

CARACTERIZAÇÃO E INCORPORAÇÃO DE LODO DE
DECANTAÇÃO DE ESTACÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA
(E.T.A.) EM CERÂMICA VERMELHA

JEAN IGOR MARGEM

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO – UENF
LABORATÓRIO DE MATERIAIS AVANÇADOS – CCT

CAMPOS DOS GOYTACAZES / RJ
2008

CARACTERIZAÇÃO E INCORPORAÇÃO DE LODO DE
DECANTAÇÃO DE ESTACÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA
(E.T.A.) EM CERÂMICA VERMELHA

JEAN IGOR MARGEM

“Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais”.

Orientador: Prof. Carlos Maurício Fontes Vieira

Co-orientador: Prof. Sergio Neves Monteiro

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

DEZEMBRO - 2008

CARACTERIZAÇÃO E INCORPORAÇÃO DE LODO DE
DECANTAÇÃO DE ESTACÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA
(E.T.A.) EM CERÂMICA VERMELHA

JEAN IGOR MARGEM

“Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais”.

Aprovada em: 09 – 12 – 2008

Comissão Examinadora:

Prof. Carlos Maurício Fontes Vieira (D.Sc., Eng. e Ciências dos Materiais) - UENF
Orientador

Prof. Sergio Neves Monteiro (Ph.D., Eng. e Ciências dos Materiais) - UENF
Co-orientador

Prof. Jonas Alexandre (D.Sc., Eng. Civil) - UENF

Dra. Regina Coeli Paes Aquino (D.Sc., Eng. e Ciências dos Materiais) - CEFET

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais João e Helena (*in memoriam*), à minha esposa Danuzia, e as minhas filhas Helena, Marina e Marcella.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a DEUS PAI todo poderoso, fonte de toda minha inspiração e energia,

Ao carinhoso e indispensável apoio do professor Dr. Sergio Neves Monteiro, por sua visão, incentivo, credibilidade, e orientação na defesa desta dissertação.

Ao professor Dr. Carlos Maurício Fontes Vieira, pela compreensão diante das dificuldades que tive, pela disponibilidade em ajudar, e confiança em nossa capacidade mesmo nas horas difíceis, para a realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Jonas Alexandre, por todo o auxílio, incentivo e orientação durante a etapa experimental deste trabalho.

A professora Dra. Rosane Toledo Manhães, pela cooperação na realização da difração de raios-X do material estudado e pelas dicas que facilitaram bastante a conclusão desta dissertação.

A COPPE/UFRJ, pela disponibilidade do equipamento de microscopia eletrônica de varredura, imprescindível para análise microestrutural do material estudado.

A UENF, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro pela oportunidade oferecida para a realização do mestrado em engenharia e ciências dos materiais.

Aos meus amigos, Andre Veloso Ferreira e Charles C. de Souza pela amizade e companheirismo de sempre.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	X
RESUMO	XI
ABSTRACT	XII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Tratamento de água	3
2.2 . Lodos de ETA	9
2.2 .1. Classificação	9
2.2.2. Caracterização do lodo de ETA	11
2.2.3. Disposição final	15
2.2.4. Situação mundial	16
2.3. Resíduos na indústria cerâmica	18
2.3.1. Resíduos redutores de plasticidade e plastificantes	20
2.3.2. Resíduos fundentes	20
2.3.3. Resíduos combustíveis	21
2.3.4. Cinzas	21
2.4. Classificação dos resíduos redutores de plasticidade e plastificantes	21
2.5. Reciclagem de lodo de ETA em cerâmica vermelha	22
3. MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1. Materiais	34
3.2. Métodos	34
3.2.1. Caracterização das matérias-primas	34
3.2.1.1. Caracterização mineralógica	34
3.2.1.2. Caracterização química	34
3.2.1.3. Caracterização física	35
3.2.1.4. . Caracterização morfológica	35
3.2.2. Preparação das Massas e corpos de prova	35
3.2.3. Ensaio físicos e mecânicos nos corpos de prova	36

3.2.3.1. Densidade aparente	36
3.2.3.2. Retração linear	36
3.2.3.3. Tensão de Ruptura à Flexão	37
3.2.3.4. Absorção de água	37
3.2.4. Análise microestrutural	37
3.2.4.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	38
3.2.4.2. Difração de Raios-X (DRX)	38
3.2.4.3. Microscopia óptica (MO)	38
3.2.5. Classificação do Lodo de ETA	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1. Composição Mineralógica	39
4.2. Comportamento térmico e degradação por espectrometria de massa iônica do lodo	40
4.3. Composição química	43
4.4. Composição granulométrica	45
4.5. Comportamento físico e mecânicos dos corpos de prova	51
5. CONCLUSÕES	64
6. SUGESTÕES	65
7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Fluxograma de uma estação de tratamento de água.	4
Figura 2.2	Dosadores de coagulantes.	5
Figura 2.3	Floculador mecanizado.	5
Figura 2.4	Decantador de lodo automático.	6
Figura 2.5	Operação de lavagem dos filtros com fluxo ascendente.	7
Figura 2.6	Tanque de estocagem de lodo de ETA.	8
Figura 2.7	Filtro prensa desaguadora de lodo de ETA.	9
Figura 2.8	Lodo desidratado do filtro prensa.	9
Figura 2.9	Aterro sanitário da cidade de Cubatão-SP.	15
Figura 2.10	Disposição de lodos de ETAS nos EUA.	18
Figura 2.11	Blocos cerâmicos produzidos com o lodo de ETA Cubatão.	26
Figura 2.12	Comportamento térmico do resíduo de ETAs.	28
Figura 2.13	Retração linear de secagem de corpos cerâmicos.	29
Figura 2.14	Tensão de ruptura a flexão de corpos cerâmicos.	29
Figura 3.1	Fluxograma das etapas envolvidas na parte experimental.	33
Figura 4.1	Difratogramas de raios-X das matérias-primas.	40
Figura 4.2	Curvas de DTA/TG do lodo de ETA.	41
Figura 4.3	Curvas de ATD/TG/DTG da massa argilosa.	42
Figura 4.4	Distribuição de tamanho das partículas das matérias-primas.	46
Figura 4.5	Diagrama de Winkler com a localização das matérias-primas.	47
Figura 4.6	Micrografia de MEV do lodo de ETA.	48
Figura 4.7	Micrografia de MEV do lodo de ETA mapeamento EDS Al, Si e K	48
Figura 4.8	Micrografia de MEV do lodo de ETA com espectro de EDS.	49
Figura 4.9	Prognóstico de extrusão através dos limites de Atterberg com localização das matérias-primas.	51
Figura 4.10	Densidade a seco da massa argilosa em função do lodo de ETA	52
Figura 4.11	Corpos de prova queimados a 700, 900 e 1100°C das cerâmicas com 0 e 10% de lodo de ETA incorporado.	52
Figura 4.12	Absorção de água da massa de cerâmica vermelha em função do	54

teor de lodo de ETA incorporado e da temperatura de queima.

Figura 4.13	Retração linear da massa de cerâmica vermelha queimada em função do teor de lodo de ETA incorporado e da temperatura de queima.	54
Figura 4.14	Tensão de ruptura à flexão da massa de cerâmica em função do teor de lodo de ETA incorporado e da temperatura de queima	55
Figura 4.15	Difratogramas de raios-X da cerâmica com 0% de lodo de ETA queimada a 700, 900 e 1100°C.	56
Figura 4.16	Difratogramas de raios-X da cerâmica com 10% de lodo de ETA queimada a 700, 900 e 1100°C.	57
Figura 4.17	Micrografias de MO das cerâmicas com 0 (a,b, c) e 10% (d, e, f) lodo ETA queimadas a 700°C.	59
Figura 4.18	Micrografias de MO das cerâmicas com 0 (a,b, c) e 10% (d, e, f) lodo ETA queimadas a 900°C.	60
Figura 4.19	Micrografias de MO das cerâmicas com 0 (a,b, c) e 10% (d, e, f) lodo ETA queimadas a 1100°C.	61
Figura 4.20	Micrografias de MEV da cerâmica incorporada com 10% de lodo de ETA queimada a 700 (a), 900 (b) e 1100°C (c, d).	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Características do lodo da ETA de Imperatriz Leopoldina de São Leopoldo-RS	10
Tabela 2.2	Área superficial e distribuição de partículas de amostras do lodo da ETA Cubatão	11
Tabela 2.3	Composição do lodo (massa bruta) da ETA Cubatão segundo a norma NBR 10.004	13
Tabela 2.4	Resultados dos ensaios de lixiviação da ETA Cubatão realizados segundo a norma NBR 10005	13
Tabela 2.5	Resultados dos ensaios de solubilização da ETA Cubatão realizados segundo a norma NBR10006.	14
Tabela 2.6	Composição da cinza do lodo de Estação de tratamento de esgoto de Taipei (ROC)	24
Tabela 2.7	Composição das amostras e resistência mecânica à flexão em diferentes temperaturas de queima	32
Tabela 3.1	Composição das formulações estudadas	36
Tabela 4.1	Composição química das matérias-primas (% em peso)	43
Tabela 4.2	Metais potencialmente tóxicos no extrato solubilizado do lodo de ETA	44
Tabela 4.3	Plasticidade das matérias-primas.	50

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo caracterizar e avaliar o efeito da incorporação do lodo da operação de limpeza dos tanques de decantação de ETA, nas propriedades e na microestrutura da cerâmica argilosa, usada na fabricação de tijolos e telhas do pólo cerâmico da região Norte Fluminense. Testes de caracterização do resíduo foram feitos por difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), peneiramento e sedimentação, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG). Formulações foram preparadas com adições de 0, 3, 5 e 10% em peso do lodo em massa argilosa caulínica proveniente do município de Campos dos Goytacazes, RJ. A determinação das propriedades físicas e mecânicas tais como: retração linear, absorção de água e tensão de ruptura à flexão foi realizada em corpos de prova prensados uniaxialmente a 20MPa e queimados à 700, 900 e 1100°C. A microestrutura dos corpos de prova queimados foi avaliada por MEV, MO e DRX. Observou-se que a incorporação de até 10% em peso de resíduo, aumentou a absorção de água e diminuiu a resistência mecânica após a fase de queima da cerâmica. Isto acontece devido à elevada perda de massa do resíduo durante a etapa de queima. A reciclagem deste tipo de resíduo de ETA em cerâmica vermelha deve ser realizada em pequenas quantidades para não prejudicar a qualidade da cerâmica.

Os resultados mostraram que o resíduo gerado apresenta composição química e mineralógica similar as argilas.

Palavras-chave: argila; lodo de estação de tratamento de água; reciclagem; cerâmica vermelha

ABSTRACT

The main purpose of this work was to characterize and to evaluate the effect of the incorporation of the waterworks sludge of the decantation tanks of the WTP, in the properties and the ceramic clayey microstructure, used ceramics in the manufacture of bricks and roofing tiles of the North ceramic producing region from Rio de Janeiro state. Tests of characterization of the residue will be made by X-rays diffraction (XRD), of X-rays fluorescence (XRF), milled and sieved and sedimentation, microscopy electronic scanning (SEM), distinguishing and thermal behavior analysis (DBA and TBA). Specimens will be prepared with additions of 0, 3, 5 and 10 wt% of sludge incorporated into kaolinite clayey body proceeding from Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro. The determination of the physical properties and mechanical such as: linear shrinkage, water absorption and flexural rupture strength were determined through in specimens pressed to 20MPa and fired at 700, 900 and 1100°C. The microstructure of the fired bodies were evaluated by Microscopy Electronic Scanning (SEM), Optical Microscopy (MO) and X-ray Diffraction (XRD). Due the relatively elevated weight loss during firing stage, the waterworks sludge increasing the water absorption lightly and decreasing the mechanical resistance when incorporated with 10 wt%. The results showed that waterworks sludge has mineralogical and chemical composition similar to clay and the recycled must be done in low percentage in order to avoid damage the ceramic processing and the quality of the ceramic.

Keywords: clay; waterworks sludge; recycling; red ceramic

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

54/2008

Margem, Jean Igor

Caracterização e incorporação de lodo de decantação de estação de tratamento de água (E.T.A.) em cerâmica vermelha / Jean Igor Margem. – Campos dos Goytacazes, 2008.

xii, 73f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2008.

Orientador: Carlos Maurício Fontes Vieira.

Co-orientador: Sergio Neves Monteiro.

Área de concentração: Materiais e meio ambiente.

Bibliografia: f. 66-73

1. Argila 2. Lodo de estação de tratamento de água 3. Reciclagem 4. Cerâmica vermelha I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título

CDD 620.14098153

1. INTRODUÇÃO

O panorama do saneamento urbano mundial, demanda a responsabilidade de garantir a qualidade de vida de suas populações. No entanto, esta atividade em muitos países gera enormes quantidades de resíduos que são descartados diariamente nos corpos hídricos. Países como Taiwan (República Ocidental da China), na tentativa de controlar os grandes volumes de resíduos descartados pelas estações de tratamento de água (ETAs) realizam a incineração desses resíduos para reduzirem os seus pesos e volumes (WANG *et al.*, 2005).

O simples descarte que vem das unidades de decantação e filtração de estações de tratamento de água (ETA) acaba causando poluição no meio ambiente. Assim, esta prática deve ser evitada, devido ao alto grau poluidor gerado pelas contaminações, lançadas pelas intensas cargas orgânicas, que chegam a ser letais para a espécie humana. Desta forma, é necessário o emprego de tecnologias limpas que permitam o aproveitamento, ou reciclagem desses resíduos. Além dos problemas ambientais, seu manuseio e descarte representam um alto custo na operação das indústrias (RICHTER, 2004).

Entre as alternativas de disposição de resíduos usualmente utilizadas, podem-se incluir o lançamento direto em cursos de água, o lançamento ao mar, o lançamento na rede de esgotos sanitários, lagoas, aplicação ao solo, incineração e aterro sanitário (RICHTER, 2004). Outras aplicações estão sendo investigadas para a disposição final do lodo de ETA, como por exemplo, o uso na construção civil, em cimento, e em cerâmica vermelha (HOPPEN, *et al.*, 2005).

Resíduos sólidos das mais diversas atividades industriais podem ser incorporados em argilas para fabricação de produtos de cerâmica vermelha. Essa prática tornou-se bastante investigada no meio científico, por apresentar uma alternativa para a destinação final ambientalmente correta, além de possibilitar a inertização de seus elementos potencialmente tóxicos (DONDI *et al.*, 1997a). Além da contribuição para o meio ambiente, outro aspecto favorável à incorporação em massa de resíduos industriais em cerâmica vermelha, é o fato de que a composição da massa argilosa pode tolerar a presença de diversos tipos de materiais, mesmo em quantidades relativamente elevadas. Neste caso, ele pode contribuir na economia de matéria-prima, reduzindo a quantidade de argila

utilizada, fazendo com que este recurso não renovável torne-se mais duradouro (JONKER & POTGIETER, 2005).

1.1. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar a possibilidade da utilização do lodo proveniente de uma estação de tratamento de água na composição de massa de cerâmica vermelha.

Os objetivos específicos desta pesquisa são:

- Determinar as características físicas, químicas, mineralógicas e morfológicas do lodo investigado.
- Avaliar o efeito da incorporação de até 10% em peso na trabalhabilidade/plasticidade e nas propriedades físicas e mecânicas de corpos cerâmicos queimados em temperaturas de 700, 900 e 1100° C.
- Investigar a microestrutura dos corpos cerâmicos queimados e correlacioná-la com as propriedades físicas e mecânicas obtidas.
- Identificar a quantidade ideal de lodo de ETA a ser incorporada a massa cerâmica.

1.2. JUSTIFICATIVAS

Entre as principais justificativas deste trabalho estão:

- Contribuir tanto para o aspecto, quanto para a qualidade e para o custo do produto final da cerâmica vermelha produzida no município de Campos dos Goytacazes que é um dos maiores produtores de cerâmica vermelha do Brasil.
- Uma importante tendência tecnológica verificada nos últimos anos é a incorporação de resíduos nas massas de cerâmica vermelha. O sucesso desse processo de agregação de resíduos pode resultar em ganhos, tanto de natureza ambiental, auxiliando na preservação do meio ambiente, promovendo-se o uso de materiais com problemas de destinação, como também econômicos, para os fornecedores de resíduos e para a indústria cerâmica consumidora.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Tratamento de água

Atualmente, tornou-se fundamental o condicionamento da água bem como o tratamento das águas servidas. Esta questão é motivo de preocupação para as autoridades municipais, estaduais e federais da maior parte dos países do mundo.

As autoridades envolvidas nesse processo reconhecem com clareza a importância da preparação conveniente da água para a indústria química. Para o engenheiro químico, os rejeitos de águas industriais, constituem um problema complicado e difícil. Apesar da solução do problema ser específica para cada indústria ou cada fábrica, é possível enunciar alguns princípios gerais como: aumentar a reutilização das águas servidas. Controlar a poluição e, se for possível, recuperar na fonte os subprodutos para diminuir a despesa do tratamento. Acumular os rejeitos de forma a manter a poluição num nível mínimo ou diminuir os custos da neutralização (SHREVE e BRINK, 1977).

O tratamento das águas de abastecimento das cidades faz-se necessário para se ter água asséptica e potável (TEBBUT, 1998). Antes do tratamento generalizado das águas de abastecimento, as epidemias, especialmente a febre tifóide, eram provocadas pela água contaminada. Os requisitos necessários para um suprimento de água seguro são a ausência de microorganismos patogênicos e sólidos em suspensão. É também desejável, embora não imprescindível, que a água seja branda e não tenha gosto ou cheiro desagradável.

No Brasil, o padrão de controle de qualidade durante o tratamento de água aplicado nas ETAs convencionais, atende rigorosamente as exigências legais da Portaria MS 518/2004 da Organização Mundial de Saúde, para a tranqüilidade da população que utiliza um produto controlado, e para as indústrias que muitas vezes necessitam de qualidade proporcional às exigências operacionais dos seus setores produtivos.

O crescimento da demanda por água potável tem implicado em um aumento da quantidade de resíduos nas ETAs. Estes resíduos embora sejam gerados por processo erosivo do solo nos mananciais a montante, requerem tratamento químico que cumpra as seguintes etapas do processo: represamento,

coagulação, floculação, decantação, filtração, correção de pH, fluoretação e desinfecção (FIGURA 2.1). Estas sete etapas estão descritas a seguir:

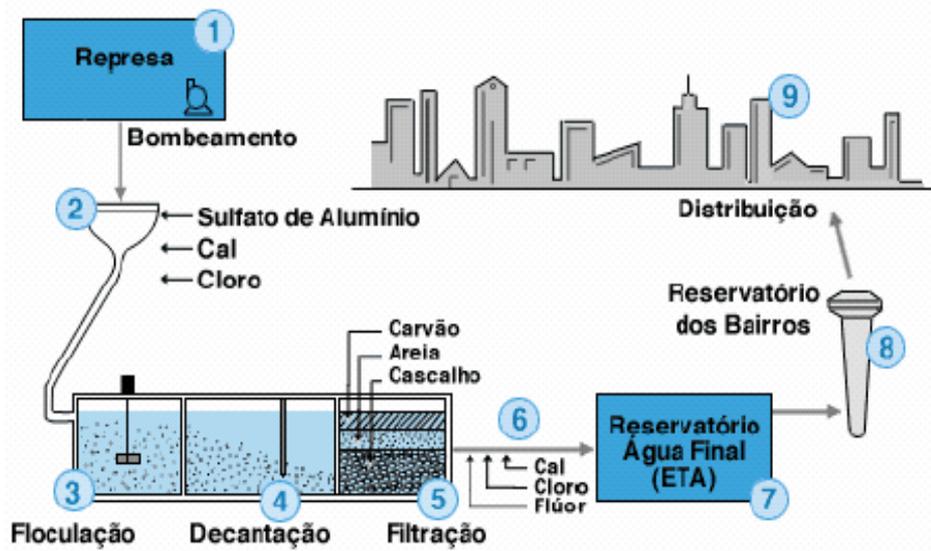


Figura 2.1 – Fluxograma de uma estação de tratamento de água (SABESP, 2002).

1. Represamento

A água é aduzida do manancial, em seguida bombeada até um tanque, onde se processam as fases do tratamento.

2. Coagulação:

Após o bombeamento da água proveniente da represa (item 1), inicia-se o processo químico onde é adicionada uma substância conhecida como coagulante. Geralmente utiliza-se como coagulante o sulfato de alumínio ferroso ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) ou o cloreto férrico (FeCl_3), cal e cloro, que promovem a desestabilização das partículas em suspensão na água, arrastando os colóides (partículas com diâmetro entre 0,1 e 0,001 μm) que crescerão para em seguida se precipitar, num mecanismo denominado varredura. A reação ocorre em poucos segundos e a quantidade de coagulante adicionada varia conforme a vazão ou a qualidade da água.

A FIGURA 2.2 mostra o local com finalidade química de uma ETA, onde é preparada e aplicada coagulante por meio de dosadores automatizados.



Figura 2.2 – Dosadores de coagulantes da ETA.
Fonte: SABBAG e MORITA (2003).

3 - Floculação:

Nesta etapa, as partículas de impurezas em formas de flocos, serão agrupadas nos floculadores, os quais mantêm a água em movimento de fraca turbulência. Conforme as impurezas e as outras partículas sólidas em suspensão colidem, elas se aglomeram, aumentando de tamanho e densidade. Em cada câmara de floculação a água é forçada a passar por três gradientes de velocidade (alta, média e baixa), tendo geralmente como tempo de detenção cerca de 25 minutos, adequando assim, o fluxo de água para o processo de decantação.

Na FIGURA 2.3 observa-se, os tanques da ETA semelhantes ao de Itaperuna, como exemplo do processo automatizado de floculação.



Figura 2.3 – Floculador mecanizado da ETA.
Fonte: SABBAG e MORITA (2003).

4 - Decantação:

Após a floculação, observa-se a formação de flocos de sulfato de alumínio ou cloreto férrico contendo as impurezas que sedimentarão no decantador, facilitando a filtração. A turbulência provocada pelo floculador não se propaga para o decantador, pois há separação física feita por uma cortina de madeira, ou difusor. Nos decantadores, os flocos depositam, formando uma camada de lodo que, manualmente ou através de raspadores, é arrastada para um poço e bombeada para o canal de águas residuárias da estação. O grande problema é o destino final desse resíduo, pois a maioria das ETAs do Brasil acaba por lançar estes lodos nos corpos d'água mais próximos, o que realmente não é uma medida considerada ecologicamente correta.

Na FIGURA 2.4 pode-se visualizar o fundo limpo do decantador de ETA, vazio após sua limpeza por raspadores automatizados.

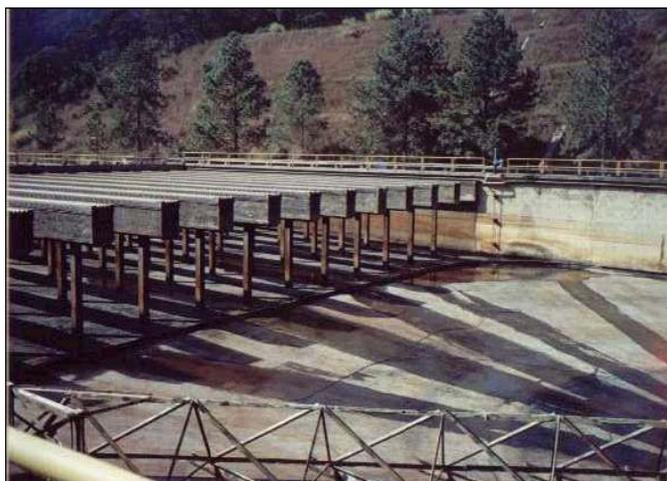


Figura 2.4 – Decantador com raspador de lodo automático. Fonte: SABBAG e MORITA (2003).

5. Filtração:

Os filtros têm a função de remover as impurezas e partículas em suspensão na água que não foram removidas no decantador. Em algumas ETAs, antes de passar pelos filtros, a água passa por um ponto de convergência dos canais, onde estão localizados misturadores que aplicam cloro (ocorrendo a intercloração), cal, polieletrólito e outros produtos. O meio filtrante é composto por carvão antracito, areia e pedregulho. A lavagem dos filtros ocorre a cada 12 horas, feita com água pressurizada, chamada de água de lavagem dos filtros.

Na FIGURA 2.5 mostra a lavagem contra-corrente do filtro da ETA de Itaperuna, durante a operação de limpeza do seu leito filtrante.

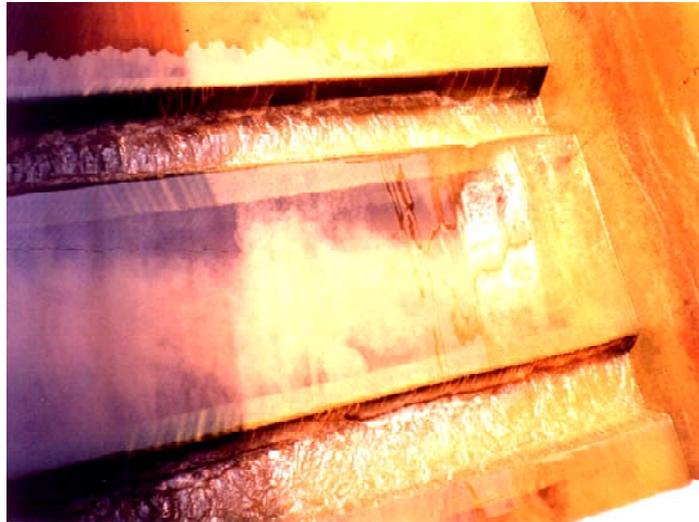


Figura 2.5 – Operação de lavagem dos filtros com fluxo ascendente. ETA de Itaperuna.
Fonte: MARGEM *et al.*, 2007.

6. Fluoretação, Desinfecção e Correção do pH:

A fluoretação visa a proteção do esmalte dos dentes da população, para isso são adicionados compostos de flúor às águas para abastecimento público. Além desses compostos usados na fluoretação, pode ser utilizado também, um leito de carvão ativado na etapa de filtração para remover compostos causadores de sabor e odor na água.

No intuito de remover microrganismos patogênicos é realizado o processo de desinfecção usando-se cloro no início do tratamento (pré-cloração), na água decantada (inter-cloração) e na água filtrada (pós-cloração). O cloro também auxilia na redução da cor, do gosto e do odor da água, além de reduzir e mesmo evitar o crescimento de matérias orgânicas no meio filtrante e nas paredes dos decantadores.

O processo de correção do pH é necessário, tendo em vista, o grau de acidez provocado pela coagulante na etapa inicial do tratamento. Existem três pontos de aplicação de carbonato ou hidróxido de sódio: na água bruta, na água decantada e no canal de água filtrada, correspondendo respectivamente à pré-alcalinização, interalcalinização e à pós-alcalinização. Tais etapas visam o ajuste

do pH final, a facilitação da remoção de compostos indesejáveis e a diminuição do ataque, por acidez da água às tubulações e redes de distribuição.

Após esses cinco processos a água, já denominada tratada, é bombeada por meio de uma tubulação adutora de água tratada, abastecendo um grande reservatório **(item 7)**, responsável pela reserva e distribuição de água potável ao reservatório dos bairros **(item 8)** que mantém a rede distribuidora **(item 9)** pressurizada.

A purificação e o abrandamento da água acabam produzindo o lodo de ETA, podendo ser realizados por métodos diferentes, dependendo da finalidade a que se visa. Purificação se refere à remoção de matéria orgânica e de micro organismos da água. O abrandamento é o termo que se aplica aos processos que removem ou reduzem a dureza da água. A dureza da água está associada a quantidades inconvenientes de sais de cálcio de magnésio usualmente presentes como bicarbonatos, cloretos ou sulfatos. A clarificação pode ser muito importante e pode combinar-se com o abrandamento a frio por precipitação (DACACH, 1991).

A figura 2.6 mostra um tanque de estocagem de lodo de ETA. Nesse tanque, o resíduo acumulado se adensa, por gravidade, sendo removido pela parte do fundo e bombeado para as máquinas de desidratação. .



Figura 2.6 – Tanque de estocagem de lodo da ETA. Fonte: SABBAG e MORITA (2003).

As figuras 2.7 e 2.8 mostram um exemplo de filtro prensa, onde ocorre a adição de um polímero aniônico que faz o condicionamento do lodo para facilitar sua desidratação. Isto é indispensável para reduzir o volume a ser transportado

para a destinação final. Lançados em uma esteira transportadora, os lodos desidratados são encaminhados a uma caçamba receptora para disposição final.



Figura 2.7- Filtro prensa desaguadora de lodo da ETA. Fonte: SABBAG e MORITA (2003).



Figura 2.8 - Lodo desidratado do filtro prensa. Fonte: SABBAG e MORITA (2003).

2.2 - Lodos de ETA

2.2.1 Classificação

Segundo PANDIT, DAS (1998) existem 2 tipos de lodo de estações de tratamento:

1. Lodo proveniente do abrandamento da água.
2. Lodo gerado pelo tratamento convencional

2.2.1.1. Lodo proveniente do abrandamento da água:

Contém principalmente carbonato de cálcio e precipitados de hidróxido de magnésio com algumas substâncias orgânicas e inorgânicas. Esse lodo é de fácil desidratação.

2.2.1.2. Lodo proveniente do tratamento convencional:

Como demonstração de lodo de ETA gerado por tratamento convencional, o lodo gerado pela ETA Imperatriz Leopoldina em São Leopoldo/RS tem aparência gelatinosa e contém altas concentrações de alumínio ou sais de ferro com misturas de materiais orgânicos, inorgânicos e precipitados de hidróxidos dos coagulantes. Sua composição é verificada na Tabela 2.1, bem como, a porcentagem de cada constituinte. Este lodo é produzido nas operações de clarificação e na lavagem dos filtros, sendo sua desidratação uma tarefa difícil. Atualmente, as ETAs recirculam as águas de lavagem dos filtros, sem nenhum pré-tratamento. Segundo o projeto "Reciclagem do resíduo (lodo) da estação de tratamento de água do município de São Leopoldo-RS visando a produção de componentes cerâmicos" (SANTOS *et al.*, 2001), os lodos foram classificados como RESIDUOS CLASSE II, NÃO INERTE e NÃO PATOGENICO, e apresenta as seguintes características:

Tabela 2.1 – Características do lodo da ETA Imperatriz Leopoldina de São Leopoldo, RS (SANTOS *et al.* 2001).

COMPOSIÇÃO QUÍMICA	LODO DA ETA (%)
SiO ₂	34.80
Al ₂ O ₃	22.30
TiO ₂	0.94
Fe ₂ O ₃	6.60
CaO	0.40
K ₂ O	0.57
Na ₂ O	0.23
MgO	0.69
MnO	0.17
S (ppm)	2990
FeO	2.90

2.2.2. Caracterização do lodo de ETA

De acordo com o esperado, foram realizadas cinco análises por difratometria de raios-X através método do pó para a identificação das fases cristalinas (SANTOS *et al.*, 2001). Os resultados mostraram que o lodo da ETA Cubatão é composto, basicamente, de mica, goetita, quartzo, calcita e caulinita.

Quanto a composição granulométrica, o lodo da ETA Cubatão é constituído de partículas com área superficial específica variando de 0,25 a 0,33 m²/g e diâmetro médio de partículas de 38 a 51 µm, apresentando as características superficiais de um silte, cuja área superficial específica esta compreendida entre 0,01 e 10 m²/g e diâmetro media de partículas de 4 a 64 µm, (UNESCO, WHO, UNEP, 1992).

O lodo de ETA Cubatão possui de 3 a 6 % de partículas com diâmetros inferiores a 2 µm, 60 a 70% com diâmetros entre 2 e 20 µm e de 30 a 40% com diâmetros superiores a 20 µm. Portanto, sozinho, não pode ser utilizado para produzir blocos cerâmicos. No entanto, existe a possibilidade de incorporá-lo a argila plástica, devido a sua composição mineralógica e granulométrica.

A Tabela 2.2 apresenta as áreas superficiais bem como a distribuição das partículas encontradas em diferentes amostras do lodo da ETA Cubatão:

Tabela 2.2 – Área superficial e distribuição de partículas de amostras do lodo da ETA Cubatão. (SABBAG e MORITA, 2003).

Amostra de lodo	Área superficial (m ² /g)	Distribuição de partículas (%)		
		Diâmetro ≤ 2 µm	Diâmetro entre 2 e 20 µm	Diâmetro ≥ 20 µm
1	0,3160	4,9	68,5	26,6
2	0,2711	4,0	59,1	36,9
3	0,3298	5,8	65,9	28,4
4	0,3061	4,5	68,3	27,2
5	0,2488	2,9	60,9	36,1

Com relação à matéria orgânica, os resultados mostram que a argila utilizada na indústria cerâmica possui de 0,15 a 0,18% de carbono orgânico, enquanto o lodo da ETA Cubatão, de 5,5 a 8,1%. Devido ao baixo teor de carbono na matéria prima da indústria cerâmica é necessária a adição de 2,4% de coque como fonte de matéria orgânica, para melhorar a plasticidade da massa e a resistência mecânica dos blocos cerâmicos, bem como facilitar a

queima nos fornos e reduzir o consumo de combustíveis. O lodo de ETA Cubatão poderia substituir total ou parcial o coque.

Os teores de sólidos secos da argila e do lodo foram de 76% e 18 a 20% respectivamente. Em relação aos voláteis, estes estiveram na faixa de 3 a 5% para as amostras de lodo, e em torno de 3% para as de argila. Embora esta determinação seja utilizada para quantificar a matéria orgânica do lodo (AWWA, 1990), os resultados obtidos do lodo da ETA Cubatão mostraram que este parâmetro deferiu muito do teor de carbono orgânico nas amostras analisadas.

A Tabela 2.3 apresenta os resultados relativos aos ensaios na massa bruta, no lixiviado e no solubilizado e a Tabela 2.4 apresenta os resultados relativos aos ensaios na massa bruta, no lixiviado e no solubilizado.

Tabela 2.3 – Composição do lodo (massa bruta) segundo a norma NBR 10.004.

Parâmetro	Unidade	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Arsênio	mgAs/kg	<3,0	<3,3	<3,3
Bário	mgBa/kg	<20,1	<19,8	76,3
Cádmio	mgCd/kg	<1,0	<1,1	<1,1
Chumbo	mgPb/kg	<20,1	<20,1	<19,8
Cianeto	mgCN/kg	<0,2	<0,2	<0,2
Cobre	mgCu/kg	2,0	12,8	16,0
Cromo Total	mgCr/kg	9,8	<0,6	<28,5
Cromo Hexavalente	mgCr/kg	<0,5	<30,8	1,1
Fenol	mgC ₆ H ₆ OH/kg	1,9	<3,1	<3,0
Mercúrio	mgHg/kg	<0,4	<0,3	<0,25
Níquel	mgNi/kg	3,9	<1,9	<2,0
Óleos e Graxas	%	0,9	0,03	0,07
pH	-	7,2	7,6	7,9
Selênio	mgSe/kg	<8,1	<7,6	<7,8
Zinco	mgZn/kg	11,8	8,6	24,5
Berílio	mgBe/kg	<2,0	<2,0	<2,0
Vanádio	mgV/kg	<335	<329	<328
Líquidos livres	mL/100 g	0	0	0
Umidade	%	26,5	78,2	80,1

Tabela 2.4 – Resultados dos ensaios de lixiviação realizados segundo a norma NBR 10005.

Parâmetro	Unidade	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Arsênio	mgAs/L	<0,017	<0,017	<0,017
Bário	mgBa/L	<0,10	0,35	<0,10
Cádmio	mgCd/L	<0,005	<0,005	<0,005
Chumbo	mgPb/L	0,4	<0,10	<0,10
Cobre	mgCu/L	<0,01	<0,01	<0,01
Cromo Total	mgCr/L	<0,05	<0,05	<0,05
Fluoreto	mgF ⁻ /L	1,5	2,1	0,84
Mercúrio	mgHg/L	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Níquel	mgNi/L	<0,01	<0,01	<0,01
Prata	mgAg/L	<0,005	<0,005	<0,005
Selênio	mgSe/L	<0,02	<0,02	<0,02
Zinco	mgZn/L	0,1	0,10	0,05
Vanádio	mgV/L	<1,70	<1,70	<1,70

A Tabela 2.5 apresenta os resultados relativos aos ensaios na massa bruta, no lixiviado e no solubilizado.

Tabela 2.5 – Resultados dos ensaios de solubilização realizados segundo a norma NBR 10006.

Parâmetro	Unidade	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Alumínio	mgAl/L	<0,20	<0,20	<0,20
Arsênio	mgAs/L	<0,017	<0,017	0,021
Bário	mgBa/L	<0,05	<0,05	<0,05
Cádmio	mgCd/L	<0,002	<0,002	<0,002
Chumbo	mgPb/L	0,08	<0,05	<0,05
Cianeto	mgCN/L	<0,007	<0,007	<0,007
Cloretos	mgCl/L	26	37	18
Cobre	mgCu/L	<0,005	<0,005	<0,005
Cromo Total	mgCr/L	<0,02	<0,02	<0,02
Dureza Total	mgCaCO ₃ /L	110	112	135
Fenol	mgC ₆ H ₅ OH/L	0,2	<0,001	<0,001
Ferro	mgFe/L	0,2	<0,03	<0,03
Fluoretos	mgF/L	0,1	3	3
Manganês	mgMn/L	0,2	0,07	0,07
Mercurio	mgHg/L	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Níquel	mgNi/L	<0,002	<0,005	<0,005
Nitrato	mgN-NO ₃ ⁻ /L	0,05	0,1	0,1
pH		7,4	7,6	8,0
Prata	mgAg/L	<0,002	<0,002	<0,002
Selênio	mgSe/L	<0,01	<0,01	<0,01
Sódio	mgNa/L	6	3	7
Sulfato	mgSO ₄ ³⁻ /L	8	14	4
Surfactantes	mgMBAS/L	1	<0,04	<0,04
Zinco	mgZn/L	<0,02	0,1	0,02
Vanádio	mgV/L	<0,85	<0,85	<0,85

Todos os compostos determinados na massa bruta e no lixiviado apresentaram teores/concentrações abaixo das preconizadas pela NBR 10004. Nos ensaios de solubilização, as concentrações de chumbo, fenol, manganês e surfactantes foram ultrapassadas apenas na amostra 1.

As amostras 2 e 3 apresentaram concentrações de fluoretos acima dos limites estipulados pela norma brasileira.

Segundo (SANTOS *et al.*, 2001) como a temperatura do forno na cerâmica é em torno 900°C e os pontos de ebulição do chumbo, do alumínio, do manganês e do cobre, que estiveram presentes na água bruta e no lodo, são, respectivamente, 1744; 2450; 2097°C; 2595°C, provavelmente, estes não seriam volatilizados no forno da cerâmica, permanecendo nos blocos.

2.2.3. Disposição final

A seguir serão apresentadas algumas situações relativas à disposição no solo de resíduos de ETA, gerados no processo de clarificação durante a etapa de tratamento de água.

O Estado de São Paulo, apesar de ainda possuir muitos municípios em condições inadequadas de disposição em aterros, tem melhorado, diminuindo de 50,4%, em 1999, para 29,8% de municípios inadequados em 2002 (CETESB, 2002b).

A figura 2.9 mostra a disposição em aterro sanitário dos resíduos sólidos urbanos em Cubatão/SP, como os resíduos gerados em indústrias, na limpeza de vias públicas, podas de árvores e vegetação, limpeza de córregos, etc. Os aterros podem ser construídos em áreas públicas ou privados, mas o lodo a ser disposto deve conter de 15 a 30% de sólidos secos. No caso de lodo rico em alumínio, a técnica de aterro exige que o teor de sólido seja de, no mínimo, 25%. Em baixos teores de sólidos, a aplicação no solo é mais apropriada, sendo que não são usadas mais de 20 toneladas de lodo desidratado.



Figura 2.9 - Aterro sanitário da cidade de Cubatão-SP. Fonte: SABBAG e MORITA (2003).

Outro método de disposição de resíduos sólidos é a incineração, que reduz até 85% o peso e até 95% o volume. No entanto é um tratamento caro visto que o incinerador deve funcionar em temperaturas elevadas que possibilitem a queima total dos resíduos sólidos e a sua transformação em material estável e inofensivo. Além disso, o incinerador deve permitir a

utilização adequada de métodos de retenção do material particulado e gases nocivos, evitando a transferência para a atmosfera dos metais que não são eliminados e se concentram nas cinzas ou são volatilizados. No Brasil, a maior parte das empresas encontram-se operando em São Paulo.

Atualmente ainda é comum as ETAs lançarem seus efluentes oriundos de coaguladores, decantadores e filtros em cursos d'água próximos a planta de tratamento e purificação (OLIVEIRA *et al.* 2004).

2.2.4. Situação Mundial

2.2.4.1. França

ADLER (2002) apresentou os resultados de um inventário que tinha por objetivo levantar as capacidades das ETAs, os produtos químicos utilizados, a produção de lodos, seu teor de sólidos, a legislação ambiental aplicável e o gerenciamento dos lodos gerados nas ETAs francesas. O levantamento mostrou que 96% das 26.680 ETAs captavam água subterrânea e apenas 4% possuíam manancial superficial. A maioria das ETAs francesas é de pequeno porte (vazão inferior a 500 m³/h) e a produção de lodo em 384 ETAs é, em média, de 175 t/dia. Quanto à disposição final dos lodos, 30% lançavam em sistemas públicos de esgotos, 13% dispunham em aterros sanitários, 6% aplicavam os lodos no solo e 53 % possuíam outras formas de disposição, entre elas, compostagem, construção de diques e incorporação em materiais de construção civil.

2.2.4.2. Noruega

Segundo PAULSRUD *et al* (2002), na Noruega, as formas de disposição usuais de lodos de ETAs são:

- Descarga nos corpos d'água;
- Descarga nos sistemas públicos de esgotos;
- Aterros sanitários;
- Recuperação de produtos químicos;
- Co-disposição com lodos de estações de tratamento de esgotos;
- Aplicação no solo.

Até recentemente, os lodos das ETAs norueguesas ou eram descarregados nos corpos d'água diretamente, ou em sistemas públicos de

esgotos. Esta última solução era aplicada no caso de ETAs localizadas próximas às estações de tratamento de esgotos, que tivessem condições de receber os lodos. No entanto, este quadro tem sido alterado devido à crescente deterioração da qualidade da água bruta (problemas de gosto e odor) e ao impacto das descargas de lodos de ETAs nos corpos d'água receptores (baixo pH, altas concentrações de alumínio).

A disposição em aterros tem sido abandonada por imposição de recente legislação europeia, que proíbe este tipo de prática. A quantidade de lodo produzido nas ETAs da Noruega é pequena e não torna a recuperação de coagulantes uma alternativa economicamente viável. Portanto, o enfoque tem sido na aplicação no solo e nos usos benéficos.

2.2.4.3. Holanda

Segundo Sombekke; Koppers (1992) APUD HORTH et al. (1994), em 1989, 2% dos lodos gerados em ETAs holandesas são descarregados diretamente nos corpos d'água, 51% encontravam-se estocados devido ao alto teor de arsênio presente no mesmo; maior que 50 mg/kg de sólidos secos, 37% são dispostos em aterro sanitário, 7% usados para controle de gás sulfídrico e 12% na agricultura. O controle do gás sulfídrico é realizado descarregando diretamente o lodo no sistema de coleta de esgotos (2 casos), transportando o lodo e introduzindo-o nos digestores ou nos lavadores de gases das ETEs (12 casos) e inserindo o lodo em uma estação de tratamento de águas residuárias de um curtume.

O maior volume de lodo de ETA (de 0,5 a 1,0% do volume tratado) é produzido na maioria das vezes, nas unidades de decantação e filtração, que geralmente apresentam formato retangular e de fluxo longitudinal. Na limpeza manual que se realiza em média, a cada 40 a 45 dias, consiste na remoção do lodo com jatos de água de mangueiras, que por gravidade é acumulado, para em seguida dependendo da ETA, seguir para sua disposição final.

A lavagem dos filtros é feita com água em contra corrente auxiliada por uma lavagem superficial ou pela injeção de ar, ocorrendo a cada 12 horas. Os lodos dos filtros e decantadores seguem para o tanque de estocagem, para em seguida alcançarem um tanque de adensamento.

2.2.4.4. Estados Unidos

Nos EUA a incineração é um processo muito utilizado. Atualmente existem em operação aproximadamente 170 incineradores. Trata-se de um método de tratamento que se utiliza da decomposição térmica via oxidação com o objetivo de tornar um resíduo menos volumoso, menos tóxico ou atóxico, ou ainda eliminá-lo, convertendo-o em gases ou resíduos incombustíveis.

A FIGURA 2.10 demonstra o percentual de utilização de lodo de ETAs em diversas aplicações pelo E.U.A.

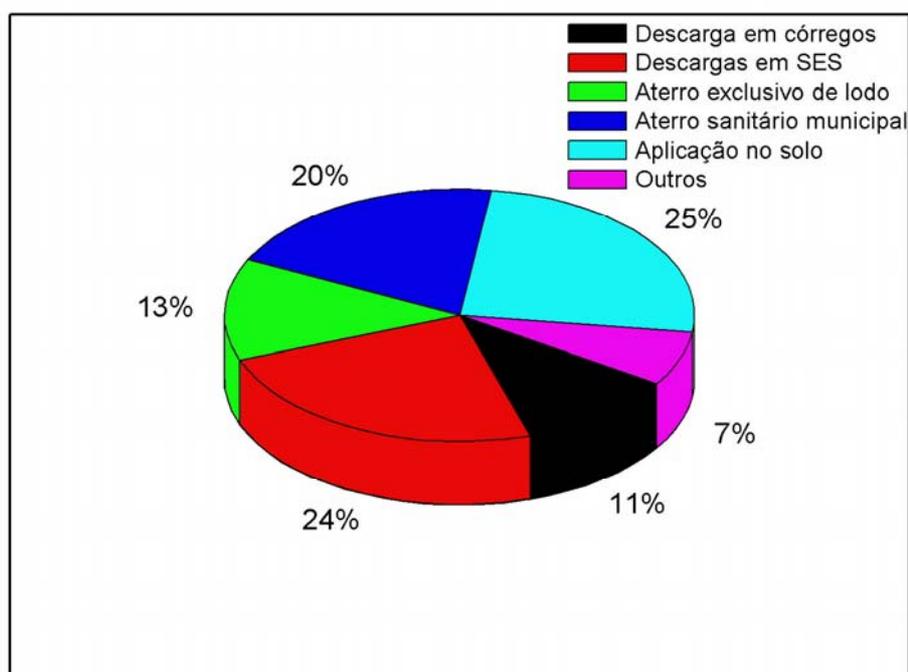


Figura 2.10 – Disposição de lodos de ETAs nos EUA (CORNWELL *et al.*, 2000).

2.3. Resíduos na indústria cerâmica

Antes de ser abordada a questão de resíduos incorporados na indústria cerâmica é importante apresentar a classificação dos resíduos. Na aplicação da norma brasileira regulamentadora (NBR), um resíduo é considerado perigoso quando apresenta pelo menos uma das seguintes propriedades: corrosividade, reatividade, inflamabilidade, toxicidade ou patogenicidade. Ao definir resíduos perigosos a norma faz menção aos seus diferentes anexos bem como às demais

normas relacionadas a NBR10004 (ABNT, 2004a) para o estabelecimento de uma correta classificação. São os casos da NBR10005 (ABNT, 2004b), relativa ao procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos, a NBR10006 (ABNT, 2004c), relativa ao procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos, e a NBR 10007 (ABNT, 2004d), referente à amostragem de resíduos sólidos.

O objetivo da norma é classificar os resíduos sólidos quanto aos riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que estes possam ser gerenciados adequadamente (NÍQUEL, 2004).

A classificação para o gerenciamento dos resíduos na nova NBR 10004 (ABNT, 2004a) estabelece dois grupos: os da Classe I, Perigosos, e os da Classe II, Não perigosos, sendo que esses últimos estão subdivididos em Classe IIA, Não inertes e Classe IIB, Inertes, removendo a antiga classificação dos resíduos de classe III (não perigosos inertes). Outro aspecto importante é a questão do laudo de classificação, do qual deve fazer parte a indicação da origem do resíduo com a identificação das matérias-primas e insumos, como etapa decisiva para a sua classificação.

Neste laudo deve constar a descrição do processo de segregação e a descrição do critério adotado na escolha de parâmetros analisados, quando for o caso, incluindo os resultados de análises laboratoriais (NÍQUEL, 2004).

A indústria cerâmica está entre as indústrias que mais reciclam resíduos industriais e urbanos; isto é devido a sua grande produção que facilita a incorporação de vários resíduos, além das suas propriedades físicas e mecânicas.

O aproveitamento de resíduos industriais não é novidade e vem ocorrendo em vários países. São três as principais razões que levam um país a reciclar seus resíduos: o esgotamento de matéria – prima, o aumento do volume dos resíduos e a necessidade de compensar o desequilíbrio provocado pela alta do petróleo (WENDER e BALDO, 1998). Vários são os resíduos industriais absorvidos pela indústria cerâmica, podendo-se citar os resíduos de mineração, da indústria do papel e celulose, metalúrgica, energética entre outros.

A heterogeneidade da argila tradicional possibilita a incorporação de vários tipos de resíduos (exemplos: papel, da indústria têxtil, do refino de petróleo, resíduos urbanos e etc.), com um pequeno sacrifício nas propriedades do produto final SEGADÃES *et al.*, (2004). Deve-se ressaltar, entretanto, que alguns tipos de

resíduos podem melhorar o processamento e a qualidade da cerâmica. Devido à composição variada das massas argilosas e da sua plasticidade é possível a incorporação de diversos tipos de resíduos, com o objetivo de reduzir os resíduos provenientes de atividades diversificadas DONDI *et al.* (1997b).

Através das características dos resíduos provenientes destas atividades, quanto à incorporação às massas cerâmicas, pode-se classificá-los em:

1. Resíduos redutores de plasticidade e plastificantes;
2. Resíduos fundentes;
3. Resíduos combustíveis;
4. Cinzas.

A seguir são descritos estes diferentes resíduos.

2.3.1 Resíduos redutores de plasticidade e plastificantes

Estes resíduos caracterizam-se por serem materiais que quando adicionados as massas de cerâmicas, provocam a redução de sua plasticidade geral. Eles são provenientes das indústrias de mineração, beneficiamento mineral, apresentando composição química e granulométrica bastante variável, dependendo da origem do material. As quantidades de resíduos redutores de plasticidade incorporados as massas cerâmicas podem variar bastante, provocando mudanças nas propriedades mecânicas, retração linear e absorção de água (SABRAH *et al.*, 1987).

2.3.2 Resíduos fundentes

Os resíduos fundentes são aqueles que diminuem o ponto de fusão das massas cerâmicas, representando um ganho energético de combustível para a queima das massas cerâmicas MONTANO *et al.* (2001) ou a formação de fase vítrea com características adequadas ao processo cerâmico. Esses resíduos são geralmente provenientes da lama de esmaltação das cerâmicas e dos rejeitos da indústria mecânica e metalúrgica, tendo uma composição sílica-alumina >50% com porcentagens variáveis de metais pesados, alcalinos e alcalinos-terrosos.

2.3.3 Resíduos combustíveis

Os resíduos combustíveis em geral possuem elevada quantidade de matéria orgânica que, quando queimados, provocam reações exotérmicas, com a liberação de calor para o processo. Esta categoria inclui resíduos de estações de tratamento de água, de rejeitos urbanos, de resíduos de exploração de carvão, resíduo de indústria têxtil e de curtume, resíduos derivados da extração e refino de petróleo e da indústria de papel e madeira. O inconveniente provocado pela utilização de resíduos combustíveis é a liberação de gases, alguns podendo ser tóxicos, e o aumento da porosidade do material depois de queimado, (AMARAL E DOMINGUES, 1991).

2.3.4 Cinzas

São resíduos provenientes da queima de produtos com elevado teor de carbono, produzindo matéria inorgânica que não tem propriedades combustíveis. Pode-se citar com exemplo, a incineração de lixo urbano com objetivo de gerar energia, bem como reduzir o volume e a massa desses resíduos economizando espaço e promovendo a desinfecção do aterro com a queima da matéria orgânica (BARBIERI *et al.*, 2000).

2.4. Classificação dos resíduos redutores de plasticidade e plastificantes

Estes resíduos são provenientes das indústrias de mineração e beneficiamento das rochas graníticas, já tendo sido verificada sua aplicabilidade em torno de 10 a 20% na produção de tijolos e revestimentos e na confecção de argamassas (FREIRE & MOTTA, 1995; VIEIRA *et al.*, 1999; NEVES *et al.*, 2000), estão sendo largamente estudados em virtude do grande impacto ambiental provocado quando descartados indiscriminadamente na natureza e do enorme potencial que possuem como matérias-primas cerâmicas.

Em geral esses resíduos são descartados em lagos, rios, faixas de domínio de rodovias e ao redor das mineradoras (ou empresas de beneficiamento) causando uma série de agressões à fauna e flora, bem como à saúde da população, principalmente quando se encontra em forma seca e pulverulenta.

Os resíduos da extração de ardósia, que se mostram adequados à produção de peças por colagem; os provenientes de esteatitos e pedra sabão, potencialmente utilizáveis na fabricação de revestimentos cerâmicos; os resíduos argilosos em geral, que podem compor a formulação de composições para a produção de telhas, tijolos e revestimentos cerâmicos (WENDER & BALDO, 1998).

Os resíduos de amianto, por serem considerados cancerígenos, tiveram sua utilização abolida nas últimas décadas nos EUA, Europa e alguns países da Ásia, sendo obrigados a passar por tratamentos que evitem seu contato com o ser humano. Dentre esses tratamentos, tem-se a sua utilização como matéria-prima cerâmica alternativa, sofrendo decomposição e reagindo com os demais constituintes da massa no decorrer da queima, transformando-se em materiais não nocivos à saúde, podendo ser utilizado na produção de cerâmicas tradicionais sem redução na qualidade do produto final (GUALTIERI & TARTAGLIA, 2000). No Brasil o amianto sofre algumas restrições, mas ainda é muito utilizado na produção de telhas e reservatórios de água.

2.5. Reciclagem de lodo de ETA em cerâmica vermelha

A incorporação em cerâmica vermelha é atualmente uma solução correta do ponto de vista ambiental para a disposição em larga escala de resíduos sólidos VIEIRA *et al.* (2006). Alguns tipos de resíduos podem contribuir para facilitar o processamento, através da melhoria da trabalhabilidade da massa argilosa e ainda melhorar a qualidade do produto final.

Incorporações de resíduos sólidos industriais em cerâmica vermelha geralmente envolvem pelo menos duas vantagens ambientais: a reciclagem e a possibilidade de inertização dos resíduos (RINCÓN *et al.*, 2004). Além disto tem-se a economia de matéria-prima argilosa. O processamento da cerâmica vermelha requer uma etapa final de queima necessária para a consolidação final

das partículas de forma que se obtenha um nível de porosidade compatível com a performance técnica exigida para cada tipo de produto (MONTEIRO e VIEIRA, 2004). Durante a queima pode-se alcançar temperaturas da ordem de 600 a 1000° C (VIEIRA *et al.*, 2003). Portanto, resíduos que contenham em sua constituição elementos tóxicos e perigosos podem ser estabilizados ou fixados na fase vítrea formada através da reação dos aluminossilicatos com os óxidos fundentes, basicamente K_2O e Na_2O .

A construção civil é sem nenhuma dúvida uma das principais áreas de reaproveitamento de resíduos, haja vista sua diversidade de materiais como também a quantidade que é necessária para consumo anualmente, visando atender a demanda cada vez maior por moradia (RAUPP-PEREIRA *et al.*, 2006; OLIVEIRA *et al.*, 2006). Este setor apresenta potencial para se tornar um reciclador essencial de resíduos de outras indústrias.

Diversos resíduos têm sido identificados para possível incorporação em argila visando produção de um material cerâmico, que passa ser destinado a várias aplicações (JONKER e POTGIETER, 2004; ANDRÉS, 2004). Os resíduos industriais com potencial para aplicação na indústria cerâmica são provenientes de diversos setores como a indústria de vidros, os curtumes, as siderúrgicas, indústrias de beneficiamento de pedras ornamentais, de derivados do petróleo, entre outras (DONDI *et al.*, 1998; REIS *et al.*, 2007).

Encontra-se disponível em literatura, uma classificação específica para os resíduos incorporados em cerâmica vermelha que engloba quatro categorias principais, a saber: resíduos combustíveis, cinzas volantes, resíduos fundentes e resíduos redutores de plasticidade e plastificantes (MENEZES *et al.*, 2002).

Os resíduos combustíveis são provenientes de uma ampla variedade de processos industriais e possuem elevada porcentagem de substância orgânica e carbonácea que fornecem elevado poder calorífico ao resíduo (DONDI *et al.*, 1997a). As cinzas volantes são provenientes, sobretudo, de plantas de energia contendo pequenas quantidades de partículas carbonáceas não queimadas. Os resíduos fundentes são representados por lamas geralmente ricas em metais pesados e elementos alcalinos. Já os resíduos redutores de plasticidade e plastificantes possuem uma composição silíática.

Tabela 2.6. Composição da cinza do lodo de ETE de Taipei (ROC).

Propriedades	Cinza de Lodo de ETE (%)
SiO ₂	43,6
Al ₂ O ₃	16,6
Fe ₂ O ₃	10,4
CaO	5,61
MgO	1,40
Na ₂ O	0,82
K ₂ O	2,34
P ₂ O ₅	12,1
SO ₃	0,24
Passou em 200 mesh	78,61
Peso Específico	2,29
Área Superficial Específica (m ² /kg)	10,193

(Fonte WANG *et al.* 2005)

WANG *et al.* (2005) analisando as propriedades dos materiais leves e estruturas porosas feito com a cinza do lodo de esgoto (ETE) de Kaohsiung e Taipei-ROC observaram a seguinte composição da cinza disposta a seguir na TABELA 2.6.

O estado de São Paulo atualmente utiliza o lodo de ETA como matéria prima para fabricação de blocos cerâmicos. Este é um dos recursos utilizado como método para reciclar este tipo de resíduo, além da descarga em córregos, descargas SES (Sistema de Esgotamento Sanitário), aterro exclusivo de lodo, aterro sanitário municipal, aplicação no solo, lançamento ao mar e outros.

SANTOS *et al.*, (2001) em seu trabalho de incorporação de lodo de ETA de Cubatão, onde a identificação de suas fases cristalinas mostraram que a composição é basicamente constituída por mica, goetita, quartzo, calcita e caulinita.

A qualidade dos blocos cerâmicos depende muito das características das matérias-primas usadas, principalmente de sua composição granulométrica. A mistura de argilas com materiais não plásticos tais como areias, micas e óxidos de ferro, torna-se necessária, pois as primeiras, quando compactadas, dificultam a eliminação de água durante a secagem, o que provoca fortes retrações diferenciais e deformações, aumentando as perdas no processo de fabricação.

MENEZES *et al.* (2002) verificaram que os teores de resíduo podem atingir níveis extremamente elevados (maiores que 50%) e, mesmo assim, o corpo cerâmico continua apresentando características mecânicas adequadas para sua aplicação como tijolos (resistência superior a 5 MPa). As formulações são extremamente versáteis, já que, mesmo se fazendo uso de temperaturas de queima relativamente baixas obtêm-se produtos com características mecânicas adequadas às aplicações comerciais, evidenciando-se a possibilidade de se conseguir produtos "mais nobres", com menor absorção de água e maior resistência, caso se utilizem temperaturas de queima mais elevadas.

COSIN *et al.* (2004) observaram que o lodo incorporado em até 20% em corpos de prova de argila taguá, sinterizados a 800 e 1000 °C provocou a diminuição da resistência à flexão, sendo essa diminuição tanto maior quanto maior a quantidade de lodo incorporada à massa cerâmica. Os mesmos autores ainda notaram uma tendência de aumento da absorção de água e da porosidade com o incremento de lodo incorporado, sendo este classificado como preenchimento não plástico.

MOTHÉ *et al.* (2004) avaliando incorporações de lodo de ETA industrial da região metropolitana do Rio de Janeiro, em cerâmica vermelha, após desidratação em estufa a 60°C. Os autores confeccionaram corpos de prova com resíduo puro (100%) e após sinterização a 900°C foram submetidos aos ensaios de absorção de água e porosidade aparente concluindo que o lodo sozinho não foi propício a ser utilizado na fabricação de tijolos, uma vez que os corpos de prova demonstraram não atender as especificações das normas para esse fim. Entretanto, os mesmo autores reportam a possibilidade de se fazer uma mistura do lodo com argila em proporções até teores que não prejudiquem a qualidade do produto.

UENO *et al.* (2004) também estudaram um resíduo proveniente de ETA, visando seu emprego em cerâmica vermelha. Os resultados demonstraram que o

resíduo, constituído de argilominerais e quartzo, apresentou lenta perda ao fogo, cerca de 38%, proveniente da volatilização de material orgânico.

A utilização de resíduos na produção de cerâmicas é uma interessante alternativa na indústria moderna, quando conduz a um aproveitamento econômico e a uma considerável diminuição do impacto ambiental segundo ANDRÉS *et al.* (2003).

SANTOS *et al.*, (2001) em seu projeto de produção de 20 e 25% de lodo de ETA da cidade de Cubatão incorporados à massa de argila, verificou o aparecimento de trincas e rachaduras em alguns blocos após secagem na estufa. Estes foram descartados e o lote restante, encaminhado ao forno. Após a passagem pelo mesmo, apareceram novamente blocos com trincas e rachaduras. Os que não apresentaram estas deformações sofreram visível retração, optando-se por não realizar o ensaio de resistência à compressão.

Provavelmente, esta retração está relacionada ao gradiente de umidade no interior do bloco, provocado pela incorporação do lodo de ETA a massa cerâmica. A figura 2.11 apresenta blocos cerâmicos produzidos com o lodo de ETA Cubatão.



Figura - 2.11. Blocos cerâmicos produzidos com o lodo da ETA de Cubatão.

Estudos realizados em San Jose, Califórnia (AWWA, 1990), mostraram ser possível misturar 90% de lodo gerado numa ETA que utilizava sulfato de alumínio como coagulante com 10% de argila para produzir um tijolo, desde que o lodo estivesse completamente seco. Se o teor de umidade fosse 40%, 45% de lodo poderia ser incorporado ao tijolo, e se fosse 75%, somente 10% da massa poderia ser constituída de lodo de ETA. Estes estudos revelam também, que a secagem ao

ar livre era uma forma adequada para reduzir a umidade do lodo. Conseguia-se num período de poucos dias, um teor de sólidos de 60 a 80% num lodo que apresentava um teor de 25%, deixando-o ao ar livre, em pilhas de 2,5 a 7,5 cm de altura no máximo, sendo este resolvido freqüentemente. Espera-se que o lodo da ETA Cubatão, que deve permanecer na jazida de argila por um período de 2 a 3 meses, não apresente problemas de umidade como observados com as amostras estudadas no presente trabalho da ETA da cidade de Cubatão.

SABBAG *et al.* (2002) utilizando lodo de ETA onde emprega o cloreto férrico como floculante avaliou as incorporações de 10; 12,5; 20 e 25% na fabricação de blocos cerâmicos, queimados a 900°C em moldes de paredes curvas e moldes de paredes retas. Os autores concluíram que a adoção de moldes de paredes retas da extrusora, permite uma resistência à compressão dos blocos superior a dos moldes de paredes curvas; Os blocos cerâmicos nos quais foram incorporados 12,5% em volume de lodo de ETA e confeccionados com parede reta atendera mas especificações das normas da ABNT.

OLIVEIRA *et al.* (2004) avaliando a incorporação de lodo de ETA em cerâmica vermelha, identificaram no comportamento térmico (ATD e ATG) do resíduo de ETAs, a existência de quatro eventos marcantes a 54, 264, 305 e 477°C (Figura 2.12), onde o primeiro evento (54°C) corresponde a remoção de água, o segundo (264°C) a desidratação dos hidróxidos, principalmente a gibsita, o terceiro (305°C) possivelmente associado a decomposição da matéria orgânica ou a presença de sulfatos floculantes do processo de tratamento e o quarto evento (477°C) relacionado a desidroxilação da caulinita, com formação de metacaulinita amorfa.

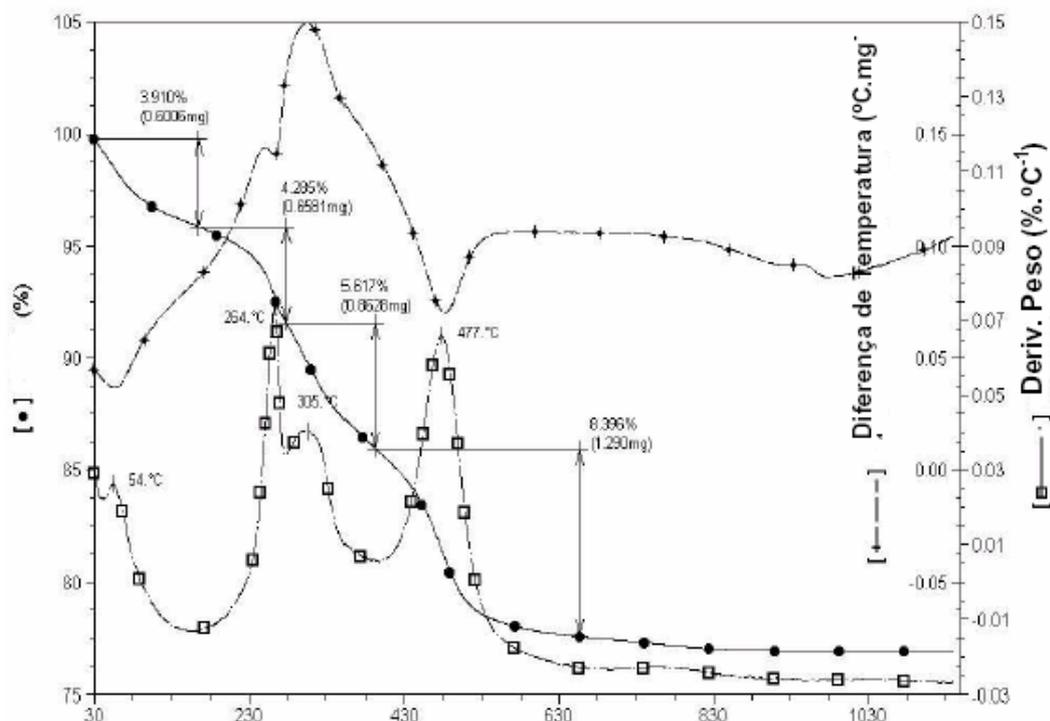


Figura 2.12. Comportamento térmico do resíduo de ETAs.

Fonte: OLIVEIRA *et al.*, 2004.

Os mesmos autores, avaliando amostras secadas a 110°C, observaram em massas argilosas com incorporações de até 15% de resíduo de lodo de ETA uma baixa retração linear de secagem (Figura 2.13). Isto é benéfico para os artefatos cerâmicos tendo em vista a minimização de trincas, rachaduras e defeitos dos mesmos.

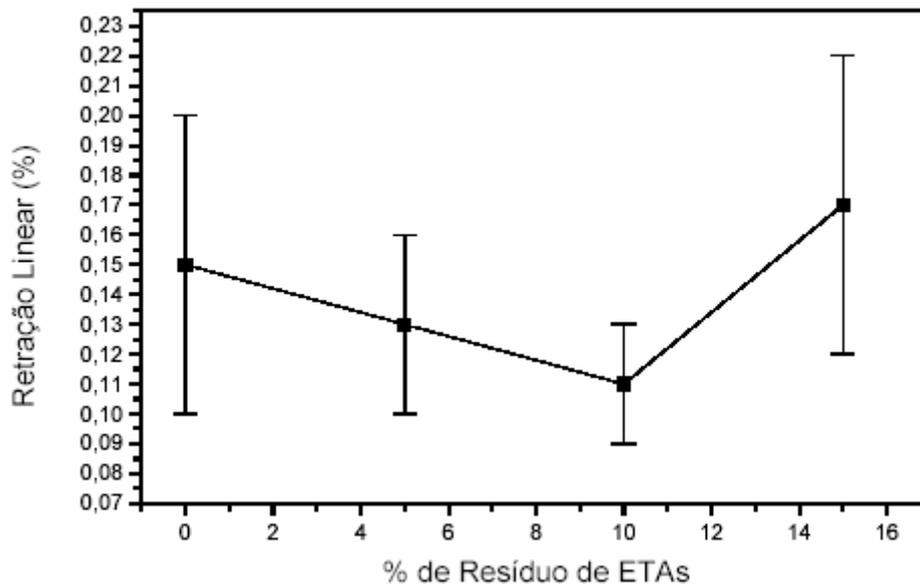


Figura 2.13. Retração linear de secagem de corpos cerâmicos.

Fonte: OLIVEIRA *et al.*, 2004.

OLIVEIRA *et al.* (2004) avaliando o comportamento da tensão de ruptura a flexão, observaram uma variação complexa, sendo que nas amostras com incorporação acima de 5% de lodo de ETA, ocorreu um aumento na resistência mecânica dos mesmos (Figura 2.14).

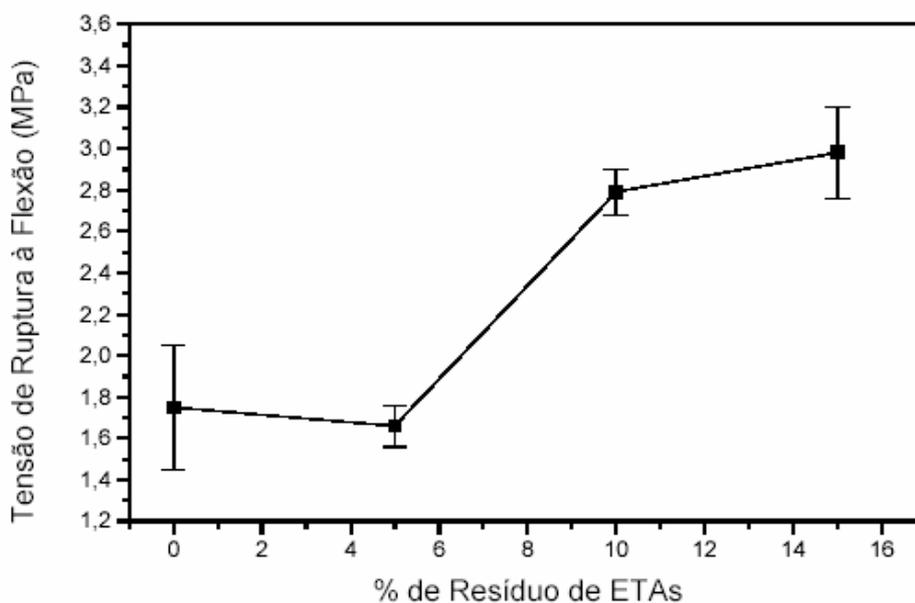


Figura 2.14. Tensão de ruptura a flexão de corpos cerâmicos.

Fonte: OLIVEIRA *et al.*, 2004.

RAMIRES *et al.* (2004) estudando a viabilidade do uso de resíduo de ETA na região de São Leopoldo-RS em cerâmica vermelha observaram as propriedades físico-mecânicas de corpos cerâmicos contendo até 20% em peso do resíduo, prensados e queimados entre 1000 e 1150°C. Segundo os autores os resultados demonstraram uma melhoria da absorção de água com a adição do resíduo para todas as temperaturas, principalmente para as amostras contendo 5 e 10% em peso. Os resultados também demonstraram uma diminuição da tensão de ruptura a flexão com a adição do resíduo e a possibilidade de reciclagem do resíduo desde que os corpos cerâmicos sejam queimados acima de 1000°C.

TEIXEIRA *et al.* (2004) avaliando o resíduo da ETA/SABESP, Presidente Prudente / SP, coletado mensalmente entre abril e setembro de 2004, observaram em corpos de prova com incorporações de lodo de ETA de 0, 10, 15 e 20%, prensados e queimados entre 850 e 1150°C, a variação de percentual de matéria orgânica constituinte do resíduo. Os autores observaram que as propriedades físico-mecânicas (retração linear, absorção d'água, resistência mecânica, porosidade aparente e massa específica) pioram com a adição do resíduo. Além disso, foi verificada também uma variação da textura do lodo nos períodos de estiagem de chuvas, julho, agosto e setembro, aumentando a concentração de areia no lodo. Os autores concluíram com um potencial de utilização de incorporação em até 15% para uso em cerâmica vermelha, dependendo do mês de coleta e da temperatura de queima.

ANDRADE (2005) avaliando os impactos sobre a qualidade do ar em blocos com 0 e 10% de lodo de ETA, observou durante o processo de queima os parâmetros: CO, CO₂ e SO_x, NO_x e concentração de material particulado. O autor verificou que a queima dos blocos com lodo resultou nas emissões de CO, CO₂ e SO_x, mais estáveis após 600°C. Não houve, emissão de cloro durante a queima e a emissão de carbono orgânico total variou entre 3,4 e 8,5 mg/Nm³.

PAIXÃO (2005) avaliou a incorporação do lodo gerado pela ETA de Brumadinho (MG), com argila proveniente de Santa Gertrudes (SP). Foi realizado o ensaio granulométrico, análise química por espectroscopia de fluorescência de raio-X, (EAA) e análise por difração de raio-X (DRX), para a amostra de lodo bruto e calcinado, temperatura de 1000°C durante 3 horas. O lodo seco destorroado, em moinho de bolas, foi misturado à argila nas proporções de 0, 2, 5 e 10%. Também foram feitas misturas de argila com 5% de lodo calcinado e 5% de lodo moído com

granulometria inferior a 0,074 mm. Os corpos de prova foram queimados nas temperaturas de 950, 1000 e 1050 °C. Após a secagem foram realizados ensaios tecnológicos e concluíram que: (1) o lodo adicionado a matriz argilosa contribuiu para a adição de suas propriedades plásticas. (2) As propriedades mecânicas dos corpos de prova da mistura lodo argila foram influenciadas pelas temperaturas de queima. (3) É possível o aproveitamento em cerâmica vermelha, do lodo de ETA estudado, para adições de até 10% em peso.

TEIXEIRA (2006) avaliou a possibilidade de incorporação do lodo gerado nos decantadores da ETA de Presidente Prudente considerando o efeito de dois tipos de flocculantes (sulfato de alumínio e cloreto férrico). Lodo em concentrações de 0, 10, 20 e 30% misturados a argila e queimado em temperaturas de 900, 950, 1000 e 1200°C. Após a queima foram analisadas suas propriedades tecnológicas, concluindo que o lodo de ETA pode ser incorporado em massa cerâmica usada para a produção de tijolos e telhas. Tendo como referência a tensão de ruptura e flexão de água é possível adicionar até 10% de lodo de ETA quando o flocculante utilizado é o sulfato de alumínio e até 20% de lodo de ETA quando o flocculante utilizado é o cloreto férrico desde as temperaturas de queima sejam iguais ou superiores a 950°C.

WOLFF *et al.* (2007) avaliaram corpos de prova confeccionados a partir de lodo de ETA/CENIBRA (indústria de celulose) com incorporação de 10, 15 e 20% em peso de dregs (resíduo regenerado do cozimento de eucalipto e com 50% de material carbonoso, ferro, sílica, cálcio, alumínio e sulfetos), queimados a 850, 950 e 1050 °C e concluíram que a utilização das misturas ficou inviabilizada devido ao não atendimento dos padrões tecnológicos da cerâmica vermelha.

RAUPP-PEREIRA *et al.* (2006), com base no diagrama de equilíbrio de fases $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, investigaram as composições realizadas com mistura de 4 (quatro) resíduos industriais (lodo de anodização rico em Al^{3+} , lodo de ETA, lodo de beneficiamento de mármore e areia de fundição). Os resíduos foram caracterizados quanto sua composição química, (FRX), granulométrica, e comportamento térmico (DTA/TG). Foram preparadas 6 (seis) misturas de composições variadas. Os autores concluíram que a combinação de vários resíduos industriais procedimentos convencionais de cerâmica é uma forma promissora de se produzir material refratário e cimento.

JUNIOR *et al.* (2007) investigando a influência de três resíduos (lodo de ETA / PASSAUNA, sais de neutralização e micro esferas de vidros) em diferentes temperaturas de queima, sobre resistência mecânica da massa argilosa observaram que todas as 3 (três) composições (tabela 2.7) demonstraram alta resistência mecânica inferindo viabilidade para a sua utilização na produção cerâmica.

Tabela 2.7. Composição das amostras e resistência mecânica à flexão em diferentes temperaturas de queima.

	Lodo de ETA	Vidro + Sais	Argila	900°C 6h MPa	950°C 6h MPa	1000°C 6h MPa	1050°C 6h MPa
1	50	30	20	6,6	7,6	10,8	9,6
2	45	30	25	7,1	8,6	12,5	16,9
3	35	30	35	8,7	8,7	16,1	15,3

3- MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos os materiais e a metodologia que foram utilizados nesse trabalho. O fluxograma da Figura 3.1 descreve a seqüência experimental do trabalho.

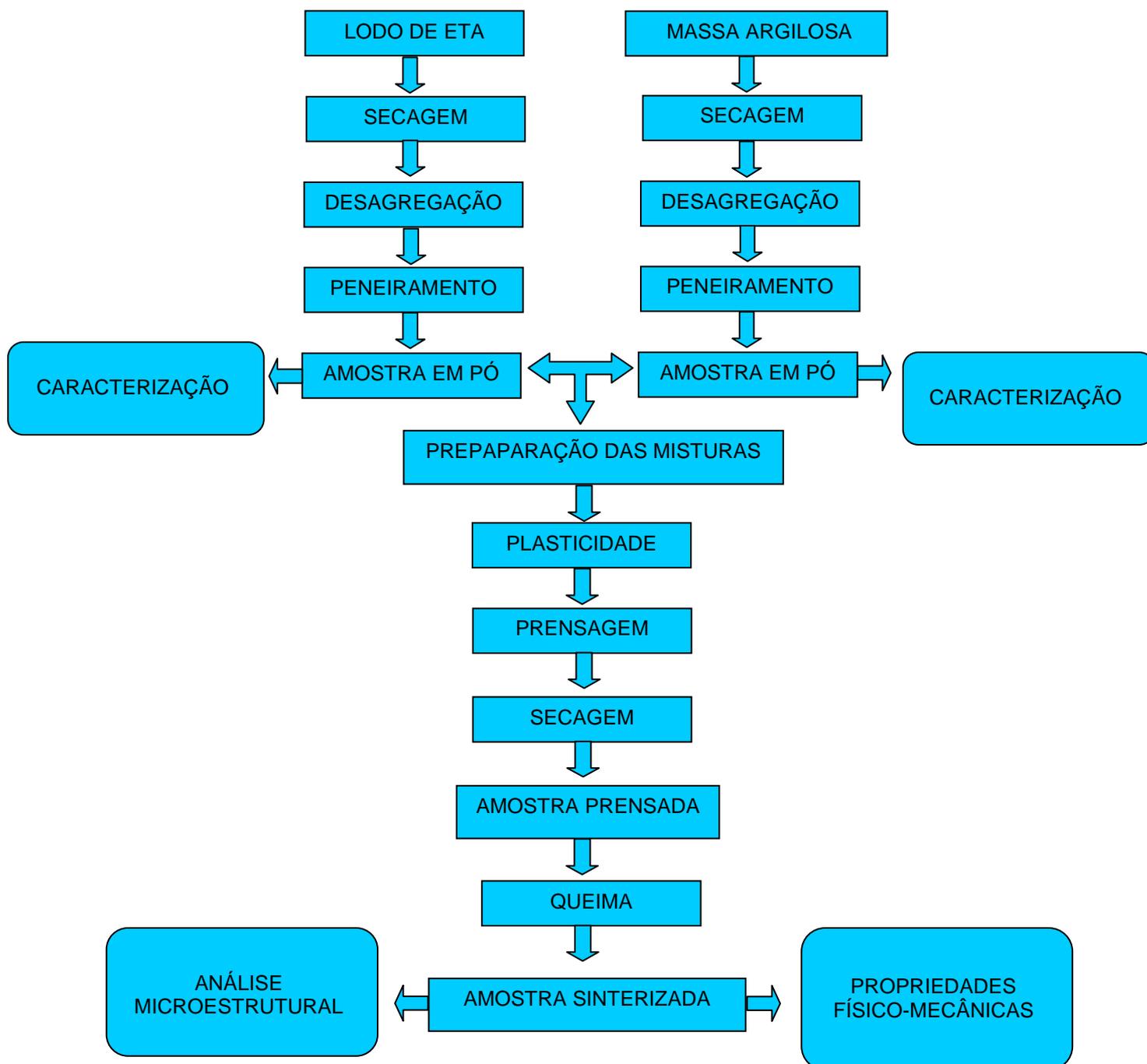


Figura 3.1. Fluxograma das etapas envolvidas na parte experimental.

3.1. Materiais

Para realização deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais: massa cerâmica argilosa tipicamente empregada na fabricação de cerâmica vermelha no município de Campos dos Goytacazes e um lodo proveniente da limpeza dos tanques de decantação da Estação de Tratamento de Água (ETA) da CEDAE do município de Itaperuna, noroeste do Estado do Rio de Janeiro.

3.2. Métodos

3.2.1. Caracterização das Matérias-primas

A argila e o lodo de ETA foram secos em estufa até a estabilização da massa, destorroados e peneirados manualmente em malha de 20 mesh (0,840 mm). Após essa etapa as matérias-primas foram submetidas a ensaios de caracterização.

3.2.1.1. Caracterização mineralógica

A caracterização mineralógica das matérias primas foi realizada por difração de raios-X (DRX) e análise térmica diferencial e termo gravimétrica (ATD/ATG).

As análises de DRX foram realizadas em amostras em forma de pó para identificar os minerais presentes, tanto na argila utilizada, quanto no lodo de ETA. A análise foi realizada em equipamento de difratômetro marca SEIFERT, modelo URD 65, operando com radiação Cobre ($\text{Cu-K}\alpha$) e 2θ variando de 5° a 65° .

As análises de ATD/TG foram realizadas com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de ar a uma temperatura máxima de 1100°C . Estas análises foram realizadas em equipamento com módulo de análise simultâneo, modelo SDT2960 marca TA Instrumentos.

3.2.1.2. Caracterização química

A composição química das amostras foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios-X em equipamento Philips modelo PW 2400, na qual os elementos foram apresentados na forma de óxidos.

3.2.1.3. Caracterização física

A distribuição de tamanho de partícula das amostras foi realizada pelo método combinado de peneiramento e sedimentação, de acordo com a norma ABNT NBR-7181 (ABNT, 1984).

O procedimento consistiu basicamente na classificação do tamanho das partículas que ficaram retidas na peneira de 10 mesh (2 mm), por meio de um conjunto de peneiras. As partículas com diâmetro menor que 2 mm, que passam pela peneira de 10 mesh foram classificadas através de um método de combinação por peneiramento usando peneiras de 20, 40, 60, 100 e 200 mesh (peneiramento fino) e sedimentação. A técnica de sedimentação foi realizada com a dispersão de 70 g da amostra em 125ml de água com a adição de 5,71 g de hexametáfosfato de sódio e 1 g de carbonato de sódio. A solução foi agitada durante 15 minutos e colocada nos tubos de teste. O diâmetro esférico equivalente das partículas foi calculado através da lei de Stokes.

3.2.1.4 – Caracterização morfológica

A morfologia das partículas do resíduo foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para essas análises foi utilizado um microscópio eletrônico, modelo Jeol, JSM 6460 LV, da Coppe/UFRJ.

3.2.2 – Preparação das massas cerâmicas e dos corpos de prova

Foram preparadas formulações com incorporações em peso de lodo de ETA à massa de cerâmica vermelha nos percentuais de 0, 3, 5, 10% (em peso). Estas composições foram homogeneizadas a seco em galga misturadora de pista lisa por 30 minutos. A Tabela 3.1 mostra as formulações que foram avaliadas.

As massas preparadas foram umedecidas (8% em peso de água), em seguida cinco corpos-de-prova prismáticos de dimensões 11,5 x 2,5 x 1,0 cm, foram moldados por pressão uniaxial de 20 MPa., e secos em estufa a 110°C por 24 horas.

Tabela 3.1 - Composição das formulações estudadas.

Mistura	Argila (% em peso)	Lodo de ETA (% em peso)
MAR- 0	100	0
MAR- 3	97	3
MAR- 5	95	5
MAR-10	90	10

MAR- Mistura argila resíduo

A queima dos corpos de prova foi realizada em forno de laboratório a 700; 900 e 1100°C, com taxa de aquecimento e resfriamento de 2°C/minuto e tempo de patamar de 1 hora.

3.2.3. Ensaio físicos e mecânicos nos corpos de prova

3.2.3.1. Densidade Aparente

Para a determinação da densidade aparente das peças secas e queimadas foi utilizado o método dimensional, de acordo com a norma ASTM C373-72 (ASTM, 1972). A densidade aparente foi calculada utilizando a seguinte expressão:

$$\rho_{ap} = M/V \quad (1)$$

Onde ρ_{ap} é a densidade aparente da peça seca ou queimada (g/cm^3); M é a massa (g) e V é o volume (cm^3) dos corpos-de-prova, secos ou queimados, respectivamente.

3.2.3.2. Retração Linear

A retração linear das peças queimadas (R_L) foi determinada com o auxílio de um paquímetro digital marca MITUTOYO (resolução $\pm 0,01$ mm), através da seguinte expressão:

$$R_L (\%) = (L_s - L_q) 100/L_s \quad (2)$$

Onde **L_s** e **L_q** representam os comprimentos dos corpos de prova após secagem a 110°C e após a queima, respectivamente.

3.2.3.3. Tensão de Ruptura à Flexão

A Tensão de ruptura à flexão em três pontos (σ) foi determinada de acordo com a norma ASTM C674-77 (ASTM, 1977) com o auxílio de uma máquina de ensaios universal marca INSTRON, modelo 5582. Foi utilizada uma velocidade de aplicação de carga de 0,1 mm/min e largura entre cutelos de 90 mm. A tensão foi calculada pela expressão:

$$(\sigma) = 3PL/2bd^2 \quad (3)$$

Onde σ é a tensão de ruptura à flexão (MPa); **P** é a carga aplicada no corpo de prova no momento da ruptura (Newton); **L** é a **distancia entre os roletes** (mm); **b** é a largura do corpo de prova, **d** é a espessura do corpo de prova (mm).

3.2.3.4. Absorção de Água

O ensaio de absorção de água foi realizado de acordo com a norma ASTM C373-72 (ASTM, 1972). Após os corpos de prova serem submetidos ao ensaio de ruptura de três pontos, foram secos em estufa a 110°C durante 24 horas, resfriados em dessecador e pesados. Posteriormente, serão colocados em recipiente com água destilada e mantidos em água fervendo por 2 horas, sendo resfriados submersos em água. Em seguida foi retirada a água superficial da cada peça, registrando-se a massa. A absorção de água (AA) foi calculada de acordo com a seguinte expressão:

$$AA (\%) = (P_u - P_s) 100/P_s \quad (4)$$

Onde **P_u** e **P_s** são as massas (g) das peças saturadas em água (úmidas) e secas, respectivamente.

3.2.4 – Análise Microestrutural

A microestrutura da superfície de fratura dos corpos de prova queimados selecionados foi analisada através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios-X (DRX).

3.2.4.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A região de fratura dos corpos de prova foi analisada através da microscopia eletrônica de varredura, utilizando um equipamento marca Jeol, modelo JSM 6460 LV, com EDS acoplado, da COPPE / UFRJ.

3.2.4.2 – Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para a determinação das fases cristalinas das cerâmicas queimadas. Os métodos de preparo das amostras, o equipamento bem como a técnica empregada foram os mesmos descritos anteriormente.

3.2.4.3 – Microscopia óptica (MO)

A análise de MO foi realizada em microscópio MOTIC Agar-Scientific do LAMAV-UENF. O lodo in natura foi analisado após sua secagem em estufa a 110°C durante 24h.

3.2.5 – Classificação do Lodo de ETA

O resíduo foi submetido a ensaio de solubilização de acordo com a norma técnica ABNT 10004/ 2004.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Composição Mineralógica

A Figura 4.1 apresenta o difratograma de raios-X das matérias primas. É possível observar que a massa argilosa apresenta como fases cristalinas majoritárias a caulinita, quartzo, mineral micáceo e gibsita. O lodo de ETA também apresenta como suas fases majoritárias a predominância de caulinita, quartzo e gibsita, além da goetita. Tanto a gibsita quanto a goethita presentes no lodo de ETA podem também ser provenientes das reações que ocorrem com a utilização de produtos químicos no tratamento de águas como sulfato de alumínio - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e cloreto férrico - $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (RICHTER, 2004).

Estes resultados indicam que o lodo de ETA apresenta na sua composição, minerais que são semelhantes aos comumente encontrados em argilas. Este fato pode ser uma vantagem para minimizar as tensões residuais que eventualmente podem aparecer da mistura lodo / argila.

Observa-se nos difratogramas da Figura 4.1 que a massa cerâmica apresenta picos de difração predominantes correspondentes da caulinita – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, quartzo – SiO_2 , gibsita – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, mica muscovita – $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e goetita – $\text{FeO}(\text{OH})$. (OLIVEIRA et al. 2004) verificou teores de 12,79% dióxido de ferro, superiores ao encontrados no presente trabalho, mas não identificou picos referentes a goetita em amostras de lodos de ETA de Campos dos Goytacazes.

Segundo (ABAJO 2000), a caulinita é o mineral responsável pelo desenvolvimento da plasticidade da argila em mistura com água, e apresenta um maior tamanho de partícula em comparação com outras classes de argilominerais. As argilas caulínicas, são predominantes em Campos dos Goytacazes (VIEIRA et al., 2004; VIEIRA et al., 2005), e apresentam um comportamento de queima refratário.

O quartzo se constitui na principal impureza presente nas argilas, atuando como matéria-prima não plástica e inerte durante a queima (KLEIN, 2002). A gibsita contribui para o aumento da refratariedade das argilas e da perda de massa durante a queima. A mica muscovita é um mineral com textura lamelar que pode ocasionar o aparecimento de defeitos nas peças cerâmicas. Desde que apresente

tamanho de partícula reduzido, pode atuar como fundente devido à presença de óxidos alcalinos.

Os resultados observados quanto a composição mineralógica do lodo de decantador de ETA, demonstraram semelhança a outros lodos provenientes de outras ETAs principalmente com predominância de argilominerais e quartzo. (KLEIN, 2002; VIEIRA *et al.*, 2005 MARGEM *et al.*, 2006; MARGEM *et al.*, 2007; MONTEIRO *et al.*, 2008).

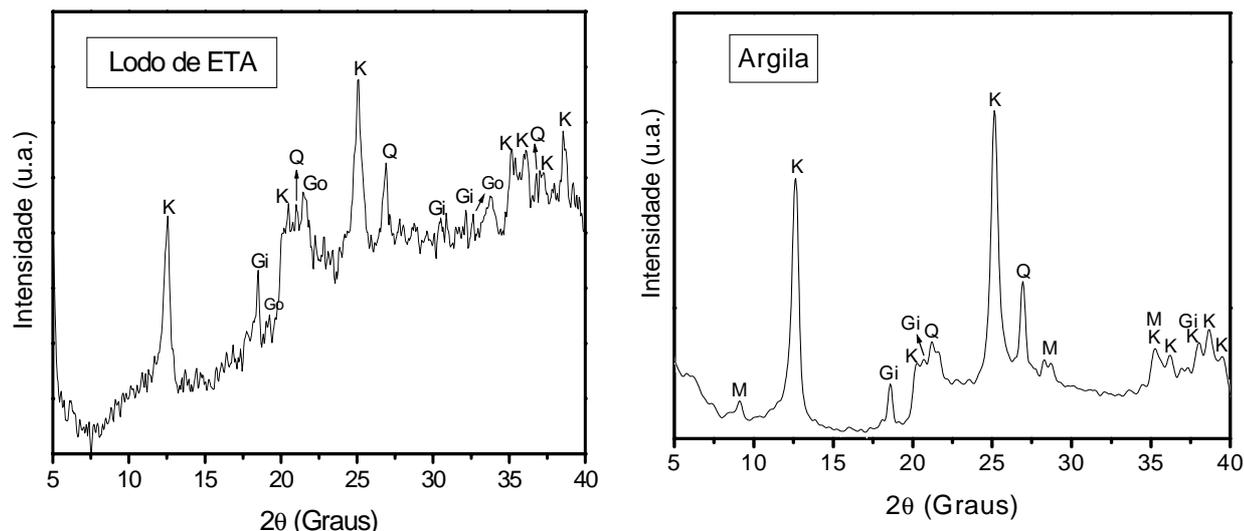


Figura 4.1 - Difratogramas de raios-X das matérias-primas: **K**, caulinita; **Gi**, gibbsita; **Go**, goethita; **M**, mica; **Q**, quartzo.

4.2. Comportamento térmico e degradação por espectrometria de massa iônica do lodo

A Figura 4.2 mostra as curvas ATD/TG do lodo de ETA. São observados dois picos endotérmicos e dois picos exotérmicos. O primeiro pico endotérmico, que ocorre a 95,9°C, associado a uma perda de peso de 7,56%, é característico de liberação de água higroscópica. O primeiro pico exotérmico a 313,6°C, está relacionado com a oxidação de compostos orgânicos. A perda de peso associada a esta reação é significativa, 17,70%. O segundo pico endotérmico, em 516,7°C, está associado com a desidroxilação da caulinita e corresponde a uma perda de peso 4,98%. Por último, o segundo e último pico exotérmico, em 931,2°C, que é característica da dissociação da metacaulinita (CHEN *et al.*, 2004). Este comportamento está associado à formação de novas fases, tais como mulita ortorrômbica, espinélio de aluminossilicato e sílica amorfa, a

partir da decomposição da metacaulinita e da desidratação da mica muscovita que ocorre a 800°C (BARBA *et al.*, 1997). A sanidina está associada a mudança de fase de aluminossilicatos acima de 900 °C (CARTY e SENAPATI,1998).

OLIVEIRA *et al.*,2004, observou em amostras de diferentes incorporações de lodo de ETA de Campos dos Goytacazes(RJ), quatro eventos endotérmicos e um exotérmico. O primeiro pico ocorreu a 54°C devido à perda de água de umidade dos materiais argilosos. O segundo a 264°C estava relacionado à desidratação da gibsita e goetita, o terceiro a 305°C, devido à decomposição de matéria orgânica e desidratação de sulfatos, utilizados como agentes flocculantes, o quarto a 477°C é devido à desidroxilação da caulinita formando-se a metacaulinita. O mesmo autor ainda observou um pico exotérmico a 920°, que foi associado à recristalização.

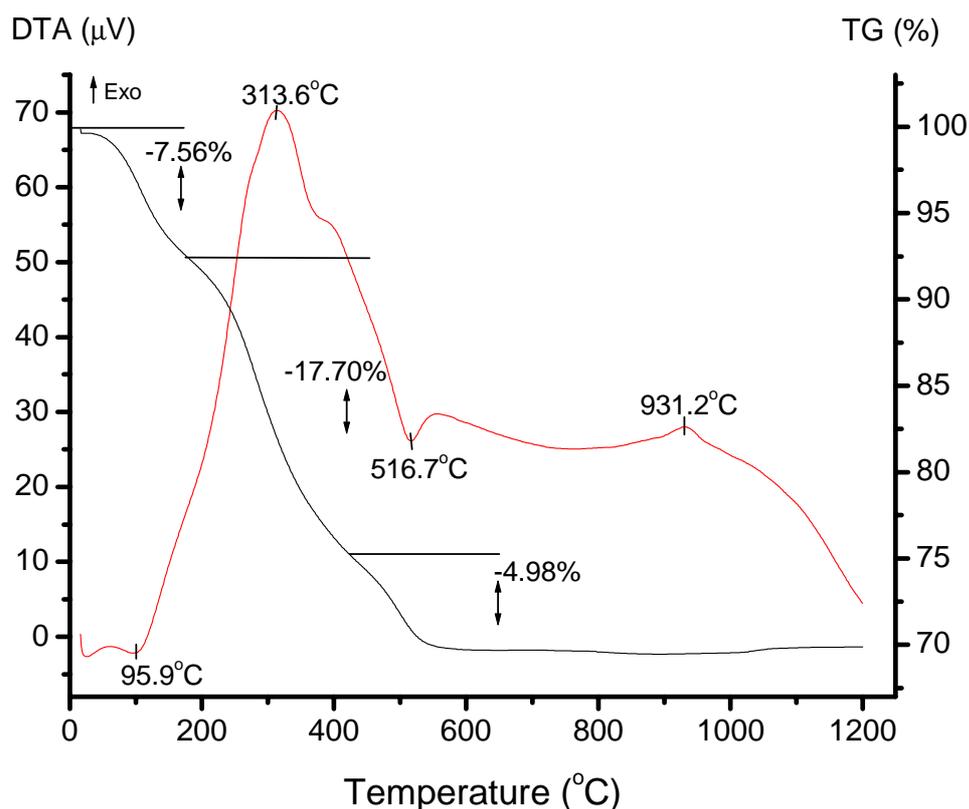


Figura 4.2 - Curvas de DTA/TG do lodo de ETA.

A Figura 4.3 apresenta as curvas de ATD/TG/DTG da massa argilosa. Observa-se inicialmente um pequeno pico endotérmico na temperatura de 48,8°C. Este pico está associado à perda de umidade higroscópica. O pico endotérmico observado na temperatura de 263,1°C pode ser atribuído à desidratação da gibsita, hidróxido de alumínio, bem como da goetita, hidróxido de ferro, conforme identificados na Figura 4.1. A desidroxilação da caulinita ocorre na temperatura de 486,0°C. Finalmente, a 926°C, observa-se a ocorrência de um pequeno pico endotérmico, seguido de um pico exotérmico. Este comportamento está associado à formação de novas fases, tais como mulita ortorrômbica, espinélio de aluminossilicato e sílica amorfa, a partir da decomposição da metacaulinita. Desconsiderado a perda de massa associada à umidade higroscópica, a massa cerâmica argilosa apresenta uma perda de massa total de 11,3%. Deste total, 8,5%, ou seja, aproximadamente 75%, correspondem à perda de água de constituição da caulinita.

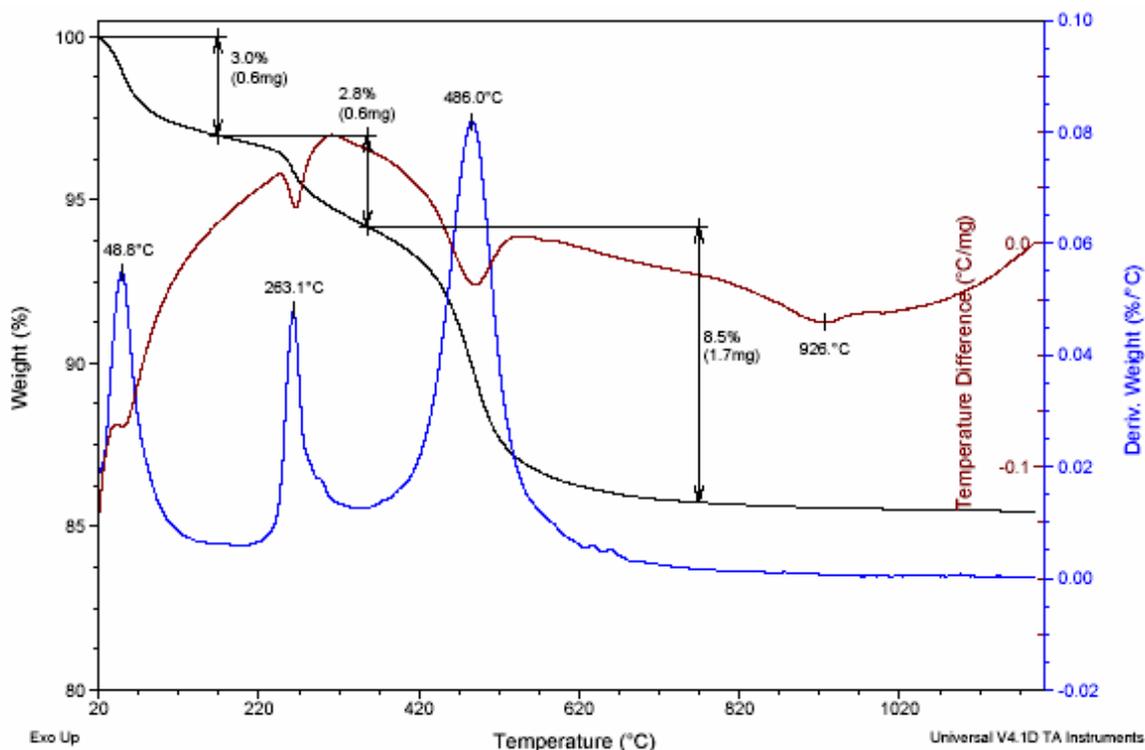


Figura 4.3 - Curvas de ATD/TG/DTG da massa argilosa.

4.3. Composição química

A Tabela 4.1 mostra a composição química das matérias-primas. A composição química da massa argilosa é tipicamente de argilas caulínicas com baixa quantidade de óxidos alcalinos e relativamente elevada quantidade de Al_2O_3 . Sua elevada perda ao fogo indica uma elevada percentagem de caulinita. A composição química do lodo de ETA mostra, além de Al_2O_3 e SiO_2 , um elevado valor de perda ao fogo. Esta perda ao fogo conforme mostradas nas curvas de ATD/TG do lodo de ETA, Figura 4.2 é atribuída principalmente à combustão de matéria orgânica. Alta perda ao fogo pode ser uma desvantagem durante a fase de queima do processo de produção da cerâmica devido à possibilidade de aumentar a porosidade. (VIEIRA *et al.* 2005; MONTEIRO *et al.* 2008).

Tabela 4.1 - Composição química das matérias-primas (% em peso)

	Matéria- prima	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O	Na_2O	MgO	CaO	PF
Experimento	Massa Argilosa	48,84	25,94	9,14	1,30	1,91	0,46	0,83	0,30	12,06
	Lodo ETA decantador	24,68	30,39	11,59	0,90	0,35	-	0,17	0,16	30,67

Esta perda ao fogo é atribuída principalmente à combustão de matéria orgânica. Alta perda ao fogo pode ser uma desvantagem durante a fase de queima do processo de produção da cerâmica devido à possibilidade de aumentar a porosidade e conseqüentemente diminuição na resistência mecânica (VIEIRA *et al.* 2005; MONTEIRO *et al.* 2008).

A Tabela 4.2 apresenta os resultados do ensaio de solubilização de alguns parâmetros do lodo de ETA. É possível observar que os parâmetros Al, Cr, Fe, Mn e sulfato apresentam acima do limite máximo permitido – **VMP**, da **NBR 10006 (2004)**. Com relação ao Al e Fe, os resultados obtidos apresentam valores elevados devido à necessidade de diluição da amostra. Do ponto de vista ambiental o lodo de ETA, classificado como II A – não perigoso não-inerte, necessita de cuidados especiais para sua disposição final já que os parâmetros Al, Cr, Fe, Mn e sulfato solubilizados em água acima do **VMP** são prejudiciais à saúde humana e fauna aquática.

Tabela 4.2 – Metais potencialmente tóxicos no extrato solubilizado do lodo de ETA.

Parâmetros	Solubilizado (mg/L)	VMP (mg/L)
Al	13,4*	0,2
As	<0,002	0,01
Ba	0,062	1,0
Cd	<0,004	0,005
Cr (total)	0,497	0,05
Cu	0,010	1,0
Fe	14,3*	0,3
Mn	0,136	0,1
Pb	0,012	0,05
Zn	0,034	5,0
Nitrato	<0,06	10
Sulfato	264	250

Limite elevado devido à necessidade de diluição da amostra (10x).

O Al, por exemplo, no organismo humano causa fraqueza, doenças nos ossos e anorexia. O mal de Alzheimer tem sido também associado ao Al. Já o Cr hexavalente é altamente tóxico afetando os rins e sistema respiratório (NUVOLARI *et al.*, 2003).

OLIVEIRA *et al.*, (2004) analisou um lodo de ETA de Campos dos Goytacazes (RJ); (SANTOS *et al.* 2001) analisaram um resíduo da ETA de São Leopoldo (RS) e (UENO *et al.*, 2004) analisaram resíduos de 3 ETAs de São Paulo (Guaraú, Alto do Tietê e Alto da Boa vista) .Os três autores observaram o lodo como não-inerte, uma vez que a concentração de vários parâmetros, potencialmente poluentes, foram verificados acima dos máximos aceitos, segundo a NBR-10.004. A partir destes resultados, esses autores verificaram que o lodo em estudo foi classificado como RESÍDUO CLASSE II – NÃO INERTE (NBR-10.004). Esses resultados semelhantemente ao observado no presente trabalho, indicam claramente que a disposição deste resíduo deve ser evitada, pois causam um impacto negativo sobre o meio ambiente.

A incorporação em cerâmica pode contribuir para dar um destino ambientalmente correto ao lodo de ETA, pois a etapa de queima da cerâmica pode propiciar a inertização dos parâmetros. Além disso, a alternativa de incorporação em cerâmica permite o controle da quantidade a ser utilizada. Desta forma, pode-

se incorporar o lodo de ETA em quantidades que não ultrapassem o VMP do ensaio de solubilização da cerâmica queimada. Além disso, caso a extrapolação dos valores ainda aconteça na cerâmica queimada, a preocupação se dá no eventual descarte da cerâmica quando se tornar entulho de demolição.

4.4. Composição granulométrica

A Figura 4.4 mostra a distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas. A massa argilosa tem um percentual de fração “argila”, partículas com tamanho inferior a 2 μm , de 47%. Já para o lodo de ETA este percentual é de 86,5%. Logicamente, que no caso do lodo de ETA, a matéria orgânica, possivelmente encontra-se nesta fração granulométrica, contribuindo assim para o elevado valor obtido. Esta fração granulométrica, associada aos argilominerais e à matéria orgânica é um indicativo de importantes propriedades de interesse para a cerâmica vermelha, como por exemplo, a plasticidade. Neste caso, o lodo de ETA é uma matéria-prima que deve apresentar uma elevada plasticidade, conforme será comprovado mais adiante. As frações “silte” e “areia” da massa argilosa apresentam valores de 24 e 29%, respectivamente. Para o lodo de ETA, estas frações apresentam valores bem inferiores, de 5,5 e 8%, respectivamente.

O lodo da ETA de Cubatão analisado por (SANTOS et al., 2001) apresentou frações de silte e areia acima 60%, o que conferiu valores de plasticidade inferiores, aos valores de plasticidade observados no lodo de decantador da ETA de Itaperuna.

Estes resultados demonstraram que os lodos podem apresentar variações nas características capazes de interferir de modo diferente no processo produtivo da cerâmica.

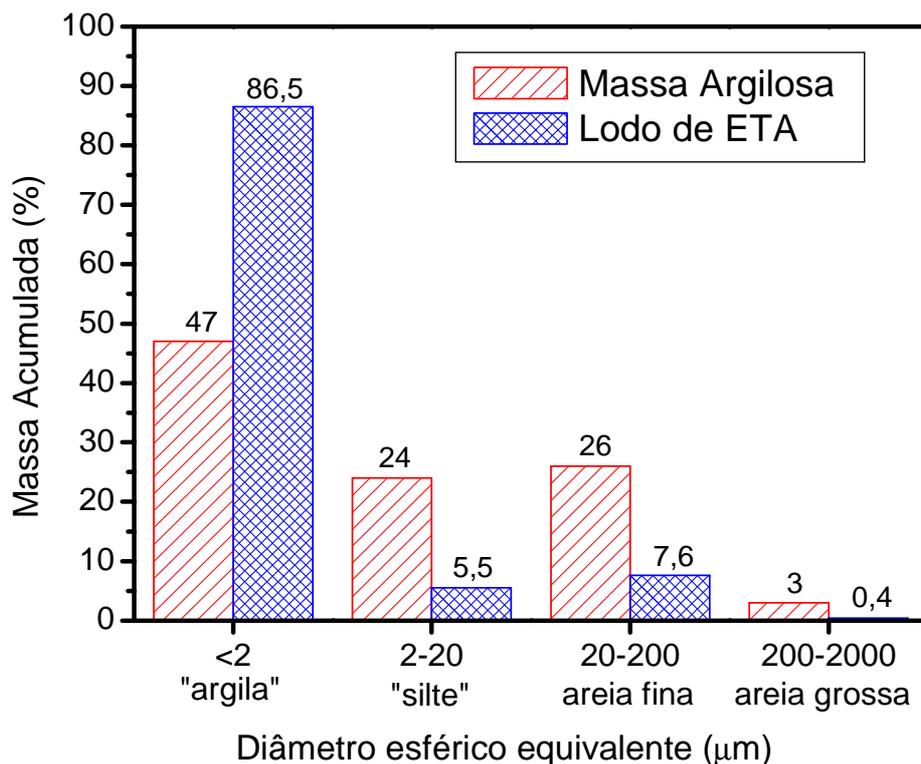


Figura 4.4 - Distribuição de tamanho das partículas das matérias-primas.

A Figura 4.5 mostra a localização no diagrama de Winkler (WINKLER, 1954) da massa argilosa e do lodo de ETA. O diagrama de Winkler se constitui em uma importante ferramenta para processamento de cerâmica vermelha já que, de acordo com a granulometria das argilas, pode-se predizer sua recomendação para fabricação de determinados tipos de produtos ou na necessidade de mistura com outras matérias-primas. De acordo com o diagrama de Winkler, a massa argilosa utilizada neste estudo está localizada dentro da região **2**, apropriada para a fabricação de telhas. Já o lodo de ETA possui um elevado percentual de argilominerais, partículas com diâmetro $< 2 \mu\text{m}$, localizando-se bem distante das regiões adequadas para fabricação de produtos por extrusão. Este resultado mostra que incorporações de elevada quantidade de lodo de ETA na massa cerâmica investigada vai prejudicar sua trabalhabilidade.

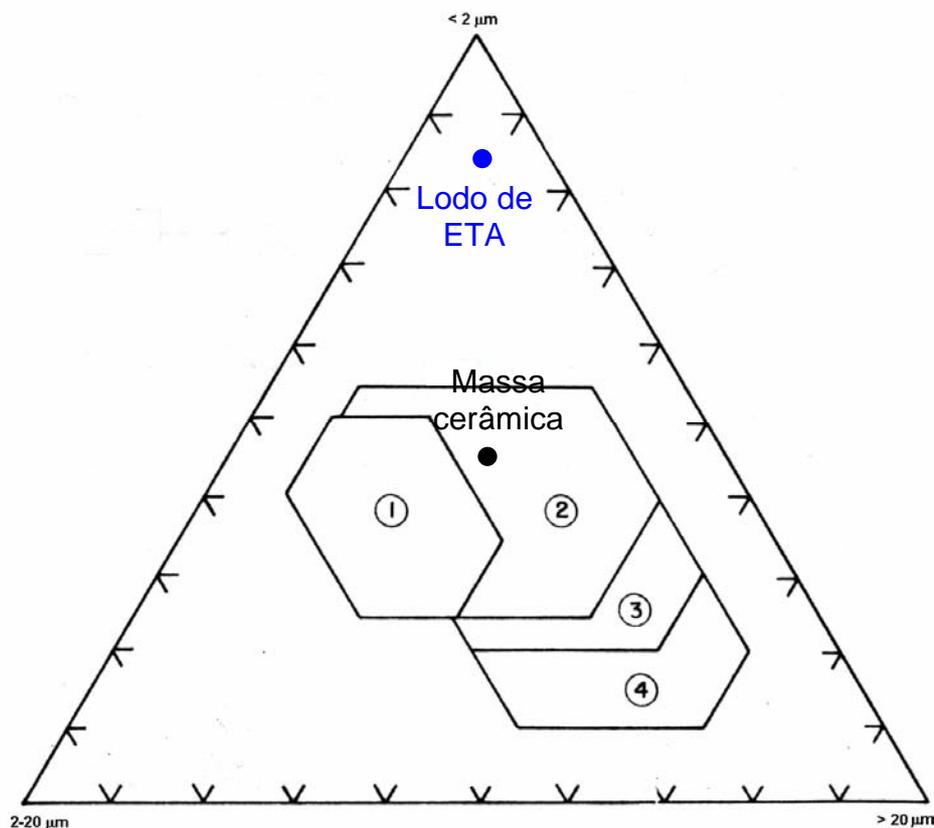


Figura 4.5 – Diagrama de Winkler com a localização das matérias-primas.

As Figuras 4.6 a 4.8 mostram micrografias obtidas por MEV do lodo de ETA. Na Figura 4.6, observa-se uma ampla faixa de tamanho de partícula, sobretudo, de menor tamanho. Partículas ou aglomerados com tamanho superior a $100\ \mu\text{m}$ são praticamente inexistentes. Este resultado está de acordo com a granulometria do resíduo mostrada na Figura 4.4.

Na Figura 4.7 é possível observar que os grandes aglomerados são predominantemente constituídos de Al e Si. Isto indica que estão associados com a os aluminossilicatos como a caulinita e/ou mica.

A Figura 4.8 apresenta a micrografia de um outro aglomerado presente no lodo de ETA, além dos espectros de energia dispersiva de duas regiões distintas. Pode-se observar que há predominância de Al e Si. Isto indica que trata-se de um aglomerado de caulinita ou partícula de mineral micáceo.

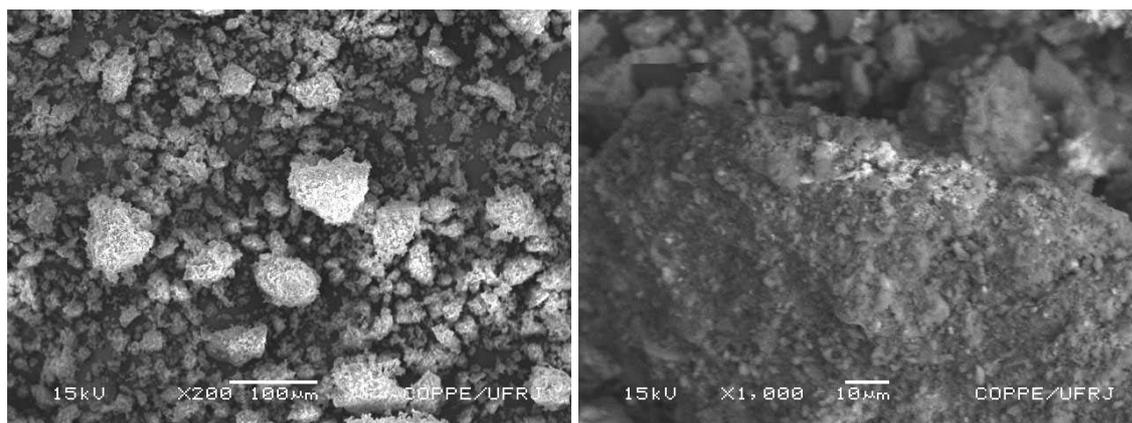


Figura 4.6-. Micrografia de MEV do lodo de ETA.

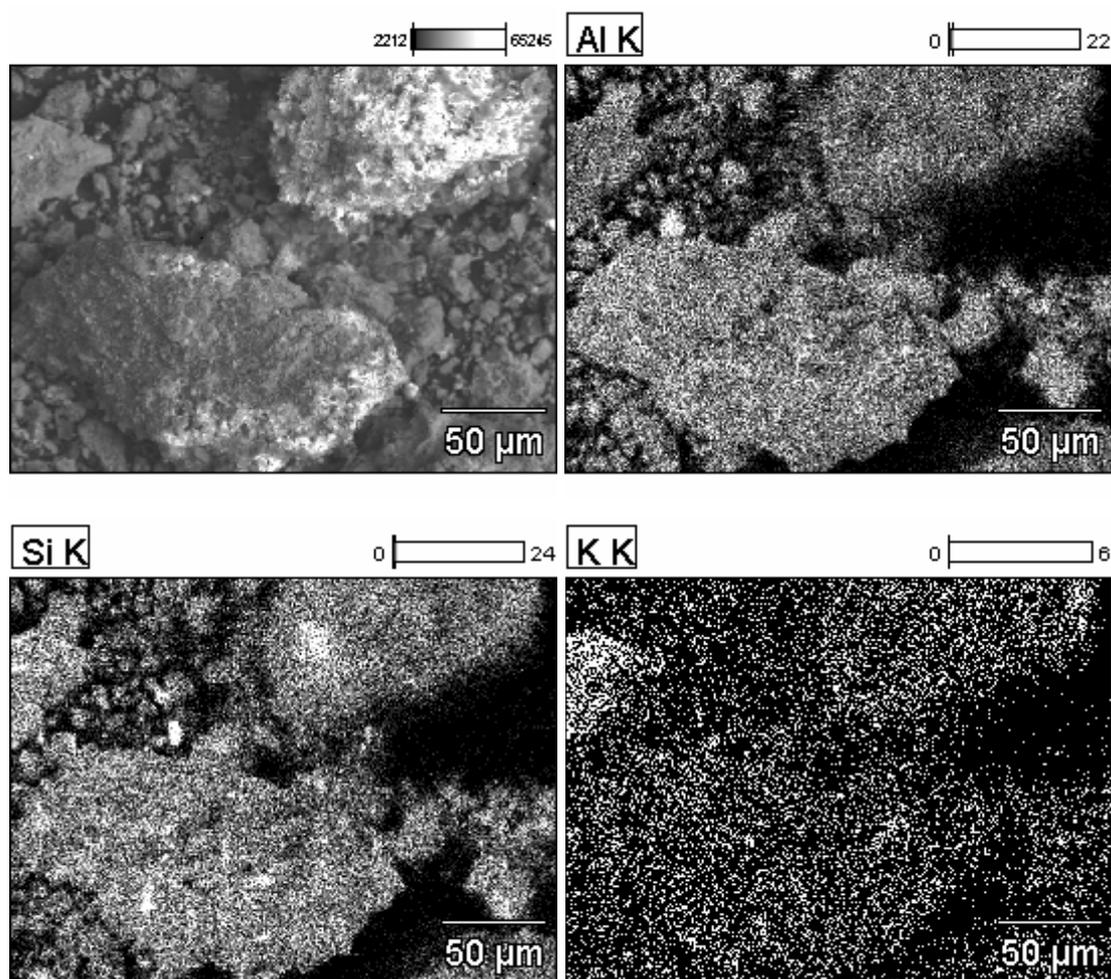


Figura 4.7 – Micrografia de MEV do lodo de ETA com mapeamento por EDS de Al, Si e K.

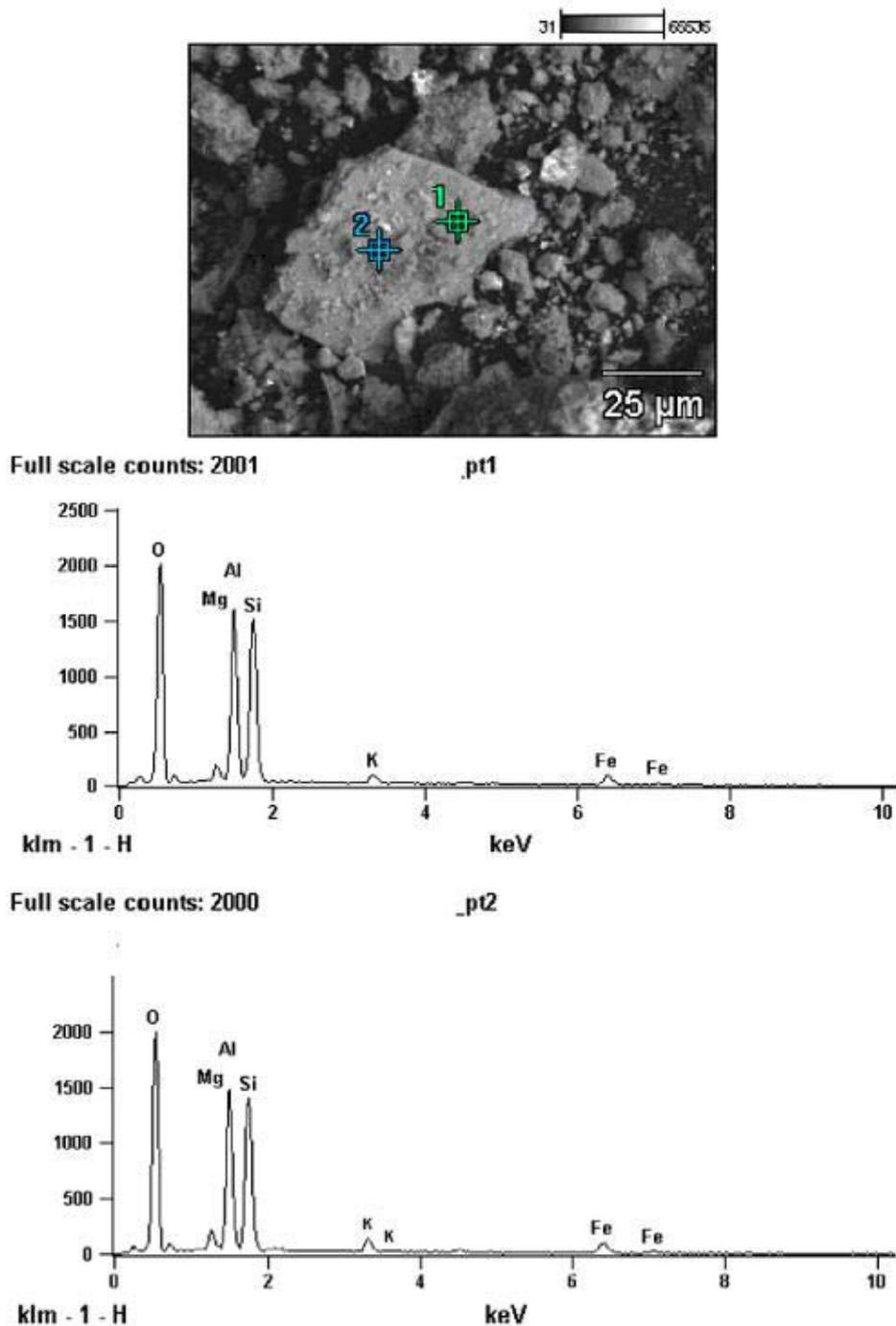


Figura 4.8 - Micrografia de MEV do lodo de ETA com espectro de EDS.

A Tabela 4.3 mostra a plasticidade, avaliada pelos limites de Atterberg, de ambas as matérias-primas. O limite de plasticidade, **LP**, corresponde à quantidade de água necessária para o material alcançar a consistência plástica, o que o torna possível ser conformado por extrusão. O índice de plasticidade, **IP**, está associado com o intervalo de consistência plástica. Para a prática, o índice de plasticidade deve ser superior a 10% (ABAJO, 2000).

Formulações que apresentem valores de **IP** inferiores a 10%, não são indicadas para produção de cerâmica vermelha devido ao risco de desenvolvimento de problemas durante o processo de extrusão. Estes problemas estão relacionados a uma possível variação da água de conformação, causando mudanças dimensionais inadequadas e até mesmo trincas nas peças verdes. O limite de liquidez, **LL**, corresponde à quantidade de água necessária para o material perder a sua consistência plástica. A Tabela 4.3 revela que o lodo de ETA apresenta uma variação significativa dos limites de Atterberg em função do procedimento de secagem. A secagem do lodo de ETA a 110°C, gera valores de plasticidade similares ao da massa argilosa.

De acordo com a Tabela 4.3 observa-se, elevada plasticidade do lodo de ETA seco na temperatura ambiente, se comparado ao lodo seco na estufa a temperatura de 110°C.

A secagem do lodo de ETA na temperatura ambiente resulta numa grande elevação de sua plasticidade. Isto é devido à presença de compostos orgânicos que pode aumentar a plasticidade da mistura quando o lodo de ETA é misturado com água (SANTOS e SANTINI, 1968). Esses compostos orgânicos são associados com partículas de madeira, folhas de resíduos e de esporas. Um segundo tipo de compostos orgânicos está associado a moléculas e macromoléculas adsorvidas na superfície das partículas dos minerais argilosos (SANTOS e SANTINI, 1968). O lodo de ETA também exhibe compostos orgânicos relacionados com os organismos patogênicos como as bactérias.

Tabela 4.3 – Plasticidade das matérias-primas.

Limites de Atterberg	Massa argilosa	Lodo de ETA (seco a TA*)	Lodo de ETA (seco 110°C)
LP	32	144.3	32.6
LL	59	351.5	59.7
IP	27	207.2	27.1

* TA = temperatura ambiente.

A Figura 4.9 apresenta a localização das matérias-primas num gráfico elaborado a partir dos limites de plasticidade de Atterberg que indica regiões de

extrusão ótima e aceitável (MARSIGLI et al.,1997). É possível observar na Figura que tanto a argila quanto o lodo de ETA, seco a 110°C, localizam-se próximas uma da outra e fora da região de extrusão aceitável. Já o lodo seco em temperatura ambiente não foi plotado no gráfico devido aos elevados valores de plasticidade apresentados.

No que diz respeito ao processamento de cerâmica, a adição de lodo de ETA, que foi submetido a uma temperatura natural de secagem, será deletério para a trabalhabilidade da massa argilosa, aumentando a quantidade de formação de água de extrusão e tornando mais difícil a fase de secagem. Por outro lado, este tipo de resíduo pode ser útil para ser adicionado em argilas altamente magras com maior quantidade de quartzo e, conseqüentemente, com baixa plasticidade.

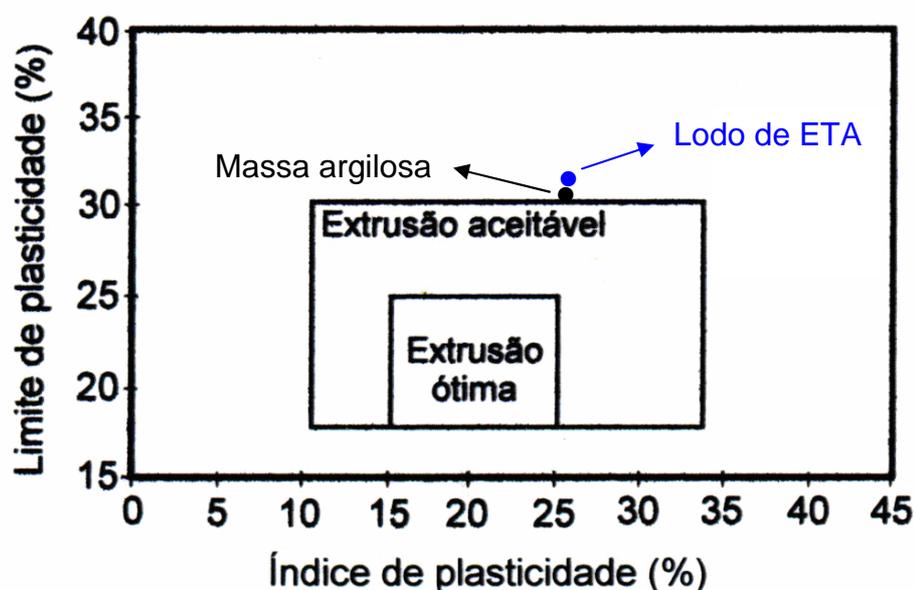


Figura 4.9 – Prognóstico de extrusão através dos limites de Atterberg com localização das matérias-primas.

4.5. Comportamento físico e mecânicos dos corpos de prova

A Figura 4.10 apresenta a densidade aparente de queima das composições investigadas. Considerando as barras de erro, observa-se que a densidade aparente da massa cerâmica não apresenta variação significativa. Esta propriedade é de grande importância tecnológica já que indica o grau de empacotamento das partículas. Se por um lado uma elevada densidade a seco é favorável aos processos de sinterização, por outro lado, pode ser prejudicial à

etapa preliminar de secagem e na eliminação de matéria orgânica nas temperaturas iniciais de queima, devido à redução da permeabilidade das peças cerâmicas.

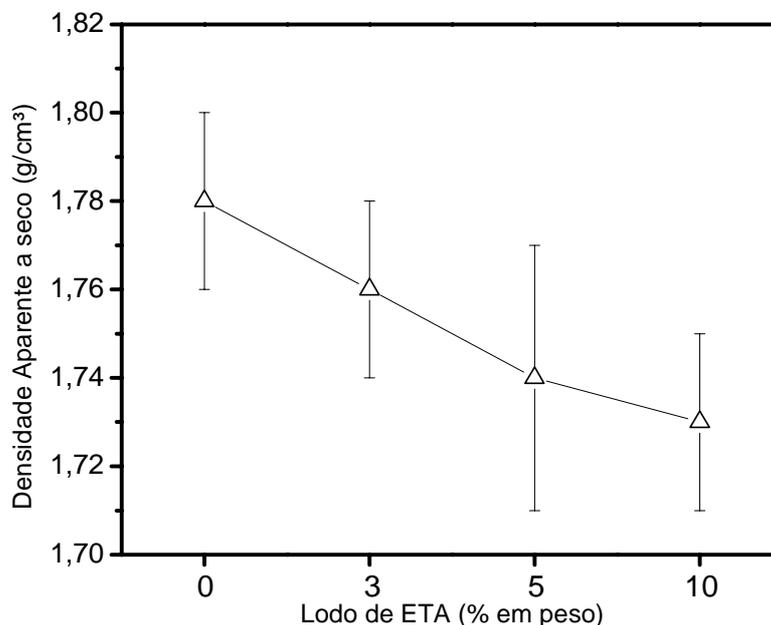


Figura 4.10 – Densidade aparente a seco da massa cerâmica argilosa em função do teor de lodo de ETA incorporado.

A Figura 4.11 apresenta os corpos de prova queimados a 700, 900 e 1100°C das cerâmicas com 0 e 10% de lodo de ETA incorporado. Nota-se que as cerâmicas aparentemente apresentam aparências semelhantes, embora o lodo de ETA tenha contribuído para o incremento da porosidade da cerâmica argilosa, conforme será mostrado. Um outro aspecto relevante é a evolução da retração das cerâmicas com a temperatura de queima.

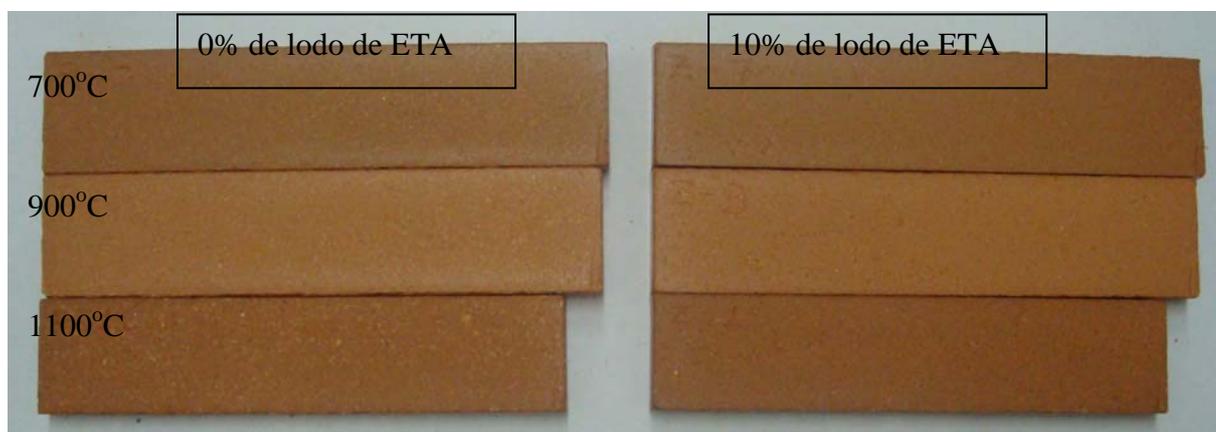


Figura 4.11 - Corpos de prova queimados a 700, 900 e 1100°C das cerâmicas com 0 e 10% de lodo de ETA incorporado.

As Figuras 4.12 a 4.14 apresentam as propriedades tecnológicas das composições queimadas nas temperaturas de 700, 900 e 1100°C. É possível observar que a incorporação de lodo de ETA em até 10% em peso ocasiona um incremento da absorção de água e redução da tensão de ruptura à flexão da massa cerâmica argilosa em todas as temperaturas investigadas. OLIVEIRA (2004) não observou alterações na absorção de água de na tensão de ruptura a flexão em corpos de prova com até 15% de lodo de ETA queimados a 850, 950 e 1050°C.

O incremento na absorção de água e redução na tensão ruptura à flexão foi observado em todos os corpos de prova e foi mais intenso nos corpos de prova queimados na temperatura de 1100°C. (OLIVEIRA *et al.*, 2004) observou uma forte redução na absorção de água apenas em corpos de prova queimado a 1050°C, devido à vitrificação verificada nessas temperaturas.

Como a absorção de água e a tensão de ruptura à flexão da cerâmica são dependentes de sua porosidade, estes resultados mostram que nas temperaturas de 700 e 900°C, a variação na quantidade de lodo de ETA incorporado apresentou pouca influência na porosidade da cerâmica.

O incremento da porosidade das peças queimadas com incorporação de lodo é basicamente atribuído ao elevado teor de perda de massa, a qual está associada à oxidação da matéria orgânica bem como à desidroxilação da caulinita. A Figura 4.12 mostra que a retração linear da massa cerâmica aumenta com o incremento da temperatura e praticamente não se altera com o incremento na quantidade de lodo incorporada, como também observado por (OLIVEIRA *et al.*, 2004) em lodo de ETA de Campos dos Goytacazes.

Estes resultados também mostram que a temperatura de queima exerce uma significativa influência nas propriedades da cerâmica. Com o aumento da temperatura ocorre consolidação das partículas e redução da porosidade, em particular, na temperatura de 1100°C. Isto é consequência dos processos de sinterização envolvendo, sobretudo, formação de fase líquida (ABNT, 1984).

A 1100°C, os mecanismos de sinterização da cerâmica argilosa de Campos são bastante pronunciados (MONTEIRO e VIEIRA, 2004; VIEIRA *et al.*, 2005) acarretando retração. Neste caso, partículas inertes que contribuem para a redução da retração podem ser pontos de concentração de tensão acarretando o aparecimento de trincas. As argilas caulínicas causaram um comportamento

refratário nas amostras com 10% de lodo de ETA incorporado, onde os mecanismos de consolidação das partículas, tais como o estado sólido e sinterização da fase líquida são, ainda, não muito eficazes.

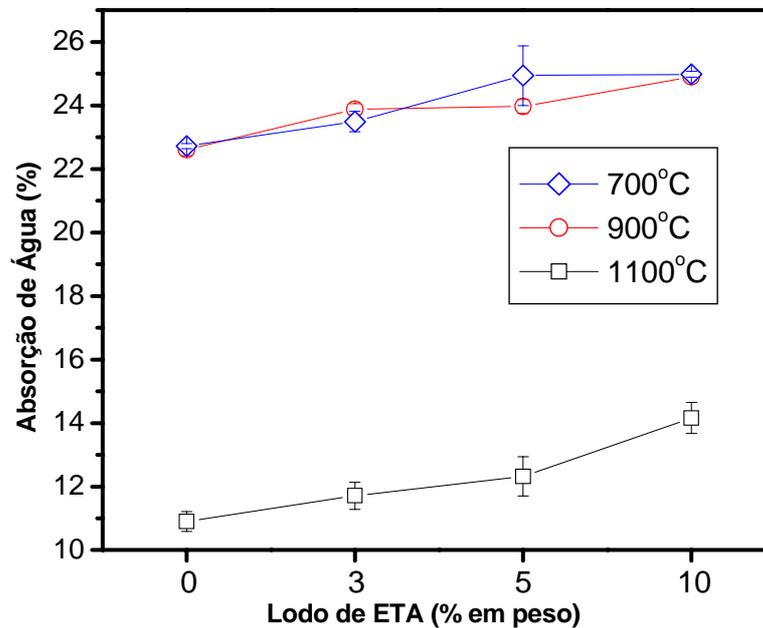


Figura 4.12 - Absorção de água da massa de cerâmica vermelha em função do teor de lodo de ETA incorporado e da temperatura de queima.

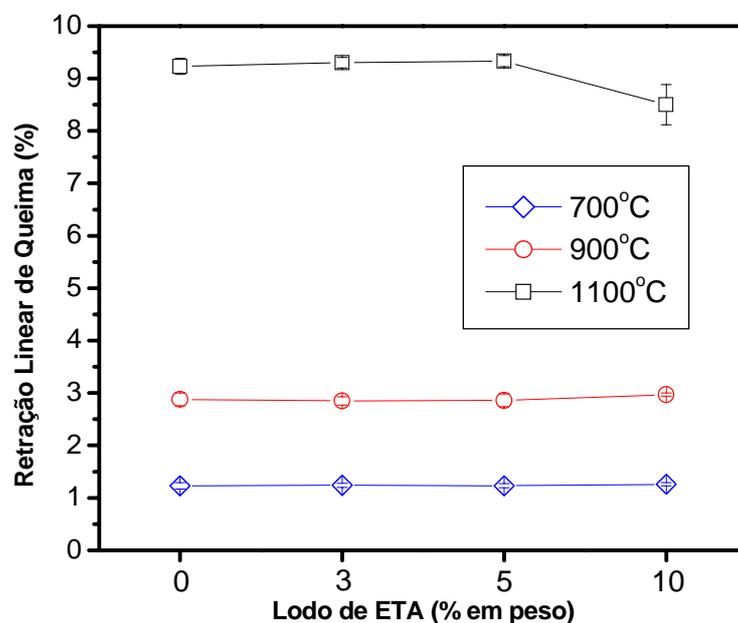


Figura 4.13 - Retração linear da massa de cerâmica vermelha queimada em função do teor de lodo de ETA incorporado e da temperatura de queima.

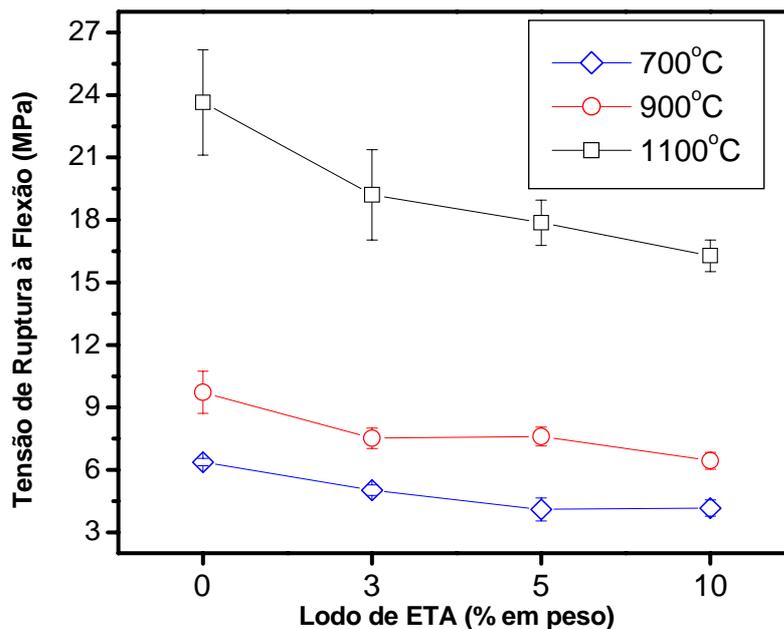
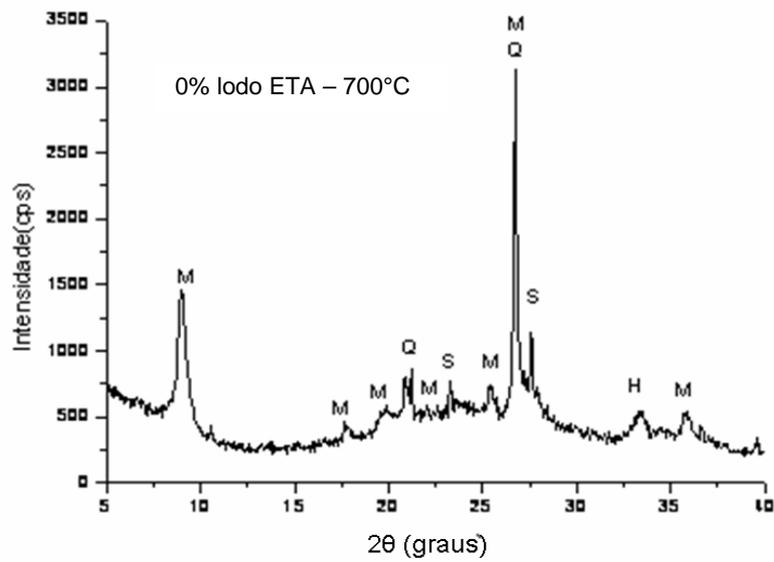


Figura 4.14 –Tensão de ruptura à flexão da massa de cerâmica em função do teor de lodo de ETA incorporado e da temperatura de queima.

A Figura 4.15 apresenta os difratogramas de raios-X de queima da massa cerâmica. Observa-se que na temperatura de 700 e 900°C a massa cerâmica apresenta como fases cristalinas a mica muscovita, o quartzo, hematita e um tipo de feldspato potássico, possivelmente a sanidina. A mica muscovita e o quartzo são fases ditas residuais, isto é, originais do material natural. Já a sanidina é um feldspato potássico formado em temperaturas em torno de 700°C (CARTY E SANEPATI, 1998). Já a hematita é proveniente da decomposição de hidróxidos de ferro. A 1100°C a mica muscovita desaparece e a mulita, fase cristalina de aluminossilicato proveniente da decomposição da metacaulinita, passa a estar presente. As demais fases, quartzo e hematita persistem com a temperatura de queima.

Com relação ao efeito da incorporação de lodo de ETA nas fases cristalinas de queima da cerâmica argilosa, Figura 4.16, pode-se notar que devido à semelhança mineralógica entre o lodo de ETA e a massa cerâmica, as fases cristalinas de queima são semelhantes.



(H) hematita
(M) mica muscovita
(Mu) mulita
(Q) quartzo
(S) sanidina

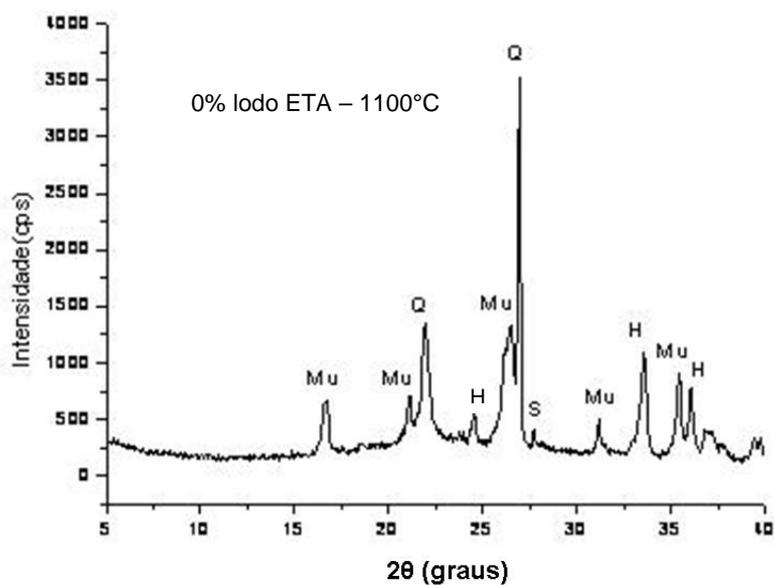
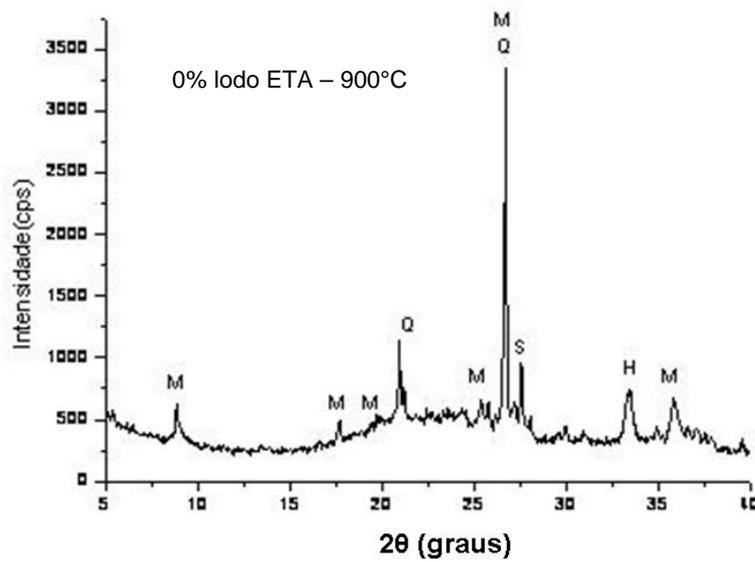


Figura 4.15 - Difratoogramas de raios-X da cerâmica com 0% de lodo de ETA queimada a 700, 900 e 1100°C.

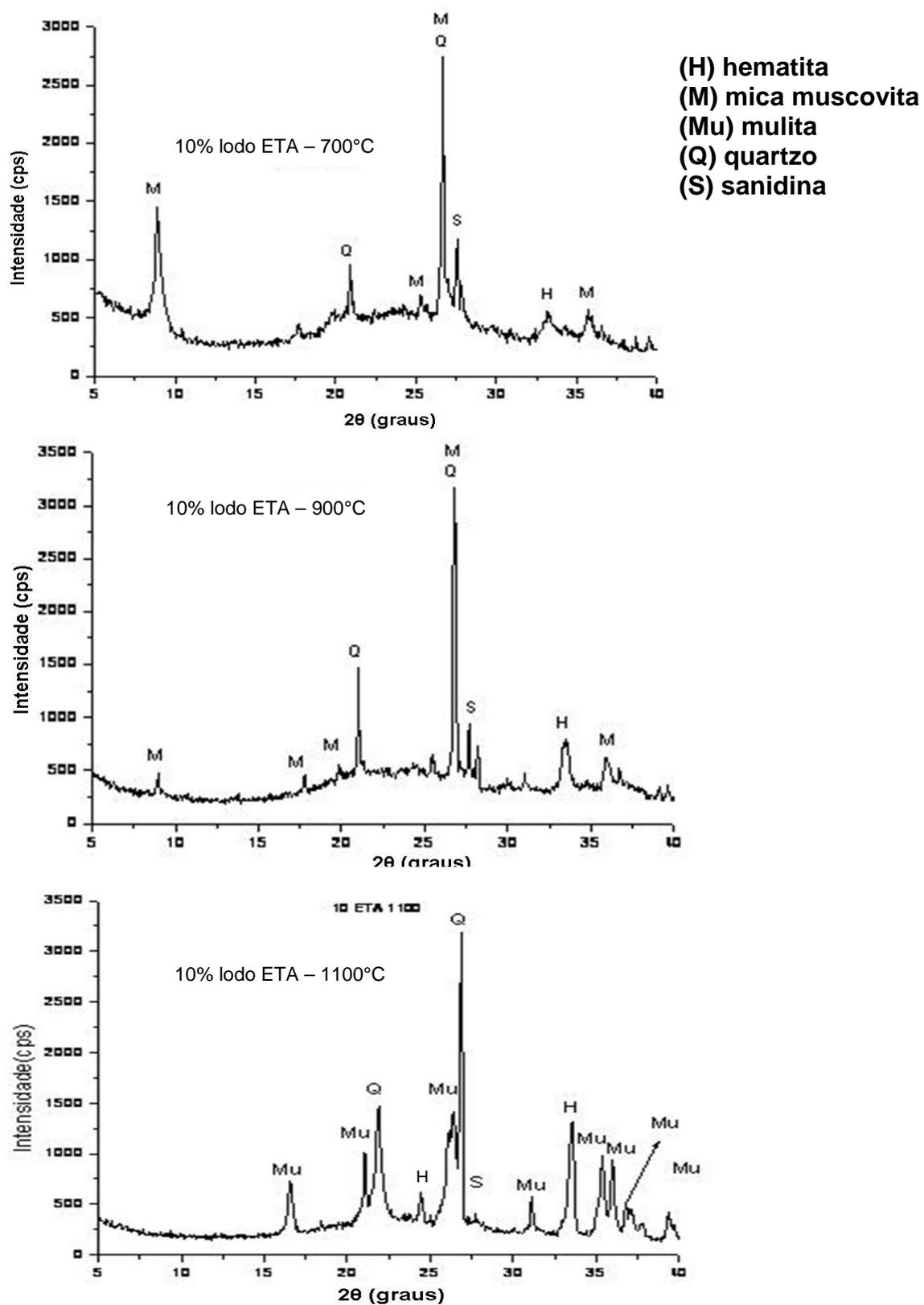


Figura 4.16- Difratoigramas de raios-X da cerâmica com 10% de lodo de ETA queimada a 700, 900 e 1100°C.

As Figuras 4.17 a 4.19 apresentam as micrografias, obtidas por microscopia ótica, das cerâmicas com 0 e 10% de lodo de ETA queimadas a 700, 900 e 1100°C, respectivamente.

Em todas as temperaturas nota-se que a incorporação de lodo de ETA acarretou porosidade e trincas, sobretudo, circundando as partículas alaranjadas de elevado tamanho, conforme indicam as setas. Estas partículas, possivelmente provenientes do lodo de ETA, atuam como pontos de concentração de tensão acarretando redução na resistência mecânica da cerâmica. A semelhança mineralógica do lodo e da massa argilosa não evitou este tipo de problema. As fases cristalinas de queima dispersas na matriz amorfa de aluminossilicato, são a hematita, quartzo, mica muscovita, além de mulita a 1100°C.

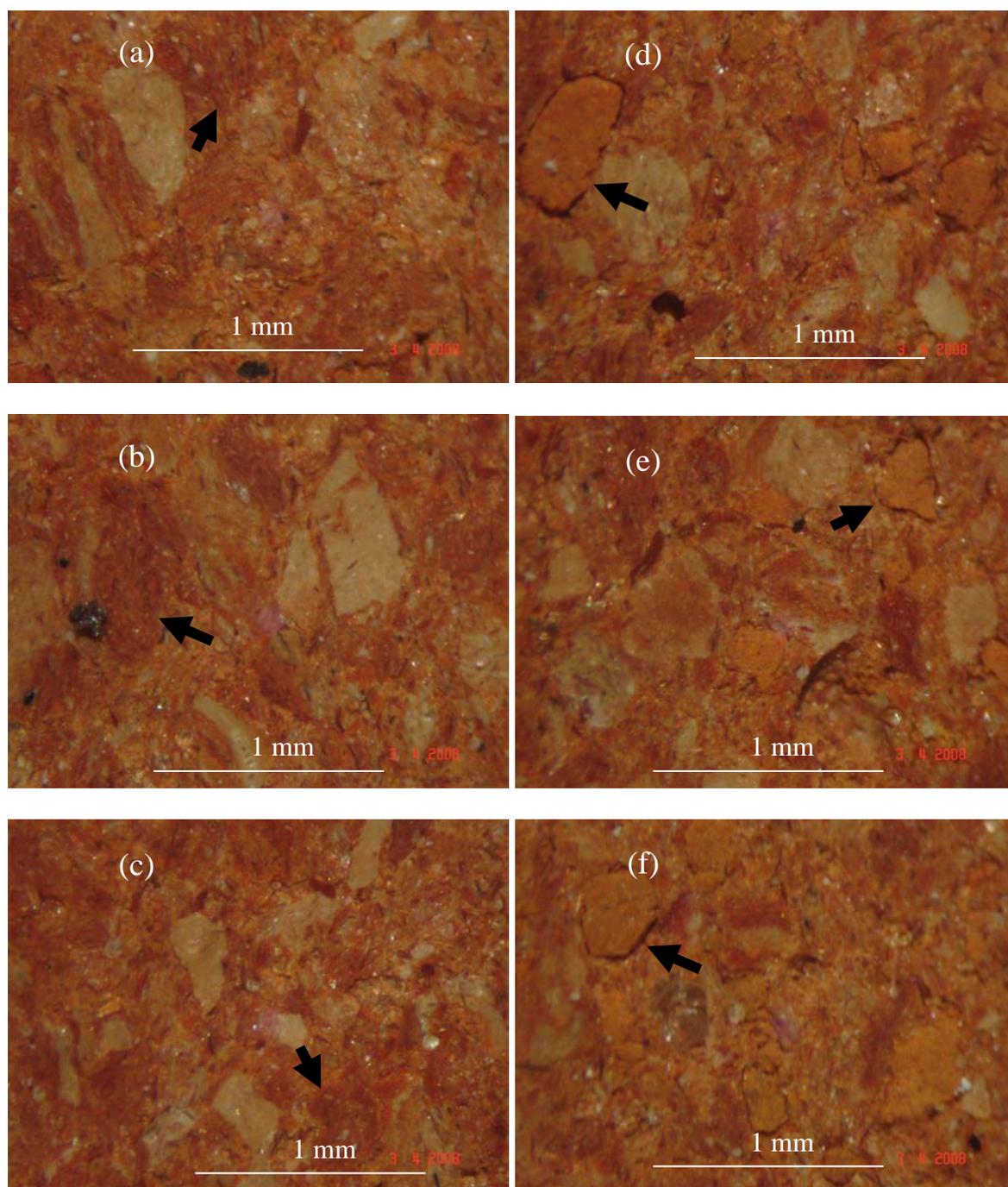


Figura 4.17- Micrografias de MO das cerâmicas com 0% (a,b, c) e 10% (d, e, f) lodo ETA queimadas a 700°C. As setas mostram as partículas de lodo de ETA.

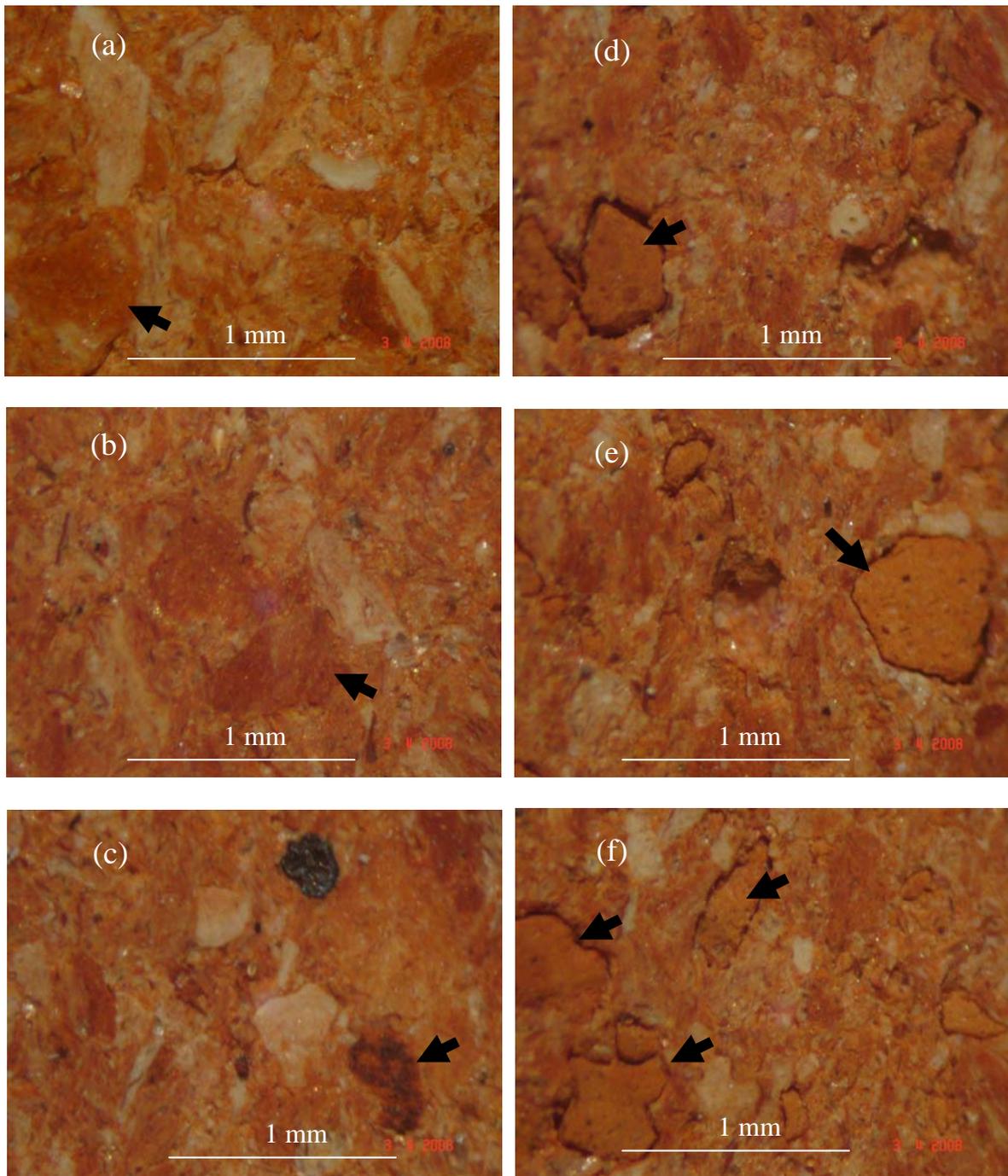


Figura 4.18- Micrografias de M.O. das cerâmicas com 0 (a,b, c) e 10% (d, e, f) lodo ETA queimadas a 900°C. As setas mostram as partículas de lodo de ETA

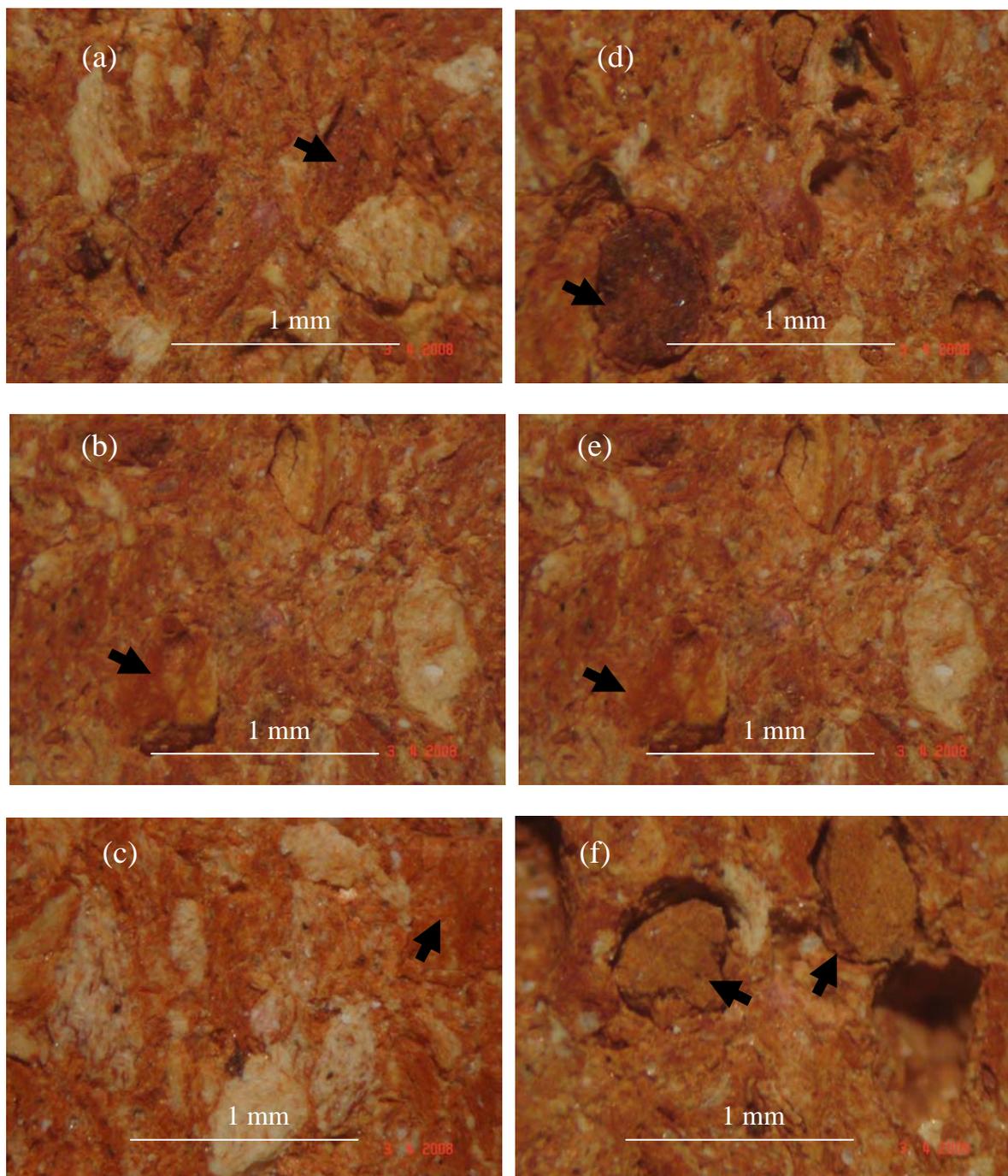


Figura 4.19 – Micrografias de M.O. das cerâmicas com 0 (a,b, c) e 10% (d, e, f) lodo ETA queimadas a 1100°C. As setas mostram as partículas de lodo de ETA

A Figura 4.20 apresenta micrografias de MEV da cerâmica com 10% de lodo de ETA queimada a 700, 900 e 1100°C.

Na Figura 4.20(a), temperatura de 700°C são observadas ainda as plaquetas lamelares associadas à metacaulinita. A presença desta fase com a morfologia de plaquetas é um indicativo de que os mecanismos de sinterização ainda são

pouco atuantes a 700°C. Com a evolução da temperatura, Figura 4.20(b), 900°C, a morfologia das partículas tendem a mudar, embora a porosidade aberta não tenha variado significativamente, conforme indicado pela absorção de água das cerâmicas. Já a 1100°C, o aspecto morfológico da cerâmica muda sensivelmente. Nota-se uma microestrutura mais coesa com alisamento superficial, Figura 4.20 (c). Nesta Figura, é observada uma região de defeito, possivelmente uma trinca, detalhada na Figura 4.20(d). Embora seja possível identificar que houve sinterização, nota-se também muita porosidade, típica de material argiloso de comportamento refratário com predominância caulínica.

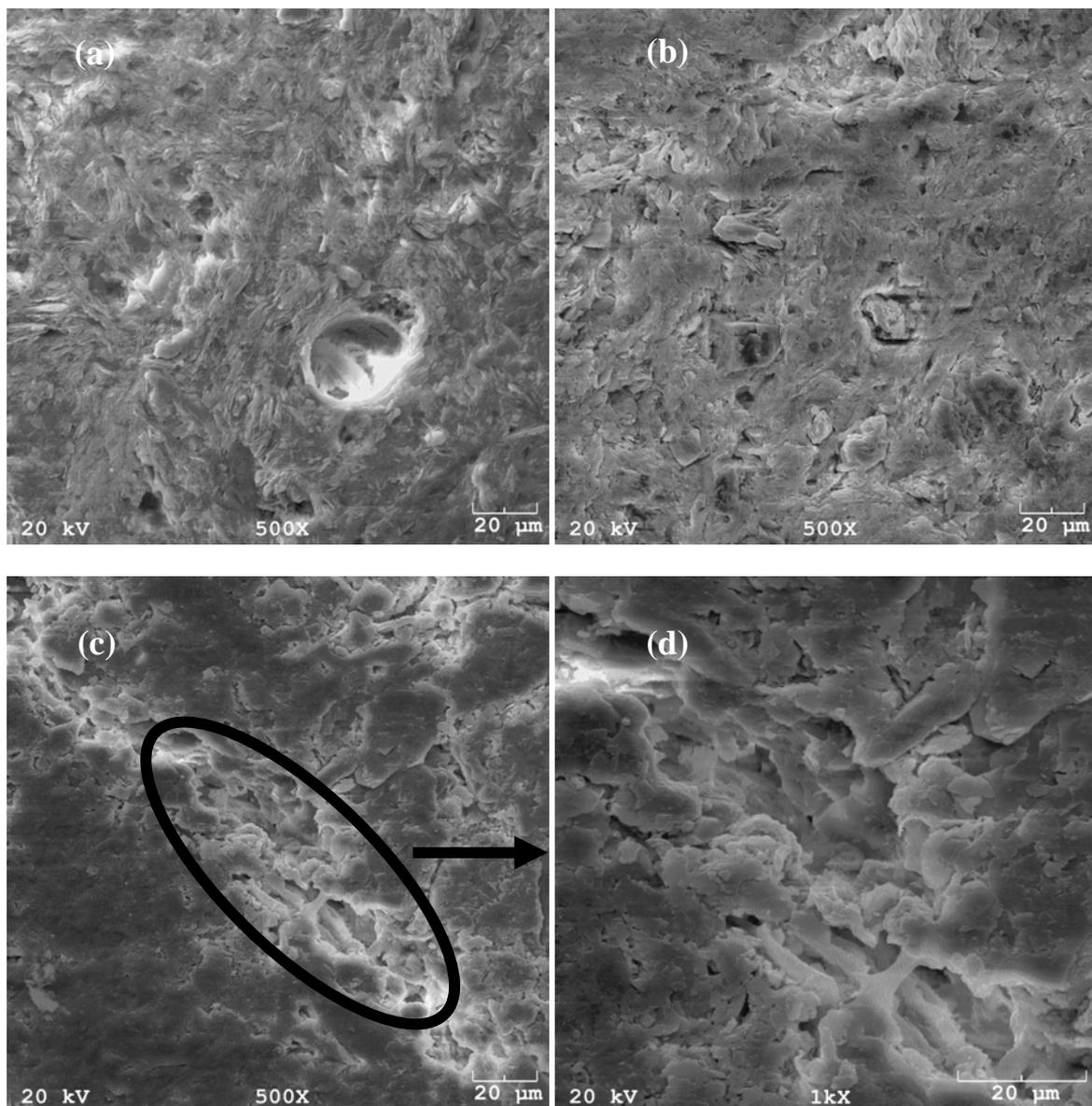


Figura 4.20- Micrografias de MEV da cerâmica incorporada com 10% de lodo de ETA queimada a 700 (a), 900 (b) e 1100°C (c) e detalhe da região de defeito (d).

De um modo geral, os resultados apresentados indicam que o lodo de ETA apresenta constituição mineralógica similar às argilas de várzea comumente empregadas em cerâmica vermelha. Sua incorporação na massa não traz benefícios para as propriedades da cerâmica, contribuindo inclusive para o incremento da porosidade. No caso de regiões produtoras de cerâmica vermelha que dispõem de argilas arenosas, a utilização de lodo de ETA pode trazer benefícios para o processamento e qualidade da cerâmica.

O descarte dos lodos de ETA é atualmente um problema ambiental que pode causar assoreamento nos corpos hídricos, bem como um problema econômico com a utilização de água limpa para realizar a retrolavagem dos decantadores e meios filtrantes. Com a utilização de um ciclo fechado para a recuperação da água limpa de retrolavagem, o lodo de ETA constitui-se em um resíduo sólido que necessita uma disposição final ambientalmente correta. As indústrias de cerâmica vermelha poderiam ser promissoras incorporadoras deste tipo de resíduo. Entretanto, as incorporações devem ser realizadas em pequenas quantidades para não prejudicar o processamento e deteriorar a qualidade do produto final, como enfatizado no presente trabalho.

5. CONCLUSÕES

A caracterização do resíduo obtido a partir de um lodo de decantação de uma estação de tratamento de águas e a sua incorporação em argila utilizada para fabricação de cerâmica vermelha foi possível obter as seguintes conclusões:

- O lodo de ETA tem uma composição semelhante à mineralogia das argilas, com a presença de matéria orgânica, caulinita, quartzo, goethita e gipsita.
- Devido à presença de matéria orgânica e de argilomineral, associados às partículas finas, o lodo desenvolve elevada plasticidade, principalmente se for naturalmente seco.
- Os resultados mostraram que a retração linear da massa cerâmica aumenta com o incremento da temperatura de queima e praticamente não se altera com o incremento na quantidade de lodo incorporada,
- A incorporação do lodo de ETA de até 10% em peso com uma argila, aumenta ligeiramente a absorção de água e diminui a resistência mecânica após a fase de queima da argila.
- Por último, a incorporação deste tipo de lodo pode ser reciclado no processo de fabricação de cerâmica vermelha. No entanto, a sua incorporação deve ser feita em até 5% a fim de evitar danos durante seu processamento e da qualidade final da cerâmica vermelha produzida.

6 - SUGESTÕES

- Realizar teste industrial variando o percentual de incorporação do resíduo de ETA na massa argilosa, bem como variar a temperatura de queima.
- Estudar a incorporação do resíduo de ETA em outros tipos de massa argilosa.
- Testar o processo de extrusão para a confecção dos corpos de prova.
- Avaliar a incorporação do resíduo de ETA após sua secagem em condições naturais.
- Realizar acompanhamento e avaliação das emissões atmosféricas visando atendimento a legislação ambiental vigente.

7- REFERÊNCIAS

Abajo, M. F. Manual Sobre Fabricación de Baldosas Tejas y Ladrillos, ed. **Beralmar S. A., Terrassa, Espanha, 2000.** 360 pp.

Adler, E. Drinking water sludge: overview in France in 2002. Management of waste from drinking water treatment, International. **In:** Conference, Organised by the Chartered Institution of Water and Environmental Management 2002, London, September.

AWWA, Land application of water treatment sludge. Impact and management. USA AWWARF, 1990.

ASTM C373-72 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Test method for water absorption, bulk density, apparent porosity and apparent specific gravity of fired whiteware products.** 1972.

ASTM C674-77 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Flexural properties of ceramic whiteware Materials.** 1977.

Andrade, P.S. Avaliação do impacto ambiental da utilização de resíduos de estações de tratamento de água em indústrias de cerâmica vermelha: estudo de casos. 240p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2005.

Andrés, A.; Diaz, M.C.; Coz, A.; Viguri, J.R.; Irabien, A. (2003). Utilisation of waste materials in clay building bricks. Anais do Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology REWAS, Madrid, p.171-181.

ABNT NBR 6459/1984. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Determinação do limite de plasticidade de solos.** Rio de Janeiro. 1984.

ABNT NBR 7181/1984. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Determinação da Análise Granulométrica de solos.** Rio de Janeiro. 1984.

ABNT NBR 10004/2004a. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Classificação dos resíduos sólidos**. São Paulo, 2004.

ABNT NBR 10005/2004b. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos**. São Paulo, 2004.

ABNT NBR 10006/2004c. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**. São Paulo. 2004.

ABNT NBR 10007/2004d. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Amostragem de resíduos sólidos**. São Paulo, 2004.

Barba, A.; Beltrán, V.; Feliu, C.; García, J.; Ginés, F.; Sánchez, E.; Sanz, V.; Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerâmicas (1997), Instituto de Tecnologia Cerámica-AICE 1ª ed., Castellón-Espanha, p.239-255.

Barbieri, L.; Corradi, A.; Lancelloti, I. Alkaline and alkaline-earth silicate glasses and glas-ceramics from municipal and industrial wastes. *Journal of the European Ceramic Society*, Amsterdam. 2000, 20: 2477-2483.

Cabral Jr, M.; Motta, J.F.M.; Serra, N.; Machado, S.; Tanno, L. C.; Sintoni, A; Cuchieratto, G (2002). Assessoria técnico-gerencial para implantação de um pólo cerâmico no estado da Bahia, IPT (Rel. IPT n. 59 523), São Paulo, 99 pp.

Carty WM, Senapati U. Porcelain-raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior. **J Am Ceram Soc** 1998;81(1): 1–18.

Chen YF, Wang MC, Hon MH. Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. *J Eur Ceram Soc* 2004; 24:2389–97.

Cosin, S.; Kozievitch, V. F.J.; Toffoli, S. M.; Santos, P,S.; Diaz, F.R.V. Adição de Lodo de Estação de Tratamento de Água visando a produção de materiais para a construção civil. In: **Anais do 59º Congresso Internacional da ABM**, São Paulo- SP. 2004.

Dacach, N.G Sistemas Urbanos de água, 2º ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. 1991. 371p.

Domínguez, E.A., Ullmann, R. "Ecological bricks" made with clay and steel dust pollutants. *Applied Clay Science*, Amsterdam, v.11 n.2-4, p 237-249.1996.

Dondi, M.; Marsigli, M.; Fabbri, B.. Recycling of industrial and urban wastes in brick production – A Review. **Tile & Brick International**,13 (3): 218-225. 1997a.

Dondi, M.; Marsigli, M.; Fabbri, B. Recycling of industrial and urban wastes in brick production – A Review (Part 2). **Tile & Brick International**, 13 (4): 302-308. 1997b.

Dondi, M.; Fabbri, B.; Marsigli, M. Resenha das experiências de reciclagem de resíduos industriais e urbanos na produção de tijolos. **Cerâmica Informação**, Faenza, 1 (1): 17-30. 1998.

Emiliani, G.P.; Corbara, F. Tecnología Cerámica – La Lavorazione, Gruppo Editoriale Faenza Editrice, Faenza, 97 pp. 1999.

Freire, A.S.; Motta, J.F. Potencialidades para aproveitamento econômico do rejeito da serragem do granito. *Rochas de Qualidade*, São Paulo, v.16, n.123, p.98-108, 1995.

Gualtieri, A.F.; Tartaglia, A. Thermal decomposition of asbestos and recycling in traditional ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, Amsterdam, 20: 1409-1418. 2000.

Hoppen C, Portella KF, Joukoski A, Baron O, Franck R, Sales A, et al. Co-disposic,ãõ de Lodo Centrifugado de Estac,ãõ de Tratamento de A ´ gua (ETA) em Matriz de Concreto: método alternativo de Preservação Ambiental. *Cerâmica*, 51:85–94. 2005.

Jonker A, Potgieter JH. An evaluation of selected waste resources for utilization in ceramic materials applications. **J Eur Ceram Soc**, 25:3145–9, 2005.

Junior, V.M.T.; Mymrine, V.; Ribeiro, R.A.C.; Ponte, H.A. Reciclagem de Resíduos Industriais em Materiais Cerâmicos. In: **Anais do 51^o Congresso Brasileiro de Cerâmica**, ABC, Salvador – Ba. 2007. 8p.

Klein, C. Mineral Science, 22 ed., John Wiley & Sons, New York. 2002. 641p.

Marsigli, M.; Dondi, M. Plasticità delle Argille Italiane per Laterizi e Previsione Del Loro Comportamento in Foggatura. *L'Industria dei Laterizi* 46: 214-222. 1997.

Menezes, R.R.; Neves, G.A.; Ferreira, H.C. (). O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 6: 303-313, 2002.

Montano, L.; Bianchini, N.; Rincón, J.M.; Romero, M. Sintering behavior of pressed red wastes from zinc hydrometallurgy. **Ceramics International**, Oxford, 27: 29-37. 2001.

Monteiro, S.N.; Vieira, C.M.F. Characterization of Clays from Campos dos Goytacazes, North Rio de Janeiro State. **Tile & Brick Int.**, 18 (3): 152-157. 2002.

Monteiro, S.N.; Vieira, C.M.F. Influence of firing temperature on the ceramic properties of clays from Campos dos Goytacazes, Brazil. **Applied Clay Science**, 27: 229-234. 2004.

Monteiro, S.N.; Alexandre, J.; Margem, J.I.; Sanchez, R.; Vieira, C.M.F. Incorporation of Sludge from Water Treatment Plant into Red Ceramic. **Construction and Building Materials**. 22 : 1281–1287, 2008.

Morris, R.C. Genesis of ore in banded iron-formation by supergene metamorphic processes a conceptual model. In: Wolf, K.H. handbook of strata-bound and straliform ore deposits, Netherlands. **Elsevier Science Publishers'B.V.**, 13: 73-235. 1985.

Motta, J.F.M.; Zanardo, A.; Junior, M.C. As matérias-primas cerâmicas. Parte I: O perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, 6 (2): 28-38, 2001.

Motta, J.F.M.; Junior, M.C.; Tanno, L.C.; Zanardo, A. As matérias-primas cerâmicas. Parte II: Os minerais industriais e as massas da cerâmica tradicional. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v.7, n.1, p. 33-39. 2002

Mothé, C.G.; Junior, C.; Mothé Filho, H. F. Utilização do lodo Residual do Tratamento de Água para a Indústria da cerâmica vermelha. **In: Anais do 48^o Congresso Brasileiro de Cerâmica**, ABC, Curitiba- PR. 2004.

Neves, G.A.; Patrício S.M.R.; Ferreira H.C. Utilização de resíduos da serragem de granito para confecção de tijolos cerâmicos. **Interação**, Campina Grande, n.1, p.3-8. 2000.

Neves, G. A. Reciclagem de resíduos da serragem de granito para uso como matéria-prima cerâmica. 252 pp. Tese de Doutorado. Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande - PB, 2002.

Níquel, C. ABNT modifica normas para classificação de resíduos. **Química e Derivados**, ed. QD, (5): 5-8. 2004.

Nuvolari, A. et al., Esgoto Sanitário, Ed. Edgard Blücher LTDA, São Paulo, 2003. p. 195.

OLIVEIRA, E.M.S. Estudo da valorização e reciclagem de resíduo proveniente de estação de tratamento de águas em cerâmica vermelha. 112 pp. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciências e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados, Campos dos Goytacazes-RJ, 2004.

Paixão, L.C.C. Aproveitamento de lodo de estação de tratamento de água em cerâmica vermelha. 125p. Dissertação de Mestrado. (UFOP, CETEC, UEMG), Ouro Preto, 2005.

Pereira, F. R.; Hotza, D.; Segadães, A. M.; Labrincha, J. A. . Ceramic formulations prepared with industrial wastes and natural sub-products. **Ceramics International.**, 503-505, 2005.

Ramires, M.V.V.; Santos, I.S.S.; Kazmierczak, C. S.; Silva, H.C.; Kern, A.P.; Camargo, S, A.; Incorporação do Resíduo (Lodo) da ETA de São Leopoldo-RS nas misturas de argila para a fabricação de componentes conformados por prensagem. In: **Anais do 45^o Congresso Brasileiro de Cerâmica**, ABC, São Paulo- SP, 2004.

Raup-Pereira, F.; Hotza, D.; Segadães, A.M.; Labrincha, J.A. Ceramic fomulations prepared with industrial wastes and natural sub-products. **Ceramic Industrial**. 32:173-179, 2006.

Ribeiro, M.F.; Ferreira, J.M.F.; Ladrincha, J.A. Incorporation of clay-based ceramic formulations containing different solid wastes. **Euroceram News**, 14: 1-4, 2003.

Richter, C.A.; Azevedo Netto, J.M. Tratamento de Água: Tecnologia Atualizada, São Paulo: editora Edgard Blucher. 1995, 123p.

Richter, C.A. Tratamento de Lodos de Estações de Tratamento de Água, São Paulo: editora Edgard. Blucher. 2004, 102p.

Sabbag, M.G.; Morita D.M. Incorporação de lodo de estações de tratamento de água em blocos cerâmicos. In: Simpósio Luso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental – SILUBESA 10. Braga. In: **Anais eletrônicos: APESB, APRH, ABIS**, p. 1-15, 2002.

SABESP – COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO. Tratamento de água (“on line”). Disponível na Internet URL: http://www.sabesp.com.br/o_que_fazemos/captacao_e_distribuicao_de_agua/tratamento_de_agua.htm, 2002

Sabrah, B.A.; Ebied, E.A. Utilization of cement-dust a substitute of some clay content in clay-sand. **Freiburg**, 1: 5129-5137, 1987.

Sánchez, L.E. O passivo ambiental na desativação de empreendimentos industriais, São Paulo: editora USP, 2001, 8 pp.

Santos PS, Santini P. Efeito da Matéria Orgânica em Algumas Propriedades de Argilas Plásticas para Cerâmica Branca. **Cerâmica**. 57–65, 1968.

Santos ,I.S.S. ,Ramires,M.V.V. , C. S.; Silva, H.C.; Kern, A.P.; Camargo, S, A.; Reciclagem do resíduo (lodo) da ETA Cubatão, visando a fabricação de componentes cerâmicos, **In: Anais do 45^o Congresso Brasileiro de Cerâmica**, ABC, São Paulo- SP, 2001.

Segadães, A.M.; Kniess, C.; Acchar, W.; Kuhnen, N.C.; Hotza, D. Pre-laboratory of the reuse-potential of industrial wastes in clay-based products. **Ceram. Int.**, 503-510, 2004.

SHREVE, R.N. BRINK, J.A. -CHEMICAL PROCESS INDUSTRIES, fourth edition ed Mc-Graw-Hill, Inc, 1977.

Tebbutt, T.H.Y. Principles Of Water Quality Control, 5th ed. OXFORD: Butterworth Heinemann, 1998.

Teixeira, S.R.; Aléssio, P.; Santos, G.T.A.; Dias,F.C. (2004). Influência da data da coleta do lodo de ETA incorporado em massas cerâmicas nas suas propriedades tecnológicas. **In: Anais do 48^o Congresso Brasileiro de Cerâmica**, ABC, Curitiba- PR.

Ueno, O. K.; Saito, N. H.; Hernandez, R.C.S.; Leite, U.M.B. (2004). Caracterização do resíduo de ETAS para incorporação em matriz de cerâmica vermelha. **In: Anais do 48^o Congresso Brasileiro de Cerâmica**, ABC, Curitiba- PR.

Vieira, M.T.; Catarino, L.; Oliveira, M.; Souza, J.; Torralba, J.M.; Cambroner, L.E.G.; Mesones, F.L.G.; Victoria, A. Optimization of the sintering process of raw materials wastes. **Journal of Materials Processing Technology**, Lausanne, 92-93: 97-101, 1999.

Vieira CMF, Sanchez RJ, Monteiro SN. Microstructure evolution in kaolinitic clay as a function of firing temperature. **Interceram**. 24:268–71. 2006.

Wang, Kuen-Sheng; Chiou, Ing-Jia; Chen, Ching-Ho; Wang, Davin. (2005). Lightweight properties and pore structure of foamed material made from sewage sludge ash. **Construction and Building Materials** 19: 627-633.

Wender, A.A.; Baldo, B.B. (). O potencial da utilização de um resíduo argiloso na fabricação de revestimento cerâmico- Parte II. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, 3 (1-2): 34-36. 1998.

Winkler, H. G. F., Bedeutung der Korngrößenverteilung und des Mineralbestandes von Toner für Grobkeramische Erzeugnisse. Berichte der Deutschen. Keramischen Gesellschaft v. 31, p. 337-343, 1954.

Wolf, E.; Schwabe, W.K.; Landim, A.B.; Vitorino, M.D.; Santos, W.L. (). A Substituição da Argila por Lodo de ETA na Produção de Cerâmica Vermelha. In. **Anais do 51^o Congresso Brasileiro de Cerâmica**. ABC, Salvador – Ba. 2007 12p.

Zolsnay, M. (1957). Mechanical Strength of Porcelain, **J. Am. Ceram. Soc.**, 40: 299-306.