pode-se verificar que até 150°C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 1,1% ocasionada pela perda de água residual, a 286°C caracterizada por um pico endotérmico, com uma perda de massa de 16,3% devido à desidroxilação do hidróxido de alumínio - Al(OH)_3 , formando óxido de alumínio – Al_2O_3 . A literatura mostra que o hidróxido de alumínio decompõe-se em alumina entre 200-250°C e, esta decomposição está representada na equação já mencionada anteriormente:



Entre 340 e 530°C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 6,8% e entre 530 e 1100°C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 3,1%.

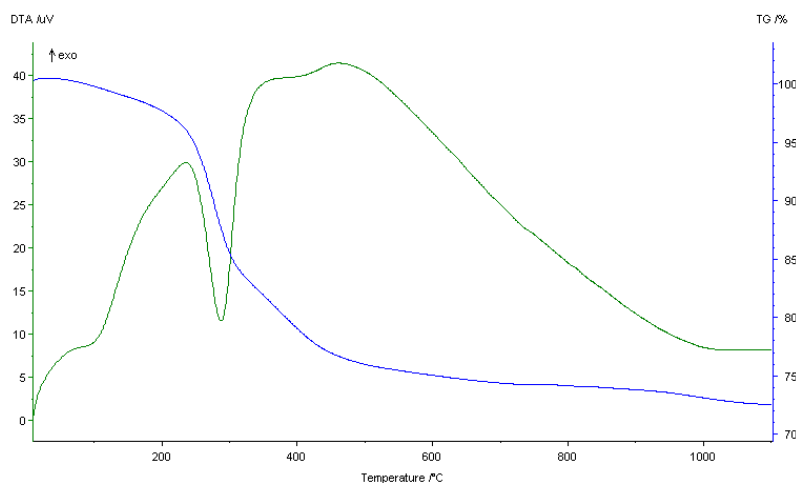


Figura 17 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica do lodo 3 no estado de fornecimento.

A **Figura 18** apresenta o gráfico resultante da análise térmica diferencial/termogravimétrica (ATD/TG) do lodo após calcinação. Através da curva ATG pode-se verificar que até 170°C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 1,3% e, entre 170°C e 810°C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 1,9% e entre 810°C e 900°C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 0,3%.

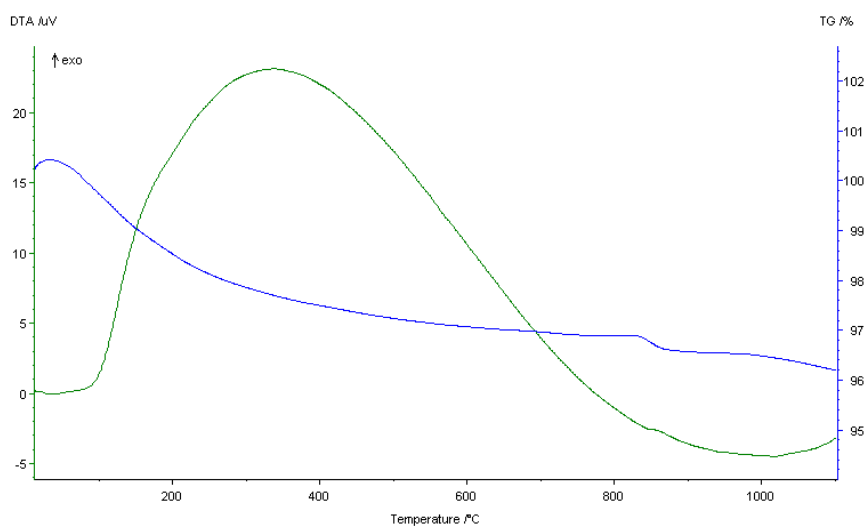


Figura 18 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica do lodo 3 calcinado.

Através das curvas ATG, verifica-se perdas de massa até 600° e entre 600 – 1100°C, as quais podem estar associadas à eliminação de água e a reações de decomposição.

4.3.3 Análise Dilatométrica

A **Figura 19** apresenta a curva dilatométrica do lodo 3. Percebe-se, pela análise da curva, o início de retração, a aproximadamente 1100°C. A partir de 1150°C, aproximadamente, a retração torna-se mais acentuada, indicando que já está em andamento a sinterização/densificação propriamente dita. A amostra apresenta duas temperaturas de máxima taxa de sinterização, uma em torno de 1228°C e outra em torno de 1445°C.

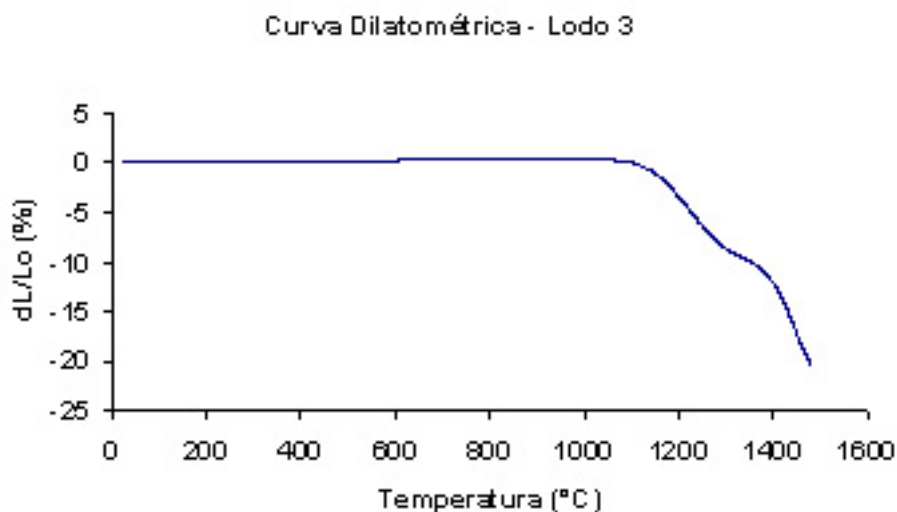


Figura 19 – Curva dilatométrica a cru do lodo 3.

4.4 Resultados das Aplicações Desenvolvidas com o Lodo 3

Devido ao elevado percentual de alumina encontrado no lodo resultante do processo de anodização do alumínio, foram testadas algumas aplicações utilizando o lodo 3 selecionado como fonte de alumina.

Nesta seção serão descritos os resultados encontrados com a caracterização básica dos produtos cerâmicos desenvolvidos.

4.4.1 Engobes

Os testes de peso retido, percentual (%) de resíduo, tempo de escoamento e densidade seguiram os padrões da empresa Eliane. Os resultados obtidos para a

formulação teste e padrão dos engobes de grês porcelânico e monoqueima estão descritos na **Tabela 10**.

Tabela 10 – Resultados dos ensaios realizados com os engobes de grês porcelânico e monoqueima padrão e teste.

| Engobe | Amostra (g) | Peso Retido (g) | % Resíduo | Tempo de Escoamento (s) | Densidade (g/cm ³) |
|--------------------------------|----------------|-----------------------|--------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| Grês Porcelânico Padrão | 22,43 | 0,23 | 2,56 | 11,30 | 1,56 |
| Grês Porcelânico Teste | 33,64 | 0,30 | 2,23 | 12,80 | 1,58 |
| Monoqueima Padrão | 31,15 | 0,39 | 3,13 | 10,60 | 1,53 |
| Monoqueima Teste | 30,65 | 0,65 | 5,30 | 10,88 | 1,51 |

Os resultados apresentados para os engobes de grês porcelânico e monoqueima não possuem variações significativas comparando-os com o seu respectivo padrão, podendo o lodo 3 calcinado substituir a alumina padrão da empresa sem ocasionar problemas.

Os resultados encontrados na análise colorimétrica descritos na **Tabela 11**, não apresentaram variação significativa entre os engobes padrão e teste.

Tabela 11 – Resultado da análise colorimétrica realizada com os engobes de grês porcelânico e monoqueima padrão e teste.

| Coordenadas colorimétricas | Engobe Grês Porcelânico Padrão | Engobe Grês Porcelânico Teste | Engobe Monoqueima Padrão | Engobe Monoqueima Teste |
|-------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| L* | 90,36 | 88,04 | 90,94 | 88,34 |
| a* | 0,94 | 0,39 | 0,99 | 0,82 |
| b* | 3,57 | 2,88 | 6,59 | 5,90 |

Com as coordenadas colorimétricas determinadas foi possível verificar que os engobes de grês porcelânico e monoqueima padrão apresentaram cores mais claras, devido aos valores da coordenada L* (claridade ou luminosidade) serem maiores que os valores da coordenada L* dos engobes testes. As coordenadas a* (variação entre vermelho e verde) e b* (variação entre amarelo e azul) indicam que os engobes testes e padrão possuem coloração clara devido aos reduzidos valores encontrados para estas coordenadas. Todos os engobes apresentaram valores positivos para as coordenadas a* e b*, o que indica contribuição do vermelho e do amarelo na cor final dos engobes.

Através da **Figura 20** e da **Figura 21** pode-se verificar que os engobes de grês porcelânico e monoqueima padrão apresentaram coloração mais clara. Este fato é explicado, devido ao teor de pureza da alumina padrão ser maior que o teor de pureza do lodo 3. Este fato não descarta a utilização do lodo 3 como matéria-prima na formulação de engobes. No entanto, para formulações onde um elevado índice de alvura é requerido, esta matéria-prima residual não é apropriada.

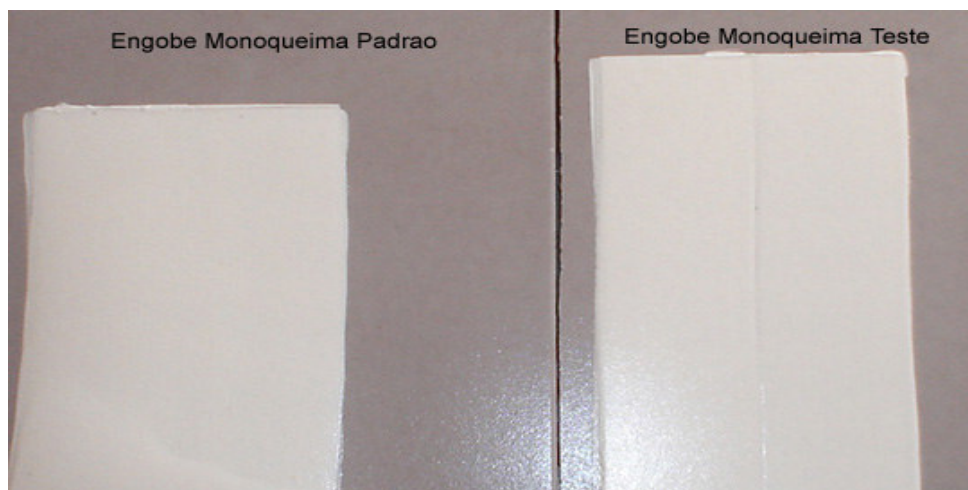


Figura 20 - Engobes monoqueima padrão e teste.

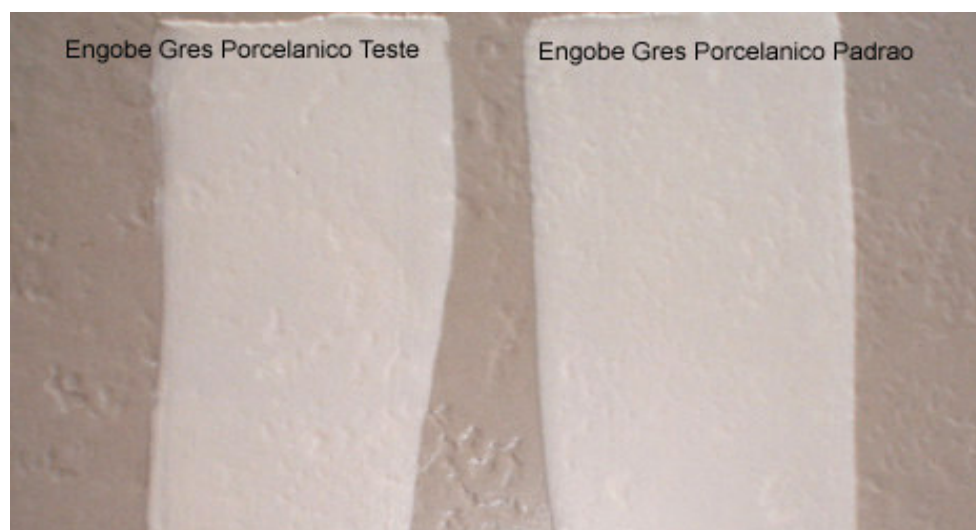


Figura 21 - Engobes grês porcelânico teste e padrão.

4.4.2 Esmaltes

Os testes de peso retido, percentual (%) de resíduo, tempo de escoamento e densidade também foram realizados para o esmalte seguindo os padrões da empresa Eliane. Os resultados obtidos para a formulação teste e padrão dos esmaltes para grês porcelânico e monoqueima são apresentado na **Tabela 12**.

Tabela 12 – Resultados dos ensaios realizados com os esmaltes de grês porcelânico e monoqueima padrão e teste.

| Esmalte | Amostra (g) | Peso Retido (g) | % Resíduo | Tempo de Escoamento (s) | Densidade (g/cm ³) |
|--------------------------------|----------------|-----------------------|--------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| Grês Porcelânico Padrão | 20,04 | 0,39 | 4,87 | 12,44 | 1,59 |
| Grês Porcelânico Teste | 23,61 | 0,50 | 5,29 | 20,53 | 1,61 |
| Monoqueima Padrão | 33,18 | 0,64 | 4,82 | 15,07 | 1,58 |
| Monoqueima Teste | 15,13 | 0,24 | 3,97 | 16,14 | 1,61 |

Os resultados apresentados para os esmaltes de grês porcelânico e monoqueima não possuem variações significativas comparando-os com o seu respectivo padrão. Nota-se que os esmaltes testes possuem tempo de escoamento maior o que leva a crer que o esmalte apresenta uma maior viscosidade devendo, portanto, ser aplicado com maior cuidado para não ocasionar rugosidades na superfície das peças cerâmicas ou adicionando-se aditivos (água, defloculante, etc.) para diminuir a viscosidade da barbotina.

Através das coordenadas colorimétricas apresentadas na **Tabela 13** verifica-se que os esmaltes testes possuem o valor da coordenada L* (claridade ou luminosidade) maior que o seu respectivo padrão, o que caracteriza maior luminosidade. Para o esmalte de grês porcelânico padrão a coordenada a* apresenta valor positivo com tonalidade vermelha, já para o esmalte teste a tonalidade é verde com valor de a* negativo. A coordenada b* apresenta valores positivos, que representa o amarelo, para todos os esmaltes, sendo que os esmaltes testes possuem essa coloração mais acentuada que os esmaltes padrão que possuem coloração mais clara.

Tabela 13 – Resultado da análise colorimétrica realizada com os esmaltes de grês porcelânico e monoqueima padrão e teste.

| Coordenadas colorimétricas | Esmalte Grês Porcelânico Padrão | Esmalte Grês Porcelânico Teste | Esmalte Monoqueima Padrão | Esmalte Monoqueima Teste |
|----------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------|
| L* | 77,43 | 85,03 | 82,92 | 85,41 |
| a* | 0,63 | -0,63 | -0,03 | -0,11 |
| b* | 2,86 | 4,04 | 1,73 | 4,04 |

Essa variação na coloração, como mostra a **Figura 22** e **Figura 23**, pode ocasionar problemas quando da utilização do lodo resultante do processo de anodização como matéria-prima na formulação de esmaltes, com tonalidades claras, pois nestes esmaltes são utilizados matérias-primas com baixos índices de impurezas. Porém, isso não impede o seu uso no desenvolvimento de esmaltes com tonalidades mais escuras.

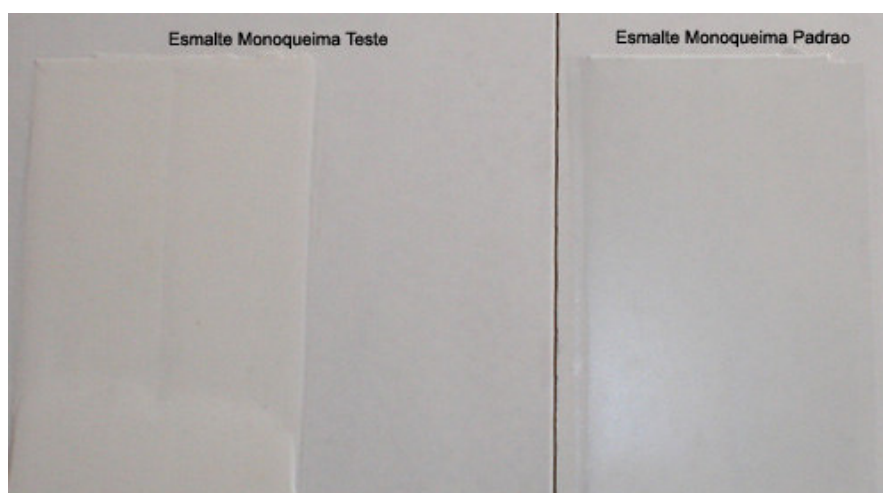


Figura 22 – Esmalte monoqueima teste e padrão.

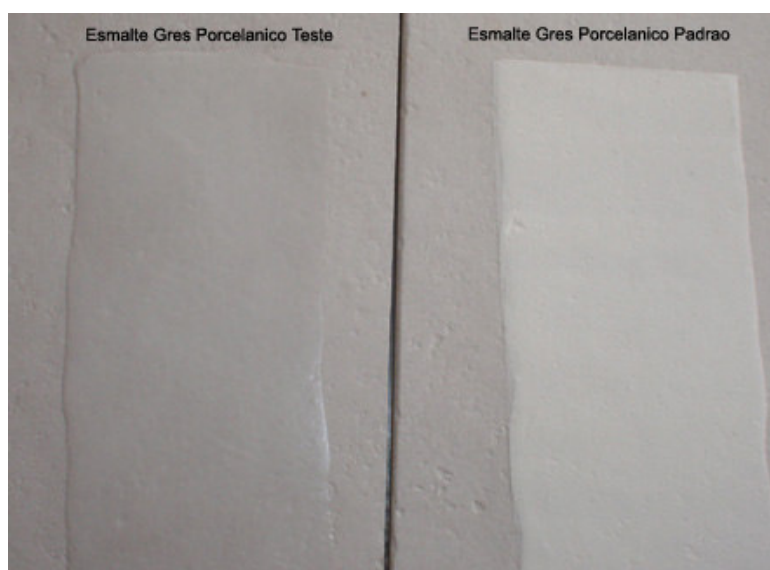


Figura 23 – Esmalte grês porcelânico teste e padrão.

4.4.3 Fritas

Após aplicação e queima das fritas branca e transparente em substrato cerâmico, estas foram submetidas à análise colorimétrica e comparadas com a frita padrão da empresa. Os resultados são apresentados nas **Tabela 14** e **Tabela 15**.

Tabela 14 – Resultado da análise colorimétrica realizada com a frita branca teste e seu respectivo padrão.

| Coordenadas colorimétricas | Frita Branca Padrão | Frita Branca Teste |
|----------------------------|---------------------|--------------------|
| L* | 92,89 | 91,71 |
| a* | 0,64 | 0,26 |
| b* | 1,02 | 1,15 |

A análise colorimétrica comprova o que se vê na **Figura 24**, uma pequena variação na cor onde a frita branca teste apresenta uma coloração mais amarelada o que a torna mais escura.



Figura 24 – Frita branca padrão (STD) e teste.

Tabela 15 – Resultado da análise colorimétrica realizada com a frita transparente teste e seu respectivo padrão.

| Coordenadas colorimétricas | Frita Transparente Padrão | Frita Transparente Teste |
|----------------------------|---------------------------|--------------------------|
| L* | 88,41 | 86,93 |
| a* | - 0,06 | - 0,06 |
| b* | 3,80 | 6,18 |

Os mesmos resultados são encontrados para a frita transparente, onde a amostra teste apresenta uma forte tonalidade amarelada o que a torna mais escura como pode ser visto na **Figura 25**, essa tonalidade é gerada devido às impurezas apresentadas de acordo com os dados das **Tabelas 6 e 8**.



Figura 25 – Frita transparente padrão (STD) e teste.

Essa variação não impede a utilização do lodo resultante do processo de anodização do alumínio como matéria-prima para o desenvolvimento de fritas. No entanto, deve-se ter atenção quando são requeridas cores mais claras na produção de fritas.

4.4.4 Tijolos Refratários

Com este estudo foram desenvolvidos tijolos refratários como mostra a **Figura 26**, com 22 a 23% de alumina utilizando 2% de peso seco do lodo 3 como fonte de alumina. Estes foram submetidos a ensaios padrão da empresa e apresentaram resultados compatíveis aos tijolos fabricados com alumina padrão. Os resultados podem ser verificados na **Tabela 16**.



Figura 26 – Tijolo refratário.

Tabela 16 – Resultados dos ensaios realizados com os tijolos refratários.

| Ensaio | Resultados |
|--|--|
| Resistência mecânica a compressão | 20 MPa |
| Dilatação térmica linear | $61 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ |
| Ponto de amolecimento | 980 $^\circ\text{C}$ |
| Densidade | 1,85 g/cm^3 |

Como os resultados obtidos foram compatíveis com os tijolos produzidos pela empresa esta iniciou a utilização do lodo resultante do processo de anodização do alumínio como matéria-prima no desenvolvimento de tijolos refratário desde o primeiro semestre de 2005, utilizando o lodo (1 e 2) da empresa Alcoa de Tubarão devido à proximidade.

No presente estudo foram desenvolvidos apenas tijolos com 22-23% em peso de alumina, mas sabe-se que a empresa Moliza está desenvolvendo tijolos com aproximadamente 28% de alumina, utilizando sem maiores complicações até 10% em peso seco do lodo (Alcoa) na formulação.

A empresa Alcoa de Tubarão envia periodicamente todo o lodo produzido no processo de anodização para empresa Moliza que se encarrega de dar a este resíduo um destino de maior valor agregado sem custos adicionais.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com a caracterização do lodo resultante do processo de anodização do alumínio confirmaram a possibilidade de sua valorização e reciclagem como matéria-prima na fabricação de materiais cerâmicos.

A partir dos resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, pode-se chegar as considerações relacionadas a seguir.

5.1 Obtenção e caracterização dos lodos

a) O uso do lodo de anodização como principal componente em formulações cerâmicas é uma importante alternativa de reciclagem, pois sua composição apresenta um alto percentual de alumina.

b) As amostras dos resíduos analisadas apresentam pequeno tamanho de partículas o que potencializa o uso deste resíduo em processos cerâmicos, facilitando assim algumas etapas do processo, tais como: compactação, moagem, controle na etapa de sinterização, entre outros.

5.2 Seleção e caracterização do lodo

a) O lodo 3 da empresa Starcolor/SC foi selecionado por apresentar um dos maiores percentuais de alumina (95,84%) após processo de calcinação, conforme análise por FRX e por estar mais disponível para o desenvolvimento do presente estudo.

b) A caracterização do lodo 3 no estado de fornecimento, apresenta o alumínio na forma de hidróxido de alumínio – $\text{Al}(\text{OH})_3$ representados pelas fases cristalinas Nordstrandita e Bayerita. Segundo análise térmica, a $286,6^\circ\text{C}$ ocorreu uma perda de massa de 16,35% devido a desidroxilação do hidróxido de alumínio - $\text{Al}(\text{OH})_3$, formando óxido de alumínio – Al_2O_3 .

c) A análise dilatométrica a cru do lodo 3 apresenta duas temperaturas de máxima taxa de sinterização, uma em torno de 1228°C e outra em torno de 1445°C .

5.3 Aplicações e caracterizações

a) Quando usado como matéria-prima no desenvolvimento de engobes, esmaltes e fritas, os resultados obtidos confirmaram a possibilidade de valorização e reciclagem deste resíduo. No entanto, enfatiza-se que a utilização do lodo requer cuidados quando se tratar produtos que requerem coloração muito clara já que impurezas de coloração mais escura estão presentes.

b) O uso do lodo 3 como matéria-prima para o desenvolvimento de tijolos refratários, mostrou-se viável por apresentar propriedades semelhantes as propriedades padrão dos tijolos da empresa Moliza/SC, que vem utilizando este resíduo desde o primeiro semestre de 2005 obtendo produtos de elevadas propriedades.

5.4 Benefícios

a) A utilização do lodo resultante do processo de anodização de alumínio como matéria-prima para produtos cerâmicos mostrou-se uma técnica economicamente viável, já que com este procedimento reduz-se os gastos com aterro controlado e transporte até o destino, havendo também uma diminuição do passivo ambiental da empresa, ao mesmo tempo em que se preserva o meio ambiente.

5.4 Sugestões para trabalhos futuros

Neste trabalho foram iniciadas algumas aplicações que não puderam ser concluídas e que são listadas abaixo, como sugestões para futuros trabalhos:

- Desenvolver e caracterizar uma esponja celular utilizando lodo como matéria-prima.
- Desenvolver uma massa para produtos de porcelana com o lodo resultante do processo de anodização.
- Desenvolver e caracterizar cadinhos de alumina utilizando o lodo resultante da anodização.
- Desenvolver e caracterizar bolas de alumina utilizadas em moinhos cerâmicos com o lodo resultante do processo de anodização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAL. **Associação Brasileira de Alumínio** ((Documento eletrônico). Visto em março. 2005. www.abal.org.br

ALUMICOLOR. **Anodização de Alumínio** (Documento eletrônico). Visto em março. 2004. www.alumicolor.com.br

ANODILUX. **Anodização de Alumínio** (Documento eletrônico). Visto em maio. 2005. <http://anodilux.com.br>

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: NBR 9644 – **Preparação de amostras para análise química de materiais refratários**. 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: NBR 12609 – **Tratamento de superfície de alumínio e suas ligas – anodização para fins arquitetônicos**. Out. 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: NBR 12860 – **Materiais refratários magnesianos: análise química por espectrometria de fluorescência de raios X**. Jul. 1993.

CALLISTER, WILLIAM D. Jr. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos S.A. 2000, p. 299-300.

DELMAS, F.; GONÇALVES, L.; NATÁRIO, A. Produção de alumina a partir de lamelas de anodização de alumínio. **8º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Materiais**. Marinha Grande, Portugal, Jun., 1997.

ENRIQUE, J.; NEGRE, F.; BLASCO, A.; BELTRÁN, V. **Controles de fabricación: pavimentos y revestimientos cerámicos**. Castellón: AICE, 1989.

FERREIRA, J.M.F.; OLHERO, S.M. Al-rich sludge treatments towards recycling. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, 2002, p. 2243-49.

GOMES, V., PICCOLI, R., OLIVEIRA, A.P., et al., **Resíduo de Anodização do Alumínio como matéria prima para a Indústria Cerâmica**. Cerâmica Informação, n° 23, julho/agosto, 2002, p. 48-50.

GOMES, V. et al, Aluminum rich sludge as raw material for the ceramic industry. **Interceram**, v. 52, n. 1, 2003.

GOMES, V. **Desenvolvimento e caracterização de pigmentos cerâmicos baseados em alumina e mulita obtidos a partir de lama de anodização de alumínio**. Florianópolis, SC, 2005. Tese [Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais]. Universidade Federal de Santa Catarina. 2005. 116p.

GRANDINI, J. A. **Contramarco & Companhia**, ano 1, n. 11, Dez., 2004, p.28-33. Disponível em: <http://www.anobril.com.br>

INTERNATIONAL STANDARD: ISO 14040 – **Environmental management: Life cycle assessment – Principles and framework**. Jun. 1997.

LABRINCHA, J.A. et al. Pastas cerâmicas contendo resíduos de tratamento de casco de vidro reciclado. **Patente**. PN n° 102574, Aveiro. Mar., 2001a.

LABRINCHA, J. A.; PEREIRA. D. A.; BOÍÁ, C. Materiais à base de alumina obtidos por sinterização de lamelas de anodização e lacagem de alumínio, **Patente**. PN n° 102 573, Aveiro. Mar., 2001b.

LINOCOLOR CORPORATE. **Colorcan** (Documento eletrônico). Visto em mar 2003. <http://www.linocolor.com>

MEDEIROS, E. Alcoa. Entrevista realizada em maio de 2005.

METALS HANDBOOK. **Corrosion**. 9 ed. ASM International, v. 13, 1987.

OLGA COLOR SPA – **Anodização de Alumínio**. (Documento eletrônico). Visto em julho 2004. www.olgacolorspa.com.br

PEREIRA, M. D. **Optimização das condições de processamento para incorporação de resíduos industriais de alumínio em materiais cerâmicos estruturais**. Guimarães, Portugal, 2002. Tese. Universidade do Minho. 2002.

PÉREZ, E. A. **Apuntes de esmaltes y colores cerámicos – Cerámica industrial.** Instituto de Formación Profesional de Castellón, España, 1991.

RAVAGLIOLI, A.; FIORI, C.; FABBRI, B. **Materie prime ceramiche: argille, materiali non argillosi e sottoprodotti industriali.** Biblioteca Tecnica Ceramica. Faenza: Faenza Editrice, v. 3, 1989, 392p.

RIBEIRO, M.J.; TULYAGANOV, D.U.; et al. Recycling of Al-rich industrial sludge in refractory ceramic pressed bodies. **Ceramics International**, v.28, 2002, p. 319–326.

SILVA, P. F. **Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas,** Belo Horizonte, Imprensa Universitária UFMG, 1981.

TOFFLER, Alvin. **A terceira onda.** 19 ed. Rio de Janeiro: Record, 1993.p.25-30.