



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL  
CAMPUS ERECHIM**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**EVERALDO MELLO DE ALMEIDA**

**UTILIZAÇÃO DE LODO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DE INDÚSTRIA  
AUTOMOTIVA E ENCAPSULAMENTO DE METAIS TÓXICOS EM PRODUTOS  
CERÂMICOS**

**ERECHIM**

**2023**

**EVERALDO MELLO DE ALMEIDA**

**UTILIZAÇÃO DE LODO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DE INDÚSTRIA  
AUTOMOTIVA E ENCAPSULAMENTO DE METAIS TÓXICOS EM PRODUTOS  
CERÂMICOS**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus* Erechim, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental

Orientador: Dr. Eduardo Pavan Korf

Coorientador: Dr. André Zimmer

ERECHIM

2023

**Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS**

Almeida, Everaldo Mello de  
UTILIZAÇÃO DE LODO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DE  
INDÚSTRIA AUTOMOTIVA E ENCAPSULAMENTO DE METAIS TÓXICOS  
EM PRODUTOS CERÂMICOS / Everaldo Mello de Almeida. --  
2023.

62 f.

Orientador: DOUTOR Eduardo Pavan Korf  
Co-orientador: DOUTOR André Zimmer  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da  
Fronteira Sul, Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Tecnologia Ambiental, Erechim,RS, 2023.

1. Lixiviação de metais. 2. Desempenho mecânico. 3.  
Resíduo Industrial. 4. Tijolos. I. Korf, Eduardo Pavan,  
orient. II. Zimmer, André, co-orient. III. Universidade  
Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

Elaborada pelo sistema de Geração Automática de Ficha de Identificação da Obra pela UFFS  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

**EVERALDO MELLO DE ALMEIDA**

**UTILIZAÇÃO DE LODO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DE INDÚSTRIA  
AUTOMOTIVA E ENCAPSULAMENTO DE METAIS TÓXICOS EM PRODUTOS  
CERÂMICOS**

Trabalho de conclusão de curso de pós-graduação  
apresentado como requisito para obtenção de grau de  
mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental da  
Universidade Federal da Fronteira Sul.

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em: 28 /06/2023

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Eduardo Pavan Korf  
Orientador(a)

---

Prof. Dr. André Zimmer  
IFRS

---

Profa. Dra. Adriana Augustin Silveira  
UPF

---

Prof. Dr. Saulo Bragança  
UFRGS

Dedico esse trabalho a Maria Beatriz Coureal, professora do ensino fundamental cujo esforço e desprendimento tornaram possível meu ingresso no ensino técnico em química, profissão que exerço até hoje. Sua contribuição jamais será esquecida.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente aos meus pais Eraldo Silva de Almeida e Vanete de Mello de Almeida, cujo carinho e compreensão em momentos difíceis tornaram possível minha jornada acadêmica.

Ao orientador Dr. Eduardo Pavan Korf que por sua disponibilidade e apoio tornaram possível a elaboração desse trabalho.

Ao coorientador Dr. André Zimmer pela ajuda e cedência do laboratório de cerâmica do IFRS campus Feliz para elaboração e interpretação dos resultados obtidos.

A bolsista de pós-doutorado Caroline Müller da UFFS campus Erechim que auxiliou na elaboração e correção deste trabalho.

Aos técnicos da UFFS campus Erechim, quadro que tive a felicidade de integrar de 2010 a 2015.

Aos atuais colegas Técnicos do IFRS campus Caxias do Sul pelo apoio e compreensão.

Aos colegas acadêmicos bolsistas da UFFS que cederam seu pouco tempo disponível para auxiliar na interpretação de resultados.

Por fim, a colega de laboratório do IFRS campus Feliz Andrieli Weber pela amizade e troca de ideias para fundamentar e elaborar o trabalho.

## RESUMO

Apesar de diferentes estudos existentes com lodo de ETEs para a produção de tijolos, ainda há uma escassez de investigações mais aprofundadas de caracterização tecnológica e aplicação apenas de resíduo industrial perigoso resultante de tratamento de efluente de indústria metal mecânica automotiva em estabilização/solidificação com materiais cerâmicos. Não se observam estudos, por exemplo, com avaliação conjunta das propriedades mecânicas e do potencial de encapsulamento dos contaminantes presentes. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a aplicação de resíduo de lodo obtido em tratamento de efluente de indústria metal mecânica automotiva para a fabricação de cerâmica vermelha, por meio da avaliação do comportamento mecânico e do potencial de encapsulamento de contaminantes. O resíduo foi classificado inicialmente como Classe I - Perigoso, devido à presença de Se. Uma argila de característica silto argilosa foi utilizada para fabricação de corpos de prova cerâmicos em prensagem e queima a 950 °C. Estes corpos de prova foram fabricados com substituição de argila por 0%, 5% e 10% de resíduo. Os resultados mostraram que o resíduo após incorporado em cerâmica vermelha, promove redução na resistência à flexão e compressão acompanhada de maior absorção de água e porosidade quanto maiores forem os teores incorporados. Apesar disso, os parâmetros apresentam-se adequados e atendem os requisitos e normativas técnicas com substituição de até 5% de argila por resíduo. Alterações na mineralogia e composição química são observadas, embora isto não afetou a microestrutura e o desempenho mecânico. As amostras não apresentaram lixiviação de metais acima dos padrões nacionais e internacionais referentes à toxicidade e limites para águas subterrâneas e consumo humano, o que permite concluir que a aplicação de até 5% do resíduo em substituição da argila garante o atendimento aos requisitos para o bom desempenho mecânico e o encapsulamento dos metais originalmente presentes no resíduo.

**Palavras-chave:** Lixiviação de metais. Desempenho mecânico. Resíduo Industrial. Tijolos.

## ABSTRACT

Despite the various existing studies with wastes from wastewater treatments plants for the production of bricks, there is still a lack of further studies on the technological characterization and application only of hazardous industrial wastes originating from the treatment of wastewater from the metal processing automotive industry in the stabilization/solidification with ceramic materials. It was not observed studies, for example, with a joint evaluation of the mechanical properties and encapsulation potential of the contaminants present. Thus, the objective of this work was to evaluate the use of waste obtained from the treatment of wastewater from the metal processing automotive industry for the production of red ceramics, through the evaluation of the mechanical behavior and the potential for encapsulation of contaminants. The waste was initially classified as Class I - Hazardous due to the presence of Se. A clay with a clayey silt character was used to produce ceramic test specimens by pressing and calcining at 950 °C. In the production of these test specimens, the clay was replaced by 0%, 5%, and 10% waste. The results showed that, after incorporation into the red ceramic, the waste leads to a reduction in flexural and compressive strength, which is accompanied by greater water absorption and porosity, the higher the incorporated percentage. Nevertheless, the parameters are adequate and comply with the requirements and technical regulations with a replacement of up to 5% clay per waste. Changes in mineralogy and chemical composition were observed, but they did not affect the microstructure and mechanical properties. The samples did not show metal leaching above national and international standards for toxicity and limits for groundwater and human consumption, which leads us to conclude that the use of up to 5% of the waste as a replacement for clay ensures compliance with the requirements for good mechanical performance and encapsulation of the metals originally present in the waste.

**Keywords:** Metal leaching. Mechanical properties. Industrial waste. Bricks.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Distribuição do tamanho das partículas da argila e do resíduo	22
Figura 2 – Difratoimetria de raios-x da argila	23
Figura 3 – Análise termogravimétrica do resíduo (a) e argila (b)	25
Figura 4 – Micrografias da amostra do resíduo estudado sob ampliação de 3000 vezes e modo elétrons secundários com um mapa químico por EDS	26
Figura 5 – Perda ao fogo dos corpos de prova ensaiados com 0%, 5% e 10% de substituição de argila por resíduo	31
Figura 6 – Resistência a flexão dos corpos de prova ensaiados com 0%, 5% e 10% de substituição de argila por resíduo após queima a 950 °C	32
Figura 7 - Resistência a compressão dos corpos de prova ensaiados com 0%, 5% e 10% de substituição de argila por resíduo após queima a 950	32
Figura 8-- Porosidade aparente e absorção de água dos corpos de prova ensaiados com 0%, 5% e 10% de substituição de argila por resíduo	33
Figura 9 – Difratoimetria de raios-x dos corpos de prova ensaiados com 0%, 5% e 10% de substituição de argila por resíduo em comparação com a argila	34
Figura 10 – Micrografias dos corpos de prova com 0% (a), 5% (b) e 10% (c) de substituição de argila por resíduo sob ampliação de 3000x e modo elétrons secundários com mapa químico por EDS da amostra dom 5% de substituição de argila por resíduo (d)	36

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características físico-químicas do resíduo e argila	22
Tabela 2 – Composição química dos corpos de prova com 0%, 5% e 10% de substituição de argila por resíduo em comparação com a argila e resíduo	35
Tabela 3 – Análise química de extratos lixiviados de misturas com 0%, 5% e 10% de substituição de argila por resíduo (mg/L)	37

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Diferentes estudos com aplicação de resíduos industriais na produção de cerâmica

19

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>13</b>
2.1	ESTAÇÃO DE TRATAMENTO EM INDÚSTRIA METAL MECÂNICA	13
2.2	LODO DE TRATAMENTO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA METAL MECÂNICA	13
2.3	COMPOSIÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS	14
2.3.1	Processo de produção de cerâmica vermelha	15
2.3.2	Aplicação de resíduos industriais na produção de materiais cerâmicos	17
2.4	APLICAÇÃO OU USO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS NA PRODUÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS	18
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>21</b>
3.1	CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO	21
3.2	AVALIAÇÃO DO USO DO RESÍDUO EM MATERIAL CERÂMICO	26
3.2.1	Retração linear	27
3.2.2	Porosidade aparente e absorção de água	27
3.2.3	Resistência à flexão	28
3.2.4	Resistencia a compressão	29
3.2.5	Perda ao Fogo	29
3.2.6	Retração linear de queima	29
3.2.7	Avaliação dos corpos de prova cerâmicos	30
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>30</b>
4.1	PROPRIEDADES DO MATERIAL CERÂMICO	30
4.2	COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA, QUÍMICA E MICROESTRUTURA	33
4.3	LIXIVIAÇÃO E ENCAPSULAMENTO DE METAIS	36
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>38</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>38</b>
	<b>APÊNDICE A – ARTIGO SUBMETIDO A REVISTA ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH</b>	<b>44</b>

## 1 INTRODUÇÃO<sup>1</sup>

A indústria metalúrgica, embora ocupe o setor secundário da economia brasileira, é um setor expressivo por ser base de atividades economicamente importantes como a indústria automobilística e a construção civil, com extensa cadeia produtiva de segmentos ligados à metalurgia, usinagem e a produção de manufaturados metálicos (Ferreira Filho et al. 2022). A produção de metal tem crescido gradativamente em todo o mundo, com um incremento de 25% nos últimos dez anos (Statistica 2023). No entanto, associado à alta movimentação econômica, o setor metalúrgico gera quantidades elevadas de resíduos de diferentes origens e classificações, os quais em geral são tratados e/ou dispostos com elevados custos e impactos ambientais.

Sendo o foco de estudo deste trabalho, uma empresa multinacional brasileira fabricante de carrocerias de ônibus, ao separar os resíduos sólidos da indústria metalúrgica em estação de tratamento de efluentes (ETE), gera 4,2 toneladas de lodo industrial por mês. Uma caracterização prévia deste resíduo, realizada pela empresa no ano de 2020, demonstrou que a presença de metais e sais, indicando que este lodo industrial pertence à Classe I – Resíduo Perigoso (ABNT 2004a). É comum encontrar resíduos de metais pesados no lodo, uma vez que ao sedimentar os sólidos suspensos das águas residuais ocorre a precipitação e adsorção dos metais à sua biomassa (Xu et al. 2008; Cangussu et al. 2023). Considerando essas características e a escassez de tecnologias de aproveitamento ou tratamento, o principal método de disposição ainda envolve a incineração e deposição em aterros de resíduos sólidos, inviável do ponto de vista técnico, ambiental e econômico.

Assim, novos estudos têm buscado a valorização e o reaproveitamento desses resíduos, por meio do uso como matéria-prima em novos materiais na Engenharia. Dentre os métodos existentes para o tratamento de resíduos contendo metais pesados, inclui-se a solidificação/estabilização em que os resíduos são submetidos a transformação físico e/ou físico-química para obter um novo produto com propriedades físicas aprimoradas (Xu et al. 2008) e estável sob o ponto de vista mecânico e ambiental, como para a fabricação de tijolos, a cerâmica vermelha (Cremades et al. 2018), para aplicação na construção civil. Durante esse processo, a etapa final da queima, fundamental para a consolidação das

---

<sup>1</sup>Este documento encontra-se formatado de acordo com a revista *Environmental Science and Pollution Research*.

partículas, permite a alteração das características químicas dos materiais e encapsulamento de compostos potencialmente tóxicos por fixação na fase amorfa (Vieira et al. 2006), além de proporcionar uma solução adequada para estes resíduos.

Nesse sentido, a crescente urbanização e expansão industrial tem levado a um aumento na demanda de tijolos, uma vez que este é um dos materiais de construção mais utilizados (revisado por Kadir e Mohajerani 2011; Zhang 2013; Bubalo et al. 2021). A valoração de resíduos industriais, como o lodo de ETEs para a produção de tijolos tem sido estudada nos últimos anos. Resíduos de lodo gerados de estações de tratamento de efluentes apesar de ocasionar maior absorção de água e maior porosidade em produtos cerâmicos (Vieira et al. 2006; García et al. 2014; Areias et al. 2023) e diminuir a tensão de ruptura à flexão (Jórdan et al. 2005; Ramos Junior e Jimenez 2018) apresenta grande potencial para ser aplicado como material de construção, pois seu uso pode garantir bom comportamento mecânico (Silva et al. 2021). Além disso, o uso de resíduos de lodo industrial em estabilização por processo de queima cerâmica favorece o encapsulamento de metais tóxicos (Ubaque et al. 2013), reduzindo a exposição dos mesmos ao meio ambiente e com custo relativamente baixo. Apesar destes diferentes estudos, ainda há uma escassez de investigações mais aprofundadas de caracterização tecnológica e aplicação apenas de resíduo industrial perigoso resultante de tratamento de efluente de indústria metal mecânica automotiva em estabilização/coesão com materiais cerâmicos com avaliação conjunta das propriedades mecânicas e do potencial de encapsulamento dos contaminantes presentes. Assim, o objetivo foi avaliar a aplicação de lodo obtido em tratamento de efluente de indústria metal mecânica automotiva para a fabricação de cerâmica vermelha, por meio da avaliação das propriedades físicas e do potencial de encapsulamento de contaminantes.

Além disso, cabe salientar que este trabalho possui relação com a linha de pesquisa de conservação de recursos naturais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, pois se propõe a desenvolver novas tecnologias aplicadas à redução de impactos oriundos da geração de resíduos industriais, possuindo caráter interdisciplinar, pois transcende a área de Engenharia e dedica-se a explorar aspectos relativos às características químicas, físicas e minerais dos materiais estudados.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ESTAÇÃO DE TRATAMENTO EM INDÚSTRIA METAL MECÂNICA

O efluente industrial tem sua geração principal em duas vias: as linhas de tratamento de superfície (fosfatização, alumínio e zincagem) e o efluente proveniente das cabines de pintura. As estações de tratamentos de efluentes (ETEs) buscam reduzir metais hexavalentes para trivalentes, como o cromo, e precipitar esse e outros metais presentes no efluente. No caso do cromo, como exemplo, as etapas incluem inicialmente a redução do pH do efluente para a faixa de redução do cromo hexavalente a trivalente com posterior elevação do pH para a precipitação do cromo total. O pH também deve ser ajustado para a precipitação de outros metais e, ao final do processo, espera-se a formação de flocos, os quais decantados, permitem a remoção dos contaminantes.

Os processos mais utilizados para o tratamento de efluentes industriais de indústrias metalúrgicas envolvem a neutralização, filtração e centrifugação, precipitação química, oxidação ou redução química, coagulação/floculação e sedimentação/flotação, adsorção em carvão ativado, separação por membranas, troca iônica, ozonização, separação térmica e *stripping* ou extração (Mierzwa 2005; Sathya et al. 2022). Os tratamentos físico-químicos são indicados para os efluentes inorgânicos e orgânicos e os biológicos são indicados apenas para os efluentes com contaminantes orgânicos, sendo este último importante quando o efluente orgânico apresenta características biodegradáveis (Ghazal et al. 2022; Khalidi-Idrissi et al. 2023). Por outro lado, o tratamento físico-químico varia conforme o processo de utilização da água, e cada processo deve ser estudado para definição do tratamento adequado a fim de remover parâmetros específicos.

### 2.2 LODO DE TRATAMENTO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA METAL MECÂNICA

O resíduo utilizado no presente trabalho é oriundo de uma indústria metal mecânica localizada na cidade de Caxias do Sul/RS, na serra gaúcha. Esse resíduo é gerado em sua maior parte da linha galvânica e, em menor percentual, de cabines de pintura e fabricação de peças de carroceria de veículos de transporte urbano onde ocorrem os processos de fosfatização do zinco com o aço (zincagem alcalina), e o tratamento de peças de alumínio, dentre outros. As substâncias químicas presentes são, em sua maioria, desengraxantes,

decapantes e banho de cromo hexavalente. Nesta indústria, a produção mensal de lodo é de aproximadamente 4,2 toneladas.

Lodos produzidos por indústrias metal-mecânicas podem conter metais pesados como o Pb e Ni proveniente provavelmente do banho de fosfato Ubaque et al. (2013) e Wiemes et al. (2017). Segundo os autores, elementos como o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e o  $\text{P}_2\text{O}_5$  provenientes dos banhos de fosfato, ou mesmo de coagulantes utilizados no processo de tratamento de efluentes industriais também podem ser encontrados em quantidades significativas. Outros materiais também são observados pela aplicação em diferentes etapas do tratamento realizado na ETE, como o CaO, pela utilização do leite de cal no processo de aumento do pH da solução em tratamento, e o  $\text{TiO}_2$  por sua adição no banho de ativação, etapa anterior ao banho de fosfato. Wiemes et al. (2017) verificaram que a elevada perda ao fogo deste material permitiu caracterizá-lo como rico em umidade e carga orgânica devido à alta de óleos. Além disso, foram identificados outros elementos em menor quantidade, provavelmente oriundos do lodo, como arsênico, bário, cádmio, cromo, cobre, mercúrio, magnésio, níquel, chumbo, prata, selênio e zinco (Ubaque et al. 2013; Wiemes et al. 2017)

Isso demonstra a importância das indústrias realizem periodicamente a classificação dos resíduos gerados, principalmente por utilizarem aditivos e solventes distintos porém específicos para as diferentes matérias-primas utilizadas que, por sua vez, podem ter uma variação das frações sólidas de acordo com a natureza do efluente tratado (Santana et al. 2020).

### 2.3 COMPOSIÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS

A matéria-prima da indústria cerâmica é um material muito heterogêneo, cujas características dependem da sua formação geológica e da localização da extração (Acevedo et al. 2017; Areias et al. 2023). Geralmente, argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina (partículas com diâmetro geralmente inferior a  $2\ \mu\text{m}$  (Cruz et al. 2022), e formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais, conhecidos como argilominerais. Uma argila qualquer pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura deles. Além dos argilominerais, as argilas podem conter ainda outros minerais não cristalinos ou amorfos, matéria orgânica e impurezas.



Dentre os elementos mais frequentes nas argilas destacam-se o oxigênio (O), silício (Si), alumínio (Al), ferro (Fe), magnésio (Mg), potássio (K) e sódio (Na) (Nóbrega et al. 2011; Wiemes et al. 2017; Kumari e Mohan 2021). Alguns desses elementos são importantes para determinados produtos. Na massa cerâmica, o alto teor de  $\text{SiO}_2$  (acima de 70%) das argilas pode estar associado a uma grande quantidade de sílica livre na forma de quartzo, a qual atua como agente desplastificante (Júnior 2018; Silva et al. 2021). Altos teores de alumínio invariavelmente indicam caulinita como principal argilomineral, interessantes para a fabricação de materiais refratários (Silva et al. 2021; Sánchez-Soto et al. 2022), e os teores de potássio devem-se à utilização de  $\text{K}_2\text{O}$  como agente fundente, o qual atua na melhora da vitrificação (Fernandes et al. 2012; Peng et al. 2019; Ponce-Penã et al. 2022). Elevados teores de Fe causam a uma cor mais escura após o processo de queima, originando a cerâmica vermelha.

### *2.3.1 Processo de produção de cerâmica vermelha*

A fabricação de produtos à base de argila vermelha requer etapas que devem ser otimizadas de acordo com a composição e especificidade do material, e envolve a extração e o preparo inicial da argila, formulação da massa cerâmica, prensagem, secagem e queima para fabricação do produto final (Zhang 2013; Bubalo et al. 2021).

A água é acrescentada à argila para atingir a plasticidade (grau de compactabilidade) desejável, necessária para a moldagem das massas cerâmicas. A argila pode ser plástica ou não plástica (Galhano et al. 2020; Bubalo et al. 2021), sendo as argilas plásticas essenciais na fase de conformação (Morais 2011). Isso ocorre uma vez que a plasticidade é a propriedade que uma substância possui de se deformar pela aplicação de uma força e de manter essa forma quando a força é removida (Andrade et al. 2011).

Ainda, a compactação do material resulta das forças de atração das partículas dependente da relação água/argila. A conformação por prensagem (compactação por pressão) é feita com a adição do elemento aglutinante, normalmente a água, o qual auxilia a densificação (Callister e Rethwisch 2020; Bubalo et al. 2021). O material é então colocado a uma matriz de prensagem para compactação. Esse processo normalmente é caracterizado pela rápida conformação, permitindo a alta produtividade e a obtenção de um material conformado com alta precisão dimensional. A umidade do material para

prensagem deve estar entre 7 a 30%, permitindo uma maior densificação do material, o que influenciará nas etapas seguintes onde as peças conformadas serão manipuladas ou submetidas a tensões dependendo do sistema de conformação (Chamorro-Trenado et al. 2016; Bubalo et al. 2021). A secagem após a prensagem consiste na retirada da água utilizada como elemento aglutinante. Com o material ainda altamente poroso, a água do seu interior deve migrar para a superfície, o que é acelerado pelo aquecimento, tornando o material rígido e consistente (Galhano et al. 2020; Bubalo et al. 2021). É importante que a eliminação dessa água ocorra de forma lenta e gradual a fim de evitar tensões e, conseqüentemente, defeitos nas peças. A secagem pode ocorrer de forma natural ou em secadores intermitentes ou contínuos, com temperaturas variáveis entre 50 °C e 150 °C (Bubalo et al. 2021; ABCERAM 2022). Conforme a água é eliminada gradativamente do interior da peça, as partículas vão se acomodando de modo a produzir uma retração em velocidade menor que a expulsão da água, até que seja alcançada a retração máxima. Assim, a correta etapa de secagem previne a deterioração da resistência, fissuras, trincas e até explosões que podem ocorrer na etapa subsequente, da queima (ABCERAM 2022).

Durante o processo de queima ou sinterização, os produtos adquirem suas propriedades finais. Durante essa etapa, as peças são submetidas a um tratamento térmico a temperaturas elevadas, normalmente entre 800 °C a 1700 °C, onde o corpo cerâmico sofre contração volumétrica e reduz sua porosidade, tornando-o um material mais denso e de maior resistência mecânica. O aumento da densidade do material resulta da sinterização, processo no qual as pequenas partículas do material se ligam por vitrificação, transformando o material compacto poroso em um produto resistente e denso (Bubalo et al. 2021; Ponce-Penã et al. 2022). A sinterização pode ocorrer por fase vítrea, quando há a formação de um líquido bastante viscoso ao atingir seu ponto de fusão, normalmente observado na queima de materiais contendo silicatos (Cruz et al. 2022). Nesse processo ocorre uma ligação vítrea muito resistente, promovendo uma densificação mais rápida em temperatura mais baixa. Ou, ainda, uma sinterização por fase sólida, onde a densificação ocorre pelo movimento dos átomos por difusão atômica. As regiões de real contato entre as partículas aumentam formando uma interface chamada de contorno de grão, ocorrendo de forma mais rápida em temperaturas mais altas (Silva 2010; Cruz et al. 2022). O processo de queima, por sua vez, pode ser dividido nas etapas de desidratação, onde ocorre a perda da umidade e a perda da água estrutural dos argilominerais em temperatura por volta de

400°C, e a decomposição da matéria orgânica, a oxidação do óxido ferroso e a vitrificação em temperaturas próximas à 900°C.

A etapa de queima é crucial por ser responsável em definir uma série de transformações que envolvem a perda de massa, desenvolvimento de novas fases cristalinas, formação de fase vítrea e a soldagem dos grãos. As diferentes características geradas a partir de distintas matérias-primas em função do tratamento térmico são importantes para definir a aplicação dos produtos obtidos.

### *2.3.2 Aplicação de resíduos industriais na produção de materiais cerâmicos*

Devido ao elevado volume de indústrias, cerca de 5000 mil (ABCERAM 2022), e com a geração de grandes quantidades de resíduos, o setor cerâmico se destaca na reciclagem de resíduos. A reutilização de resíduos proporciona para a indústria uma economia de matéria prima não-renovável, a obtenção de produtos com forte apelo ambiental, além da redução do consumo de energia (Barcellos 2013; Ubaque et al. 2013; Vancea et al. 2023). Dentre esses resíduos, o potencial de incorporação de lodo produzido em larga escala pelo setor industrial nas formulações de cerâmicas tradicionais permite a conversão de um resíduo em matéria-prima, gerando a valoração deste resíduo e racionalizando o uso dos recursos naturais (Wiemes et al. 2017; Junior 2018; Bubalo et al. 2021). Os estudos que envolvem a incorporação de resíduos em materiais cerâmicos têm ampliado nos últimos anos, os quais utilizam diversos ensaios na avaliação técnica do produto final. Resíduos de vidro têm sido utilizados associados à argila na produção do paver cerâmico (Bohn et al. 2021). Segundo os autores, o uso apenas de argila e resíduo de vidro torna o processo simples, de baixo custo e resulta em um produto com propriedades superiores com temperaturas de queima da cerâmica mais baixas. Além disso, Vancea et al. (2023) verificou que o uso de cinzas volantes, resíduos de vidros de tubos catódicos e caulim permitem a obtenção de materiais vitrocerâmicos com alto potencial para serem utilizados como materiais de pavimentação externa. Lodos industriais de ETEs, ainda, podem ser incorporados em cerâmica vermelha, o que permite a imobilização dos elementos tóxicos pela fixação na fase vítrea (Ubaque et al. 2013; Areias et al. 2023). Isso é importante uma vez que, além das análises físicas e comportamento mecânico dos produtos gerados, a posterior migração de elementos nocivos para o meio ambiente também precisa ser evitada.

## 2.4 APLICAÇÃO OU USO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS NA PRODUÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS

As massas utilizadas na indústria cerâmica tradicional são de natureza heterogênea, geralmente constituídas de materiais plásticos e não plásticos, com um vasto espectro de composições, motivo pelo qual permitem a presença de materiais residuais de vários tipos, mesmo em porcentagens significantes. Desta forma, a reciclagem e a reutilização de resíduos provenientes de diferentes processos industriais, como vidros, tubos de tv, cinzas e lodo de ETEs, têm sido objeto de pesquisas por diferentes grupos. A definição da matéria-prima a ser utilizada precisa conciliar vários aspectos, como o custo de disposição, tratamentos, tipo e quantidade de resíduo, tecnologia e processos de utilização e, finalmente, o impacto econômico e ambiental do produto final reciclado.

Os resíduos sólidos variam conforme suas características e influenciam as propriedades das composições e corpos cerâmicos, podendo ser agrupados em redutores de plasticidade, fundentes, combustíveis, cinzas volantes e resíduos da incineração de resíduos urbanos (Bohn et al. 2021). Apesar da alta complexidade pela grande variabilidade nas propriedades dos resíduos para a formulação de corpos cerâmicos, o uso de resíduos industriais na produção de materiais de construção civil gera inúmeros benefícios como a economia no consumo de recursos naturais não-renováveis ao substituir parte destes por resíduos reciclados, aumento da vida útil dos aterros e redução da poluição (Cremades et al. 2018).

Diversos estudos que buscaram a utilização de resíduos industriais na fabricação de produtos cerâmicos são apresentados no Quadro 1. Pode-se perceber que diferentes fatores podem influenciar as propriedades cerâmicas, como uma maior vitrificação de resíduos de metais pesados pelo aumento de temperatura, a plasticidade e sua aplicação no processo de extrusão pela absorção de água. Ainda, para o uso na construção civil, as misturas normalmente utilizam entre 0,5 a 60% do material residual a fim de manter o produto final com características físicas e químicas adequadas. Devido às distintas composições dos resíduos utilizados, diferentes porcentagens podem afetar as propriedades como a perda ao fogo, absorção de água, resistência à flexão, dentre outros.

Quadro 1 – Diferentes estudos com aplicação de resíduos industriais na produção de cerâmicas

<b>Objetivo</b>	<b>Resultados</b>	<b>Referência</b>
Uso de pó de aço em formulação de massa de argila para fabricação de blocos.	A incorporação de 20% de pó de aço permitiu a produção de um protótipo de tijolo comercial.	Domínguez e Ullman (1996)
Introdução de vários tipos de vidros, inclusive tubos de TVs, na fabricação de telhas cerâmicas.	O vidro na forma de pó reduz os custos de produção e, em mistura, teve resultado promissor na fabricação de telhas, com propriedades físicas adequadas.	Godinho (2004)
Avaliar o efeito da incorporação de resíduo fino de lama siderúrgica nas propriedades e microestrutura de uma argila caulínica utilizada na fabricação de tijolos e telhas.	O uso desse resíduo em até 5% melhorou a densidade aparente da argila e diminuiu a retração linear, além de não aumentar a absorção de água e manter a resistência mecânica.	Vieira et al. (2006)
Incorporação de resíduos da indústria petroquímica de rerrefino de óleos minerais e argila contaminada com hidrocarbonetos.	Nos ensaios de solubilização, as misturas com até 15% do resíduo e temperatura de 1150°C permitiram a obtenção de corpos cerâmicos inertes.	Silva (2010)
Uso de resíduos industriais como pó de pedra do beneficiamento de granito, cinza de caldeira de biomassa e lodo de ETE da fabricação de papel e celulose na fabricação de blocos de vedação.	Somente o pó de pedra, em até 30%, apresentou potencial de uso na fabricação de blocos de vedação, com ausência de grau de periculosidade ambiental.	Ferreira (2012)
Incorporação de lodo de Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) na obtenção de massa cerâmica argilosa para a produção de materiais cerâmicos destinados à construção civil.	O uso de até 10% do lodo, com uma temperatura de 900°C permitiu uma resistência mecânica satisfatória para a produção de produtos cerâmicos para a construção civil e não causou impacto no meio ambiente.	Barcellos (2013)
Uso de lodo industrial provenientes da GENERAL MOTORS Colômbia, para encapsulamento com argila a 1000 e 1100 °C.	A proporção de 5% de lodo e uma temperatura de 1100 °C permitiu o eficiente encapsulamento de elementos tóxicos.	Ubaque et al. (2013)
Investigação das propriedades de agregados leves produzidos com argila e lodo da indústria cervejeira e sinterizados a 950 °C.	A adição de até 15% de resíduos da indústria cervejeira aos agregados leves aumentou a absorção de água e a porosidade das amostras preparadas, tornando o agregado menos denso e, portanto, com potencial uso como material de construção.	García et al. (2014)
Utilização do lodo gerado pela produção de agregados para a produção de cerâmica (tijolos cozidos).	A utilização de lodo nas proporções de 10 e 20% permitiram a fabricação de tijolos de argila porosa cozida com boas propriedades para o uso como material de construção.	Chamorro-Trenado et al. (2016)

<p>Avaliar a incorporação de diferentes tipos de resíduos industriais (lodo de resíduos da indústria automotiva, resíduos de vidro e cinzas de madeira) no processo de fabricação de tijolos.</p>	<p>Uma quantidade significativa de resíduos de incorporação de uma indústria automobilística, mais adição de resíduos de vidro e cinza da madeira é considerada tecnicamente viável para se obter uma cerâmica vermelha (tijolo) em temperatura de queima de 800°C por 6 horas.</p>	<p>Wiemes et al. (2017)</p>
<p>Utilizar lodo proveniente de estação de tratamento de água (ETA) para fabricação de tijolos cerâmicos.</p>	<p>A incorporação de até 10% do resíduo de ETA na argila foi eficaz na obtenção de tijolos de qualidade com resultados mecânicos satisfatórios.</p>	<p>Ramos Junior e Jimenez (2018)</p>
<p>Inertização de lodo de esgoto em matrizes cerâmicas para uso em material estrutural ou cerâmico vermelho de edificações.</p>	<p>Observou-se a viabilidade técnica do uso do lodo de esgoto em argila para a utilização na construção civil (em 25% em peso) em alternativa à incineração.</p>	<p>Cremades et al. (2018)</p>
<p>Novo método para produzir uma pavimentadora de cerâmica reciclando resíduos de vidro.</p>	<p>Formulações a partir de 40% em peso de resíduo de vidro podem atingir propriedades para aplicação de tijolos de piso industrial com temperaturas de queima de cerâmica a partir de 900 °C, enquanto para tráfego leve de pedestres e veículos pesados é necessário elevar temperatura de processamento a 950 °C.</p>	<p>Bohn et al. (2021)</p>
<p>Avaliação de tijolos de argila com 5% a 20% em peso de cinzas de lodo de esgoto.</p>	<p>A substituição de argila por lodo de esgoto em proporções de 5 e 10% em peso resultou em uma produção de tijolos rentável com qualidade melhor ou igual em comparação aos tijolos com 100% de argila.</p>	<p>Bubalo et al. (2021)</p>
<p>Analisar a influência da incorporação de resíduo de granito na massa argilosa, avaliando sua utilização no setor da indústria de cerâmica vermelha.</p>	<p>Amostras com 20% de resíduo de granito tiveram melhores resultados nas propriedades mecânicas do material produzido.</p>	<p>Coelho et al. (2022)</p>
<p>Aproveitamento de resíduos de estação de tratamento de esgoto (ETE) para a produção de cerâmica vermelha.</p>	<p>A adição de até 15% em massa do resíduo foi eficaz na incorporação em cerâmica vermelha.</p>	<p>Areias et al. (2023)</p>
<p>Utilização de resíduos de vidros de tubos catódicos (VTC) e cinzas volantes associadas ao caulim para a obtenção de materiais vitrocerâmicos para pavimentação externa.</p>	<p>O uso de resíduos de VTC e cinzas volantes juntamente com caulim para apresentaram viabilidade na obtenção de materiais vitrocerâmicos com aplicação de pavimentação externa, com faixa de contração de queima entre 2,19 e 8,18% de acordo com a mistura utilizada e densidade aparente (2,09 a 2,93 g mc<sup>-3</sup>), e porosidade aparente (6,08 a 2,24%) de acordo com o aumento da</p>	<p>Vancea et al. (2023)</p>

	<p>temperatura de 700 a 900 C. As vitrocerâmicas apresentaram imobilização de Pb<sup>+2</sup> e Ba<sup>+2</sup>. A quantidade de caulim influenciou positivamente a compressão dos materiais sinterizados.</p>	
--	--	--

Fonte: elaborado pelo autor (2023).

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO

O resíduo utilizado foi o lodo obtido de um processo de tratamento de efluentes industriais de uma empresa de veículos de transporte coletivo do sul do Brasil. Este resíduo foi previamente classificado como Classe I – Resíduo Perigoso, conforme estabelece a Norma ABNT NBR 10.004 (ABNT 2004a), devido a sua natureza e origem. Apesar desta classificação ser conhecida, a caracterização e classificação ambiental completa foi realizada a fim de obter informações importantes para a sua aplicação em cerâmica vermelha e encapsulamento dos contaminantes presentes.

A argila associada para a confecção dos materiais cerâmicos foi obtida de uma jazida da cidade de Feliz/RS que é usada para confecção de tijolos. Os materiais foram caracterizados através de peso específico real dos grãos conforme descrito na Norma NBR 6458 (ABNT 2017a), pH utilizando eletrodo em Ag/AgCl, em pHmetro de bancada (modelo HI 2221, Hanna Instruments Lda, Póvoa de Varzim, Portugal), análise granulométrica por difração de raios laser em analisador de tamanho de partículas (modelo Cilas 1064, Orleans, França). Além disso, a umidade e o teor de óleos graxos foram determinados no resíduo utilizando o método NTS 005 (SABESP 1997). As propriedades físico-químicas e os parâmetros de granulometria dos materiais são apresentados na Tabela 1, e a curva de distribuição granulométrica detalhada é mostrada na Figura 1.

Tanto o resíduo quanto a argila possuem pH com característica básico, como mostrado na Tabela 1. No entanto, o resíduo apresenta menor densidade das partículas possivelmente devido à presença de matéria orgânica e menores quantidades de minerais como óxidos de ferro, quartzo, feldspatos e silicatos, os quais apresentam densidade elevada (Giarola et al. 2002; Ferreira 2010). Observa-se, assim, que a argila possui granulometria um pouco mais distribuída do que o resíduo, embora ambos sejam

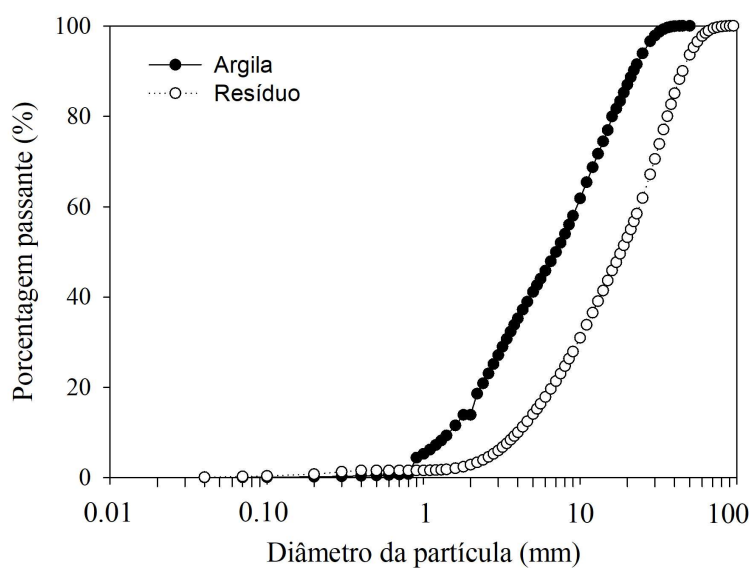
considerados uniformes (com Cu próximo a 6). A argila possui uma maior quantidade de partículas finas (17%), ausência de areia fina e menor diâmetro mediano ( $D_{50}$ ), com característica similar ao observado por Areias et al. (2023) que produziu material cerâmico a partir de lodo de tratamento de esgoto. De acordo com Souza et al. (2020), granulometrias mais finas, como observado para a argila em relação ao resíduo, favorecem reações de síntese com fragmentos de materiais argilosos residuais, especialmente sílica amorfa, tornando-se possível a formação de novos compostos cristalinos a temperaturas superiores a 900 °C.

Tabela 1 – Características físico-químicas do resíduo e argila

Propriedade	Resíduo	Argila
pH	7,55	7,01
Umidade (%)	75,45	-
Óleos e Graxas (%)	3,85	-
Densidade real dos grãos ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	1,95	2,60
Areia Fina (%) – $0,06 \leq d < 0,2 \text{ mm}^*$	2,24	8
Silte (%) – $0,002 \leq d < 0,06 \text{ mm}^*$	94,76	72
Argila (%) – $d < 0,002 \text{ mm}^*$	3	17
Tamanho efetivo ( $D_{10}$ ) mm*	0,004	0,001
$D_{60}$ mm	0,024	0,009
$D_{50}$ mm	0,018	0,007
Coefficiente de Uniformidade (Cu) ( $D_{60}/D^{10}$ )	6,01	6,51

(-) não analisado; \* De acordo com NBR 7181 (ABNT, 2016), NBR 6502 (ABNT, 2022)

Figura 1 – Distribuição do tamanho das partículas da argila e do resíduo

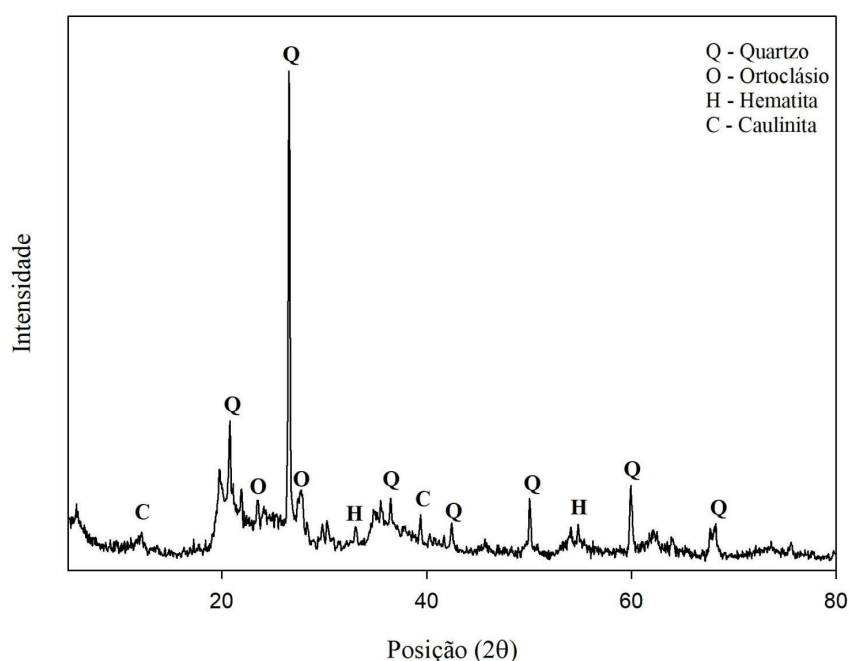




A composição química dos materiais foi realizada por meio de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) (modelo Zetium, Malvern Panalytical, Almelo, Holanda), em uma amostra prensada e passante na peneira nº 200 (0,075 mm), usando calibração STD-1 (sem padrão) para análise não padronizada dos elementos químicos entre flúor e urânio, com perda ao fogo (PF) determinada a 1.020°C, por 2h.

A composição mineralógica foi realizada por difratometria de raios-X (DRX) (modelo Miniflex II, Ri-gaku, Tóquio, Japão), utilizando filtro de Ni e radiação Cu- $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) com velocidade de leitura de 0,05 graus (ângulo  $2\theta$ ) por minuto, em amostra passante na peneira nº 200 (0,075 mm). A identificação das fases cristalinas foi realizada em comparação com o banco de dados PDF2 do Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD) no Software X'Pert High Score (Malvern Panalytical, Almeo, Holanda). O resíduo não apresentou fases cristalinas. A mineralogia da argila revelou a presença de caulinita, quartzo, ortoclásio e hematita como fases cristalinas, o que corrobora com os altos teores observados pela composição química da argila (Figura 2) como mostrado na análise de FRX com predominância de  $\text{SiO}_2$  (48,6%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (17,9%), e de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (16,7%). A caulinita está presente em muitas argilas utilizadas para fabricação de produtos de cerâmica vermelha, sendo responsável pelo desenvolvimento de plasticidade e da resistência mecânica das peças conformadas (Vieira et al. 2006). Teores elevados de Fe levam a uma cor após queima mais escura, para a produção de cerâmica vermelha.

Figura 2 – Difratometria de raios-x da argila



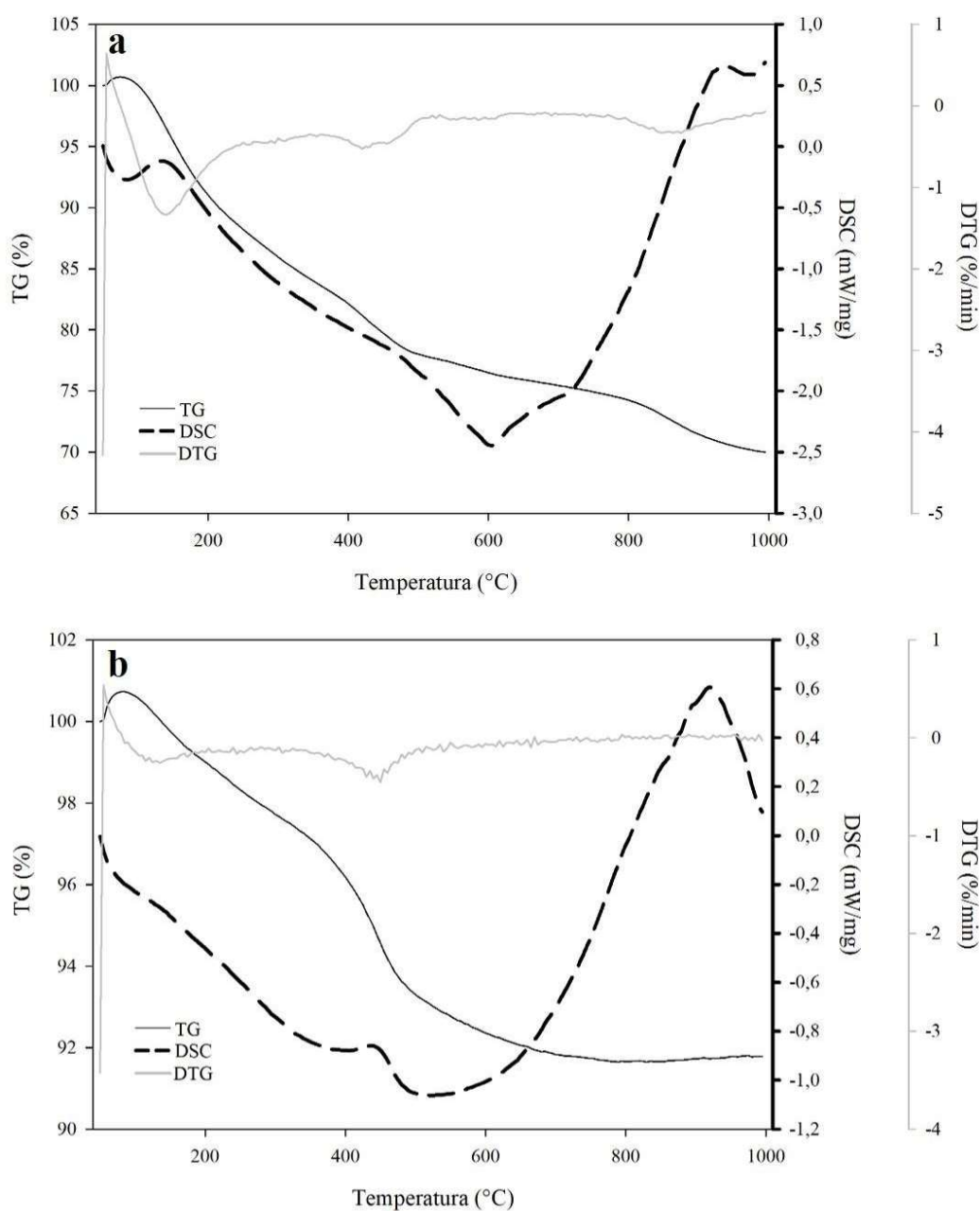
Por meio das análises de FRX, a composição química do resíduo revelou a predominância de óxido de cálcio (CaO, 18%) utilizado no processo de tratamento de efluentes. Além disso, percebe-se a presença de óxido de fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 16,8%) oriundo do processo de fosfatização do zinco, alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 14,8%), ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 9,63%) e zinco (ZnO, 3,98%), utilizados na fabricação de peças, todos presentes em característica amorfa.

A perda ao fogo observado para o resíduo foi de 27,6%, o que corrobora a maior presença de matéria orgânica e óleos e graxas. Já a argila apresentou perda ao fogo mais baixa, de 9,25%.

Os materiais também foram caracterizados por meio de análise termogravimétrica (TG) utilizando o analisador térmico simultâneo (modelo STA 449 F3 Jupiter, Netzsch, Almeo, Holanda). Para as análises foram utilizados cadinhos de alumina, faixa de temperatura de análise entre 50 - 1000°C, taxa de aquecimento de 10 °C/min, atmosfera de Nitrogênio em vazão de 100 mL/min em amostras passantes na peneira n° 200 (0,075 mm). As análises termogravimétricas (TG) do resíduo e da argila são apresentadas nas figuras 3 e 4, respectivamente. Observa-se que o resíduo tem uma maior perda de massa em relação à argila possivelmente devido a uma maior quantidade de matéria orgânica. Os picos de calor ocorreram tanto para argila quanto para o resíduo entre 900 a 1000 °C, logo optou-se por uma temperatura de queima de 950 °C para fabricação dos corpos de prova de cerâmica vermelha.

A microestrutura das partículas do resíduo para a investigação dos elementos químicos presentes foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (modelo Vega 3, Brno, República Checa), em modo elétrons secundários, voltagem do feixe de elétrons de 20 kV e com espectroscopia por energia dispersiva (EDS). A Figura 4 apresenta a micrografia do resíduo sob ampliação de 3000 vezes e o resultado da análise EDS por meio de mapa químico com a mesma ampliação, denotando a presença em maior quantidade de Ca, P, Al, Fe, o que também foi verificado na análise química do resíduo. As micrografias apresentam partículas tipicamente amorfas e de diversos tamanhos e morfologias.

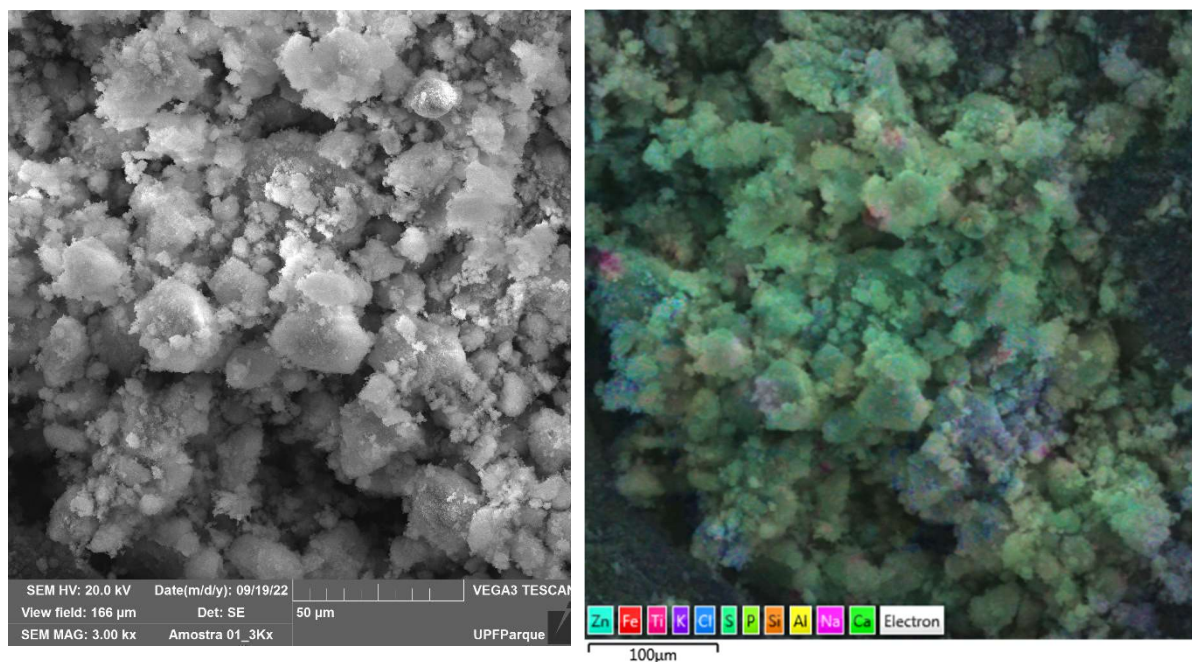
Figura 3 – Análise termogravimétrica do resíduo (a) e argila (b)



Ainda, foi realizada a classificação ambiental do resíduo conforme procedimentos da NBR 10004 (ABNT 2004a), NBR 10005 (ABNT 2004b) e NBR 10006 (ABNT 2004c), sendo que para os extratos lixiviado e solubilizado foram determinadas as concentrações de metais (Al, As, Ba, B, Cd, Pb, Co, Cr, Fe, Mn, Hg, Na, Ag, Se, V e Zn). O Na foi determinado por fotometria de chama (modelo DM 64-4E, Digimed, São Paulo, Brasil) e os demais elementos por Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) (Shimadzu, Kyoto, Japão). A classificação ambiental indicou

concentrações de Se nos extratos lixiviados e de Al, Na e Se nos extratos solubilizados superiores aos limites estabelecidos nos anexos F e G da NBR 10004 (ABNT 2004a), respectivamente, confirmando a classificação do resíduo como Classe I – Perigoso.

Figura 4 – Micrografias da amostra do resíduo estudado sob ampliação de 3000 vezes e modo elétrons secundários com um mapa químico por EDS



### 3.2 AVALIAÇÃO DO USO DO RESÍDUO EM MATERIAL CERÂMICO

Inicialmente as amostras de resíduo e argila foram secas a 110°C por 24 horas. As misturas foram então preparadas e homogeneizadas considerando a substituição de argila por 0%, 5% e 10% de resíduo em base seca. A umidade adotada foi de 8% de água.

Os corpos de prova cerâmicos foram moldados nas dimensões de 76 x 36 x 7 mm, compactados a uma pressão de 10 Mpa, para evitar delaminação oriundo recuperação elástica, e calcinados em forno mufla a uma taxa de 100 °C por hora até a temperatura de 950 °C, onde permaneceu por 5 minutos. O tempo total do processo foi de aproximadamente 19 horas. Para os ensaios de resistência à compressão os corpos de prova forma moldados nas dimensões 20 x 20 x 20 mm.

Nos corpos de prova obtidos foi determinada a perda ao fogo e propriedades mecânicas, de retração linear, porosidade aparente, absorção d'água e resistência à flexão a três pontos e resistência à compressão.

### 3.2.1 Retração linear

A retração linear foi determinada segundo a ASTM C210-95 (2019). O ensaio de retração linear relaciona as amostras secas e calcinadas através do percentual de retração conforme Equação 1.

$$\%RQ = \frac{Cs - Cq}{Cs} * 100 \quad (1)$$

Em que:

RQ: Retração após queima (%);

Cs: Comprimento seco a 110°C (mm);

Cq: Comprimento após queima (mm).

### 3.2.2 Porosidade aparente e absorção de água

A porosidade aparente e a absorção de água foram determinadas pela ASTM C20-00 (2010), e calculadas pelas Equações 2 e 3, respectivamente.

$$\%PA = \frac{PU - PS}{PU - PI} * 100 \quad (2)$$

Em que:

PA: Porosidade aparente (%);

PU: Peso úmido (g);

PS: Peso seco (g)

PI: Peso imerso (g).

$$\%AA = \frac{PU - PS}{PS} * 100 \quad (3)$$

Em que:

AA: Absorção de água (%);

PU: Peso úmido (g);

PS: Peso seco (g).

### 3.2.3 Resistência à flexão

A resistência dos corpos de prova cerâmicos foi determinada pelo ensaio de resistência à flexão a 3 pontos, de acordo com ASTM C674-13 (2018). A carga de ruptura  $S$  foi expressa em newtons e calculada pela Equação 4.

$$S = \frac{Fl_2}{B} \quad (4)$$

Em que:

F: força de ruptura (N);

$l_2$ : distância entre as barras de apoio (mm);

B: lado menor do corpo de prova (mm).

O módulo de resistência à flexão,  $R$ , expresso em newtons por milímetro quadrado, foi calculado pela Equação 5.

$$R = \frac{3Fl_2}{2Bh^2} = \frac{3S}{2h^2} \quad (5)$$

Em que:

F: carga de ruptura (N);

$l_2$ : distância entre as barras de apoio (mm);

B: lado menor do corpo de prova (mm);

h: espessura mínima do corpo de prova ensaiado (mm), medida após o ensaio, ao longo da borda de fratura.

### 3.2.4 Resistência à compressão

A resistência à compressão foi determinada, de acordo com a NBR 15270 (ABNT, 2017), conforme equação 6.

$$Rc = \frac{F}{Ab} \quad (6)$$

Em que:

Rc: resistência à compressão;

F: força aplicada em N;

Ab: área da base do corpo de prova cerâmico.

### 3.2.5 Perda ao Fogo

A perda ao fogo foi expressa em porcentagem obtida a partir da massa dos corpos após os processos de secagem e queima (Junior 2018). Essa diferença se dá devido à volatilização dos compostos, como carbonatos e matéria orgânica durante a queima. A perda ao fogo foi calculada pela equação 7.

$$PF(\%) = \frac{Ms - Mq}{Ms} * 100 \quad (7)$$

Em que:

Ms: massa do corpo de prova após secagem a 110 °C;

Mq: massa do corpo de prova após a queima.

### 3.2.6 Retração linear de queima

Os dados da Retração de Queima, de acordo Júnior (2018), foram obtidos por meio da Equação 8.

$$RLq(\%) = \frac{C_s - C_q}{C_s} \quad (8)$$

Em que:

RLq = retração linear de queima (%);

C<sub>s</sub> = comprimento do CP após a secagem em estufa (mm);

C<sub>q</sub> = comprimento do CP após a queima (mm).

### 3.2.7 Avaliação dos corpos de prova cerâmicos

Após a fabricação de cerâmica vermelha, os corpos de prova contendo 0%, 5% e 10% de substituição de argila por resíduo foram avaliados sob o ponto de vista químico, mineralógico e microestrutural. Foram realizadas as análises de FRX, DRX e MEV com EDS, seguindo os métodos e especificações previamente descritos. Para as análises, as amostras foram secas a 105°C, maceradas e peneiradas com peneira nº 200 (0,075 mm).

Também foi realizada a avaliação da lixiviação de contaminantes e o potencial encapsulamento nos corpos de prova conforme os procedimentos indicados na NBR 10005 (ABNT 2004b) e especificações previamente descritas. Os dados obtidos foram comparados com os anexos F da NBR 10004 (ABNT 2004a) e por padrões de qualidade da água nacionais e internacionais como a CONAMA 460 (CONAMA 2013), *Dutch list* (VROM 2000) e EPA (2022).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

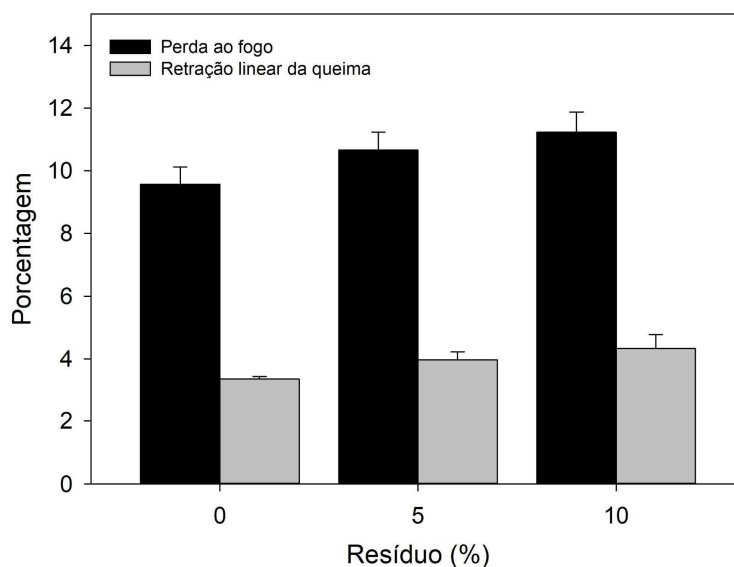
### 4.1 PROPRIEDADES DO MATERIAL CERÂMICO

Não houve diferença significativa para o percentual de perda ao fogo e retração linear de queima (RLq) para os corpos de prova com 0%, 5% e 10% de substituição de argila por resíduo (Figura 5). Uma maior perda ao fogo com o aumento no uso de lodo de indústria metal mecânica seria esperada devido a presença de óleos e graxas, bem como a alta umidade e material orgânico (Wiemes et al. 2017). No entanto, isso não ocorreu principalmente pelo resíduo estudado ter uma menor quantidade de óleos e graxas e de matéria orgânica após a calcinação queima a 950 °C. Já para a RLq após a queima de 950 °C, observou-se leve aumento quanto maior a proporção de resíduo utilizado (Figura



5). Como a retração é resultado do fenômeno de sinterização, o resíduo teve um pouco mais de reatividade que a argila.

Figura 5 – Perda ao fogo dos corpos de prova ensaiados com 0%, 5% e 10% de substituição de argila por resíduo



Houve redução na resistência à flexão e compressão nos corpos de prova com o aumento da substituição de argila por resíduo (Figura 6 e 7), o que indica um limite na capacidade da argila em absorver o resíduo e em promover uma adequada resistência à flexão (Ramos Junior e Jimenez 2018). Isso ocorre devido à redução da adesividade (Liew et al. 2004) e à formação de aglomerados porosos do resíduo (Vieira et al. 2006) que alteram a microestrutura tornando-a mais porosa e menos rígida e resistente. De acordo com Díaz et al. (2013), o valor mínimo de resistência à flexão para tijolos de alvenaria após a queima é de 2 MPa, o que mostra que este limite é atendido para as misturas com 0% e 5% de substituição de argila por resíduo. Já para a resistência à compressão todos os valores ficaram acima de 4 MPa, mínimo necessário para tijolos compactos, de acordo com a NBR 15270 (ABNT, 2017).

Figura 6 – Resistência a flexão dos corpos de prova ensaiados com 0%, 5% e 10% de substituição de argila por resíduo após queima a 950 °C

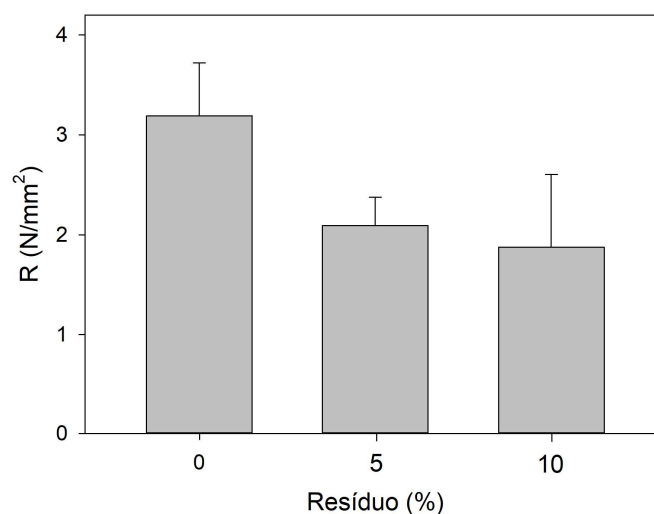
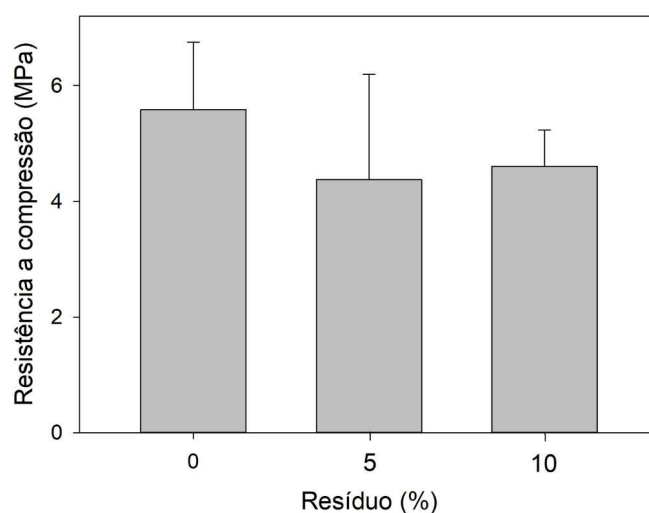


Figura 7 – Resistência a compressão dos corpos de prova ensaiados com 0%, 5% e 10% de substituição de argila por resíduo após queima a 950 °C

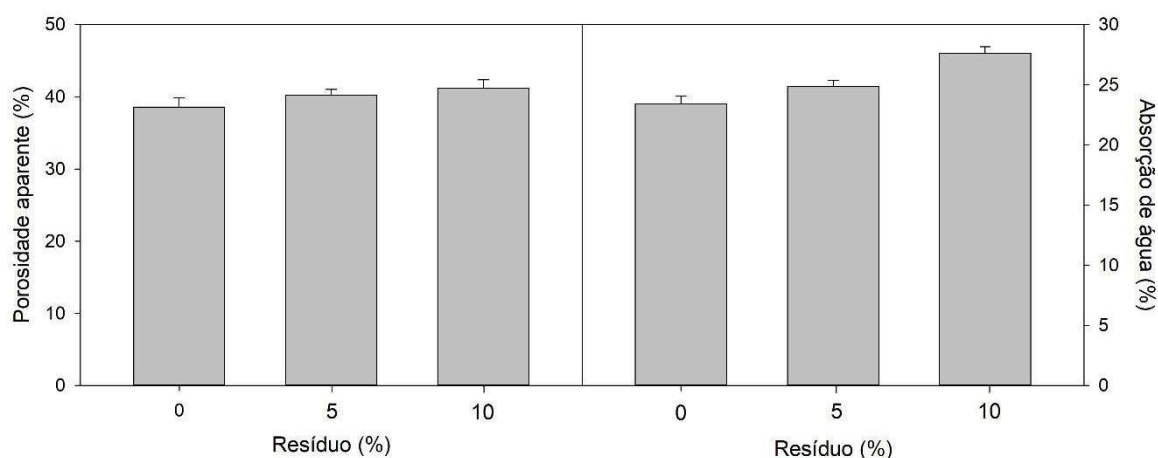


A absorção de água e porosidade aparente apresentaram-se de maneira semelhante, com um discreto aumento entre os dois corpos de prova ensaiados com 0% e 5% de substituição de argila por resíduo (Figura 8). Quando a maior proporção (10%) de resíduo foi utilizada observou-se um aumento na absorção de água (Figura 8). O aumento da absorção de água e porosidade aparente com a incorporação de resíduos de lodo é amplamente descrito na literatura (Jórdan et al. 2005; Vieira et al. 2006; García et al. 2014; Ramos Junior e Jimenez 2018; Silva et al. 2021; Areias et al. 2023; Cangussu et al. 2023),

sendo diretamente relacionados com a redução da durabilidade e da resistência mecânica à flexão (Figura 7), devido ao aumento da porosidade da mistura pela adição do lodo a qual teve maior perda ao fogo (Liew et al. 2004; Silva et al. 2021).

O uso de 0% e 5% de resíduo indicou uma favorável durabilidade, além da boa capacidade do resíduo em atender a demanda para uso em tijolos cerâmicos, visto a similar capacidade de absorção de água (Silva et al. 2021). A utilização de 10% de resíduo excede o valor de 25% de absorção de água indicado na NBR 15270/1 (ABNT 2017b) para tijolos maciços e de vedação. Segundo Areias et al. (2023), o aumento na absorção de água possivelmente se deve às liberações gasosas e decomposição de alguns constituintes do resíduo, como matéria orgânica e componentes de cálcio como o observado na caracterização mineralógica e química.

Figura 8 - Porosidade aparente e absorção de água dos corpos de prova ensaiados com 0%, 5% e 10% de substituição de argila por resíduo



#### 4.2 COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA, QUÍMICA E MICROESTRUTURA

A partir da análise de difratometria de raio-x dos corpos de prova observa-se a manutenção das fases cristalinas de quartzo, hematita e ortoclásio oriundas da argila mesmo após o processo de calcinação, com ausência do pico de caolinita (Figura 9) Isso ocorre, devido a eliminação das hidroxilas da caulinita em torno de 500 °C (Areias et al. 2023), quando ocorre uma organização linear dos minerais presentes, melhorando a qualidade do produto final (Ramos Júnior e Jimenez 2018). Foi observado um aumento das

intensidades dos picos de hematita, o que pode ser explicado pela desidratação de hidróxido de ferro (Vieira et al. 2006) presente em outras formas na amostra, não havendo, porém, mudanças na composição química pelo teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Tabela 2). Percebe-se também a ausência de alguns picos de quartzo em  $d = 1,38$  ( $67,72^\circ$ ) e  $d = 1,81$  ( $50,11^\circ$ ), os quais foram reduzidos, conforme teores verificados para o  $\text{SiO}_2$  (Tabela 3), devido à redução do teor de argila com a aplicação do resíduo, como também foi relatado por Zhang et al. (2022). Todas as misturas apresentam quantidades consideráveis de fase amorfa entre os ângulos entre  $20$  e  $30^\circ$ , o que poderia explicar a reação e imobilização de resíduos com argila.

Figura 9 – Difratometria de raios-x dos corpos de prova ensaiados com 0%, 5% e 10% de substituição de argila por resíduo em comparação com a argila.

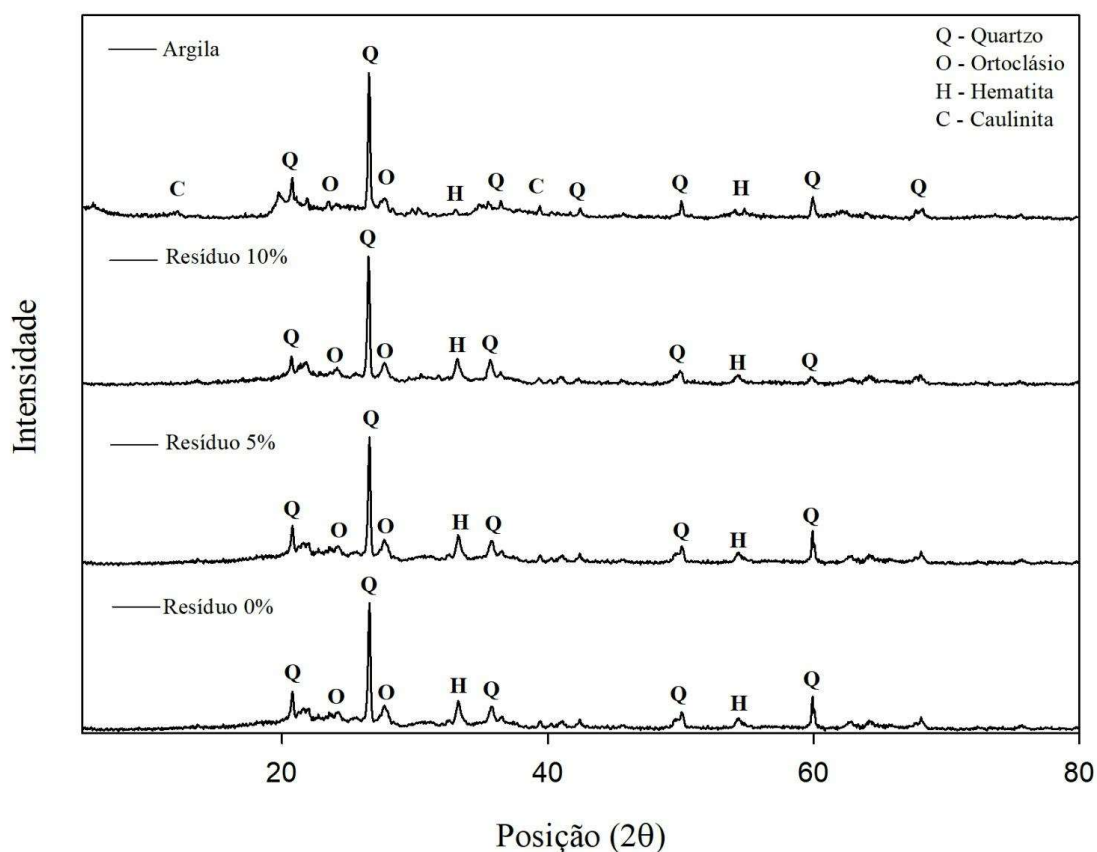


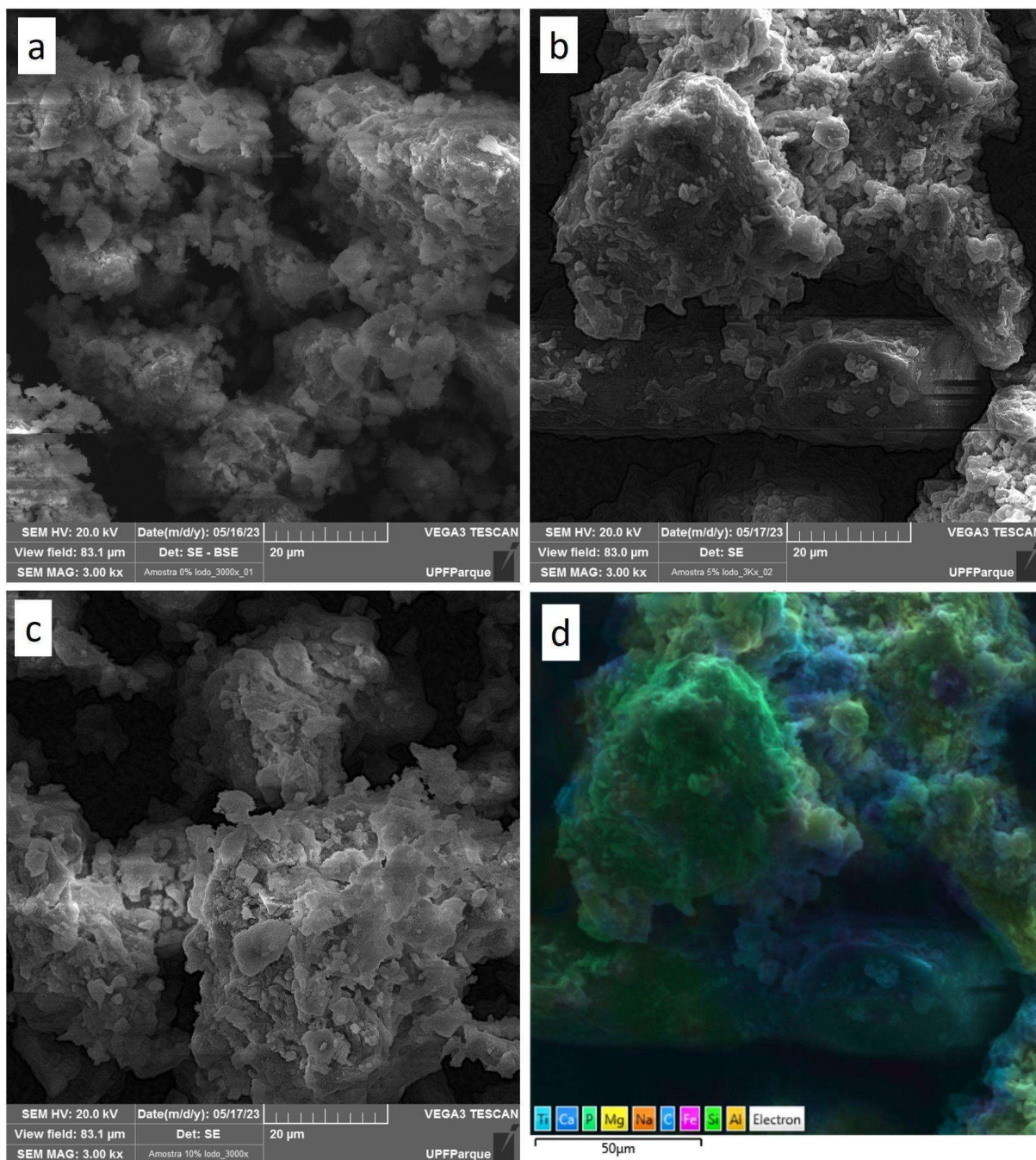
Tabela 2 – Composição química dos corpos de prova com 0%, 5% e 10% de substituição de argila por resíduo em comparação com a argila e resíduo

Amostra	Resíduo	Argila	0% resíduo	5% resíduo	10% resíduo
F (%)	0,30	nd	nd	nd	nd
Na <sub>2</sub> O (%)	1,31	0,58	0,42	0,46	0,48
MgO (%)	0,65	1,62	1,5	1,45	1,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	14,8	17,9	21,2	20,9	21,5
SiO <sub>2</sub> (%)	2,10	48,6	55,6	53,9	50,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	16,8	0,25	0,11	1,5	3,27
SO <sub>3</sub> (%)	1,60	0,06	0,01	0,04	0,06
Cl (%)	0,17	nd	0,01	nd	<0,01
K <sub>2</sub> O (%)	0,52	1,19	1,25	1,22	1,21
CaO (%)	18,0	1,26	0,96	1,72	2,74
TiO <sub>2</sub> (%)	1,17	1,76	2,08	2,06	2,01
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	nd	0,07	0,05	0,04	0,05
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,50	0,03	0,03	0,07	0,08
MnO (%)	0,11	0,44	0,28	0,26	0,26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	9,63	16,7	15,2	15,0	14,8
NiO (%)	0,03	<0,01	0,01	0,02	0,02
CuO (%)	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03
ZnO (%)	3,98	0,03	0,02	0,22	0,43
Br (%)	<0,01	nd	nd	nd	nd
Rb <sub>2</sub> O (%)	nd	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
SrO (%)	0,17	0,02	0,02	0,02	0,03
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	nd	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
ZrO <sub>2</sub> (%)	0,27	0,05	0,05	0,06	0,07
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	nd	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
BaO (%)	0,16	0,06	0,06	0,06	0,07
CeO <sub>2</sub> (%)	nd	0,08	0,05	nd	0,02
WO <sub>3</sub> (%)	0,03	nd	<0,01	nd	nd
PbO (%)	0,10	nd	<0,01	<0,01	0,01
PF (%)	27,6	9,25	1,01	0,85	0,89

\*nd – não detectado.

A microestrutura, por meio das micrografias sob ampliação de 3000 vezes (Figura 10) mostra que as alterações mineralógicas não causam mudanças consideráveis na microestrutura após calcinação com o resíduo, o que possibilita a aplicação de até 5% do resíduo em substituição da argila, sem afetar a sinterização durante a queima. As micrografias das amostras demonstram partículas de morfologia cristalina, possivelmente quartzo oriundo da argila, e o EDS (Figura 10) revela a presença Fe, Al, Si, Al, Ca e P, os quais são oriundos predominantemente da argila, uma vez que não foi observado a presença de metais oriundos do resíduo e nos corpos de prova com substituição de argila por resíduo (Figura 4).

Figura 10 – Micrografias dos corpos de prova com 0% (a), 5% (b) e 10% (c) de substituição de argila por resíduo sob ampliação de 3000x e modo elétrons secundários com mapa químico por EDS da amostra dom 5% de substituição de argila por resíduo (d)



#### 4.3 LIXIVIAÇÃO E ENCAPSULAMENTO DE METAIS

A partir análise química dos extratos lixiviados dos corpos de prova ensaiados com 0%, 5% e 10% de substituição de argila por resíduo, observa-se reduções significativas das concentrações de Se (Tabela 3), o que estava presente em concentrações superiores ao

anexo F da NBR 10004 (ABNT 2004a) no extrato lixiviado do resíduo. Isso demonstrou a alta capacidade de encapsulamento de contaminantes presentes no resíduo, possivelmente pelo processo de vitrificação durante a fabricação de cerâmica vermelha. Também foram observadas reduções na concentração de As e Ba originalmente presentes no resíduo. A fase vítrea da cerâmica é reportada por proteger a estrutura vitrocerâmica contra o ataque hidrolítico (Vancea et al. 2023). A redução na concentração de metais como Pb, As, Ag, Ni, Se e Ba, em material cerâmico proveniente de lodo de tratamento de efluente de indústrias metal mecânicas foi previamente reportado na literatura (Xu et al. 2008; Ubarque et al. 2013; Wiemes et al. 2017; Cremades et al. 2018; Bubalo et al. 2021; Vancea et al. 2023). Além disso, observou-se que os extratos lixiviados de todas as amostras dos corpos de prova ensaiados com 0%, 5% e 10% não excederam os limites nacionais da CONAMA 460 (CONAMA 2013) bem como internacionais como da EPA (2022), VROM (2000) para águas subterrâneas ou de consumo, reduzindo também as concentrações originais de As, Ba e Se presentes no resíduo.

Tabela 3 – Análise química de extratos lixiviados de misturas com 0%, 5% e 10% de substituição de argila por resíduo (mg/L)

Elemento	Substituição de argila por resíduo			Limite NBR 10004 (anexo F) <sup>1</sup>	Normativas nacionais e internacionais			
	Resíduo	0%	5%		10%	EPA <sup>2</sup>	<i>Dutch List</i> <sup>3</sup>	CONAMA 460 <sup>4</sup>
As	<b>0,12</b>	*	*	*	1.0	<b>0.01</b>	-	<b>0,01</b>
Ag	*	*	*	*	0,05	-	-	0,05
Ba	<b>47,42</b>	0,25	0,29	0,01	70.0	-	-	<b>0,70</b>
Cd	*	*	*	*	0.5	0.01	0,01	0,005
Pb	*	*	*	*	1.0	0.015		
Cr	*	*	*	0,01	5.0	0.1	0,01	0,05
Hg	*	*	*	*	0.1	0.0004	0.0004	0.001
Se	<b>1,87</b>	*	*	*	<b>1.0</b>	<b>0.015</b>	<b>0.015</b>	<b>0.01</b>

\*Abaixo do limite de detecção; <sup>1</sup> Limite para os extratos lixiviados; <sup>2</sup>Valores orientadores das águas subterrâneas e da água potável; <sup>3</sup>Valores-alvo das águas subterrâneas; <sup>4</sup>Níveis máximos de contaminantes - Normativas nacionais para água potável primária.

## 5 CONCLUSÃO

O resíduo após incorporado em cerâmica vermelha, promoveu redução na resistência à flexão e compressão acompanhada de maior absorção de água e porosidade, quanto maior o teor de resíduo incorporado. Retração Linear e perda ao fogo não foram afetadas pela incorporação do resíduo. Todos os parâmetros apresentaram-se adequados e atenderam os requisitos e normativas técnicas com substituição de até 5% de argila por resíduo.

As amostras com 0%, 5% e 10% de substituição de argila apresentaram alteração na mineralogia, com ausência nos picos de caulinita devido à calcinação e discreta redução de picos de quartzo e hematita, devido à incorporação do resíduo com característica essencialmente amorfa. Estas alterações na mineralogia não causaram alteração na microestrutura após calcinação e com aplicação de resíduo, o que valida o bom desempenho mecânico.

O resíduo incorporado à cerâmica vermelha, apesar de suas características originalmente perigosas, não apresentou lixiviação de metais acima dos padrões nacionais e internacionais referentes a toxicidade e limites para águas subterrâneas e consumo humano.

Assim, a aplicação de até 5% do resíduo em substituição da argila garantiu o atendimento aos requisitos necessários para o bom desempenho mecânico e o encapsulamento dos metais originalmente presentes no resíduo.

## REFERÊNCIAS

- ABCERAM (2022) Informações Técnicas - Processos de Fabricação. Associação Brasileira de Cerâmica. <https://abceram.org.br/processo-de-fabricacao/>. Acesso 9 Mar 2022.
- ABNT (2004a) NBR 10004: Resíduos sólidos- Classificação. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro.
- ABNT (2004b) NBR 10005: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro.
- ABNT (2004c) NBR 10006: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro.



- ABNT (2016) NBR 7181: Solo-Análise Granulométrica. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro.
- ABNT (2017a) NBR 15270: componentes cerâmicos - blocos e tijolos para alvenaria. Parte 1 requisitos. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro.
- ABNT (2017b) NBR 6458: grãos de pedregulho retidos na peneira de abertura 4,8 mm — determinação da massa específica, da massa específica aparente e da absorção de água. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro.
- ABNT (2022) NBR 6502: Solos e Rochas. Terminologia. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro.
- Acevedo NIA, Rocha MCG, Bertolino LC (2017) Mineralogical characterization of natural clays from Brazilian Southeast region for industrial applications. *Cerâmica* 63:253–262. <https://doi.org/10.1590/0366-69132017633662045>
- Andrade FA, Al-Qureshi HA, Hotza D (2011) Measuring the plasticity of clays: A review. *Appl Clay Sci* 51:1–7. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.10.028>
- Areias IOR, Manhães RST, Colorado HA, Rodríguez RJS, Souza D, Monteiro SN, Vieira CMF (2023) Recycling of sewage treatment plant (STP) waste in red ceramics. *J Mater Res Technol* 23:53–63. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.12.192>
- ASTM (2010) ASTM C20-000 (Reapproved 2010). Standard test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water. American Society for Testing and Materials, USA. <https://www.astm.org/c0020-00r22.html>. Acesso 01 Mai 2023
- ASTM (2018) ASTM C674-13. Standard test methods for flexural properties of ceramic whiteware materials. American Society for Testing and Materials, USA. <https://www.astm.org/c0674-13r18.html>. Acesso 01 Mai 2023
- ASTM (2019) ASTM C 210-95: Test method for reheat change of insulating firebrick. American Society for Testing and Materials, USA.
- Barcellos EE (2013) Avaliação da incorporação de lodo de estação de tratamento de esgoto como matéria-prima na produção de materiais cerâmicos. Dissertação, Universidade Federal de Pelotas. [http://guaiaca.ufpel.edu.br/bitstream/prefix/5846/1/Dissertacao\\_Eduardo\\_Echevengua\\_Barcellos.pdf](http://guaiaca.ufpel.edu.br/bitstream/prefix/5846/1/Dissertacao_Eduardo_Echevengua_Barcellos.pdf). Acesso 21 Jul 2021
- Bohn BP, Mühlen CV, Pedrotti MF, Zimmer A (2021) A novel method to produce a ceramic paver recycling waste glass. *Cleaner Eng Technol* 2:100043. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100043>
- Bubalo A, Vouk D, Stirmer N, Nad K (2021) Use of sewage sludge ash in the production of innovative bricks—an example of a circular economy. *Sustainability* 13:9330. <https://doi.org/10.3390/su13169330>
- Callister WDJ, Rethwisch DG (2020). *Ciência e Engenharia de Materiais – Uma introdução*. 10 ed. John Wiley & Sons: LTC. 864 p.
- Cangussu N, Vasconcelos L, Maia L (2023) Environmental benefits of using sewage sludge in the production of ceramic bricks. *Environ Sci Pollut Res* 30:25344–25355. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-18670-9>

- Chamorro-Trenado MA, Pareta-Marjanedas MM, Berthelsen-Molist BE, Janer-Adrian FX (2016) The exploitation of sludge from aggregate plants in the manufacture of porous fired clay bricks. *Mater Construcc* 66:e093. <https://doi.org/10.3989/mc.2016.03915>
- Coelho AMR, Saggiaro FG, Sales Junior JCC, Andrade JCS, Cavalcante RH (2022) Evaluation of the potential use of granite waste in products of the red ceramic industry in the state of Amazonas. *Matéria* 27: e13209. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620220002.1309>
- CONAMA (2013) Resolução 460. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Diário Oficial da União: Brasília. [https://www2.cprh.pe.gov.br/wp-content/uploads/2021/02/CONAMA\\_RES\\_CONS\\_2013\\_460.pdf](https://www2.cprh.pe.gov.br/wp-content/uploads/2021/02/CONAMA_RES_CONS_2013_460.pdf). Acesso 21 Jul 2021
- Cremades LV, Soriano C, Cusidó JA (2018) Tackling environmental issues in industrial ceramic sintering of sewage sludge: odors and gas emissions. *Environ Dev Sustain* 20:1651–1663. <https://doi.org/10.1007/s10668-017-9958-0>
- Cruz RT, Pedrassani J, Braganca SR (2022) Faianças, grês e porcelanas: matérias-primas, moagem, conformação, secagem, queima, esmaltação, decoração, defeitos e propriedades gerais. Científica, Porto Alegre, 491p
- Díaz CCH, Justo VF, Vieira Coelho (2013) Caracterização de lama vermelha e lodo de esgoto como matérias-primas cerâmicas. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica. Natal, RN, Brasil. [https://abceram.org.br/wp-content/uploads/area\\_associado/57/PDF/01-085.pdf](https://abceram.org.br/wp-content/uploads/area_associado/57/PDF/01-085.pdf). Acesso 18 Set 2022
- Domínguez EA, Ullman R (1996). ‘Ecological bricks’ made with clays and steel dust pollutants. *Appl Clay Sci* 11:237–249. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(96\)00020-8](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(96)00020-8)
- EPA (2022) Ground water and drinking water: national primary drinking water regulations. United States Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations#Inorganic>. Acesso 08 Dez 2022.
- Fernandes RH, Tulyaganov DU, Pascual MJ, Kharton VV, Yaremchenko AA, Ferreira JMF (2012) The role of K<sub>2</sub>O on sintering and crystallization of glass powder compacts in the Li<sub>2</sub>O–K<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system. *J Eur Ceram* 32:2283–2292. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.02.003>
- Ferreira LC (2012). Potencial da utilização de resíduos industriais na formulação de massa de cerâmica vermelha para a fabricação de blocos de vedação. Dissertação, Universidade Federal do Paraná <https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/29716/R%20-%20D%20-%20LILIANE%20CLAUDINO%20FERREIRA.pdf?sequence=1>. Acesso 15 Mar 2022
- Ferreira MM (2010) Caracterização física do solo. In: Quirijn JVL (ed) Física do solo, 1 ed. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, pp 1-27
- Ferreira Filho, V.S.; Delamaro, M.C.; Marins, F.A.S.; Rocha, H.M. (2022) The government as an inducer of the automotive industry: propositions for Brazilian automotive sector. *Production* 32:e20220055. <https://doi.org/10.1590/0103-6513.20220055>
- Galhano C, Lamas P, Seixas D (2020) Use of industrial waste for the optimization of ceramic construction materials. *KnE Engineering* 36-48. <https://doi.org/10.18502/keg.v5i4.6793>

- García CM, Palomino TC, Godino FJI, Iglesias FAC (2014) Porosity of expanded clay manufactured with addition of sludge from the brewing industry. *Int J Energy Environ Eng* 5:341–347. <https://doi.org/10.1007/s40095-014-0112-6>
- Ubaque CA, Vaca MCG, Bohórquez MLV (2013) Encapsulamiento de lodos de plantas de tratamiento de aguas residuales de la industria automotriz en matrices de arcilla. *Tecnura* 17:26-36. <https://doi.org/10.14483/udistrital.jour.tecnura.2013.4.a02>
- Ghazal H, Koumaki E, Hoslett J, Malamis S, Katsou E, Barcelo D, Jouhara H (2022) Insights into current physical, chemical and hybrid technologies used for the treatment of wastewater contaminated with pharmaceuticals. *J Clean Prod* 361:13209. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132079>
- Giarola NFB, Silva AP, Imhoff S (2022) Relações entre propriedades físicas e características de solos da região sul do Brasil. *Rev Bras Ciênc Solo* 26:885–893. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832002000400005>
- Godinho K (2004) Incorporação de resíduos de vidro em cerâmica vermelha. Dissertação, Universidade Estadual do Norte-Fluminense. <https://uenf.br/posgraduacao/engenharia-de-materiais/wp-content/uploads/sites/2/2013/07/TESE-MESTRADO-VERS%C3%83O-FINAL-KARINE-O-GODINHO-UENF.pdf>. Acesso 15 Mar 2022
- Jordán MM, Almendro-Candel MB, Romero M, Rincón JM (2005) Application of sewage sludge in the manufacturing of ceramic tile bodies. *Appl Clay Sci* 30:219–224. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.05.001>
- Júnior N (2018) Desenvolvimento de massa de revestimento cerâmico, relacionando o desempenho do caulim e argila mataraca. Dissertação, Universidade Federal da Paraíba. <https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/123456789/13250/1/NAMJ15102018.pdf>. Acesso 01 Mai 2023
- Kadir AA, Mohajerani A (2011) Bricks: an excellent building material for recycling wastes – a review. *Proceedings of the IASTED International Conference Environmental Management and Engineering*. Calgary. <https://doi.org/10.2316/P.2011.736-029>
- Khalidi-Idrissi A, Madinzi A, Anouzla A, Pala A, Mpuhir L, Kadmi Y, Souabi S (2023) Recent advances in the biological treatment of wastewater rich in emerging pollutants produced by pharmaceutical industrial discharges. *Int J Environ Sci Technol* <https://doi.org/10.1007/s13762-023-04867-z>
- Kumari N, Mohan C (2021) Basics of clay minerals and their characteristic properties. In: Nascimento GM (ed) *Clay and clay minerals*, InterchOpen, London, pp 1–29. <https://doi.org/10.5772/intechopen.97672>
- Liew AG, Idris A, Samad AA, Wong CHK, Jaafar MS, Baki AM (2004) Reusability of sewage sludge in clay bricks. *J Mater Cycles Waste Manag* 6:41–47. <https://doi.org/10.1007/s10163-003-0105-7>
- Mierzwa JC, Hespanhol Ivanildo (2005) *Água na indústria: uso racional e reúso*. Oficina de Textos, São Paulo, 143 p.
- MME (2011) *Metalurgia e Siderurgia*. <http://mdic.gov.br/index.php/comercio-exterior/contatos/9-assuntos/categ-comercio-exterior/477-metarlurgia-e-siderurgia>. – Ministério de Minas e Energia. Acesso 24 Abr 2023.

- Morais DSG (2011) Análise das propriedades termofísicas, mecânicas e geométricas de telhas cerâmicas queimadas em forno caieira e forno abóbada. Dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. [https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/15637/1/DabneySGM\\_DISSERT.pdf](https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/15637/1/DabneySGM_DISSERT.pdf). Acesso 15 Mar 2022
- Nóbrega KC, Wanderley ASD, Leite AMD, Araújo EM, Melo TJA (2011) Obtenção e caracterização de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos. *Rev Eletrôn Mat Proc* 6:84–90
- SABESP (1997) NTS 005: óleos e graxas. Norma técnica interna SABESP, São Paulo. <https://www3.sabesp.com.br/normastecnicas/nts/nts005.pdf>. Acesso 2 Ago 2022
- Peng X, Pu Y, Du X (2019) Effect of K<sub>2</sub>O addition on glass structure, complex impedance and energy storage density of NaNbO<sub>3</sub> based glass-ceramics. *J. Alloys Compd* 785:350–355. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.201>
- Ponce-Penã P, González-Lozano MA, Escobedo-Bretado MA, Núñez-Ramírez DM, Rodríguez-Pulido A, Jurado ZVQ, Poisot M, Sulbarán-Rangel B (2022) Crystallization of glasses containing K<sub>2</sub>O, PbO, BaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and TiO<sub>2</sub>. *Crystals* 12:574. <https://doi.org/10.3390/cryst12050574>
- Ramos Júnior SB, Jimenez IJT (2018) Use of water treatment sludge in ceramic matrix for manufacturing bricks. *J Eng Technol Ind Appl (JETIA)* 4:72–79. <https://doi.org/10.5935/2447-0228.20180050>
- Sánchez-Soto PJ, Eliche-Quesada D, Martínez-Martínez S, Pérez-Villarejo L, Garzón E (2022) Study of a waste kaolin as raw material for mullite ceramics and mullite refractories by reaction sintering. *Materials* 15:583. <https://doi.org/10.3390/ma15020583>
- Santana RF, Aragão Júnior WR, El-Deir SG (2020) Resíduos sólidos: desenvolvimento e sustentabilidade. EDUFRPE, Gampe/UFPE, Recife. 478 p.
- Sathya K, Nagarajan K, Carlin Geor Malar G, Rajalakshmi S, Raja Lakshmi P (2022) A comprehensive review on comparison among effluent treatment methods and modern methods of treatment of industrial wastewater effluent from different sources. *Appl Water Sci* 12:70. <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01594-7>
- Silva JDSS, Lopes RL, Torres DM, Silva RDR (2021) Uso do lodo de ETE na produção de tijolos cerâmicos: Uma revisão sistemática de literatura. *Res Soc Dev* 10:e22010817200. <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i8.17200>
- Silva PLB (2010) Obtenção e caracterização de cerâmica vermelha utilizando na matéria-prima resíduo argiloso do rerrefino de óleos minerais. Dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/28836?locale-attribute=es>. Acesso 9 Mar 2022
- Souza MM, Anjos MAS, Araújo ALC, Soares AVO, Souza PCA (2020) Uso do lodo de esgoto na produção de agregados leves: uma revisão sistemática de literatura. *Matéria* 25:e-12596. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620200001.0922>
- Statista (2023) World crude steel production from 2012 to 2021. <https://www.statista.com/statistics/267264/world-crude-steel-production/#:~:text=In%202021%2C%20a%20total%20of,crude%20steel%20were%20produced%20worldwide>. Acesso 24 Abr 2023

- Vancea C, Mosoarca G, Popa S, Dan M, Boran S (2023) New glass ceramic materials obtained from cathode ray tubes glass wastes and fly ash. *Sustainability* 15:3021. <https://doi.org/10.3390/su15043021>
- Vieira CMF, Andrade PM, Maciel GS, Vernilli Jr F, Monteiro SN (2006) Incorporation of fine steel sludge waste into red ceramic. *Mater. Sci. Eng.* 427:142–147. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.04.040>
- VROM (2000) Dutch target and intervention values. *Spatial Planning and the Environment*. Ministerie van Volksuisveting Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer. [https://support.esdat.net/Environmental%20Standards/dutch/annexs\\_i2000dutch%20environmental%20standards.pdf](https://support.esdat.net/Environmental%20Standards/dutch/annexs_i2000dutch%20environmental%20standards.pdf). Acesso 24 Abr 2022
- Wiemes L, Pawlowsky U, Mymrin V (2017) Incorporation of industrial wastes as raw materials in brick's formulation. *J Clean Prod* 142:69–77. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.06.174>
- Xu GR, Zou JL, Li GB (2008) Stabilization of heavy metals in ceramsite made with sewage sludge. *J Hazard Mater* 152:56–61. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.072>
- Zhang X, Jiao Y, Yu L, Liu L, Wang X, Zhang Y (2022) Effect of sewage sludge addition on microstructure and mechanical properties of kaolin-sewage sludge ceramic bricks. *Coatings* 12:944. <https://doi.org/10.3390/coatings12070944>
- Zhang L (2013) Production of bricks from waste materials - A review. *Constr Build Mater* 47:643–655. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.043>

**APÊNDICE A – ARTIGO SUBMENTIDO A REVISTA ENVIRONMENTAL  
SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH**

**USE OF IN SLUDGE FROM THE VEHICLE INDUSTRY AND ITS  
ENCAPSULATION OF TOXIC METALS IN CERAMIC PRODUCTS**

Everaldo Mello de Almeida <sup>1</sup>, Jonas Duarte Mota <sup>2</sup>, Carolina Menegolla <sup>2</sup>, Maria Alice Piovesan <sup>2</sup>, Caroline Müller <sup>3</sup>, André Zimmer <sup>4</sup>, Eduardo Pavan Korf <sup>5\*</sup>

<sup>1</sup>Graduate Program in Environmental Science and Technology - PPGCTA, Federal University of Fronteira Sul, Erechim, RS 99700-970, Brazil. E-mail: everaldo.almeida@caxias.ifrs.edu.br

<sup>2</sup>Undergraduate Program in Environmental and Sanitary Engineering, Federal University of Fronteira Sul, Erechim, RS 99700-970, Brazil. E-mail: jonasduartemota@gmail.com; cmenegolla@gmail.com; mariaalicepiovesan@gmail.com

<sup>3</sup>Undergraduate Program in Environmental and Sanitary Engineering, Federal University of Fronteira Sul, Erechim, RS 99700-970, Brazil. E-mail: carolinemulleram@gmail.com

<sup>4</sup>Associate Professor, Graduate Program in Tecnologia e Engenharia de Materiais - PPGTEM, Feliz, RS 95770-000, Brazil. E-mail: andre.zimmer@feliz.ifrs.edu.br

<sup>5\*</sup>Associate Professor (corresponding author), Graduate Program in Environmental Science and Technology - PPGCTA, Federal University of da Fronteira Sul, Erechim, RS 99700-970, Brazil. E-mail: eduardo.korf@uffs.edu.br

**ABSTRACT**

Despite the various existing studies with wastes from wastewater treatments plants for the production of bricks, there is still a lack of further studies on the technological characterization and application only of hazardous industrial wastes originating from the treatment of wastewater from the metal processing automotive industry in the stabilization/solidification with ceramic materials with a joint evaluation of the mechanical properties and encapsulation potential of the contaminants present. Thus, the objective of this work was to evaluate the use of waste obtained from the treatment of wastewater from the metal processing automotive industry for the production of red ceramics, through the evaluation of the mechanical behavior and the potential for encapsulation of contaminants. The waste was initially classified as Class I - Hazardous due to the presence of Se. A clay with a clayey silt character was used to produce ceramic test specimens by pressing and calcining at 950 °C. In the production of these test specimens, the clay was replaced by 0%, 5%, and 10% waste. The results showed that, after incorporation into the red ceramic, the waste leads to a reduction in flexural strength, which is accompanied by greater water absorption and porosity, the higher the incorporated percentage. Nevertheless, the parameters are adequate and comply with the requirements and technical regulations with a replacement of up to 5% clay per waste. Changes in mineralogy and chemical composition were observed, but they did not affect the microstructure and mechanical properties. The samples did not show metal leaching above national and international standards for toxicity and limits for groundwater and human consumption, which leads us to conclude that the use of up to 5% of the waste as a replacement for clay ensures compliance with the requirements for good mechanical performance and encapsulation of the metals originally present in the waste.

**Keywords:** Metal leaching. Mechanical properties. Industrial waste. Bricks.

## 1 INTRODUCTION

The metallurgical industry, although it occupies the secondary sector of the Brazilian economy, is an expressive sector, since it is the basis for economically important activities such as the automotive industry and civil construction, with an extensive production chain of segments related to metallurgy, machining and the production of metallic manufactured goods (Ferreira Filho et al. 2022). Metal production has grown gradually worldwide, with an increase of 25% in the last decade (Statistica 2023). However, in conjunction with the high economic movement, the metallurgy sector also generates large amounts of waste of different origins and classifications, which are generally treated and/or disposed of with high costs and environmental impacts.

This study focuses on a Brazilian multinational company that manufactures bus bodies. The separation of solids wastes from the metallurgical industry in a wastewater treatment plant (WWTP) generates 4.2 tons of industrial sludge per month. A previous characterization of this waste conducted by the company in 2020 showed the presence of metals and salts, indicating that this industrial sludge belongs to Class I – Hazardous Waste (ABNT 2004a). Residues of heavy metals in the waste are common because precipitation and adsorption of metals onto biomass occurs during the sedimentation of suspended solids from wastewater (Xu et al. 2008; Cangussu et al. 2023). Considering these characteristics and the lack of utilization or treatment technologies, the main disposal method is still incineration and solid waste landfill, which is unreasonable from technical, environmental, and economic perspectives.

Therefore, new studies have attempted to valorize and reuse these wastes by using them as raw materials for new materials in engineering. Existing methods for the treatment of waste containing heavy metals include solidification/stabilization, in which the waste undergoes physical and/or physical-chemical transformation to obtain a new product with improved physical properties (Xu et al. 2008) and stable mechanical and environmental characteristics, e.g., for the production of bricks, and red ceramics (Cremades et al. 2018) used in civil construction. During this process, the last phase of firing, fundamental for the cohesion of the particles, allows the modification of the chemical properties of the materials and the encapsulation of potentially toxic compounds through the fixation mainly in the amorphous phase (Vieira et al. 2006), in addition, giving an adequate solution to these wastes.

In this sense, increasing urbanization and industrial expansion have led to an increase in the demand for bricks, as they are one of the most commonly used construction materials (reviewed by Kadir and Mohajerani 2011; Zhang et al. 2013; Bubalo et al. 2021).

The evaluation of industrial wastes, such as waste from WWTPs for brick manufacturing, has been studied in recent years. Wastes from wastewater treatment plants, although they cause higher water absorption and greater porosity in ceramic products (Vieira et al. 2006; García et al. 2014; Areias et al. 2023) and reduce bending rupture stress (Jórdan et al. 2005; Ramos Junior and Jimenez 2018), have great potential to be used as a construction material, since their use can ensure good mechanical behavior (Silva et al. 2021). In addition, the use of industrial sludge wastes in the ceramic firing process promotes stabilization such as the one studied favors the encapsulation of toxic metals (Ubaque et al. 2013), reducing their exposure to the environment, and at relatively low cost. Despite these different studies, there is still a lack of more in-depth research on the technological characterization and application only of hazardous industrial wastes derived

from the treatment of wastewater from the metal-processing automotive industry in the stabilization/cohesion within ceramic materials with a joint evaluation of the physical properties and the potential of encapsulation of the contaminants present.

Thus, the objective was to evaluate the use of wastes obtained from the treatment of wastewater from the metal-processing automotive industry for the production of red ceramics, through the evaluation of the mechanical behavior and the potential for encapsulation of contaminants.

## 2. MATERIAL AND METHODS

### 2.1 Material Characterization

The waste used was from a wastewater treatment plant (WWTP) of a Brazilian multinational company that manufactures vehicles in south of Brazil. This waste was previously classified as Class I - Hazardous Waste, due to its nature and origin, as established in ABNT NBR 10004 (ABNT 2004a). Although this classification was known, the characterization and complete environmental classification was carried out to obtain important information for its use in red ceramics and encapsulation of the contaminants present.

The associated clay for the production of ceramic materials was obtained from a deposit located in the city of Feliz/RS, which is used for making bricks. The materials were characterized through the actual specific grains weight as described in the NBR 6458 standard (ABNT 2017a), the pH value using an Ag/AgCl electrode in a tabletop pH meter (model HI 2221, Hanna Instruments Lda, Póvoa de Varzim, Portugal), the granulometric analysis by laser diffraction in a particle size analyzer (Cilas model 1064, Orleans, France). In addition, the moisture and fatty oil content in the residue were determined by the NTS 005 method (SABESP 1997).

The physical-chemical properties and the granulometry parameters of the materials are presented in Table 1, and the detailed grain size distribution curve is shown in Fig. 1.

**Table 1** – Physical-chemical characteristics of waste and clay.

Property	Waste	Clay
pH	7.55	7.01
Humidity (%)	75.45	-
Oils and greases (%)	3.85	-
Specific gravity (g.cm <sup>-3</sup> )	1.95	2.60
Fine sand (%) – $0.06 \leq d < 0.2$ mm	2.24	8.00
Silt (%) – $0.002 \leq d < 0.06$ mm	94.76	72.0
Clay (%) – $d < 0.002$ mm	3.00	17.0
Effective Size (D <sub>10</sub> ) mm	0.004	0.001
D <sub>60</sub> mm	0.024	0.009
D <sub>50</sub> mm	0.018	0.007
Uniformity Coefficient (Cu) (D <sub>60</sub> /D <sub>10</sub> )	6.01	6.51

(-) not analysed

**Fig. 1** Particle size distribution of waste and clay

Both the waste and the clay have a basic pH, as showed in Table 1. However, the residue shows a lower particle density, possibly due to the presence of organic matter and lower amounts of minerals such as iron oxides, quartz, feldspars, and silicates, which have a high density (Giarola et al. 2002; Ferreira 2010).



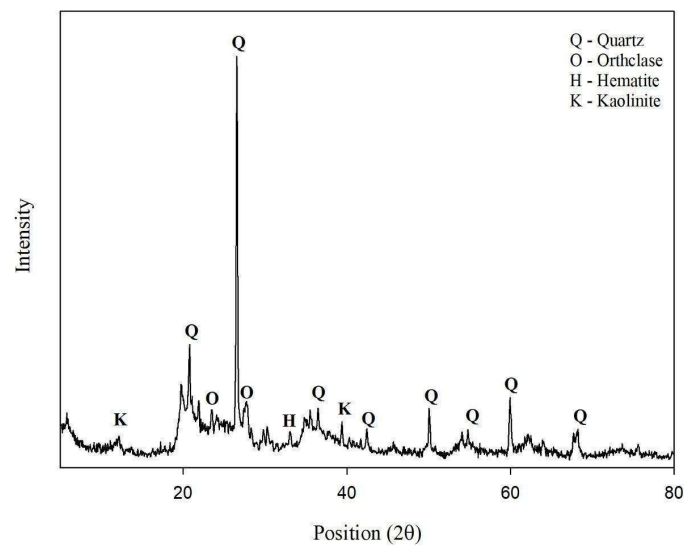
It can thus be observed that the clay has a slightly more distributed granulometry than the residue, although both are considered to be uniform (with Cu close to 6). Clay has a larger proportion of fine particles (17%), no fine sand, and a smaller mean diameter ( $D_{50}$ ), with characteristics similar to those reported by Areias et al. (2023) who made ceramic material from sewage sludge. According to Souza et al. (2020), finer particle sizes, as observed for clay relative to the waste, favor synthesis reactions with fragments of residual clay materials, especially amorphous silica, thus allowing the formation of new crystalline compounds at higher temperatures (900 °C).

The chemical composition of the materials was determined by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) (Zetium model, Malvern Panalytical, Almelo, Netherlands) on a pressed sample calibration using STD-1 (no standard) for non-standard analysis of the chemical elements between fluorine and uranium, with loss on ignition (LOI), determined at 1,020°C for 2h.

The mineralogical composition was determined by X-ray diffraction (XRD) (MiniFlex II model, Rigaku, Tokyo, Japan) using a Ni filter and Cu- $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) with a reading speed of 0.05 degrees ( $2\theta$  angle) per minute. The identification of crystalline phases was performed using the International Diffraction Data Center (ICDD) PDF2 database in X'Pert High Score software (Malvern Panalytical, Almeo, Netherlands). The waste showed no crystalline phases. The clay mineralogy revealed the presence of kaolinite, quartz, orthoclase, and hematite as crystalline phases (Fig. 2), confirming the high values observed by the chemical composition of the clay, where from XRF analyses,  $\text{SiO}_2$  (48.6%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (17.9%) and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (16.7%) predominate. Kaolinite is present in many clays used to make red ceramic products and is responsible for the development of plasticity and mechanical resistance of molded parts (Vieira et al. 2006). High Fe contents lead to a darker after-fired color when producing red ceramics.

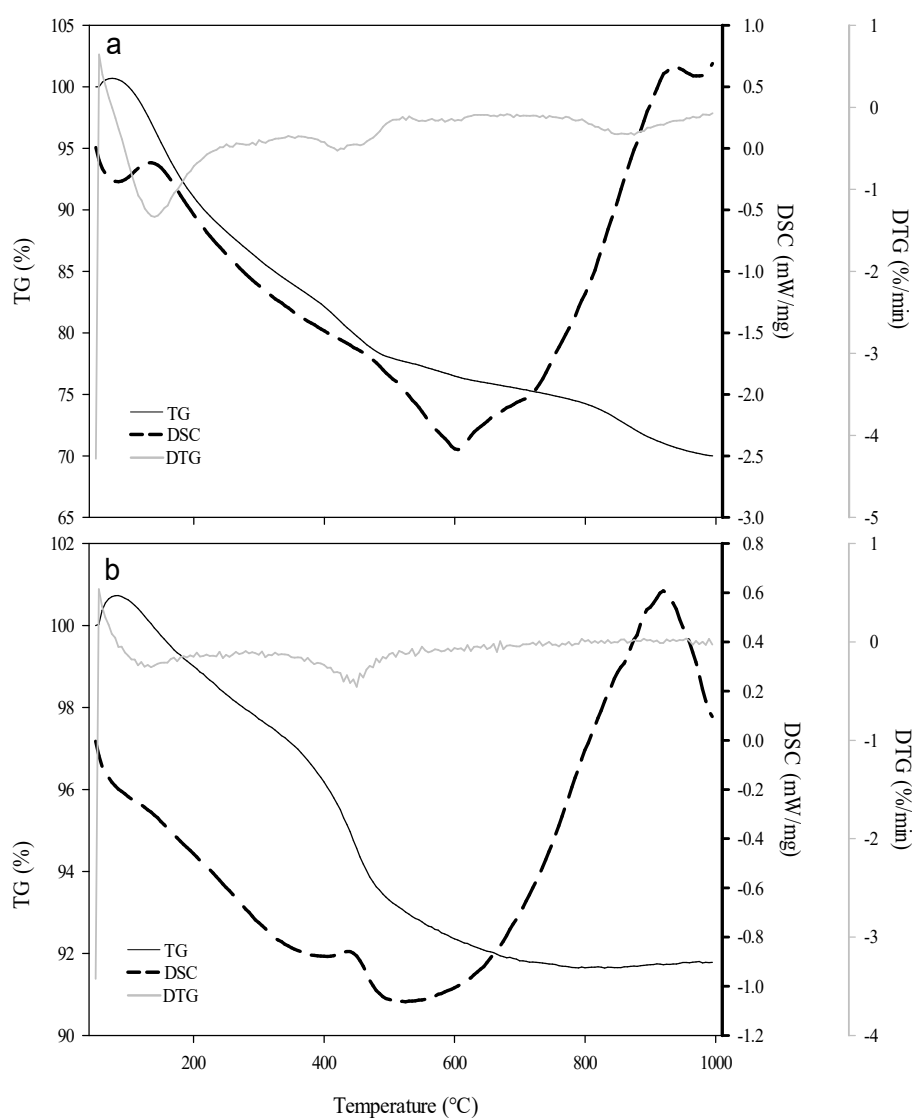
From XRF analyses, the chemical composition of the waste showed that mainly calcium oxide ( $\text{CaO}$ , 18%) was used in the wastewater treatment process. In addition, the presence of phosphorus oxide ( $\text{P}_2\text{O}_5$ , 16.8%) from the process of phosphating zinc, aluminum ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 14.8%), iron ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 9,63%), and zinc ( $\text{ZnO}$ , 3,98%) used in the manufacture of parts, all present in amorphous form.

In terms of organic matter, the observed LOI of the wastes was 27.6%, which confirms the greater presence of organic matter, as well as oils and fats. Clay, on the other hand, had a lower LOI (9.25%).



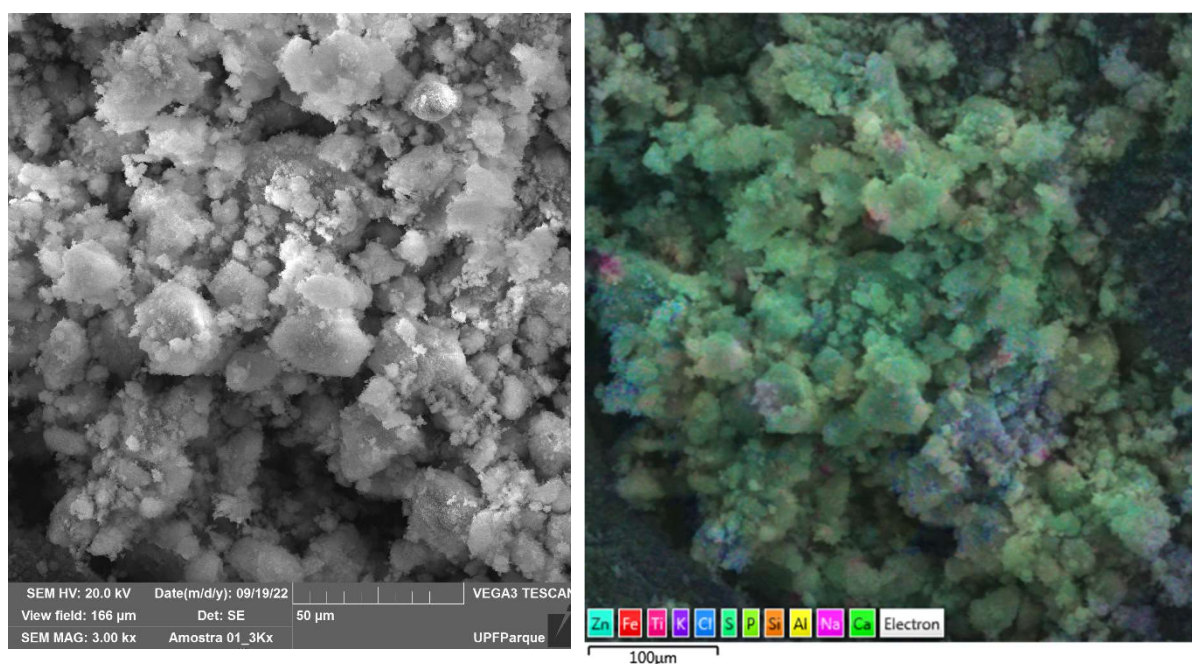
**Fig. 2** Clay X-ray diffraction

The materials were also characterized by thermogravimetric analysis (TG) using a thermal simultaneous analyzer (STA 449 F3 Jupiter model, Netzsch, Almeo, Netherlands). Alumina crucibles were used for the analysis. The analysis temperature range was between 50 and 1000°C, the heating rate was 10°C/min, and the nitrogen atmosphere was used at a flow rate of 100 mL/min. The thermogravimetric (TG) analyses of the waste and clay are shown in Fig. 3. It can be seen that the waste exhibited a greater mass loss compared to the clay, possibly due to a greater amount of organic matter. The heat peaks occurred between 900 and 1000 °C for both the clay and the waste, so a firing temperature of 950 °C was chosen to produce the red ceramic specimens.



**Fig. 3** Thermogravimetric analysis of the waste (a) and clay (b)

The microstructure of the waste particles to study the chemical elements present was characterized by scanning electron microscopy (SEM) (Vega 3 model, Brno, Czech Republic) in secondary electron mode, electron beam voltage of 20 kV, and with energy dispersive spectroscopy (EDS). Fig. 4 shows the microscopic image of the waste at 3000x magnification and the result of EDS analysis using a chemical map at the same magnification, which shows the presence of larger amounts of Ca, P, Al, and Fe, which was also confirmed in the chemical analysis of the waste. The micrographs show typically amorphous particles of different sizes and morphology.



**Fig. 4** Micrographs of the waste sample examined under 3000x magnification and in secondary electron mode with a chemical map by EDS

In addition, the environmental classification of the waste was performed according to the procedures of NBR 10004 (ABNT 2004a), NBR 10005 (ABNT 2004b), and NBR 10006 (ABNT 2004c), and the concentrations of metals (Al, As, Ba, B, Cd, Pb, Co, Cr, Fe, Mn, Hg, Na, Ag, Se, V, and Zn) were determined for the leached and dissolves extracts. Na was determined by flame photometry (DM 64-4E model, Digimed, São Paulo, Brazil) and the other elements by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES) (9820 model, Shimadzu, Kyoto, Japan). The environmental classification showed Se concentrations in the leached extracts and Al, Na, and Se concentrations in the dissolved extracts above the limits established in Appendices F and G of NBR 10004 (ABNT 2004a), respectively, confirming the classification of the waste as Class I – Hazardous.

## 2.2 Evaluation of the use of waste in ceramic material

First, waste and clay samples were dried at 110°C for 24 h. Then, the mixtures were prepared and homogenized, replacing the clay with 0%, 5%, and 10% of the waste on a dry basis. The assumed moisture content was 8% water.

The ceramic test specimens were molded with dimensions of 76 x 36 x 7 mm, compacted at a pressure of 10 MPa to avoid delamination due to higher elastic recovery, and calcined in a muffle furnace at 100 °C per hour up to a temperature of 950 °C, where they remained for 5 min. The total duration of the process was about 19 h.

The mechanical properties of linear shrinkage, apparent porosity, water absorption, and three-point flexural strength were determined on the specimens obtained.

### 2.2.1 Linear shrinkage

The linear shrinkage test relates the dry and fired specimens by the percentage of shrinkage according to equation 1.

$$\%LS = \frac{D_L - L_F}{D_L} \times 100 \quad (1)$$

Where:

LS: linear shrinkage after firing (%);

D<sub>L</sub>: dry length at 110°C (mm);

L<sub>F</sub>: length after firing (mm).

### 2.2.2 Apparent porosity and Water absorption

Apparent porosity and water absorption were determined and calculated using equations 2 and 3, respectively.

$$\%AP = \frac{W_W - D_W}{W_W - I_W} \times 100 \quad (2)$$

Where:

AP: apparent porosity (%);

W<sub>w</sub>: wet weight (g);

D<sub>w</sub>: dry weight (g);

I<sub>w</sub>: immersed weight (g).

$$\%WA = \frac{W_W - D_W}{D_W} \times 100 \quad (3)$$

Where:

WA: water absorption (%);

W<sub>w</sub>: wet weight (g);

D<sub>w</sub>: dry weight (g).

### 2.2.3 Flexural strength

The strength of the ceramic specimens was determined by the 3-point flexural test. The breaking load was expressed in Newtons and calculated according to equation 4.

$$S = \frac{F \cdot l_2}{B} \quad (4)$$

Where:

S: breaking load (N);

F: breaking force (N mm<sup>-2</sup>);

l<sub>2</sub>: distance between the support bars (mm);

B: shorter side of the specimen (mm).

The flexural strength modulus R (N.mm<sup>-2</sup>), was calculated according to equation 5.

$$R = \frac{3 \cdot F \cdot l_2}{2B \cdot h^2} = \frac{3S}{2h^2} \quad (5)$$

Where:

F: breaking force (N mm<sup>-2</sup>);

l<sub>2</sub>: distance between support bars (mm);

B: shorter side of the specimen (mm);

h: minimum thickness of the tested specimen (mm), measured after the test, along the fracture edge.

#### 2.2.4 Weight loss on ignition

Weight loss on ignition was expressed as a percentage and determined from the mass of the bodies after the drying and firing process. This difference is due to the volatilization of compounds, such as carbonates and organic matter during firing. The loss on fire was calculated according to equation 6.

$$LOI(\%) = \frac{M_d - M_f}{M_d} \times 100 \quad (6)$$

Where:

LOI = loss on ignition

M<sub>d</sub>: mass of the specimen after drying at 110°C;

M<sub>f</sub>: mass of the specimen after firing.

#### 2.2.5 Firing shrinkage

The shrinkage of the fired specimens (FS) data were obtained by equation 7.

$$FS(\%) = \frac{L_d - L_f}{L_d} \times 100 \quad (7)$$

Where:

FS = firing shrinkage (%);

L<sub>d</sub> = specimen length after drying (mm);

L<sub>f</sub> = specimen length after firing (mm).

#### 2.2.6 Evaluation of the ceramic test specimens

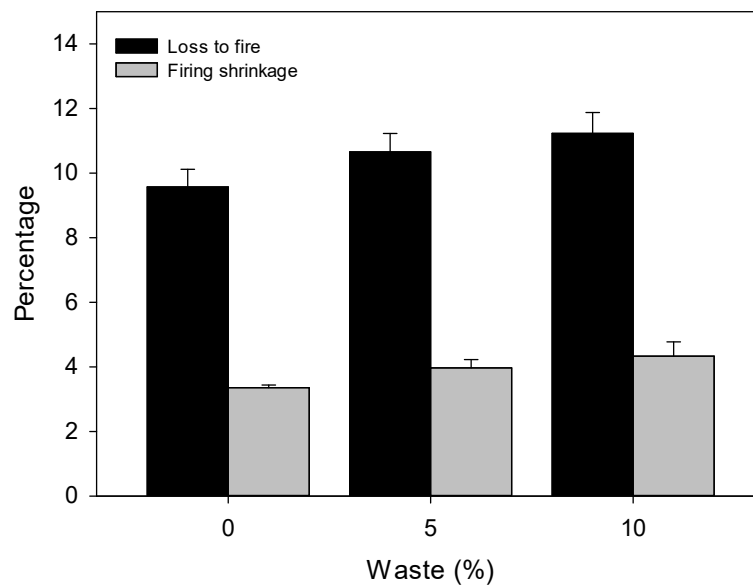
After the production of the red ceramics, the test specimens with 0%, 5%, and 10% waste were evaluated chemically, mineralogically, and microstructurally. FRX, DRX, and SEM analyses with EDS were performed, following the methods and specifications previously described. For the analysis, samples were dried at 105°C, macerated, and sieved with a 0.075 mm sieve opening size.

Assessment of contaminants leaching and potential encapsulation in the test specimens was also performed according to the procedures indicated in NBR 10005 (ABNT 2004b) and previously described. The data obtained were compared with Appendix F of NBR 10004 (ABNT 2004a) and national and international water quality standards such as CONAMA 460 (CONAMA 2013), Dutch list (VROM 2000), and EPA (2022).

### 3 RESULTS AND DISCUSSION

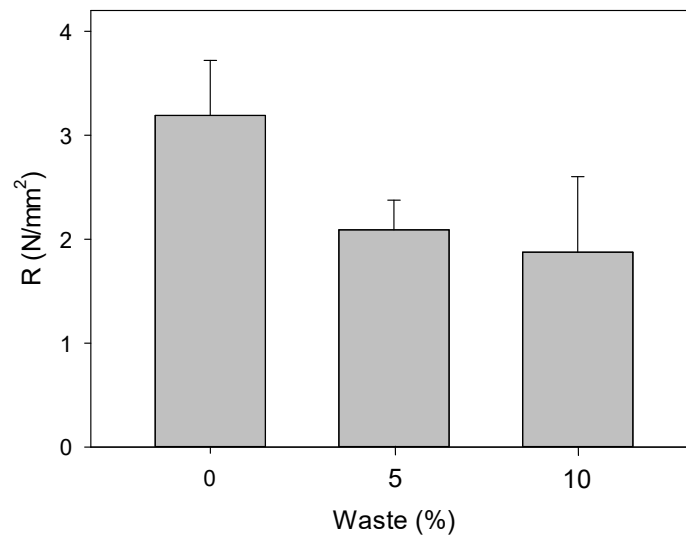
### 3.1 Mechanical properties

There was no significant difference in percentage loss on ignition and firing shrinkage for the specimens with 0%, 5%, and 10% replacement of clay with waste (Fig. 6). Greater fire loss with increasing use of metal mechanic waste would be expected due to the presence of oils and fats as well as high moisture and organic material (Wiemes et al. 2017). However, this was not the case, mainly because the investigated waste had a lower content of oils and fats, and organic matter after calcination at 950°C. As for FS after firing at 950°C, a slight increase was observed with the highest proportion of waste used (Fig. 5). Since shrinkage is the result of the sintering phenomenon, the waste had a little more reactivity than the clay.



**Fig. 5** Loss to fire of specimens tested with 0%, 5%, and 10% replacement of clay by waste

Flexural strength of the specimens is reduced with increasing replacement of the clay by waste (Fig. 6), indicating that the ability of the clay to absorb the waste and promote adequate flexural strength is limited (Ramos Junior and Jimenez 2018). This is due to the reduction of the adhesion force (Liew et al. 2004) and the formation of porous agglomerates of the waste (Vieira et al. 2006), which change the microstructure and make it more porous and less rigid and resistant. According to Díaz et al. (2013), the minimum value for the flexural strength of masonry bricks after firing is 2 MPa, which shows that this limit is reached for mixtures with 0% and 5% replacement of clay per waste.

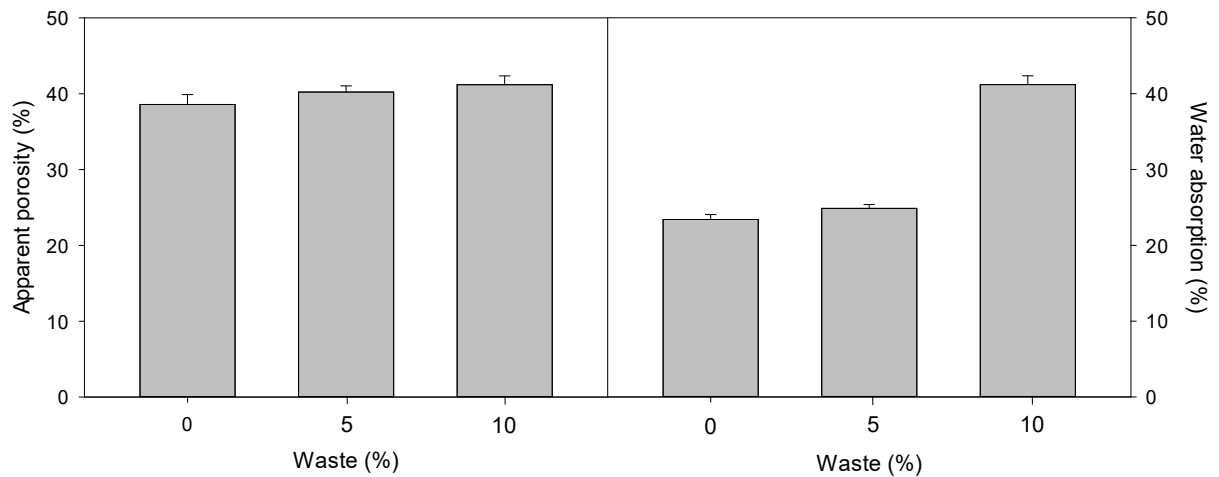


**Fig. 6** Flexural strength of tested specimens with 0%, 5% and 10% replacement of clay by waste after firing at 950 °C

The water absorption and apparent porosity were similar, with a slight increase between the two tested specimens with 0% and 5% replacement of clay by waste (Fig. 7). When the highest percentage (10%) of waste was used, a significant increase in water absorption was observed (Fig. 7). The increase in water absorption and apparent porosity when sewage sludge is incorporated has been widely reported in the literature (Jórdan et al. 2005; Vieira et al. 2006; García et al. 2014; Ramos Junior and Jimenez 2018; Silva et al. 2021; Areias et al. 2023; Cangussu et. al, 2023), directly related to the reduction of durability and mechanical flexural strength (Fig. 6), which is due to the increase of the porosity of the mixture by the addition of waste, which had higher LOI (Fig. 5).

The use of 0% and 5% of the wastes indicates favorable durability, in addition to the good ability of the wastes to meet the requirements for use in ceramic bricks, given the similar capacity of water absorption (Silva et al. 2021). The use of 10% of the waste exceeds the value of 25% of water absorption for solid and lattice bricks indicated in NBR 15270/1 (ABNT 2017b). According to Areias et al. (2023), the increase in water absorption may be due to the release of gasses and the decomposition of some waste components, such as organic matter and calcium components, as found during mineralogical and chemical characterization.

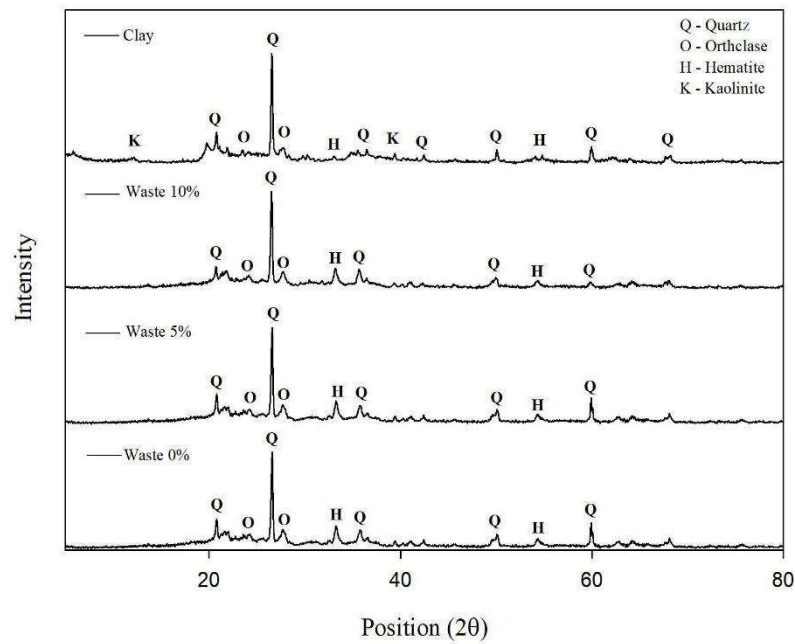




**Fig. 7** Apparent porosity and water absorption of the tested specimens with 0%, 5%, and 10% replacement of clay by waste

### 3.2 Mineralogical, chemical and microstructural composition

X-ray diffraction analysis of the specimens shows that clay-derived crystalline phases of quartz, hematite, and orthoclase are preserved after the calcination process, although the kaolinite peak is absent (Fig. 8). This is due to the elimination of kaolinite hydroxyl groups at about 500°C (Areias et al. 2023), when a linear organization of the minerals present occurs, improving the quality of the final product (Ramos Júnior and Jimenez 2018). An increase in the intensity of the hematite peaks was observed, which can be explained by the dehydration of iron hydroxide (Vieira et al. 2006) present in other forms in the sample, without any change in chemical composition due to Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content (Table 2). Also noticeable is the absence of some quartz peaks at  $d = 1.38$  (67.72°) and  $d = 1.81$  (50.11°), which were reduced according to the values verified for SiO<sub>2</sub> (Table 2) due to the reduction of clay content by the application of the waste, as also reported by Zhang et al. (2022). All mixtures present a halo at angles between 20 and 30 degrees, indicating considerable amounts of amorphous phase, which could explain the reaction and immobilization of waste with clay.



**Fig. 8** - X-ray diffraction of tested specimens with 0%, 5% and 10% replacement of clay by waste compared to clay

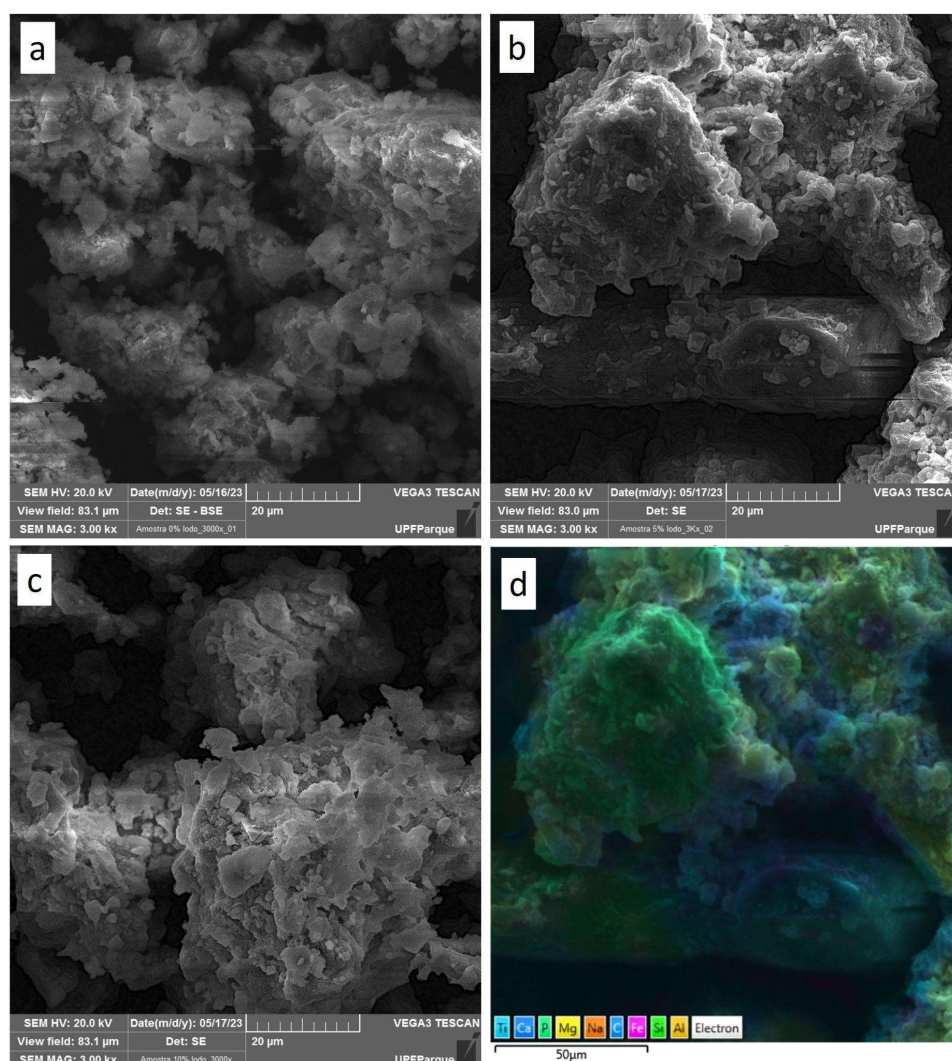
**Table 2** Chemical composition of tested specimens with 0%, 5%, and 10% replacement of clay by residue compared to clay and waste

Sample	Waste	Clay	0% waste	5 % waste	10 % waste
F (%)	0.30	nd	nd	nd	nd
Na <sub>2</sub> O (%)	1.31	0.58	0.42	0.46	0.48
MgO (%)	0.65	1.62	1.5	1.45	1.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	14.8	17.9	21.2	20.9	21.5
SiO <sub>2</sub> (%)	2.10	48.6	55.6	53.9	50.5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	16.8	0.25	0.11	1.5	3.27
SO <sub>3</sub> (%)	1.60	0.06	0.01	0.04	0.06
Cl (%)	0.17	nd	0.01	nd	<0.01
K <sub>2</sub> O (%)	0.52	1.19	1.25	1.22	1.21
CaO (%)	18.0	1.26	0.96	1.72	2.74
TiO <sub>2</sub> (%)	1.17	1.76	2.08	2.06	2.01
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	nd	0.07	0.05	0.04	0.05
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0.50	0.03	0.03	0.07	0.08
MnO (%)	0.11	0.44	0.28	0.26	0.26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	9.63	16.7	15.2	15.0	14.8
NiO (%)	0.03	<0.01	0.01	0.02	0.02
CuO (%)	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03
ZnO (%)	3.98	0.03	0.02	0.22	0.43
Br (%)	<0.01	nd	nd	nd	nd
Rb <sub>2</sub> O (%)	nd	0.01	<0.01	<0.01	<0.01
SrO (%)	0.17	0.02	0.02	0.02	0.03
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	nd	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
ZrO <sub>2</sub> (%)	0.27	0.05	0.05	0.06	0.07
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	nd	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
BaO (%)	0.16	0.06	0.06	0.06	0.07
CeO <sub>2</sub> (%)	nd	0.08	0.05	nd	0.02
WO <sub>3</sub> (%)	0.03	nd	<0.01	nd	nd

Sample	Waste	Clay	0% waste	5 % waste	10 % waste
PbO (%)	0.10	nd	<0.01	<0.01	0.01
PF (%)	27.6	9.25	1.01	0.85	0.89

\*nd – not detected.

The microstructure shows from photomicrographs at 3000x magnification (Fig. 9) that mineralogical changes after calcination with the waste do not cause considerable changes in microstructure so up to 5% of the waste can be used as a substitute for clay without affecting sintering phenomena during firing. The photomicrographs of the samples show particles with crystalline morphology, possibly quartz from clay, and the EDS (Fig. 10d) shows the presence of Fe, Al, Si, Al, Ca, and P, which are predominantly from clay, since they do not show the presence of metals from the waste and in the specimens with replacement of clay by waste was observed (Fig. 4).



**Fig. 9** Micrographs of the tested specimens with 0% (a), 5% (b), and 10% (c) replacement of clay by waste under 3000x magnification, and secondary electron mode with a chemical map by EDS of the sample with 5% replacement of clay by waste (d)

### 3.3 Leaching and encapsulation of metals

Based on the chemical analysis of the leached extracts of the tested specimens with 0%, 5%, and 10% clay replacement per waste, a significant reduction in Se concentration was observed (Table 3), which was present in the leached extract of the waste in higher concentrations than in Appendix F of NBR 10004 (ABNT 2004a). This indicates that the contaminants present in the waste can be highly encapsulated, possibly due to the vitrification process used in the production of the red ceramic. A reduction in the As and Ba concentrations originally present in the waste was also observed. It is reported that the glass-ceramic phase protects the glass-ceramic structure from hydrolytic attack (Vancea et al. 2023). The reduction of the concentration of metals such as Pb, As, Ag, Ni, Se, and Ba in ceramic material from sewage sludge from the metal processing industry has been reported in the literature (Xu et al. 2008; Ubarque et al. 2013; Wiemes et al. 2017; Cremades et al. 2018; Bubalo et al. 2021; Vancea et al. 2023). In addition, it was found that the leached extracts of all samples of the specimens tested at 0%, 5%, and 10% did not exceed the national limits of CONAMA 460 (CONAMA 2013) and international limits such as EPA (2022), VROM (2000) for groundwater or drinking water, and also reduced the initial concentrations of As, Ba and Se in the waste.

**Table 3** Chemical analysis of leached extracts of mixtures with 0%, 5%, and 10% clay substitutes by waste (mg/L).

Element	Waste	Clay substitution by waste (%)			NBR 10004 limit (annex F) <sup>1</sup>	International and Nacional standards		
		0%	5%	10%		EPA <sup>2</sup>	Dutch List <sup>3</sup>	CONAMA 460 <sup>4</sup>
As	<b>0.12</b>	*	*	*	1.0	<b>0.01</b>	-	<b>0.01</b>
Ag	* <sup>1</sup>	*	*	*	0.05	-	-	0.05
Ba	<b>47.42</b>	0.25	0.29	0.01	70.0	-	-	<b>0.70</b>
Cd	*	*	*	*	0.5	0.01	0.01	0.005
Pb	*	*	*	*	1.0	0.015		
Cr	*	*	*	0.01	5.0	0.1	0.01	0.05
Hg	*	*	*	*	0.1	0.0004	0.0004	0.001
Se	<b>1.87</b>	*	*	*	<b>1.0</b>	<b>0.015</b>	<b>0.015</b>	<b>0.01</b>

\*Below detection limit; <sup>1</sup> leachate contaminant contents; <sup>2</sup> Guiding values of groundwater and drinking water; <sup>3</sup> Target values of groundwater; <sup>4</sup> Maximum contaminant levels - National primary drinking water regulations

## 4 CONCLUSIONS

After the incorporation of waste into the red ceramic, there was a reduction in flexural strength, which was accompanied by greater water absorption and porosity, the higher the percentage of waste incorporated. Linear shrinkage and loss on ignition were not affected by the waste incorporation. The parameters were reasonable and met the requirements and technical specifications when replacing up to 5% clay per waste;

The 0%, 5%, and 10% clay replacement samples exhibited changes in mineralogy, with absent kaolinite peaks due to calcination and a slight reduction in quartz and hematite peaks due to the incorporation of wastes that were essentially amorphous. These changes in mineralogy did not lead to changes in

microstructure after calcination and the use of wastes, confirming the good mechanical properties;

The residue incorporated into the red ceramic, despite its original hazardous properties, did not exhibit metal leaching above national and international standards for toxicity and limits for groundwater and human consumption;

The use of up to 5% of the waste instead of clay ensured that the necessary conditions for good mechanical performance and encapsulation of the metals originally contained in the waste were met.

## **Statements and Declarations**

### **Funding**

This work was supported by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brazil and the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brazil (MCT-CNPq 404499/2021-0).

### **Acknowledgments**

EPK is grateful to the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brazil (CNPq/PQ 404499/2021-0) for the research productivity grant, and CM the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brazil (CAPES/PNPD 88887.352933/ 2019-00) for fellowship.

### **Competing Interest**

The authors have no competing interests to declare that are relevant to the content of this article.

### **Availability of data and materials**

The datasets used and/or analyzed during the current study are available from the corresponding author on reasonable request.

### **Authors' contributions**

All authors contributed to the study conception and design. Material preparation, data collection, and analysis were performed by Everaldo Mello de Almeida, Jonas Duarte Mota, Carolina Menegolla and Maria Alice Piovesan. The draft manuscript was written by Everaldo Mello de Almeida, Caroline Müller, André Zimmer and Eduardo Pavan Korf. André Zimmer and Eduardo Pavan Korf were responsible for supervision as associate professors. All authors read and approved the final manuscript.

### **Ethical Approval**

Not applicable

### **Consent to Participate**

Not applicable

### **Consent to Publish**

Not applicable

## **References**

- ABNT (2004a) NBR 10004: Solid waste - Classification. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro.
- ABNT (2004b) NBR 10005: Procedure for obtention of leaching extract of solid wastes. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro.

- ABNT (2004c) NBR 10006: Procedure for obtention of solubilized extraction of solid wastes. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro.
- ABNT (2017a) NBR 15270: componentes cerâmicos- blocos e tijolos para alvenaria. Parte 1 requisitos. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro.
- ABNT (2017b) NBR 6458: grãos de pedregulho retidos na peneira de abertura 4,8 mm — determinação da massa específica, da massa específica aparente e da absorção de água. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro.
- Areias IOR, Manhães RST, Colorado HA, Rodríguez RJS, Souza D, Monteiro SN, Vieira CMF (2023) Recycling of sewage treatment plant (STP) waste in red ceramics. *J Mater Res Technol* 23:53–63. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.12.192>
- Bubalo A, Vouk D, Stirmer N, Nad K (2021) Use of sewage sludge ash in the production of innovative bricks—an example of a circular economy. *Sustainability* 13:9330. <https://doi.org/10.3390/su13169330>
- Cangussu N, Vasconcelos L, Maia L (2023) Environmental benefits of using sewage sludge in the production of ceramic bricks. *Environ Sci Pollut Res* 30:25344–25355. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-18670-9>
- CONAMA (2013) Resolução 460. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Diário Oficial da União: Brasília. [https://www2.cprh.pe.gov.br/wp-content/uploads/2021/02/CONAMA\\_RES\\_CONS\\_2013\\_460.pdf](https://www2.cprh.pe.gov.br/wp-content/uploads/2021/02/CONAMA_RES_CONS_2013_460.pdf). Acesso 21 Jul 2021
- Cremades LV, Soriano C, Cusidó JA (2018) Tackling environmental issues in industrial ceramic sintering of sewage sludge: odors and gas emissions. *Environ Dev Sustain* 20:1651–1663. <https://doi.org/10.1007/s10668-017-9958-0>
- Díaz CCH, Justo VF, Vieira Coelho (2013) Caracterização de lama vermelha e lodo de esgoto como matérias-primas cerâmicas. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica. Natal, RN, Brasil. [https://abceram.org.br/wp-content/uploads/area\\_associado/57/PDF/01-085.pdf](https://abceram.org.br/wp-content/uploads/area_associado/57/PDF/01-085.pdf). Acesso 18 Set 2022
- EPA (2022) Ground water and drinking water: national primary drinking water regulations. United States Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations#Inorganic>. Acesso 08 Dez 2022.
- Ferreira MM (2010) Caracterização física do solo. In: Quirijn JVL (ed) Física do solo, 1 ed. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, pp 1-27
- Ferreira Filho, V.S.; Delamaro, M.C.; Marins, F.A.S.; Rocha, H.M. (2022) The government as an inducer of the automotive industry: propositions for Brazilian automotive sector. *Production* 32:e20220055. <https://doi.org/10.1590/0103-6513.20220055>
- García CM, Palomino TC, Godino FJI, Iglesias FAC (2014) Porosity of expanded clay manufactured with addition of sludge from the brewing industry. *Int J Energy Environ Eng* 5:341–347. <https://doi.org/10.1007/s40095-014-0112-6>
- Giarola NFB, Silva AP, Imhoff S (2022) Relações entre propriedades físicas e características de solos da região sul do Brasil. *Rev Bras Ciênc Solo* 26:885–893. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832002000400005>

- Jordán MM, Almendro-Candel MB, Romero M, Rincón JM (2005) Application of sewage sludge in the manufacturing of ceramic tile bodies. *Appl Clay Sci* 30:219–224. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.05.001>
- Kadir AA, Mohajerani A (2011) Bricks: an excellent building material for recycling wastes – a review. *Proceedings of the IASTED International Conference Environmental Management and Engineering*. Calgary. <https://doi.org/10.2316/P.2011.736-029>
- Liew AG, Idris A, Samad AA, Wong CHK, Jaafar MS, Baki AM (2004) Reusability of sewage sludge in clay bricks. *J Mater Cycles Waste Manag* 6:41–47. <https://doi.org/10.1007/s10163-003-0105-7>
- Ramos Júnior SB, Jimenez IJT (2018) Use of water treatment sludge in ceramic matrix for manufacturing bricks. *J Eng Technol Ind Appl (JETIA)* 4:72–79. <https://doi.org/10.5935/2447-0228.20180050>
- SABESP (1997) NTS 005: óleos e graxas. Norma técnica interna SABESP, São Paulo. <https://www3.sabesp.com.br/normastecnicas/nts/nts005.pdf>. Acesso 2 Ago 2022
- Silva JDSS, Lopes RL, Torres DM, Silva RDR (2021) Uso do lodo de ETE na produção de tijolos cerâmicos: Uma revisão sistemática de literatura. *Res Soc Dev* 10:e22010817200. <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i8.17200>
- Souza MM, Anjos MAS, Araújo ALC, Soares AVO, Souza PCA (2020) Uso do lodo de esgoto na produção de agregados leves: uma revisão sistemática de literatura. *Matéria* 25:e-12596. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620200001.0922>
- Statista (2023) World crude steel production from 2012 to 2021. <https://www.statista.com/statistics/267264/world-crude-steel-production/#:~:text=In%202021%2C%20a%20total%20of,crude%20steel%20were%20produced%20worldwide>. Acesso 24 Abr 2023
- Ubaque CA, Vaca MCG, Bohórquez MLV (2013) Encapsulamiento de lodos de plantas de tratamiento de aguas residuales de la industria automotriz en matrices de arcilla. *Tecnura* 17:26-36. <https://doi.org/10.14483/udistrital.jour.tecnura.2013.4.a02>
- Vancea C, Mosoarca G, Popa S, Dan M, Boran S (2023) New glass ceramic materials obtained from cathode ray tubes glass wastes and fly ash. *Sustainability* 15:3021. <https://doi.org/10.3390/su15043021>
- Vieira CMF, Andrade PM, Maciel GS, Vernilli Jr F, Monteiro SN (2006) Incorporation of fine steel sludge waste into red ceramic. *Mater. Sci. Eng.* 427:142–147. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.04.040>
- VROM (2000) Dutch target and intervention values. *Spatial Planning and the Environment*. Ministerie van Volksuisveting Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer. [https://support.esdat.net/Environmental%20Standards/dutch/annexs\\_i2000dutch%20environmental%20standards.pdf](https://support.esdat.net/Environmental%20Standards/dutch/annexs_i2000dutch%20environmental%20standards.pdf). Acesso 24 Abr 2022
- Wiemes L, Pawlowsky U, Mymrin V (2017) Incorporation of industrial wastes as raw materials in brick's formulation. *J Clean Prod* 142:69–77. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.06.174>
- Xu GR, Zou JL, Li GB (2008) Stabilization of heavy metals in ceramsite made with sewage sludge. *J Hazard Mater* 152:56–61. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.072>
- Zhang X, Jiao Y, Yu L, Liu L, Wang X, Zhang Y (2022) Effect of sewage sludge addition on microstructure and mechanical properties of kaolin-sewage sludge ceramic bricks. *Coatings* 12:944. <https://doi.org/10.3390/coatings12070944>

Zhang L (2013) Production of bricks from waste materials - A review. *Constr Build Mater* 47:643–655.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.043>