

Caracterização química, mecânica, elétrica e microestrutural de resíduo de para-raios da região de Blumenau

Luiz Eloi Vieira Junior ^{1*} 

Luiz Henrique Meyer ¹

Alexandre Henrique Bortolotto Teixeira ²

João Batista Rodrigues Neto ²

Antônio Pedro Novaes de Oliveira ²

Resumo

O objetivo deste trabalho foi caracterizar e avaliar o reaproveitamento de varistores de óxido de zinco. Os resíduos foram moídos e prensados uniaxialmente. A queima dos corpos verdes foi realizada na temperatura de 1400 °C por 60 minutos em atmosfera oxidante, com ciclo de aquecimento de 10 °C/min. A porosidade final apresentou-se homogênea distribuída por toda a sua microestrutura e resistência à flexão de 12 MPa. O comportamento elétrico do material obtido sob tensão x corrente elétrica apresentou comportamento de curto-circuito aos 600 V. Assim, as cerâmicas novas e usadas não apresentaram diferenças que possam ser associadas à degradação após utilização, indicando que os materiais descartados e novos se apresentam similares, favorecendo a reutilização e reciclagem dos mesmos.

Palavras-chave: Varistores de ZnO; Reaproveitamento; Sinterização.

Chemical, mechanical, electrical and microstructural characterization of lightning rod waste from the Blumenau region

Abstract

The objective of this work was to characterize and evaluate the reuse of zinc oxide varistors. The residues were milled and pressed uniaxially. The green bodies were fired 1400 °C for 60 minutes in oxidizing atmosphere, with a heating cycle of 10 °C/min. The final porosity was homogeneously distributed throughout its microstructure and flexural strength of 12 MPa. The electrical behavior of the material obtained under voltage x electrical current showed a short-circuit behavior at 600 V. Thus, new and used ceramics did not show differences that could be associated with degradation after use, indicating that discarded and new materials are similar, favoring their reuse and recycling.

Keywords: ZnO varistors; Reuse; Sintering.

1 Introdução

Para se controlar, caracterizar, destinar e/ou reaproveitar resíduos gerados em processos de fabricação, é preciso observar e/ou recorrer à normas regulatórias as quais levam em conta o nível de periculosidade, a forma de manuseio e a sua destinação e disposição. Um resíduo pode ser classificado como perigoso se apresentar características que comprometam a saúde pública ou ao meio ambiente. Por norma técnica (NBR 12235), nenhum resíduo perigoso pode ser armazenado sem análise prévia de suas propriedades físicas e químicas, uma vez que a partir destes resultados o

armazenamento adequado de cada tipo de resíduo pode ser realizado [1]. A solução simplória para a destinação destes resíduos é, por muitas vezes, o envio aos aterros sanitários. Entretanto, esta solução é onerosa e limitações de áreas disponíveis e credenciadas para alocação. Por outro lado, muitas pesquisas são realizadas que resultem no aproveitamento destes resíduos como matérias-primas em diversos setores da indústria, que é interessante do ponto de vista ambiental e econômico. Portanto, a indústria cerâmica vem demonstrando grande potencial para a reutilização de resíduos inorgânicos.

¹Departamento de Engenharia de Telecomunicações, Elétrica e Mecânica, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, SC, Brasil.

²Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil.

*Autor correspondente: levieira@furb.br



As fontes de resíduos são as mais diversas e podem-se citar o setor metal-mecânico [2], agrícola [3], residencial [4] e a indústria cerâmica propriamente dita [5-7]. Outro setor que também gera resíduos em seus processos de fabricação ou a partir dos seus produtos (fim de vida de um determinado produto) é o elétrico-eletrônico. Entre os produtos elétrico-eletrônicos que depois de certo tempo de utilização são substituídos, citam-se os para-raios os quais contêm, entre os materiais, varistores de ZnO.

Para prevenir os danos provocados pelas descargas atmosféricas sobre as redes elétricas, são utilizados para-raios, cujo objetivo é conduzir correntes provenientes de descargas atmosféricas para o solo (descargas com intensidades maiores aos valores nominais das redes elétricas projetadas), conferindo assim maior confiabilidade às redes de distribuição. Na busca de resistor não linear para proteção de circuitos eletrônicos, a Matsushita Electric Industrial Company, sediada em Osaka, no Japão, descobriu em 1978 que o óxido de zinco (ZnO) possui elevado grau de não linearidade na sua característica “Tensão x Corrente”. Isso se deve ao fato de que os elementos elétricos de ZnO possuem baixos valores de corrente na região de operação, associados a uma boa estabilidade, quando continuamente solicitados pela tensão normal de operação [8,9]. Estes elementos são denominados varistores, que são componentes eletrocêramicos com comportamento não-linear, com alta capacidade de absorção de energia (90 até 120 kJ/cm³), em uma faixa específica de tensão elétrica, aplicados para a proteção de uma variedade de dispositivos eletroeletrônicos e de sistemas elétricos de potência. Contudo, as propriedades elétricas dos varistores de ZnO podem ser melhoradas por meio da aditivção de pequenas quantidades de óxidos metálicos tais como, por exemplo, o Bi₂O₃, Sb₂O₃, MnO₂, Cr₂O₃, Pr₆O₁₁ e CoO [10-13]. Normalmente, após alguns anos de utilização nas redes elétricas, estes componentes devem ser substituídos para garantir a segurança dos demais componentes do sistema, bem como dos usuários de energia elétrica. É comum que as concessionárias de energia reservem uma área de seu pátio de manutenção para a deposição destes dispositivos, que não tem destino específico e, são assim, acumulados. Destinar adequadamente estes componentes certamente traria benefícios econômicos e ambientais. Dentro deste contexto, este trabalho de pesquisa tem como objetivo caracterizar compactados sinterizados oriundos de varistores descartados do ponto de vista de propriedades químicas, térmicas, elétricas e mecânicas e sugerir potenciais possibilidades de reaproveitamento deste resíduo.

2 Procedimento experimental

Os para-raios utilizados neste trabalho foram gentilmente cedidos pela Celesc – Centrais Elétricas de Santa Catarina da cidade de Blumenau/SC. Os para-raios recebidos foram desmontados tal que foi possível retirar os elementos (varistores) de óxido de zinco. São para-raios

utilizados na redes elétricas, da classe de 25 kV e retirados devido a algum tipo de avaria. Subsequentemente, os elementos foram fragmentados em um moinho de martelos (CT 12050, Servitech, Brasil), com abertura de malha de grelha de 5,0 mm. Em uma etapa posterior, os fragmentos foram moídos a seco em um moinho de bolas de alumina (CT 12242, Servitech, Brasil) durante 25min. Os pós obtidos, após moagem, foram submetidos a medidas de tamanho e distribuição de partículas por difração laser (Mastersizer 2000, Malvern, Reino Unido). A curva de potencial Zeta em função do pH para as suspensões aquosas preparadas na concentração de sólidos de 0,1 g/l e determinada com equipamento (Zetasizer-Nanosizer, Zen 3600, Malvern, Reino Unido). As suspensões foram adicionados HCl (1,0 M) e NaOH (0,25 M) tal que foi possível efetuar medições na faixa de pH entre 2 e 12. A densidade real (ρ_r) do pó obtido foi medida com o auxílio de picnômetro a gás hélio (Multipicnômetro, Quantachrome, EUA). As medidas de densidade real correspondem a média aritmética se cinco medições. Os pós moídos foram granulados em laboratório com adição de 6% (m/m) de água como agente umidificante e aglutinante. Os pós granulados e umidificados foram então compactados uniaxialmente (25 MPa) com o auxílio de uma prensa hidráulica de laboratório (Bovenau P10 ST, Brasil) tal que corpos de prova com dimensões de 60 x 20 (mm) foram obtidos. Os compactos foram sinterizados a 1400 °C por 60 min. e sucessivamente, caracterizados eletricamente e mecanicamente. A densidade dos compactos sinterizados (densidade aparente, ρ_a), foi determinada geometricamente por meio de medidas efetuadas com um paquímetro (Mitotoyo, Japão) e uma balança analítica (Shimadzu AX200, Japão).

Para a construção das curvas de tensão x corrente elétrica (V x I) e tensão x temperatura (V x T), dois terminais de cabos foram conectados em cada face do material, utilizando-se tinta de prata para fixação. Depois da secagem da tinta, os terminais foram conectados a uma fonte de tensão (CA) variável em série com um amperímetro. Um voltímetro (Minipa ET 2800, Brasil) também foi utilizado para a medição de tensão e um pirômetro óptico digital (Minipa MT 360, Brasil), para medição da temperatura na face superior do corpo de prova (material). O diagrama da Figura 1 mostra, esquematicamente, o experimento realizado. Neste caso utilizou-se o seguinte procedimento: a tensão foi aumentada gradualmente e, para um valor selecionado, foi medida a tensão, a corrente e a temperatura. As medições foram efetuadas em espaços de tempo regulares, da ordem de 5 s. O teste era encerrado quando a amostra apresentava um comportamento tipo curto-circuito. A determinação da resistência mecânica à flexão a três pontos de corpos de prova sinterizados foi realizada em uma máquina universal de ensaios EE04 DL 3000 (Emic, Brasil) com velocidade de carga de 1,0 mm/min. O valor médio de resistência mecânica das amostras ensaiadas foi obtido a partir de três medidas individuais. As microestruturas dos materiais nos estados verde e queimado foram observadas em microscópio eletrônico de varredura VEGA 3 (Tescan, República Tcheca).

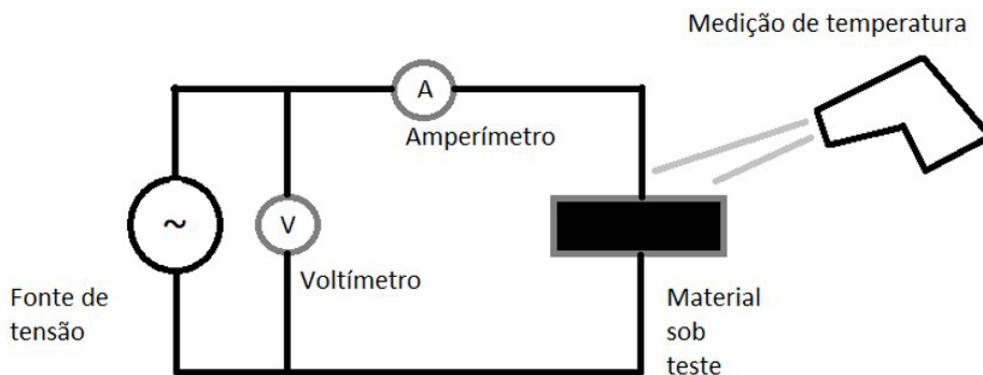


Figura 1. Diagrama esquemático do teste elétrico e de temperatura executado em amostras sinterizadas.

Amostras de compactos de pó do resíduo com dimensões nominais de 2 mm de diâmetro e 4 mm de altura foram aquecidas (até 1200 °C) em um dilatômetro óptico (Misura, Expert System Solutions, Itália) a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera oxidante.

3 Resultados e discussão

A Figura 2 a seguir evidencia a morfologia e a coloração dos elementos de ZnO após processo de final de moagem. Os elementos de ZnO recebidos apresentaram intensa coloração verde sendo facilmente moídos. A distribuição de tamanhos de partículas é mostrada na Figura 3. Pode-se observar uma grande concentração de tamanhos de partículas de aproximadamente 10 µm, com uma pequena fração de partículas menores que 1,0 µm e outra pequena fração acima dos 100 µm. Correlacionando a micrografia da Figura 2 com a curva de distribuição de tamanhos de partículas (Figura 3) pode-se perceber que a houve certa aglomeração de partículas muito finas o que acaba por resultar em desvios das medidas. A densidade média do ZnO utilizado (resíduo) neste trabalho foi de 5,7 g/cm³. Este valor de densidade corresponde ao limite de densidade (massa específica) encontrado para óxidos de zinco para fins industriais, isto é, entre 5,4 e 5,7 g/cm³. A microanálise química elementar por energia dispersiva (EDS), Tabela 1, detectou e identificou, além de zinco e oxigênio, outros elementos químicos tais como antimônio, cobalto, cromo e manganês. A literatura descreve a presença destes dopantes na composição de varistores de ZnO os quais são utilizados para melhorar a sinterabilidade dos pós utilizados. De fato, de acordo com a literatura, durante sinterização os óxidos Sb₂O₃ e Bi₂O₃ formam um eutético, que ao solidificar resulta em um espinélio (Zn₇Sb₂O₁₂) que controla e promove a densificação e o crescimento de grão, sendo o Bi₂O₃ o principal óxido constituinte. A incorporação destes aditivos promove um comportamento condutor não-ôhmico e a estabilidade físico-química [14,15].

A Figura 4 apresenta separadamente os resultados obtidos após medições de curva de potencial Zeta em função do pH e variações dimensionais durante a sinterização.

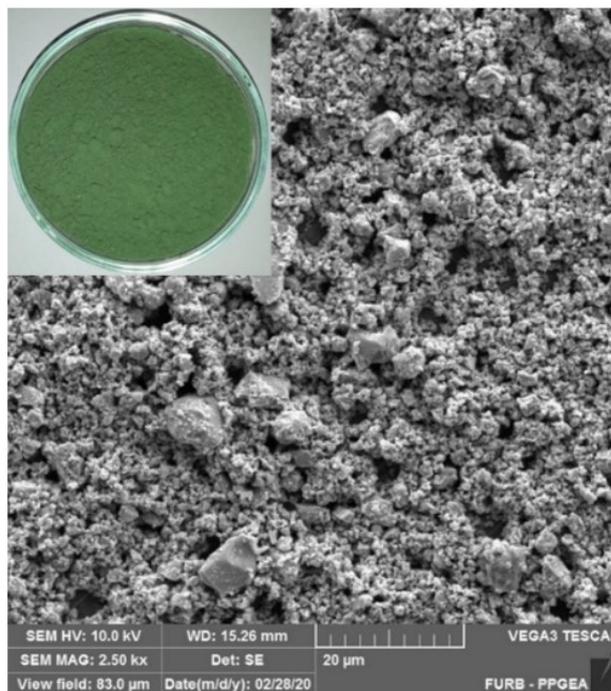


Figura 2. Fotografia e micrografia (MEV) do elemento de ZnO (resíduo) após moagem evidenciando a coloração do pó e a morfologia das partículas e aglomerados, respectivamente.

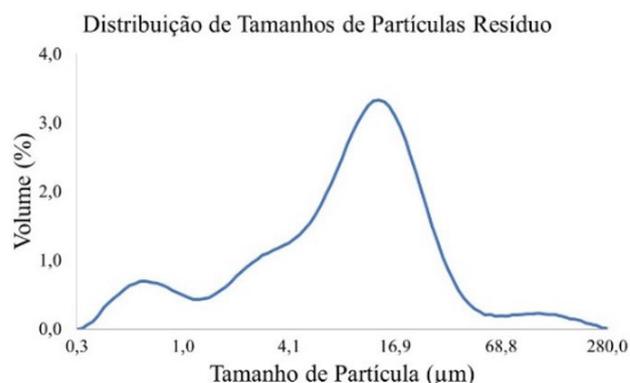


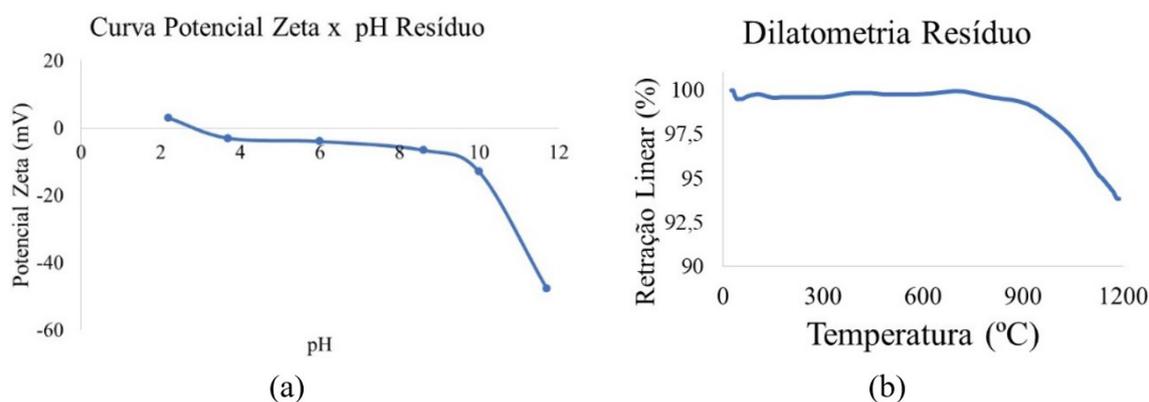
Figura 3. Curva de distribuição de tamanhos de partículas do resíduo de ZnO após moagem.

Tabela 1. Composição química do resíduo varistor de ZnO sinterizado obtido por EDS

Elemento/teor	Zinco	Oxigênio	Bismuto	Antimônio	Cobalto	Cromo	Manganês
% (m/m)	69,3	20,2	5,2	2,9	1,4	0,7	0,3

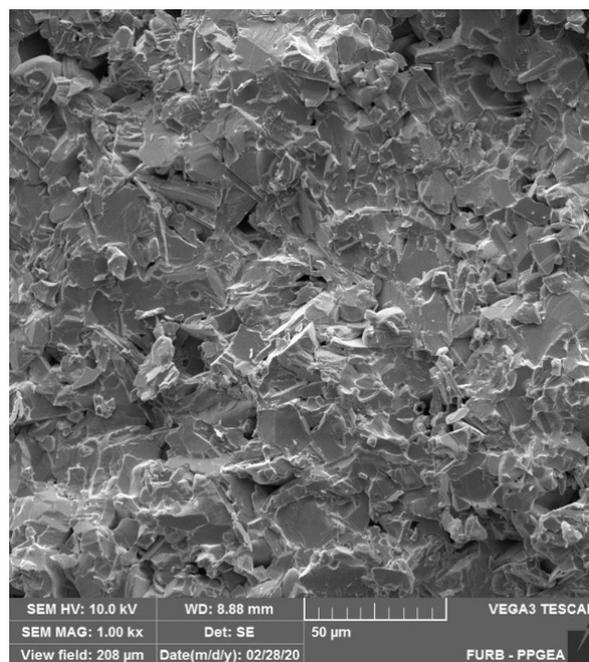
Tabela 2. Resultados referentes a parâmetros de consolidação e de resistência à flexão de compactos de pós de resíduo de ZnO sinterizados a 1400 °C por 60 min. em atmosfera oxidante

Parâmetro (Valor médio)	Densidade após sinterização (g/cm ³)	Retração após sinterização (%)	Resistência à flexão (MPa)
	5,07 ± 0,02	7,00 ± 0,01	12,00 ± 1,50

**Figura 4.** Resultados obtidos de Curva de potencial Zeta do pó moído de resíduo de ZnO (a) e Curva de retração de compacto de pós do resíduo de ZnO em atmosfera oxidante (b).

A curva resultante (Figura 4a) mostra um material com uma superfície predominantemente aniônica e seu ponto de carga zero, onde as cargas positivas e negativas se anulam, está localizado próximo ao pH 3,0. Entre os pHs 4,0 e 8,0 houve muito pouca variabilidade, com valores inferiores aos 10mV. Assim, as partículas apresentaram concentrações significativas de cargas elétricas na superfície acima do pH 10. Este dado é importante no controle do processamento de suspensões aquosas cerâmicas, já que assim tem-se uma maior capacidade de dispersão no meio líquido e estabilidade. O comportamento durante queima foi avaliado pela dilatometria óptica (Figura 4b). Observa-se, a partir da análise da curva de retração, que a amostra analisada não apresentou variações dimensionais significativas até aproximadamente 750 °C. Até os 200 °C houve uma pequena expansão, devido à eliminação da água de umidificação adicionada a amostra ensaiada. Acima de 750 °C inicia-se a sinterização do compacto de pós preparados. Derivando a curva de retração tem-se que a faixa de temperaturas onde a sinterização é mais acelerada está próximo aos 1100 °C. Ao final do ciclo térmico não foi observado uma estabilização da retração linear, que indicaria o final do processo de sinterização.

Após a queima, corpos de prova e amostras foram caracterizados do ponto de vista de resistência mecânica, propriedades elétricas e aspectos microestrutural. A Tabela 2 mostra os valores de densidade e resistência à flexão obtidos a partir de medidas em corpos de prova de compactos sinterizados. Ao final do tratamento térmico de sinterização, verificou-se uma retração de 7% a qual está relacionada

**Figura 5.** Micrografia (MEV) da superfície de fratura de compacto de pós de resíduo de ZnO sinterizado a 1400 °C por 60 min. em atmosfera oxidante. Ampliação de 1000x.

a uma densidade média de 5,07g/cm³, representando uma densidade relativa de 88%, isto é, porosidade igual a 22% e resistência à flexão média de 12MPa. A Figura 5 mostra uma micrografia referente a superfície de fratura de amostra

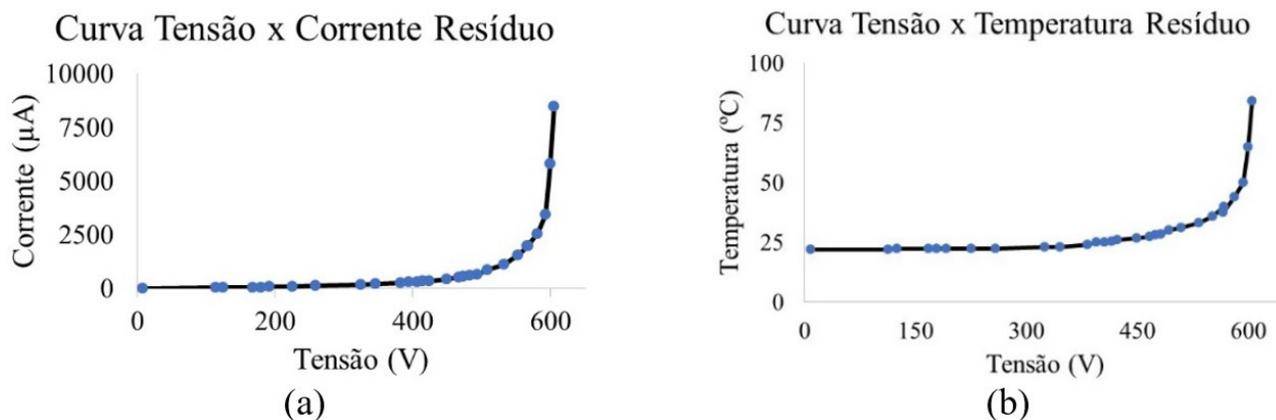


Figura 6. Comportamento não-linear do resíduo de ZnO sinterizado a 1400 °C por 60 min. em atmosfera oxidante.

sinterizada. A fratura, como pode ser observado no detalhe, ocorreu de maneira intergranular ou por clivagem, o que é típico de materiais frágeis. Observa-se também poros isolados (com tamanho médio de 18µm) nos contornos de grãos muito bem distribuídos por toda a seção da amostra analisada.

A Figura 6 apresenta curvas de tensão x corrente elétrica (a) com o monitoramento da temperatura (b) durante a varredura. Os resultados obtidos mostram que há uma estabilidade no isolamento elétrico, ou seja, baixa condutividade elétrica até valores próximos aos 400 V. A partir deste valor de tensão, até os 550V aproximadamente, a condutividade elétrica vai aumentando exponencialmente. A partir dos 550V, uma amostra de compacto sinterizado exibiu um comportamento de curto-circuito, em que a sua impedância elétrica tende a zero, com a sua corrente elétrica tendendo ao infinito, passando assim para um comportamento mais condutivo, acompanhado também por um aquecimento brusco. A partir deste ponto a amostra perdeu sua conexão com os terminais elétricos e o ensaio foi interrompido.

4 Conclusões

O resíduo de um varistor de ZnO obtido a partir do desmonte de um para-raios descartado foi caracterizado do ponto de vista de algumas propriedades típicas. Os resultados obtidos mostraram que as amostras preparadas com o ZnO proveniente de para-raios descartados, exibiram propriedades

elétricas não-lineares, com transição isolante-condutor bem evidente a partir de um determinado intervalo de tensão elétrica. Assim, o material produzido se mostrou como possível candidato a complementar uma composição de para-raios de óxido de zinco. Vale ressaltar a abundância desta matéria-prima nas concessionárias de energia, cujo seu reaproveitamento pode trazer benefícios ambientais e econômicos e que dependem ainda de estudos adicionais. A resistência mecânica das amostras ensaiadas não alcançou valores satisfatórios por causa da elevada porosidade a qual pode ser reduzida a partir da sinterização de amostras em temperaturas de sinterizações mais altas. A facilidade para cominuição do resíduo de ZnO e a caracterização ácido-base por potencial Zeta possibilita a formulação e produção de suspensões aquosas para serem processadas por diversas técnicas de processamento coloidal, como por exemplo a colagem de barbotina ou de fitas ou até mesmo para aplicações que envolvem a produção de pigmentos inorgânicos para a coloração de tintas.

Agradecimentos

Os autores agradecem o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e o Laboratório de Alta Tensão – FURB E PPGA – FURB/SC.

Referências

- 1 Ferrari KR, Figueiredo PM Fo. Normas técnicas e legislações ambiental para a indústria de revestimentos cerâmicos brasileira. Parte 1: normas técnicas ABNT. *Cerâmica Industrial*. 2000;05(06):48-50.
- 2 Viana CE, Dias DP, Paranhos RPR, Holanda JNF. Influência da incorporação de resíduo de escória de fluxo de soldagem nas propriedades tecnológicas de argamassa de múltiplo uso e cerâmica vermelha para construção civil. *Cerâmica*. 2010;56(337):83-90.
- 3 Guzmán A, Delvasto SE, Sánchez E. Valorization of rice straw waste: an alternative ceramic raw material. *Cerâmica*. 2015;61(357):126-136.

- 4 Silva CRL, Chinelatto AL, Chinelatto ASA. Viabilidade da incorporação do lodo de estação de tratamento de esgoto (ETE) em massa cerâmica para produção de blocos. *Cerâmica*. 2015;61(357):31-40.
- 5 Andrade JM, Dias R, Furtado JGM, Assunção FCR. Análise das características microestruturais e elétricas de um varistor à base de ZnO dopado com óxidos de terras-raras. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010 Novembro 21-25, Campos do Jordão, Brasil. São Carlos: UFSCar. p. 1074-1081
- 6 Sousa FJP, Neves WF, Alarcon OE. Estudo da viabilidade de obtenção de isoladores a partir de resíduo de esmaltação. *Cerâmica*. 2004;50(315):217-224.
- 7 Menezes RR, Marques LN, Santana LNL, Kiminami RHGA, Neves GA, Ferreira HS. Uso de resíduo da produção de alumina eletrofundida na produção de blocos e telhas cerâmicos. *Cerâmica*. 2010;56(339):244-249.
- 8 Mamede J Fo. Manual de equipamentos elétricos. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC; 2005.
- 9 Marcarini F. Proteção contra descargas atmosféricas utilizando para-raios de óxido de zinco [trabalho de conclusão de curso]. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa; 2015.
- 10 Nobre MAL, Dias ANC, Balan AM, Lanfredi S. Engenharia de microestrutura em varistor à base de ZnO: evidências de homogeneidade e correlação com reações químicas. *Cerâmica*. 2005;51(317):13-18.
- 11 Souza TH, Zara AJ, Pianaro AS. Propriedades elétricas do sistema varistor ZnO.Li₂O.BaO. *Publicatio UEPG*. 2007;13(01):17-23.
- 12 Meshkatoddini M. Metal oxide ZnO-based varistor ceramics, advances in ceramics. In: Sikalidis C, editor. *Electric and magnetic ceramics, bioceramics, ceramics and environment*. Rijeka: InTech Europe; 2011. p. 329-356.
- 13 Selim FA, Gupta TK, Hower PL, Carlson WG. Low voltage ZnO varistor: device process and defect model. *Journal of Applied Physics*. 1980;51(765):765-768.
- 14 Gao PX, Wang ZL. Nanoarchitectures of semiconducting and piezoelectric zinc oxide. *Journal of Applied Physics*. 2005;97(04):044304.
- 15 Furtado JGM, Saléh LA, Serra ET, Oliveira GSG, Nóbrega MCS. Microstructural evaluation of rare-earth-zinc oxide-based varistor ceramics. *Materials Research*. 2005;08(04):425-429.

Recebido em: 23 Jul. 2021

Aceito em: 27 Jul. 2022