

**ESTUDO DA VALORIZAÇÃO E RECICLAGEM DE RESÍDUO PROVENIENTE DE
ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUAS EM CERÂMICA VERMELHA**

ELZA MARIA SENRA DE OLIVEIRA

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ
AGOSTO - 2004**

**ESTUDO DA VALORIZAÇÃO E RECICLAGEM DE RESÍDUO PROVENIENTE DE
ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUAS EM CERÂMICA VERMELHA**

ELZA MARIA SENRA DE OLIVEIRA

“Tese de Doutorado submetida ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Doutora em Engenharia e Ciências dos Materiais”.

Orientador: Prof. Dr. José Nilson França de Holanda

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

AGOSTO – 2004

1 FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF
21/2005

Oliveira, Elza Maria Senra de

Estudo da valorização e reciclagem de resíduo proveniente de
estação de tratamento de águas em cerâmica vermelha / Elza Maria
Senra de Oliveira. – Campos dos Goytacazes, 2004.

xii, 112 f. : il.

Orientador: José Nilson França de Holanda

Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) --
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.
Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais
Avançados. Campos dos Goytacazes, 2004.

Área de concentração: Materiais e Meio Ambiente

Bibliografia: f. 105-112

1. Materiais cerâmicos 2. Resíduo de ETAs 3. Caracterização 4.
Reciclagem 5. Propriedades físico-mecânicas I. Universidade
Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência

**ESTUDO DA VALORIZAÇÃO E RECICLAGEM DE RESÍDUO PROVENIENTE DE
ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUAS EM CERÂMICA VERMELHA**

ELZA MARIA SENRA DE OLIVEIRA

**“Tese de Doutorado submetida ao Centro de Ciência e
Tecnologia da Universidade Estadual do Norte
Fluminense, como parte dos requisitos necessários para
a obtenção do Título de Doutora em Engenharia e
Ciências dos Materiais”.**

Aprovada em 27 de agosto de 2004

Comissão Examinadora:

Prof. Uílame Umbelino Gomes (D.Sc., Física) - UFRN/DFTE

Prof. Ângelus Giuseppe Pereira da Silva (Ph.D, Ciências Técnicas) -UENF/LAMAV.

Prof. Eduardo Atem de Carvalho (Ph.D., Engenharia Mecânica) - UENF/LAMAV

Prof. José Nilson F. de Holanda (D.Sc., Engenharia de Materiais) - UENF/LAMAV
Orientador

A meu pai, Aristides (*in memoriam*), que sempre me estimulou a prosseguir na caminhada e na superação dos obstáculos.

À minha mãe, Scynthia, pela força e determinação imprimidas à minha vida.

Às sobrinhas, Helena e Luísa pertencentes às “presentes e futuras gerações”.

A meus irmãos, Valentine e Vladimir, companheiros, amigos – constantes e leais.

AGRADECIMENTOS

A todas as pessoas que contribuíram na minha jornada e aprendizado.

Ao meu orientador acadêmico, José Nilson França de Holanda, pelo estímulo, ensinamentos e, sobretudo por acreditar em minha capacidade em momentos difíceis e de perdas inestimáveis.

Aos professores da UENF que depositaram e estimularam sonhos, envolvimento com ensino, aprendizado e pesquisa, na busca constante por novos desafios. E, em particular, aos professores Eduardo Atem de Carvalho (Ensaio Mecânico) e Rubén Jesús Sánchez Rodríguez (Análises Térmicas).

Ao CEFET-Campos e aos meus colegas de trabalho na educação que permitiram a construção e o repensar da minha vida profissional e pessoal, pois como diz o poeta, “pois sem o seu trabalho o homem não tem honra”.

À Cerâmica São José pelo fornecimento da massa argilosa utilizada e a empresa Águas do Paraíba que cedeu o resíduo gerado na Estação de Tratamento de Águas permitindo assim a realização deste trabalho.

Ao Guilherme Parente Souza (doutorando da University of Sheffield) e aos alunos de iniciação científica da UENF, Victor Gomes Sampaio, Sthepeson Quadros e Patrícia Íris de Silva Peres, que muito contribuíram para a realização deste trabalho e que sem esta valiosa ajuda não teria sido concretizado.

A Milton Pereira Soares Júnior (UENF-LECIV), que contribuiu de forma generosa com o seu trabalho sobre granulometria e plasticidade.

A Rosane Toledo (UENF-LCFIS), pela valiosa realização de ensaio de difração de raios-X.

Aos colegas de curso no PPGECEM-UENF na contribuição para a superação de muitos momentos de dificuldades e desafios.

Aos funcionários e aos anônimos que doaram um pouco de seu tempo para a construção deste trabalho.

Aos meus professores de todas as épocas e aos jovens alunos que participaram do meu cotidiano, com paciência e alegria, buscando um mundo melhor.

E, em especial, ao alimento inspiração – Deus.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO GERAL

1 – Introdução	01
----------------------	----

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Meio ambiente.....	04
2.2 - Gestão Ambiental.....	07
2.2.1 - Poluição Atmosférica e Tratamento de Resíduos	08
2.2.2 - Poluição das Águas e Tratamento	13
2.3 - Resíduos Sólidos e Tratamento	18
2.4 - Resíduos das Estações de Tratamento de Água.....	19
2.5 - Cerâmica Vermelha	21
2.6 - Incorporação de resíduos.....	23
2.6.1 - Aspectos Gerais.....	23
2.6.2 - Incorporação em Cerâmica Vermelha.....	24
2.6.3 - Incorporação de Resíduos de ETAs em Materiais Cerâmicos	27

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE

3.1 - Matérias-Primas	32
3.2 - Beneficiamento das Matérias-Primas.....	35
3.3 - Características das Matérias-Primas	35
3.3.1 - Caracterização Mineralógica.....	36
3.3.2 - Caracterização Química.....	36
3.3.3 - Caracterização Física.....	37
3.3.4 - Classificação do Resíduo.....	37
3.4 - Preparação e Caracterização das Massas Cerâmicas	38
3.5 - Preparação dos Corpos Cerâmicos	40
3.6 - Avaliação das Propriedades Físico-Mecânicas.....	41
3.6.1 - Retração Linear Após Queima.....	41
3.6.2 - Massa Específica Aparente.....	42
3.6.3 - Absorção de Água.....	42
3.6.4 - Porosidade Aparente.....	42

3.6.5 - Tensão de Ruptura à Flexão.....	43
3.7 - Análise Microestrutural dos Corpos Sinterizados.....	43

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Caracterização das Matérias-primas.....	45
4.1.1 - Caracterização do Resíduo de ETAs	45
4.1.2 - Caracterização da Massa Argilosa.....	58
4.1.2 - Classificação Ambiental do Resíduo de ETAs	62
4.2 - Massas Cerâmicas Preparadas	64
4.3 - Propriedades Tecnológicas Após Secagem.....	69
4.4 - Densificação das Massas Cerâmicas.....	73
4.4.1 - Propriedades Físico-Mecânicas	73
4.4.2 - Análise Microestrutural.....	83
4.5 - Análise Estatística da Resistência Mecânica	89
4.6 - Uso de Resíduo de ETAs em Cerâmica Vermelha	98

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E SUGESTÕES

5.1 – Conclusão	102
5.2 - Sugestões para Trabalhos Futuros	104

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105
---	------------

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1– Interações das ações humanas e do meio ambiente	05
Figura 2.2– Interação fato-valor-norma	05
Figura 2.3- Visão simplificada das relações envolvidas	06
Figura 2.4- Representação simplificada dos sistemas naturais.....	08
Figura 2.5- Tratamentos de água simplificado	15
Figura 2.6 - Custo crescente dos tipos de retirada de água	19
Figura 2.7 – Fluxograma de uma estação convencional com tratamento de água e de resíduos (lodos).....	20
Figura 3.1 - Metodologia empregada para caracterização das matérias-primas utilizadas	33
Figura 3.2 – Metodologia empregada na preparação dos corpos cerâmicos contendo resíduo de ETAs	34
Figura 3.3- Metodologia empregada na preparação das massas cerâmicas	39
Figura 4.1 - Difratoograma de raios-X do resíduo de Tas	45
Figura 4.2 - Comportamento térmico do resíduo de ETAs estudado	49
Figura 4.3 -Curva granulométrica para o resíduo de ETAs	51
Figura 4.4 - Localização do resíduo de ETAs no Diagrama de inkler.....	53
Figura 4.5 - Morfologia (500x) das partículas do resíduo de ETAs	54
Figura 4.6 - Morfologia (15.000x) das partículas do resíduo de ETAs	54
Figura 4.7 - Detalhes das partículas/aglomerados do resíduo de ETAs	55
Figura 4.8 - Frústula diatomácea navicular fragmentada	55
Figura 4.9 - Difração de raios-X da massa argilosa utilizada	59
Figura 4.10 - Comportamento térmico da massa argilosa padrão.....	61
Figura 4.11 – Distribuição de tamanho de partícula da amostra AM-RO	65
Figura 4.12 – Distribuição de tamanho de partícula da amostra AM-R5	65
Figura 4.13 – Distribuição de tamanho de partícula da amostra AM-R10	66
Figura 4.14 – Distribuição de tamanho de partícula da amostra AM-R15	66
Figura 4.15 - Localização das massas cerâmicas no Diagrama de Winkler.....	67
Figura 4.16 - Retração linear de secagem dos corpos cerâmicos.....	70
Figura 4.17 - Massa específica aparente de secagem dos corpos cerâmicos	71
Figura 4.18 - Tensão de ruptura à flexão de secagem dos corpos cerâmicos	72
Figura 4.19 - Retração linear em função do resíduo de ETAs.....	78

Figura 4.20 - Massa específica aparente em função do resíduo de ETAs	78
Figura 4.21 - Absorção de água em função do resíduo de ETAs	79
Figura 4.22 - Porosidade aparente em função do resíduo de ETAs	79
Figura 4.23 - Tensão de ruptura à flexão em função do resíduo de ETAs	80
Figura 4.24 - Retração linear em função da temperatura de queima.	80
Figura 4.25 - Massa específica aparente em função da temperatura de queima...	81
Figura 4.26 - Absorção de água em função da temperatura de queima	81
Figura 4.27 - Porosidade aparente em função da temperatura de queima	82
Figura 4.28 - Tensão de ruptura à flexão em função da temperatura de queima...	82
Figura 4.29 - Microestrutura da amostra AM-R0 sinterizada em 850 °C	84
Figura 4.30 - Microestrutura da amostra AM-R0 sinterizada em 950 °C	84
Figura 4.31 - Microestrutura da amostra AM-R0 sinterizada em 1050 °C	85
Figura 4.32 - Microestrutura da amostra AM-R15 sinterizada em 850 °C	85
Figura 4.33 - Microestrutura da amostra AM-R15 sinterizada em 950 °C	86
Figura 4.34 - Microestrutura da amostra AM-R15 sinterizada em 1050 °C	86
Figura 4.35 - Microestrutura da amostra AM-R0 sinterizada em 950 °C	87
Figura 4.36 - Microestrutura da amostra AM-R5 sinterizada em 950 °C	87
Figura 4.37 - Microestrutura da amostra AM-R10 sinterizada em 950 °C	88
Figura 4.38 - Microestrutura da amostra AM-R15 sinterizada em 950 °C	88
Figura 4.39 - Diagrama de Weibull para a formulação AM-R0 / 850 °C	92
Figura 4.40 - Diagrama de Weibull para a formulação AM-R0 / 950 °C	92
Figura 4.41 - Diagrama de Weibull para a formulação AM-R0 / 1050 °C	93
Figura 4.42 - Diagrama de Weibull para a formulação AM-R5 / 850 °C	93
Figura 4.43 - Diagrama de Weibull para a formulação AM-R5 / 950 °C	94
Figura 4.44 - Diagrama de Weibull para a formulação AM-R5 / 1050 °C	94
Figura 4.45 - Diagrama de Weibull para a formulação AM-R10 / 850 °C	95
Figura 4.46 - Diagrama de Weibull para a formulação AM-R10 / 950 °C	95
Figura 4.47 - Diagrama de Weibull para a formulação AM-R10 / 1050 °C	96
Figura 4.48 - Diagrama de Weibull para a formulação AM-R15 / 850 °C	96
Figura 4.49 - Diagrama de Weibull para a formulação AM-R15 / 950 °C	97
Figura 4.50 - Diagrama de Weibull para a formulação AM-R15 / 1050 °C	97

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Tempo de sedimentação das partículas.....	15
Tabela 2.2 - Coagulantes usados em tratamento de águas.....	16
Tabela 2.3 - Composição química do resíduo de ETAs (% em peso) de São Leopoldo-RS	28
Tabela 2.4 - Dados granulométricos e teor de matéria orgânica do resíduo de ETAs/SABESP de Presidente Prudente-SP	30
Tabela 3.1 – Composição das massas cerâmicas (% em peso).....	39
Tabela 4.1 - Composição química do resíduo de ETAs046	
Tabela 4.2 - Algumas características físico-químicas do resíduo de ETAs.....	48
Tabela 4.3 - Dados de perda de massa (ATG/DTG) do resíduo de ETAs	49
Tabela 4.4 - Limites de Atterberg e massa específica real do resíduo.....	56
Tabela 4.5 – Composição química da massa argilosa (% em peso).....	60
Tabela 4.6 - Dados de perda de massa (ATG/DTG) da massa argilosa padrão...	61
.Tabela 4.7 – Resultados dos ensaios de lixiviação (mg L^{-1}).....	62
Tabela 4.8 - Resultados dos ensaios de solubilização (mg L^{-1})	63
Tabela 4.9 - Dados de tamanhos de partículas das massas cerâmicas	67
Tabela 4.10 - Limites de consistência de Atterberg e massa específica real	68
Tabela 4.11 - Propriedades tecnológicas dos corpos cerâmicos após processo de secagem em 110 °C	69
Tabela 4.12 - Propriedades físico-mecânicas após queima	74
Tabela 4.13 - Análise de Weibull dos dados de tensão de ruptura à flexão dos corpos cerâmicos para todas as temperaturas de queima.....	90
Tabela 4.14 - Propriedades físico-mecânicas dos corpos cerâmicos e argilas padrão brasileiras após queima em 950 °C.....	99

Resumo da tese apresentada ao CCT-UENF como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutora em Engenharia e Ciências dos Materiais.

ESTUDO DA VALORIZAÇÃO E RECICLAGEM DE RESÍDUO PROVENIENTE DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUAS EM CERÂMICA VERMELHA

Elza Maria Senra de Oliveira

27 de agosto de 2004

Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda

Neste trabalho foi desenvolvido um estudo sistemático sobre a incorporação de resíduo proveniente da Estação de Tratamento de Água (ETA) da região de Campos dos Goytacazes – RJ em massas argilosas, visando sua reciclagem no campo da cerâmica vermelha. A reciclagem deste resíduo é uma excelente alternativa para reutilização deste material e uma contribuição para práticas de minimização de resíduos. O resíduo de ETAs foi investigado por meio de uma série de ensaios de caracterização tais como: análise química (fluorescência de raios-x), difração de raios-X, análise morfológica (MEV), comportamento térmico (ATD/ATG/DTG), granulometria (peneiramento/sedimentação), capacidade de troca catiônica e propriedades plásticas. O resíduo de ETAs foi adicionado até 15% em peso à uma argila vermelha caulínica da região de Campos dos Goytacazes-RJ. O resíduo de ETAs é classificado como sendo Classe II – Não Inerte. As massas cerâmicas preparadas foram compactadas por prensagem uniaxial e queimadas entre 850°C e 1050°C, utilizando-se um ciclo de queima lento. Verificou-se que o resíduo de ETAs é um material plástico de larga granulometria, bem como rico nos minerais caulinita e quartzo com grande potencial para aproveitamento na indústria

de cerâmica vermelha. O resíduo de ETAs, quando adicionado até 15% em peso, influencia pouco às propriedades físico-mecânicas dos corpos cerâmicos para todos as temperaturas testadas. A microestrutura sinterizada dos corpos cerâmicos contendo resíduo é similar ao da argila pura. Os dados de tensão de ruptura à flexão dos corpos cerâmicos queimados são distribuídos de acordo com a distribuição de Weibull. Os valores obtidos para o módulo Weibull estão compreendidos na faixa de 4,4 - 10,2, para as dadas condições de testes. As massas cerâmicas contendo resíduo de ETAs têm uso provável em produtos de cerâmica vermelha para construção civil (tijolos, blocos cerâmicos e telhas), dependendo da temperatura de queima.

Abstract of the thesis presented to CCT-UENF as part of the necessary requirements for obtaining Ph.D degree in Materials Science and Engineering.

STUDY ON THE VALORIZATION AND RECYCLING OF WATERWORKS WASTE IN RED CERAMIC

Elza Maria Senra de Oliveira

August 27, 2004

Advisor: Prof. José Nilson França de Holanda

In this work a systematic study was done on the incorporation of waterworks waste from Campos dos Goytacazes - RJ in a clayey mass, objectiving its recycling in the red ceramic field. This waste recycling is an excellent alternative for material reuse and waste minimization practices.

The ETAs waste was investigated by a series of characterizations such as chemical analysis, X-ray diffraction, thermal analysis, morphological analysis, particle size analysis, cation exchange capacity, and plasticity. The ETAs waste was added up to 15 wt.% to a kaolinitic clay from Campos dos Goytacazes-RJ country. The ceramic masses prepared were compacted by uniaxial pressing and sintered between 850 °C and 1050 °C using a slow firing cycle.

It was found that the ETAs waste is a plastic material with large granulometry, and rich in minerals as kaolinite and quartz, with potential to be used as raw material in the red ceramic industry. In addition, the ETAs waste classified as class II – Non Inert. This waste, as added up to 15 wt.%, altered little the physical-mechanical properties and densification behaviour as measured by specimens testing. The sintered microstructure among the ETAs waste containing ceramic bodies and pure clay is very similar. Flexural strength data for sintered ceramic bodies are distributed according to a Weibull distribution. The obtained Weibull modules are in the range of 4.4 - 10.2 for the given testing conditions. The

ETAs waste containing ceramic bodies have likely use in red ceramic for building (bricks, ceramic bodies and roofing tiles), according to the firing temperature.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO GERAL

Em muitos países, inclusive o Brasil, produtos de cerâmica vermelha, tendo por base argila, constituem-se num dos materiais mais empregados na indústria de construção civil. A razão desta preferência é devido à abundância de jazidas de materiais argilosos, associando-se às facilidades de extração e processamento, tornando o custo de fabricação de tijolos maciços, telhas, blocos cerâmicos, lajotas de forros e pisos rústicos altamente atrativos em relação aos materiais como blocos de cimento, painéis de madeira, telhas de amianto e pedras decorativas.

Estima-se que a indústria de cerâmica vermelha seja atualmente uma das principais fornecedoras de materiais para o setor de construção civil no Brasil. De acordo com a Associação Brasileira de Cerâmica (ABC, 2004a), esta indústria conta com cerca de 7.000 unidades produtoras (dados obtidos pela ABC em 2003), em sua maioria micro ou de pequeno porte, é responsável por um faturamento anual de aproximadamente 4,2 bilhões de reais, bem como a manutenção de cerca de 224.000 empregos diretos no País. Além disso, a indústria de cerâmica vermelha utiliza grandes quantidades por dia de matérias-primas argilosas naturais para fabricação de cerca de 64.174.000 toneladas de peças por ano.

O enorme potencial para absorção de matérias-primas torna a indústria de cerâmica vermelha altamente atrativa, com um dos mais importantes segmentos industriais. Uma das alternativas mais viáveis na atualidade para o destino de resíduos gerados em diferentes segmentos industriais consiste, basicamente, na incorporação de um determinado percentual do resíduo na massa precursora de argila antes de queimar, para fabricação de produtos de cerâmica vermelha (Menezes et. al., 2002; Moreira et. al. 2003; e Uslu e Arol, 2004). Ressalta-se que esta é uma tecnologia adequada na reciclagem de resíduos industriais e constitui-se num dos aspectos implementação do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) preconizado pelo Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT) do Governo Federal. Ressalta-se que uma vez sendo ratificado o Protocolo de Quioto, estes aspectos serão cada vez mais valorizados.

A problemática da incorporação de resíduos industriais em artefatos de cerâmica vermelha está relacionada ao tipo específico de resíduo. Cada resíduo corresponde a uma situação peculiar, a ser investigada e avaliada especificamente, para levantar os efeitos deste resíduo sobre as condições de processamento e propriedades finais relacionadas à sua utilização, devendo ser considerados a fabricação, o uso do produto cerâmico estrutural e também o descarte após o uso.

Considerando-se o caso do resíduo gerado nas estações de tratamento de águas (ETAs), é adequado dar um destino final correto nos aspectos legais e técnico-científico. O objetivo é não causar danos ambientais provenientes do resíduo em si e de acordo com as novas tendências mundiais nas estratégias de gestão ambiental pertinentes a nova adequação das indústrias no que tange ao desenvolvimento sustentável.

As tecnologias desenvolvidas até períodos mais recentes, no que tange à inertização e/ou ao encapsulamento de resíduos através da incorporação com massas argilosas, não previam sua utilização na construção civil e sim para que fossem destinados a aterros industriais.

Esta situação de geração de resíduo com destino inadequado em Estações de Tratamento de Água - ETAs não só é encontrada no Município de Campos dos Goytacazes-RJ, mas em praticamente quase todos os Municípios do Brasil que usam métodos tradicionais de tratamento de águas para adequação aos requisitos de potabilidade e usos agrícolas, comerciais e industriais. Ressalta-se, portanto, que tal problemática de resíduos de ETAs e seu destino final adequado ao controle ambiental técnico-legal da atualidade é uma questão a ser solucionada urgentemente.

A ETAs de Campos dos Goytacazes-RJ gera cerca de 30 toneladas/mês de resíduo (lama) que varia em função dos meses de maior incidência, arraste de sólidos e adição de produtos ao tratamento da água. Atualmente este resíduo é lançado no Rio Paraíba do Sul, causando impacto ambiental significativo devido aos sólidos existentes e produtos usados na ETAs.

Dentre as possibilidades para destino correto de tal resíduo, considera-se na presente Tese de Doutorado, a incorporação do mesmo às massas argilosas para cerâmica vermelha. Ressalta-se como um dos aspectos relevantes o fato da região de Campos do Goytacazes encontrar-se instalado um dos

maiores pólos de cerâmica vermelha do Estado do Rio de Janeiro com cerca de 110 empresas instaladas (Holanda e Vieira, 2002). Este pólo cerâmico tem capacidade suficiente para absorver todo o resíduo produzido localmente pela Estação de Tratamento de Águas.

O resíduo de ETAs proveniente de Campos dos Goytacazes-RJ apesar de ser abundante e de sua importância ambiental, ainda não é tratado ou utilizado na cerâmica vermelha. Quais suas características físico-químicas e mineralógicas? Em que classe de resíduo se enquadra? Qual a sua influência sobre o processamento e comportamento de densificação de cerâmica vermelha? Qual sua influência sobre as propriedades tecnológicas?

A presente Tese de Doutorado tem por objetivo principal estudar a valorização e reciclagem do resíduo gerado na ETAs da região de Campos dos Goytacazes para a fabricação de cerâmica vermelha para construção civil utilizando a rota da tecnologia dos pós.

São também objetivos desse trabalho:

- a) Estudar as características físico-químicas e mineralógicas do resíduo de ETAs.
- b) Produzir corpos cerâmicos com adição de até 15% em peso de resíduo de ETAs.
- c) Estudar o efeito da adição do resíduo de ETAs sobre as propriedades físico-mecânicas após secagem e queima dos corpos cerâmicos, assim como sobre a microestrutura sinterizada.
- d) Análise estatística dos dados de resistência mecânica.
- e) Avaliar o provável uso de resíduo de ETAs em cerâmica vermelha.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Meio Ambiente

As atenções, na atualidade, estão ampliadas para a questão ambiental e impulsionadas pela preocupação com a sustentabilidade da vida na Terra. Tudo isto faz com que os seres humanos sejam obrigados a rever estas interações da sociedade humana no delicado e complexo equilíbrio ambiental.

A Terra entrou num período de mudanças climáticas, hidrográficas e biológicas que difere dos episódios anteriores de mudança global no sentido de que a atual crise possui origem nas atividades humanas. Assim sendo é necessário examinar o que se conhece sobre as dimensões humanas da mudança ambiental global, identificando as maiores necessidades imediatas de conhecimento, recomendando estratégias para a promoção desse conhecimento ao longo dos próximos anos.

As mudanças ambientais globais podem ser entendidas verificando-se as interações entre os sistemas ambientais, a atmosfera, a biosfera, a geosfera, a hidrosfera e os sistemas humanos, inclusive econômicos, políticos, culturais e sócio-tecnológicos (Stern et. al., 1993). Os sistemas encontram-se onde as ações humanas proximalmente causam mudança ambiental, ou seja, onde elas alteram diretamente aspectos do meio ambiente, e onde as mudanças ambientais afetam diretamente aquilo que os seres humanos valorizam. As principais questões sobre as causas humanas envolvem as fontes subjacentes ou as forças sociais propulsoras que dão origem às causas próximas de mudança global.

Praticamente todas as atividades humanas têm alguma pertinência potencial à mudança ambiental global. Pesquisadores de uma variedade de áreas têm estudado as interações dos seres humanos com o meio ambiente, comumente dentro dos limites de disciplinas isoladas e quase sempre abaixo do nível global (Stern et. al, 1993). Eles têm demonstrado que um complexo de variáveis sociais, políticas, econômicas, tecnológicas e culturais, às vezes citado como forças propulsoras, podem ser classificadas como: crescimento populacional; crescimento econômico; mudanças tecnológicas e atitudes, convicção e valores.

Explicações do fator único das fontes antropogênicas de mudança ambiental global tendem a ser enganosas, porque as forças propulsoras da mudança global geralmente atuam em combinação, e as interações são dependentes do lugar, tempo e nível de análise. O entendimento dos pontos de ligação é um grande desafio científico que exigirá o desenvolvimento de novas equipes interdisciplinares (Stern et. al., 1993).

O esforço de pesquisa deve incluir estudos, tanto em nível global como em níveis geográficos locais, com forte ênfase em estudos comparativos nestes com representação mundial. A pesquisa deve encaminhar a mesma questão em diferentes escalas de tempo, examinar os elos existentes entre os níveis de análise e entre as escalas de tempo. Deve explorar também as formas em que as forças humanas que provocam a mudança ambiental também são afetadas por ela, como mostrado de forma adaptada e resumida na Figura 2.1 (Stern et. al., 1993), as interações das ações humanas e do meio ambiente.

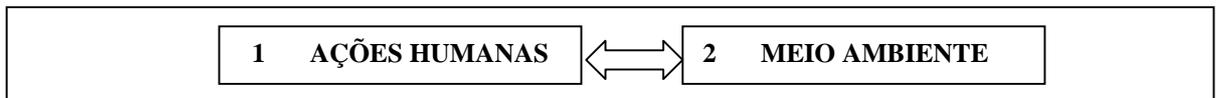


Figura 2.1 – Interações das ações humanas e do meio ambiente (Stern et al., 1993).

Os fatos concretamente inseridos no cotidiano sobre o meio ambiente interagem com senso comum e valores pré-estabelecidos, promovendo um questionamento dessa realidade, submetendo a uma nova valorização e produzindo, conseqüentemente, novos redimensionamentos de conceitos, normas, padrões e atitudes, de forma dialética. Isto pode ser visto de forma adaptada e simplificada na Figura 3.2 (Stern et al., 1993), criando novos paradigmas para a questão ambiental dialeticamente transformado.

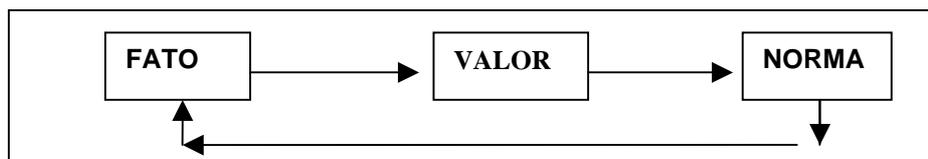


Figura 2.2 – Interação fato-valor-norma (Stern et al., 1993).

Os recursos naturais são fontes de matérias-primas para inúmeras aplicações no sistema produtivo. Por sua vez a produção se faz muitas vezes sem se avaliar a degradação gerada na retirada da matéria-prima e geração de energia como também a geração de resíduos. Estes aspectos alcançam na atualidade proporções indescritíveis e conseqüências nem sempre previsíveis.

A interação de forças desta atuação humana faz-se sentir no equilíbrio ambiental planetário, em sistemas físicos, químicos e biológicos de alta complexidade, demandando estudos interdisciplinares de diferentes abordagens. A intervenção tem que ser eficaz, eficiente e contínua na tentativa de administrar forças antagônicas, causadoras de uma crise ambiental sem precedentes na história da humanidade.

Pode-se, simplificadamente, tentar estabelecer as relações e inter-relações existentes entre tais abordagens, buscando soluções sustentáveis para este estudo. A Figura 2.3 mostra uma visão adaptada e simplificada dos diferentes aspectos envolvidos, as interfaces, as interdependências da análise do problema em questão.

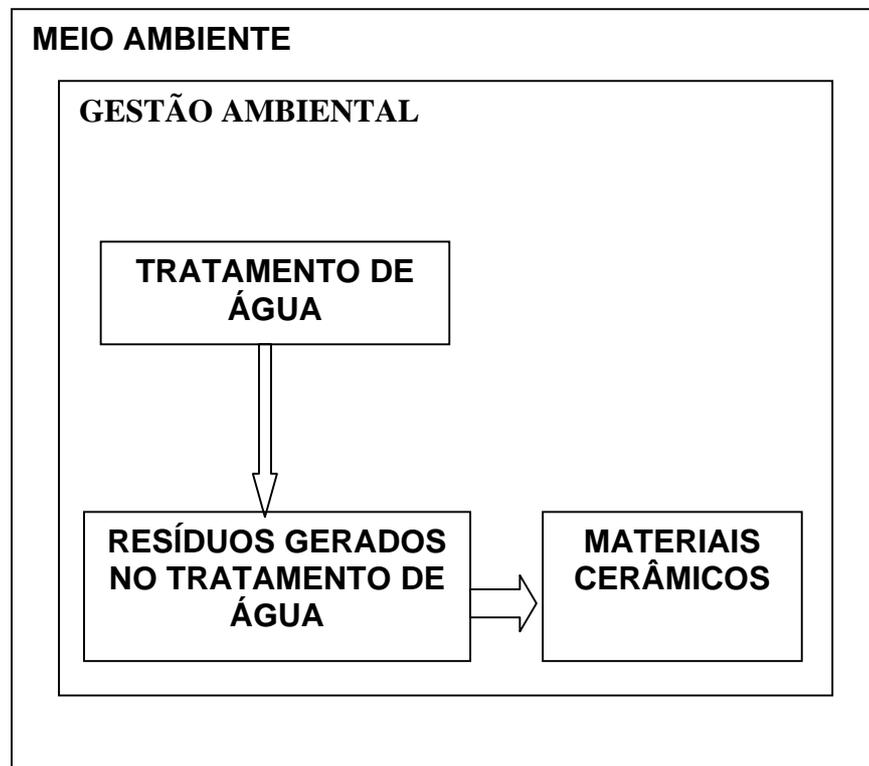


Figura 2.3 - Visão simplificada das relações envolvidas.

2.2 - Gestão Ambiental

Num tempo marcado por rápidas e profundas transformações e mudanças científicas, tecnológicas, sociais, políticas e econômicas, torna-se indispensável um planejamento seguro e eficaz nas tomadas de decisões. Os aspectos organizacionais são marcados pela desenfreada busca de soluções imediatas para continuidade e sobrevivência dos empreendimentos, tanto quanto aos aspectos relacionados aos avanços e às inovações tecnológicas, como aos da sustentabilidade planetária.

A Gestão Ambiental, restringida ao aspecto compartimentado, na medida do possível, pelo espaço produtivo faz-se indispensável. Sendo uma forma de uma organização administrar suas relações e as atividades com o meio ambiente que as abriga, observadas as expectativas das partes interessadas, ou seja, a gestão pela qualidade total (Viterbo, 1998). Viterbo estabelece ainda como metas na gestão ambiental a manutenção de todas as formas de vida e o desenvolvimento sustentável. A maior dificuldade encontrada é o equilíbrio, a compatibilidade entre o desenvolvimento e a preservação e sustentabilidade terrestre.

Almeida et al (2000), estabelece uma visão da produção industrial tendo como entradas: matéria-prima, produtos auxiliares, água, ar, energia, outros; e saídas os produtos propriamente ditos, efluentes líquidos, emissões para atmosfera, resíduos sólidos e energia.

Por outro lado, com o suprimento de diferenças legislativas entre países e regiões começou a surgir uma forma de linguagem comum em níveis internacionais para expressar conformidade com a gestão ambiental, como as Normas da Série ISO-14.000, responsável por diferentes assuntos relacionados ao meio ambiente industrial.

Em países desenvolvidos, as questões ambientais estão entre as três primeiras prioridades da população, após emprego e saúde. No Brasil a legislação está tornando-se mais rigorosa e complexa. Os acionistas não querem correr o risco de comprometerem resultados em função de problemas ambientais, e os investidores e agentes financeiros exigem avaliações ambientais antes da concretização de qualquer negócio. Depreende-se daí que voluntária ou involuntariamente, mais cedo ou mais tarde, as empresas terão que ampliar seu sistema de gestão de modo a tratar de forma condizente a questão ambiental, internalizando todos os problemas referentes a gestão de resíduos.

Nos parâmetros destinados à qualidade ambiental não se pode perder de vista os diferentes aspectos na atmosfera, nas águas e no solo. A Figura 2.4 representa, de forma adaptada e simplificada, os sistemas naturais (Viterbo, 1998), que possuem entre si, estreita relação.

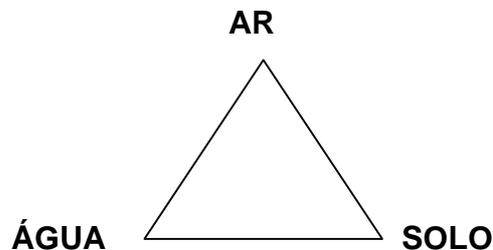


Figura 2.4 - Representação simplificada dos sistemas naturais (Viterbo, 1998).

2.2.1 - Poluição Atmosférica e Tratamento de Resíduos Gasosos

A atmosfera ou ar é um composto gasoso com mais de mil quilômetros de espessura que envolve o globo terrestre. A ação que a força da gravidade exerce sobre suas moléculas assegura a presença constante deste invólucro de vital importância para a sobrevivência do homem na Terra. A composição do ar ao longo das eras foi caracterizada por grandes transformações, contudo devido à lentidão destas, podemos considerar que as concentrações da maioria de seus gases mantêm-se praticamente constante em equilíbrio dinâmico em nossa era. Até os 100 km de altitude são encontradas quantidades proporcionais, em volume, de Nitrogênio (78,084 %), Oxigênio (20,9476 %), Argônio (0,934 %), Dióxido de carbono (0,0314 %), Neônio (0,001818 %), Hélio (0,00524 %), Dióxido de Enxofre (0,0001 %) e Hidrogênio (0,00005 %).

O ar constitui-se um dos elementos básicos de todo ser vivo. É do ar que os seres vivos retiram o oxigênio necessário à oxidação dos compostos orgânicos para a síntese de energia, exceto os peixes que tiram do oxigênio da água.

Com o advento da industrialização, a poluição atmosférica agravou-se, adquirindo um aspecto inquietante crescente, principalmente em grandes cidades. Isto tem provocado os chamados efeitos ambientais globais, no agravamento do

efeito estufa, na degradação da camada de ozônio, nas chuvas ácidas, com conseqüências catastróficas no clima, nos níveis oceânicos, entre outros. Em torno das questões atmosféricas gravitam as mais sérias questões envolvendo, na atual conjuntura, a sobrevivência do ser humano. Entre os componentes atmosféricos essenciais para a sobrevivência dos seres vivos merecem especial destaque o oxigênio e o gás carbônico, devido aos desequilíbrios ecológicos decorrentes de alterações em suas concentrações como resultado da atividade humana (Baird, 2002).

Na formação da Terra, há cerca de 4,6 bilhões de anos, a atmosfera era composta basicamente de metano (CH_4), amônia (NH_3), vapor de água e hidrogênio. O gás carbônico é encontrado em uma concentração média de 0,003 %, variando de 0,01 a 0,1 % de acordo com as variações de emissão natural que ocorrem em diferentes regiões da superfície do planeta.

O oxigênio só surgiu há aproximadamente 2,4 bilhões de anos como subproduto da fotossíntese de organismos anaeróbicos. Este gás, então nocivo para os seres primitivos, foi de vital importância para a evolução biológica (Baird, 2002).

As radiações ultravioletas, nocivas à vida, tiveram seus efeitos atenuados a partir da formação do oxigênio atmosférico, possibilitando maior desenvolvimento dos seres vivos. Nas camadas atmosféricas superiores a molécula de oxigênio, por ação dos raios ultravioleta, é decomposta em sua forma atômica, que reagindo com o oxigênio molecular produz ozônio. A camada de ozônio formada constitui uma barreira às radiações ultravioleta nocivas, diminuindo sua incidência na superfície terrestre.

Com a formação do oxigênio atmosférico, os seres primitivos foram desenvolvendo mecanismos contra a ação letal deste gás, possibilitando o aparecimento de seres aeróbicos.

O gás carbônico (CO_2) origina-se, principalmente, durante a queima de matéria orgânica. Os processos de respiração biológica “queimam” compostos orgânicos na presença do oxigênio, liberando gás carbônico, água e energia. O gás carbônico é então utilizado pelos organismos autótrofos como matéria-prima na síntese de compostos orgânicos através de suas atividades fotossintéticas, sendo fundamental a sua participação na produção do oxigênio atmosférico através dos seres fotossintetizadores.

O gás carbônico também contribui para o equilíbrio térmico do planeta, retendo as radiações infravermelhas do sol entre o solo e a atmosfera, evitando a perda de calor para o espaço e o conseqüente resfriamento excessivo do planeta, tornando possível a vida na Terra (Baird, 2002). Em excesso é um dos principais causadores do aquecimento global.

Existe poluição do ar quando a presença de uma substância estranha, ou uma variação importante na proporção de seus constituintes tem a possibilidade de provocar efeitos prejudiciais ou doenças, tendo em conta os conhecimentos científicos do momento.

Diversas atividades do homem lançam na atmosfera quantidades consideráveis de poluentes gasosos e materiais particulados que podem causar danos aos seres vivos.

De acordo com a Organização Mundial de Saúde - OMS (2002), a “poluição do ar é qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar: I - Impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; II - Inconvenientes ao bem estar público; III - Danos materiais à fauna e flora; IV - Prejudiciais à segurança, ao uso e gozo de propriedade e às atividades normais da comunidade.”

Os níveis de pureza do ar, de acordo com a OMS podem ser classificados em: a) Nível I: as concentrações e durações de exposição são iguais ou inferiores aos valores para os quais não se observa nenhum efeito, direto ou indireto, dado o atual estágio de nossos conhecimentos; b) Nível II: as concentrações e durações de exposição são iguais ou superiores aos valores para os quais observam irritação dos órgãos dos sentidos, efeitos prejudiciais à vegetação, redução da visibilidade ou outros efeitos prejudiciais ao meio ambiente; c) Nível III: As concentrações e durações de exposição são iguais ou superiores aos valores para os quais, provavelmente haverá um ataque às condições fisiológicas vitais ou então alterações que podem provocar doenças crônicas ou inclusive morte prematura; e d) Nível IV: As concentrações e tempo de exposição são iguais ou superiores aos valores para os quais haverá doença grave ou morte prematura em grupos vulneráveis da população.

As conseqüências, em longo prazo, da poluição atmosférica no homem são pouco conhecidas e difíceis de apreciar. Entre as doenças que ocorrem com maior

freqüência e se associam à poluição do ar estão as lesões bronco-pulmonares: bronquites, asma e enfisema pulmonares (OMS, 2002).

Pode-se classificar os poluentes do ar quanto a sua origem: agente poluidor primário e secundário.

A poluição atmosférica ocorre em três fases: lançamento dos poluentes pelas fontes poluidoras (emissão); transporte e difusão dos poluentes na atmosfera (dispersão); e recepção dos poluentes nos seres vivos e no meio ambiente (imissão).

A dispersão dos poluentes na atmosfera depende, em primeiro lugar, das condições meteorológicas e depois dos parâmetros e condições em que se produz essa emissão na fonte, ou seja, a velocidade, concentração, vazão e temperatura dos gases (Baird, 2002). As condições meteorológicas influem decisivamente na nuvem de dispersão da poluição. Existem programas simuladores, que acoplados a sensores meteorológicos, conseguem prever o efeito da poluição sobre as populações vizinhas à instalação industrial. Para qualquer distribuição dos focos de contaminação, a difusão das impurezas está amplamente relacionada com a mudança dos ventos e de temperatura existente na camada de ar, sendo, portanto a intensidade e direção dos ventos os fatores que mais influenciam a extensão da nuvem dos contaminantes e a sua dispersão.

As fontes de origem dos agentes poluentes gasosos ou sólidos que se encontram em dispersão na atmosfera são: origem natural, processos industriais e veículos motorizados.

Os principais poluentes atmosféricos são (Baird, 2002): compostos nitrogenados, óxidos de carbono, compostos sulfurosos, hidrocarbonetos e aldeídos.

Os metais tóxicos e os pesados que possam ser volatilizados podem causar severos danos ao sistema nervoso devido ao seu poder cumulativo.

Os materiais particulados são formados por partículas sólidas ou líquidas que se encontram em suspensão na atmosfera (aerossóis) (Baird, 2002). Na atmosfera terrestre encontramos materiais particulados de origem natural, como poeiras oriundas de erupções vulcânicas, partículas do solo que são arrastadas pelo vento e o pólen das plantas. A queima de madeira, carvão ou óleo lançam à atmosfera pequenas partículas de carbono na forma de fuligem. O manufaturamento de vários produtos, como aço e borracha, a construção civil, a

descarga de veículos automotivos, a indústria de fertilizantes, o uso de pesticidas e herbicidas e muitas outras atividades humanas contribuem com o lançamento de materiais particulados na atmosfera.

Estes são nocivos aos seres vivos não só pelos efeitos tóxicos, devido às características químicas de certos poluentes, mas também pelos mecanismos físicos de obstrução que podem agravar problemas pulmonares no homem e causam diminuição da capacidade fotossintética nos vegetais. O material particulado também provoca diminuição da visibilidade atmosférica, alterações na temperatura terrestre e deterioração de materiais.

Os fenômenos ambientais decorrentes de poluentes atmosféricos e com efeitos ambientais em níveis globais mais significativos são a destruição da camada de ozônio, as chuvas ácidas e “efeito estufa”.

No atual contexto científico e tecnológico é importante controlar a poluição atmosférica na origem, substituindo matérias-primas, mudando processos produtivos ou tecnológicos.

Nos aspectos legais em nível nacional podemos citar a Resolução CONAMA, de 28 de junho de 1990, que estabelece no art. 3 os Padrões de Qualidade do Ar. No âmbito do Estado do Rio de Janeiro, a FEEMA (2004) estabelece condições para controle da poluição atmosférica através de: DZ 1314 - Diretriz para Licenciamento de Processos de Destruição Térmica de Resíduos; NT 574 - Padrões de Emissão de Poluentes do Ar para Processo de Destruição Térmica de Resíduos; IT 1315 - Instrução Técnica para Requerimento de Licenças para Unidades de Destruição Térmica de Resíduos.

Os equipamentos mais comuns para o tratamento dos gases gerados na chaminé são: para remoção de partículas (câmaras de sedimentação, ciclones, filtros de manga e precipitadores eletrostáticos); para remoção de partículas e absorção de gases: lavadores de gases, torres e pós-queimadores; para absorção de gases: lavadores de gases, torres, absorção com filtro de carvão e pós-queimadores catalíticos.

O monitoramento das emissões dos poluentes pode ser feito através de amostragem de fontes estacionárias, a amostragem de chaminé. O procedimento consiste em coletar uma amostra de gás representativa do processo em questão, em determinados pontos, para ser submetida à análise compatível com o parâmetro a ser analisado.

2.2.2 - Poluição das águas e tratamento

O ambiente aquático é um bioma complexo pela multiplicidade de fatores que interferem nos ecossistemas presentes. Cobrindo extensa superfície terrestre na forma de riachos, corredeiras, lagos, rios, mares e oceanos, possui características específicas de acordo com a natureza do solo ao longo do curso de água, clima, teor de salinidade, velocidade das águas, gases e nutrientes dissolvidos, levando ao desenvolvimento de espécies específicas para cada ambiente.

Sendo necessária a todos os processos básicos da vida, é um recurso natural encontrado em grande quantidade na superfície da terra. O seu uso desordenado, de forma a não abrigar os preceitos de sustentabilidade, com a atuação poluidora provocam seu esgotamento (Branco, 2000). A água apresenta propriedades peculiares, comuns a cada sistema hídrico possibilitando a existência da vida. Uma das suas características é a ocorrência no estado líquido nas condições de pressão e temperatura existentes na Terra.

A Organização Mundial de Saúde (Richter, 2001) conceitua que há “poluição da água quando a sua composição ou o seu estado estão de tal modo alterados que já não reúnem as condições necessárias (propriedades físicas, químicas e biológicas) para as utilizações para as quais estava destinada no seu estado natural”.

Dentre as propriedades e caracterizações físico-químicas da água que se destacam por sua importância do ponto de vista ecológico tem-se (Richter, 2001): calor específico; tensão superficial; peso específico; viscosidade; gases dissolvidos; sais minerais dissolvidos e matéria orgânica; cor da água; e turbidez.

Diante de tal quadro, torna-se extremamente necessário o tratamento de efluentes antes de serem despejados nos sistemas hídricos. Os efluentes provenientes de diversas atividades podem ser classificados em dois grupos principais: efluentes domésticos e industriais, considerando-se também que regiões agrícolas podem gerar grandes desequilíbrios por acréscimo de nutrientes e sais minerais (nitrogênio, fósforo, potássio, dentre outros).

Dentre os produtos presentes nas águas descartadas nos processos industriais podem ser citados (Richter, 2001): matérias orgânicas solúveis (causam diminuição do oxigênio contido nos rios, além de produzir sabor e odor indesejados); substâncias tóxicas e íons de metal pesado tais como cianetos,

mercúrio, cádmio, zinco (apresentam problemas de toxicidade através da cadeia alimentar, podendo chegar a causar a morte de todas as espécies); cor e turbidez (indesejáveis esteticamente); elementos nutritivos (aumentam o processo de envelhecimento de lagos e pântanos); ácidos e álcalis (interferem na decomposição biológica e na vida aquática); tensoativos não biodegradáveis – formam espumas nos rios e não removidos pelos tratamentos convencionais; temperatura (poluição térmica que conduz ao esgotamento do oxigênio dissolvido e modifica o ecossistema). Dentre as formas de avaliação dos poluentes podemos citar: oxigênio dissolvido (OD; demanda bioquímica de oxigênio (DBO); demanda química de oxigênio (DQO); organismos patogênicos; sólidos totais; sólidos sedimentáveis; temperatura; potencial hidrogeniônico (pH). Também no tratamento de água potável e no de esgoto municipal diversos produtos podem ser descartados nos sistemas hídricos.

A legislação federal estabelece normas e padrões para qualidade das águas e dá outras providências através da Resolução CONAMA nº 20/86 que no art. 21 estabelece padrões de efluentes para as fontes poluidoras. A água para consumo deve estar de acordo com os padrões internacionais de potabilidade segundo a Resolução CONAMA Nº 20 (CONAMA, 1987) que estabelece parâmetros ambientais potencialmente a serem seguidos (teores mínimos e máximos).

O tratamento pode ser dividido em vários estágios: primário, secundário e terciário, conforme ilustrado na Figura 2.4 (Hammer, 2000).

O tratamento das águas para o consumo envolve diversas etapas, tais como a pré-clarificação das águas, a coagulação, a pré-decantação, a clarificação, a filtração e a cloração.

A pré-clarificação das águas é empregada para a remoção de sólidos suspensos (turbidez) nas águas. A extensão desta remoção de impurezas depende do equipamento e do tratamento químico empregado na clarificação. Os sólidos suspensos consistem de partículas insolúveis e de sedimentação lenta. O tempo de sedimentação em função das partículas está descrito na Tabela 2.1 (Richter, 2001).

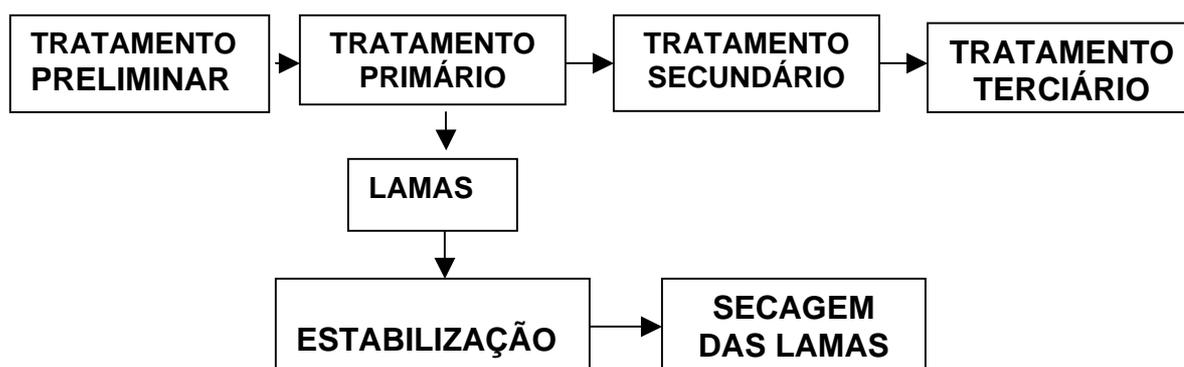


Figura 2.4 - Tratamentos de água simplificado (Richter, 2001).

O processo puro e simples de decantação é aquele aplicado quando a água apresenta sólidos em suspensão em condições de decantar normalmente sem o auxílio do processo de floculação. A pré-decantação é empregada para separar partículas suspensas de grande tamanho, acima de 10 μm (Tratamento de Águas, 2004). Para que isto ocorra é necessário que haja um tempo de retenção, no pré-decantador, suficiente para que ocorra o processo. O tempo de retenção necessário é calculado considerando-se os seguintes fatores: porcentagem de remoção de sólidos suspensos; profundidade do decantador; velocidade de sedimentação das partículas; dimensões do decantador; velocidade de passagem da água pelo equipamento. A velocidade de sedimentação de uma partícula que se decanta através de uma distância equivalente a profundidade do tanque decantador, num período de retenção específico, pode ser considerado como velocidade de passagem da água. Uma pré-decantação deveria, quando aplicada corretamente apresentar a água livre de areia e outros sólidos maiores, e água com turbidez inferior a 100 ppm.

A clarificação, propriamente dita, é o processo utilizado para remover sólidos em suspensão, quando a pré-decantação não for suficiente para fornecer uma água com as especificações adequadas. O processo envolve duas etapas que são: coagulação e sedimentação.

Tabela 2.1 - Tempo de sedimentação das partículas (Tratamento de águas, 2004).

Sólidos Suspensos	Tempo para decantação
Areia grossa	Segundos
Areia fina	Minutos
Barro	Horas
Argila	Anos

A coagulação resulta de dois mecanismos básicos: a coagulação eletrocinética, onde o potencial zeta é reduzido por íons ou colóides de cargas opostas e a ortocinética, onde as misturas se agregam e formam flocos que aglomeram as partículas em suspensão. Para ocorrer coagulação, é necessária a adição de cátions de alumínio ou ferro. Os compostos geralmente usados para fornecer estes cátions são sais de reação ácida, conforme mostrado na Tabela 2.2 (Tratamento de Águas, 2004). O coagulante mais popular empregado em tratamentos primários de água é o sulfato de alumínio.

Tabela 2.2 - Coagulantes usados em tratamento de águas (tratamento de águas, 2004).

Coagulante	Fórmula
Sulfato de alumínio	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$
Alumen Amoniacal	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$
Alumen Potássico	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$
Sulfato Ferroso	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
Sulfato Ferroso Clorado	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} \cdot (1/2 \text{Cl}_2)$
Sulfato Férrico	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
Cloreto Férrico	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Até a introdução dos materiais sintéticos, como coadjuvantes de floculação, chamados de polímeros polieletrólitos, a sílica ativada não possuía nenhum competidor sério em clarificação de água. Além de serem nitidamente superiores estes produtos possuem a vantagem de serem economicamente mais vantajosos. Estes polieletrólitos podem ser classificados, com base no tipo de carga da cadeia polimérica, em catiônicos, aniônicos e não iônicos. No Brasil, devido às características de nossas águas e sólidos suspensos, somente os aniônicos e não iônicos encontram a sua melhor aplicação (Tratamento de Águas, 2004). A vantagem principal que os polieletrólitos oferecem é o tamanho avantajado de flocos, que proporcionam maior velocidade de sedimentação. Todos os polieletrólitos têm um limite máximo de dosagem após o qual, eles se tornam dispersantes e antieconômicos. A descrição do mecanismo de ação dos polieletrólitos está fora do escopo deste trabalho.

A filtração é a passagem de água através de um meio poroso para remover matéria suspensa. O tipo de matéria suspensa a ser removida depende da água,

que pode ser bruta ou tratada, ou seja, a fonte original de água pode ser um rio, riacho, lago ou poço. Existem muitos tipos de filtros para remover matéria suspensa da água. Estes incluem os filtros de cartucho, de gravidade, de pressão e autolavável (Tratamento de Águas, 2004). Os mais comumente encontrados em tratamento de água industrial são os filtros de gravidade, de pressão e autolavável. Filtros eficientes devem produzir água com turbidez inferior a 2 mg/l. Como o próprio nome já diz, a água é distribuída e passada verticalmente, de cima para baixo, pelo filtro, por gravidade e comumente o meio filtrante é areia suportada por pedra. Um sistema de drenagem compõe-se de um tubo principal, com ramificações perfuradas ou com fundos falsos com distribuidores especiais. A camada de pedra tem em geral espessura determinada, sendo classificada.

Denomina-se de cloração (Tratamento de Águas, 2004) a operação de injeção de um composto químico clorado, altamente oxidante, na água. A finalidade desta operação é oxidar os materiais oxidáveis. Quando a cloração é efetuada logo após a captação de água, ela é chamada de pré-cloração e esta é usada para oxidar, com o objetivo de modificar o caráter químico da água. A pós-cloração, por sua vez, é utilizada com o propósito de desinfecção. A desinfecção é o objetivo principal da cloração. Atualmente os termos cloração e desinfecção são cada vez mais equivalentes, apesar do cloro poder ser usado com outros propósitos sem ser o da desinfecção. Tanto o cloro como os compostos clorados, são oxidantes que podem reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos na água, antes de produzir qualquer efeito de desinfecção. A diversificação e a velocidade das reações dificultam o uso do cloro, especialmente se a água estiver muito contaminada. O potencial de oxi-redução pode ser considerado como a medida da tendência de reação com vários materiais, porém não oferece nenhuma indicação sobre o regime ou a velocidade de reações.

Existem diversos tipos de compostos químicos utilizáveis para efetuar uma cloração, e dentre os mais comuns podemos citar os seguintes: Cl_2 - cloro (gás CaCl_2), CaCl_2 - cloreto de cálcio, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ - hipoclorito de cálcio e NaClO - hipoclorito de sódio. Como resultados esperados no processo de cloração podemos citar, os seguintes: oxidação da matéria orgânica e inorgânica, removendo cor da água e auxiliando o processo de clarificação; controle

microbiológico do sistema, evitando o desenvolvimento de microorganismos que alteram a operação do sistema; e desinfecção da água.

2.3 - Resíduos Sólidos e Tratamentos

Os resíduos sólidos podem ser municipais (lixo doméstico) e industriais. Estes resíduos são processados basicamente de quatro maneiras (FEEMA, 1998):

a) Incineração - este método de disposição dos resíduos sólidos reduz até 85% o peso e 95% o volume dos mesmos. 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;

b) Compostagem - consiste na decomposição biológica controlada do lixo orgânico, que deve ser previamente separado dos outros resíduos;

c) Utilização de biodigestor - finalidade principal é o aproveitamento energético dos gases do lixo;

d) Aterro sanitário - disposição dos resíduos sob o solo segundo padrões de modo evitar danos ambientais.

Os resíduos industriais são peculiares a suas atividades particulares de manufaturamento e cabe a fonte geradora identificá-los e classificá-los de acordo com a Norma NBR - 10004 (ABNT, 1987a) e 10.005 (ABNT, 1987b), 10.006 (ABNT, 1987c) e 10.007 (ABNT, 1987d). O gerenciamento de resíduos industriais engloba padrões de armazenamento, manuseio, transporte e tratamento para que possam ser dispostos de maneira adequada com o objetivo de evitar danos e acidentes ambientais. Atualmente, na gestão ambiental, além de estudos para que seja conseguida uma correta disposição dos mesmos há uma tendência a nível mundial de minimização ou extinção. No Estado do Rio de Janeiro a FEEMA (FEEMA, 2004) estabelece padrões para:

- DZ 1314 - Diretriz para Licenciamento de Processos de Destruição Térmica de Resíduos com o objetivo de estabelecer Diretrizes para o licenciamento de processos de destruição térmica de resíduos, como parte integrante do Sistema de Licenciamento de Atividades Poluidoras - SLAP.

- NT 574 - Padrões de Emissão de Poluentes do Ar para Processo de Destruição Térmica de Resíduos com o objetivo de estabelecer padrões de emissão de poluentes do ar para processos de destruição térmica de resíduos, como parte integrante do Sistema de Licenciamento de Atividades Poluidoras - SLAP.
- IT 1315 - Instrução Técnica para Requerimento de Licenças para Unidades de Destruição Térmica de Resíduos com o objetivo de definir a documentação que deverá ser apresentada à Fundação Estadual de Engenharia de Meio Ambiente - Feema, por ocasião dos requerimentos para Licença Prévia de Instalação (LI) e Licença de Operação (LO), para Unidades de Destruição Térmica de resíduos, como parte integrante do Sistema de Licenciamento de Atividades Poluidoras - SLAP.

2.4 - Resíduos das Estações de Tratamento de Água

O destino dos resíduos das estações de tratamento de águas tem sido, ao longo dos anos, os sistemas hídricos mais próximos. O aumento da consciência ambiental, e as preocupações legítimas sobre a questão, envolveram uma nova sistematização para tentar mitigar tais impactos ambientais.

Dentre os métodos alternativos de disposição de lodos que comumente são usados pode-se citar (Richter, 2001): lançamento nas redes coletoras, em lagoas com longo tempo de detenção, aplicação em aterro sanitário, aproveitamento de subprodutos. Exceto o primeiro, os demais métodos exigem a desidratação do lodo de modo a facilitar o manuseio e o transporte com a redução do volume e densidade. Os métodos usados para isto estão sendo testados com procedimentos não mecânicos como lagoas e leitos de secagem e os mecânicos como: filtração a vácuo, filtros prensas, centrifugação e filtros prensa de correia. Tais procedimentos são comumente atividades dispendiosas e o custo dos métodos cresce na seqüência mostrada na Figura 2.6 (Richter, 2001).

PRENSA DESAGUADORA ⇨ CENTRÍFUGA ⇨ FILTRAÇÃO A VÁCUO ⇨ LEITO DE SECAGEM

Figura 2.6 - Custo crescente dos tipos de retirada de água (Richter, 2001).

Atualmente o objetivo final do manejo de lodos é sua disposição em aterro, com a necessidade de desidratá-lo a um teor de sólidos mínimo de 20 %. A Figura 2.7 representa uma estação de tratamento convencional e os lodos correspondentes (Richter, 2001).

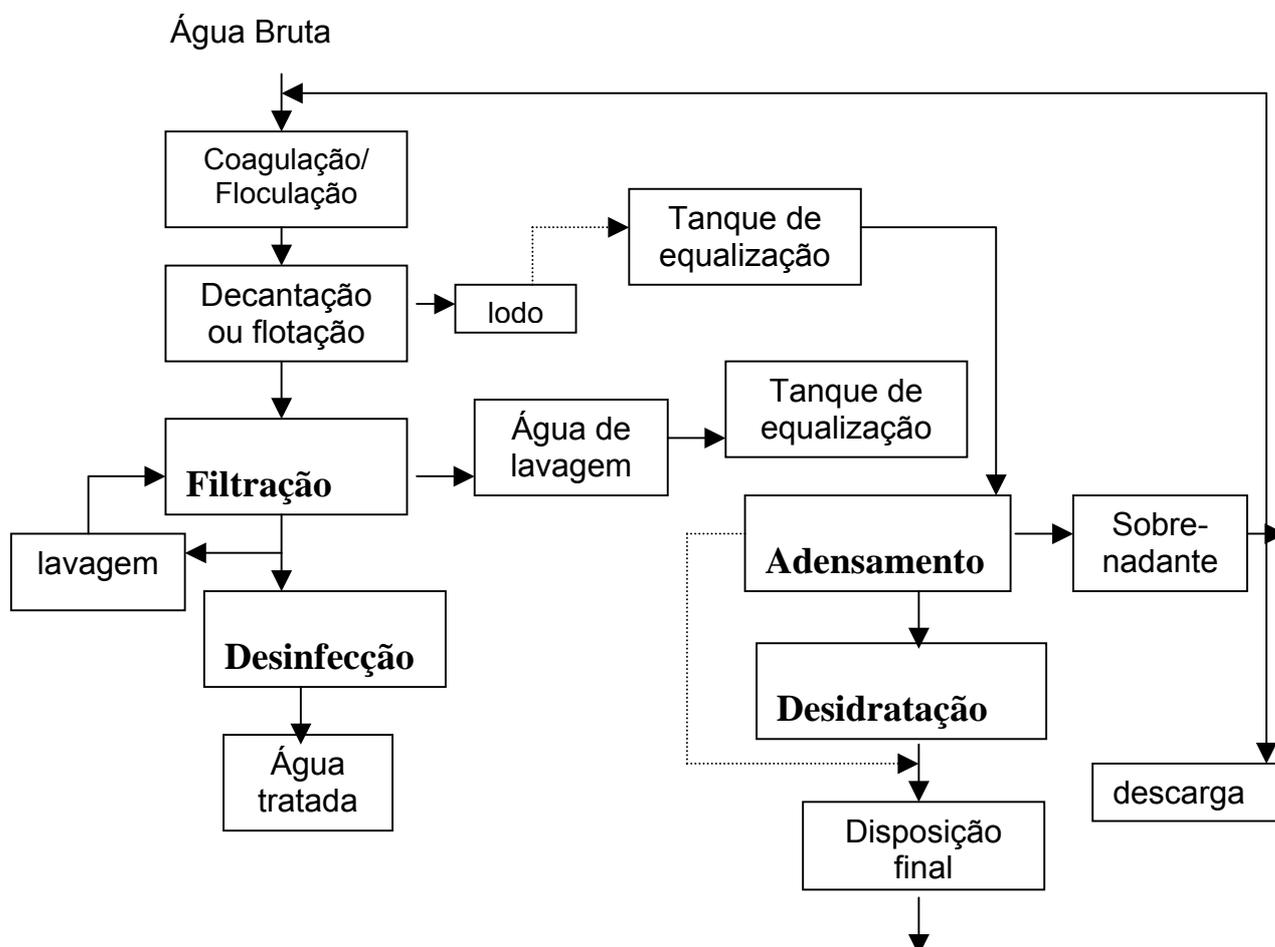


Figura 2.7 – Fluxograma de uma estação convencional com tratamento de água e de resíduos (lodos) (Richter, 2001).

Para projetar um sistema de desidratação de lodos é necessário conhecer: características do lodo; estimativa da quantidade de lodo produzida; métodos para minimizar a quantidade de lodo produzida; e métodos de desidratação.

A forma mais comum de lodo das estações de tratamento de água é o produto da coagulação da água bruta, tendo uma composição aproximada daquela, acrescido dos produtos resultantes do coagulante usado (hidróxidos de alumínio ou de ferro) (Bernardo et al, 2002). Outra forma é o originado da precipitação de carbonatos no abrandamento nas estações para a remoção de

dureza. De modo geral, as características do lodo variam com a natureza da água bruta, dos processos unitários e produtos químicos aplicados. Considera-se basicamente como constituídos de água e sólidos suspensos originalmente contidos na fonte de água, acrescidos de produtos resultantes dos reagentes aplicados à água nos processos de tratamento.

As fontes mais importantes são os lodos decantados ou flotados e a água de lavagem dos filtros sendo que a porcentagem do lodo depende da sua origem. As características dos lodos dependem primordialmente da cadeia de processos, podendo incluir troca iônica e/ou separação por membranas (microfiltração, ultrafiltração, osmose reversa, etc). Entretanto, estes processos são raramente empregados sendo as categorias básicas: coagulação/filtração; abrandamento (ou remoção de durezas) por precipitação (Richter, 2001).

2.5 - Cerâmica Vermelha

Materiais cerâmicos ou cerâmicas compreendem, segundo a Associação Brasileira de Cerâmica – ABC (ABC, 2004b) - “todos os materiais de emprego em engenharia ou produtos químicos inorgânicos, excetuados os metais e suas ligas, que se tornam utilizáveis comumente, pelo tratamento em temperaturas elevadas”.

Em geral, os materiais cerâmicos apresentam elevada resistência ao calor, considerável resistência à oxidação e ao ataque químico, elevada resistência à deformação plástica e alta rigidez mecânica. Além disso, são comumente bons isolantes térmicos e elétricos. Possuem, em geral, baixa resistência ao impacto e grande variação da resistência à fratura.

Os materiais cerâmicos podem ser classificados da seguinte forma (ABC, 2004b): cerâmica vermelha, cerâmica branca, materiais refratários, isolantes térmicos, fritas e corantes, abrasivos, vidros, cimento e cal. Esta classificação feita pela ABC é realizada considerando-se diversos fatores como matérias-primas, propriedades e áreas de utilização.

O presente trabalho de pesquisa está fundamentalmente interessado no segmento de cerâmica vermelha. Este segmento compreende aqueles materiais com coloração avermelhados empregados na construção civil (tijolos maciços, blocos cerâmicos, telhas, elementos vazados, tubos cerâmicos e argilas expandidas) e também utensílios de uso doméstico e de adorno. Embora cada

produto de cerâmica vermelha tenha suas propriedades que o caracterizam, existem duas propriedades comuns aos produtos de cerâmica vermelha: a) estrutura porosa e b) a necessidade de queima durante o processamento (Robison, 1991).

Os produtos de cerâmica vermelha são fabricados a partir de matérias-primas naturais. Estas matérias-primas são basicamente materiais denominados de argila.

Argila é um material natural (Gomes, 1988; Santos, 1989), de textura terrosa, sendo uma rocha finamente dividida, constituída essencialmente por minerais argilosos (argilominerais), podendo conter outros minerais, os minerais não argilosos (quartzo, gipsita, calcita, feldspatos, etc), além de matéria orgânica e outras impurezas e, caracterizada por: a) possuir elevado teor de partículas $< 2 \mu\text{m}$; b) quando pulverizada e misturada com água em quantidade adequada, torna-se plástica; c) após secagem torna-se consistente e rígida; e d) após queima à temperatura superior a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ adquire elevada dureza.

As argilas usadas em cerâmica vermelha apresentam grande variabilidade quanto à composição químico-mineralógica e suas propriedades (Santos, 1989). Isto está relacionado à formação geológica e origem das argilas. Os produtos de cerâmica vermelha são geralmente fabricados, a partir das misturas entre duas ou mais argilas, em proporções adequadas.

No processo de fabricação de cerâmica vermelha, as argilas devidamente beneficiadas são levadas para a etapa denominada de preparação de massa (Motta et. al., 2001). Inicialmente é feita a dosagem e alimentação, na qual são preparadas massa cerâmicas utilizando argilas nas proporções desejadas. Isto é dependente das características individuais das argilas. Em seguida, a massa argilosa é levada ao desintegrador, onde os torrões grandes de argila são desintegrados. Na seqüência do processo a massa argilosa é laminada e transformada em lâminas (pequenas tiras). A massa laminada é então umidificada e misturada, no sentido de homogeneizá-la. Geralmente as massas argilosas para cerâmica vermelha são umidificadas acima do limite plástico, no sentido de obter-se uma massa com consistência plástica adequada para moldagem por extrusão. Ressalta-se que uma massa argilosa para cerâmica vermelha bem preparada deve contemplar um tempo de descanso da massa para que a água se

distribua de forma uniforme e para que as tensões internas acumuladas durante o processo sejam aliviadas.

Na etapa de conformação mecânica do produto de cerâmica vermelha é conferido um formato geométrico específico à massa argilosa. Os métodos de conformação mais empregados são (Oller, 1981; Pracidelli, 1988): manual, prensagem e extrusão. O método de conformação por extrusão é o mais usado em cerâmica vermelha. Após conformação, as peças cerâmicas são submetidas a processo de secagem no sentido de eliminar a água adicionada (Pracidelli, 1988). As peças cerâmicas úmidas podem ser secas de dois métodos distintos, ou combinação entre eles. Estes métodos são a secagem natural ao ar livre e secagem artificial em câmaras quentes.

A etapa final do processo de fabricação de cerâmica vermelha é a queima ou sinterização. Esta etapa é complexa e deve ser bem conduzida, utilizando-se um ciclo de queima adequado (ciclo de queima: aquecimento, permanência por certo tempo na temperatura de patamar, resfriamento). Em cerâmica vermelha é recomendável o uso de um ciclo de queima lento, por exemplo, 24 h frio a frio, no sentido de evitar defeitos nas peças cerâmicas. Durante o processo de queima (Gomes, 1988; Pracidelli, 1988; Santos, 1989), os materiais argilosos sofrem uma série de reações e transformações físico-químicas em temperaturas específicas que alteram suas características iniciais, conferindo às peças cerâmicas as propriedades finais desejadas.

2.6 - Incorporação de Resíduos

2.6.1. Aspectos gerais

A incorporação de resíduos oriundos de processos industriais apresenta grande importância seja nos aspectos ambientais, tecnológicos ou sociais. A atividade desenvolvida pelos seres humanos na sua luta por sobreviver esteve sempre atrelada à utilização de recursos naturais. Esta atividade humana sempre esteve atrelada a impactos ambientais. No entanto, somente quando a capacidade de autodepuração e regeneração planetária passou a ficar comprometida é que passamos a preocuparmos com esta situação de possibilidade de escassez e comprometimento com necessidades que consideramos vitais.

Levando em consideração que o meio ambiente, por total saturação deixa de possuir a capacidade de absorção de quantidades cada vez maiores de excedentes, de resíduos, diferentes propostas passam a enfatizar a reciclagem dos mesmos (Silva e Belo, 1996).

Dentre os grandes problemas ambientais com os quais se defronta atualmente a nossa sociedade, destaca-se a crescente geração de resíduos industriais, decorrentes de práticas produtivas que se ampliam e sofisticam-se continuamente, sem que simultaneamente desenvolvam-se técnicas e meios de se mitigar tais impactos.

Há diversas alternativas no contexto da Engenharia Ambiental para o descarte de resíduos sólidos, incluindo-se a incineração, aterro, tratamento de solo (“landfarming”) e incorporação (Tchobanoglous et al., 1997). Destas alternativas, a incorporação tem a vantagem de não deixar o próprio resíduo ou outros resíduos secundários decorrentes, expostos ao ambiente. Um resíduo que é totalmente incorporado, na forma de produto final, a um volume inerte de material (argila, solos diversos, cimento, asfalto, etc.) perde sua identidade como resíduo (Peavy et al., 1985).

Em princípio, a incorporação seria a maneira mais correta, ambientalmente, de se dar destino para resíduos industriais. Isto está relacionado ao fato que se o mesmo estabiliza, deixa de representar riscos de impactos ambientais, quando se transforma em produto.

Somente quando o produto incorporado deixar de cumprir sua finalidade proposta e tornar-se, por si, um outro resíduo, é que o originalmente incorporado voltará novamente a ter identidade de resíduo, caso não esteja estabilizado, constituindo-se impactos na utilização.

2.6.2 - Incorporação em cerâmica vermelha

A incorporação de resíduos industriais em massas argilosas para fabricação de cerâmica vermelha vem sendo, já há alguns anos, pesquisada como uma alternativa tecnológica viável para o destino dos resíduos industriais diversos. De acordo com Menezes et al (2002) isto é decorrente principalmente do fato de que as massas argilosas usadas em cerâmica vermelha são por natureza heterogêneas. As massas argilosas naturais são na verdade misturas de materiais plásticos e não plásticos com larga variabilidade mineralógica, física e

química. Essas massas argilosas são, portanto tolerantes e aceitam a presença de materiais residuais de diversos tipos e origens, mesmo quando adicionados em quantidades significantes. Diversos trabalhos têm sido reportados na literatura sobre a incorporação de resíduos industriais no campo da cerâmica vermelha. A seguir serão discutidos sucintamente alguns destes trabalhos.

Costa e Ferreira (1984) estudaram a introdução de lodos industriais contendo metais pesados em tijolos cerâmicos. Os resultados mostraram que é tecnicamente viável a adoção do método de introdução de lodo contendo metais pesados em tijolos de cerâmica vermelha, como alternativa de destinação para este tipo de resíduo industrial. Além disto, indicaram não haver restrições à utilização destes tijolos porque os metais presentes passaram a forma menos solúvel (limites somente a Cádmio, Mercúrio, cianetos e cianatos).

Amaral e Domingues (1991) investigaram a aplicação de resíduos oleosos proveniente do setor petrolífero, particularmente da área de refino, na fabricação de materiais cerâmicos. Os resultados mostraram que a incorporação deste resíduo em cerâmica vermelha constitui-se em uma alternativa viável para a disposição deste resíduo poluente. Isto traria a vantagem de permitir uma destinação final sem ônus e, assim lucraria o setor petrolífero, que tem hoje um custo apreciável para tratamento e disposição do resíduo oleoso em diferentes processos (tratamento de solo por biodegradação ou "landfarming", encapsulamento, etc.). Por outro lado, a adição de resíduos oleosos traria substancial redução de custos de produção, ou seja, ganha a indústria cerâmica que obtém um aumento de produção de 30 a 80%. Além disso, reduz seu consumo de combustível nos fornos, reduz os custos de manutenção e uma possibilidade de redução de combustível (lenha). Ainda, foi verificado que não houve prejuízos ao meio ambiente seja com impactos na produção (emissão de poluentes) ou na utilização.

Zucchini et al (1993) estudaram a viabilidade de utilização de um resíduo argiloso industrial proveniente de processo de descoramento de óleos hidráulicos como aditivo para fabricação de cerâmica vermelha. Concluíram que em proporção de até 20% de resíduo, sua adição na cerâmica vermelha trouxe as seguintes vantagens ao produto: acentuou sua coloração vermelha, aumentou sua resistência mecânica, aumentou seu isolamento térmico e diminuiu sua massa específica.

Domingues e Ulmann (1996) estudaram a incorporação de até 20 % em peso de pó de aciaria em massas argilosas para fabricação de tijolos ecológicos. Este resíduo é considerado como sendo perigoso. Os resultados dos testes ambientais mostraram que o resíduo foi completamente inertizado na estrutura cerâmica do tijolo. O resíduo também contribuiu para reduzir a temperatura de queima de 890 °C para 830 °C, resultando em economia energética.

Silva et al (1997) estudaram a incorporação de resíduos sólidos inorgânicos (cinza de carvão mineral), usado como combustível em termoelétrica, para fabricação de cerâmica vermelha. Os resultados mostraram que a adição de até 40% de cinza atende ao uso em tijolos, blocos e telhas.

Grego et al (1998) observaram aumento na resistência à compressão de blocos de cerâmica vermelha incorporada com um piche constituído de resíduo da lixívia do glicerol.

Oliveira (1999) estudou a incorporação de resíduo à base de gesso até um percentual de 50%. Verificou que o resíduo adicionado reduz a resistência mecânica e traz um pequeno decréscimo na massa específica aparente. A absorção de água, porosidade aparente e retração linear, permaneceram praticamente constantes com a incorporação de resíduos de gesso.

Santos (2000) estudou a incorporação de resíduo borra de petróleo encapsulada da etapa de extração/exploração. Os resultados mostraram a viabilidade do ponto de vista de propriedades físico-mecânicas da incorporação de até 20 % em peso do resíduo borra de petróleo. Souza (2001) verificou que este resíduo influencia o comportamento de densificação de cerâmica vermelha.

Oliveira (2002) estudou a incorporação de resíduo do setor siderúrgico em cerâmica vermelha. Os resultados mostraram a viabilidade de se adicionar até 35% em peso deste resíduo, sem que haja os comprometimentos das propriedades físico-mecânicas destes corpos cerâmicos.

Cusidó et al (2003) estudou a re-utilização de lodo de esgoto urbano sem qualquer tratamento prévio misturado com argilas para fabricação de cerâmica vermelha. Os resultados mostraram que as cerâmicas incorporadas queimadas em 1000 °C resultaram em tijolos mais leves, porém com melhor isolamento térmica e acústica, quando comparado com os tijolos convencionais. As emissões gasosas relacionadas aos compostos orgânicos voláteis são inferiores aos limites recomendados ou legais.

Uslu e Arol (2004) investigaram o uso de resíduo de boro em cerâmica vermelha. Os resultados mostraram que a adição de até 30 % em peso de resíduo melhorou a qualidade dos tijolos quando sinterizados entre 700 °C e 900 °C, com respeito à resistência a compressão, absorção de água e massa específica aparente.

2.6.3 - Incorporação de resíduos de ETAs em materiais cerâmicos

Os resíduos gerados nas estações de tratamentos de águas, conforme descrito anteriormente, são geralmente dispostos nos recursos hídricos próximos. Este tipo de disposição nocivo ao meio ambiente vem sofrendo sérias restrições por parte dos órgãos de fiscalização ambiental. Esta situação tem resultado na busca de uma alternativa tecnológica viável para disposição dos resíduos de ETAs sem degradar o meio ambiente. Neste contexto a cerâmica vermelha, devido as suas características peculiares, apresenta-se como altamente atrativa para reciclagem deste resíduo poluente. Apesar de já há algum tempo resíduos poluentes serem incorporados em cerâmica vermelha, somente recentemente é que o resíduo vem sendo testado neste campo. Na verdade existem poucos trabalhos relacionados à incorporação de resíduo de ETAs. Alguns destes trabalhos são discutidos sucintamente a seguir.

Em 2001, foi estudado por Santos et al, a possibilidade de reciclagem de resíduo (lodo) proveniente da estação de tratamento de águas do município de São Leopoldo-RS para fabricação de cerâmica vermelha para construção civil. Inicialmente o resíduo de ETAs foi caracterizado quanto a sua composição física, química e mineralógica. A análise mineralógica qualitativa por difração de raios-X indicou que o resíduo é basicamente constituído de caulinita e quartzo. A composição química obtida para o resíduo de ETAs é mostrada na Tabela 2. 3. O resíduo de ETAs apresenta composição química semelhante aos das argilas normalmente usadas em cerâmica vermelha. Além disso, é rico em SiO_2 (34,80 %), Al_2O_3 (22,30 %) e Fe_2O_3 (6,60 %).

O resíduo apresentou uma granulometria relativamente grosseira constituída das seguintes frações: fração argila (6 %), fração silte (15 %), fração areia fina (21 %) e fração areia média (58 %). Os limites de Atterberg obtidos para o resíduo foram: limite de liquidez (43,70 %), limite plástico (27,94 %) e índice de plasticidade (15,76 %). Já os resultados dos ensaios de lixiviação e solubilidade

indicaram que o resíduo é classificado como Resíduo Classe II - Não Inerte. Este resultado indica que o resíduo de ETAs pode ser incorporado em cerâmica vermelha, já que não apresenta características de periculosidade, ou seja, não é patogênico.

O resíduo de ETAs foi então adicionado até 15 % em peso numa massa argilosa para cerâmica vermelha. As massas cerâmicas foram estrudadas e queimadas nas temperaturas de 800 °C, 850 °C e 900 °C, para um patamar de 3h. Os resultados mostraram que a adição do resíduo de ETAs influenciou as propriedades físico-mecânicas dos corpos cerâmicos. Em geral, verificou-se que a absorção de água e a porosidade aparente aumentam, enquanto que a massa específica aparente e tensão de ruptura à flexão diminuem. Verificou-se também um aumento da perda ao fogo com a adição do resíduo. O resíduo de ETAs também não alterou a cor de queima vermelha dos corpos cerâmicos. Por fim concluiu-se a necessidade de elevação da temperatura de queima no sentido de melhorar as propriedades físico-mecânicas dos corpos cerâmicos contendo resíduo de ETAs.

Tabela 2.3 - Composição química do resíduo de ETAs (% em peso) de São Leopoldo-RS (Santos et al, 2001).

SiO ₂	34,80
Al ₂ O ₃	22,30
Fe ₂ O ₃	6,60
FeO	2,90
TiO ₂	0,94
CaO	0,40
MgO	0,69
MnO	0,17
K ₂ O	0,57
Na ₂ O	0,23
S (ppm)	2990

Ramires et al (2001) também estudaram a viabilidade do uso de resíduo de ETAs da região de São Leopoldo-RS em cerâmica vermelha. Neste trabalho foram

avaliadas as propriedades físico-mecânicas de corpos cerâmicos contendo até 20 % em peso de resíduo, preparados por prensagem e queimados entre 1000 °C e 1150 °C. Os resultados mostram uma melhoria da absorção de água com a adição do resíduo, para todas as temperaturas, principalmente para os corpos cerâmicos contendo 5 e 10 % em peso de resíduo. Os resultados também mostram uma diminuição da tensão de ruptura à flexão com a adição do resíduo. Além disso, os resultados mostraram a possibilidade de reciclagem do resíduo de ETAs de São Leopoldo-RS em cerâmica vermelha, desde que os corpos cerâmicos sejam queimados acima de 1000 °C.

Ueno et al (2004) também estudaram um resíduo proveniente de estação de tratamento de águas, visando seu emprego em cerâmica vermelha. Os resultados mostraram que o resíduo é constituído de argilominerais e quartzo. Também foi verificada por microscopia eletrônica de varredura a presença de estruturas fragmentadas e preservadas de diatomáceas. O resíduo apresentou uma lenta perda ao fogo da ordem de 38 %, proveniente da volatilização de material orgânico.

Um resíduo de ETAs proveniente da região metropolitana do Rio de Janeiro tem sido estudado por Mothé et al (2004). Neste trabalho foi estudada a possibilidade de uso direto do resíduo de ETAs, ou seja, sem incorporação em massa argilosa. O comportamento térmico do resíduo foi avaliado através de curvas de ATD/ATG/DTG. A curva de ATD do resíduo indicou três eventos endotérmicos e um exotérmico. O primeiro evento a cerca de 100 °C está relacionado à água de umidade, o segundo em 270 °C a desidratação da gibsita, o terceiro a 490 °C é devido a desidroxilação da caulinita. Em 920 °C ocorreu um evento exotérmico relacionado à recristalização. A perda de massa total medida da curva TG foi da ordem de 27 %. Este valor foi considerado relativamente alto e não compatível com um material rico em caulinita. Os resultados de algumas propriedades físicas (absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente) de corpos cerâmicos preparados por prensagem e queimados em 900 °C, indicaram que o resíduo de ETAs puro (100 %) não pode ser usado para fabricação de tijolos. Os valores de absorção de água ($59,3 \pm 0,51$ %), porosidade aparente ($63,5 \pm 0,3$ %) e massa específica aparente ($1,06 \pm 0,01$ %), estão muito aquém dos valores especificados em normas.

Teixeira et al (2004) estudaram o resíduo da ETAs/SABESP da região de Presidente Prudente-SP, visando seu emprego em cerâmica vermelha. O resíduo foi coletado mensalmente, junto com a turbidez e nível do rio que alimenta a ETAs/SABESP de Presidente Prudente. A granulometria e o teor de matéria orgânica foram determinados. Neste trabalho foi adicionado até 20 % em peso de resíduo de ETAs numa massa argilosa usada para fabricação de tijolos. Corpos cerâmicos foram preparados por prensagem e queimados entre 850 °C e 1150 °C. A Tabela 2.4 mostra os dados granulométricos e teor de matéria orgânica do resíduo em função do mês de coleta.

Tabela 2.4 - Dados granulométricos e teor de matéria orgânica do resíduo de ETAs/SABESP de Presidente Prudente-SP (Teixeira et al, 2004).

Mês	argila (%)	Silte (%)	Areia (%)	Matéria Orgânica (%)
Abril	44,05	23,13	33,70	28,45
Maio	48,06	15,89	36,87	27,92
Junho	45,91	10,53	43,93	29,16
Julho	47,16	13,65	39,25	30,32
Agosto	31,20	9,40	59,90	33,73
Setembro	40,17	10,95	50,88	34,30

Os resultados mostraram que ocorreu uma variação da granulometria do resíduo de ETAs, dependendo da época em que for coletado. O teor de matéria orgânica é relativamente alto e da ordem de 28,45 - 34,30 %. Ainda, foi observada uma tendência de aumento do teor de matéria orgânica quando o mesmo é coletado a partir de junho. Estes resultados estão fundamentalmente relacionados com a mudança do nível do rio. Os resultados também indicaram que, em geral, as propriedades físico-mecânicas (retração linear, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente e tensão de ruptura à flexão) pioram com a adição do resíduo. Apesar disso, massas cerâmicas contendo até 15 % em peso de resíduo de ETAs têm potencial para uso em cerâmica vermelha, dependendo da temperatura de queima e do mês da coleta.

De acordo com o exposto anteriormente, os resíduos de ETAs provenientes de diversas regiões do Brasil apresentam características distintas, dependendo de sua origem. A cerâmica vermelha parece ser uma alternativa tecnológica viável para o destino final deste resíduo poluente. Isto justifica a realização de trabalhos mais aprofundados relacionados ao emprego deste tipo de resíduo em cerâmica vermelha. Neste contexto, a presente Tese de Doutorado pretende contribuir agregando novas informações sobre a reciclagem de resíduos de estação de tratamento de águas no campo da cerâmica vermelha, particularmente proveniente da região de Campos dos Goytacazes-RJ.

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Matérias-Primas

Para realização da presente Tese de Doutorado foram utilizadas matérias-primas argilosas provenientes da região de Campos dos Goytacazes-RJ. Esta região é rica em depósitos argilosos que vêm sendo explorados há várias décadas por empresas cerâmicas instaladas na baixada campista para fabricação de produtos de cerâmica vermelha, tais como tijolos maciços, blocos cerâmicos e telhas. As jazidas de argilas exploradas geralmente, apresenta-se em lentes com espessuras que variam de 1,5 até 4,5 m, sobrepostas em camadas de areia de material turfoso, sendo a lavra sempre limitada inferiormente pelo lençol freático (Holanda e Vieira, 2002).

Neste trabalho utilizou-se uma massa argilosa industrial preparada por uma empresa cerâmica instalada na região de Campos dos Goytacazes-RJ. Ressalta-se que essa massa foi preparada a partir de dois tipos de argilas distintos em proporções pré-determinadas, sendo uma argila mais plástica e a outra menos plástica.

O outro material utilizado foi um resíduo, em forma de lama (lodo), proveniente da Estação de Tratamento de Águas (ETAs), instalada no Município de Campos dos Goytacazes-RJ. Este resíduo foi fornecido pela empresa concessionária e responsável pelo tratamento de águas e esgotos deste município. O resíduo foi coletado nos decantadores pela própria empresa, cuja água tratada foi coletada na época de cheia do rio Paraíba do Sul e, por conseguinte, maior nível do rio.

O estudo das matérias-primas foi realizado determinando-se as suas características físico-químicas e mineralógicas, conforme mostrado no Fluxograma da Figura 3.1.

O esquema geral simplificado do procedimento experimental usado no presente trabalho é mostrado na Figura 3.2.

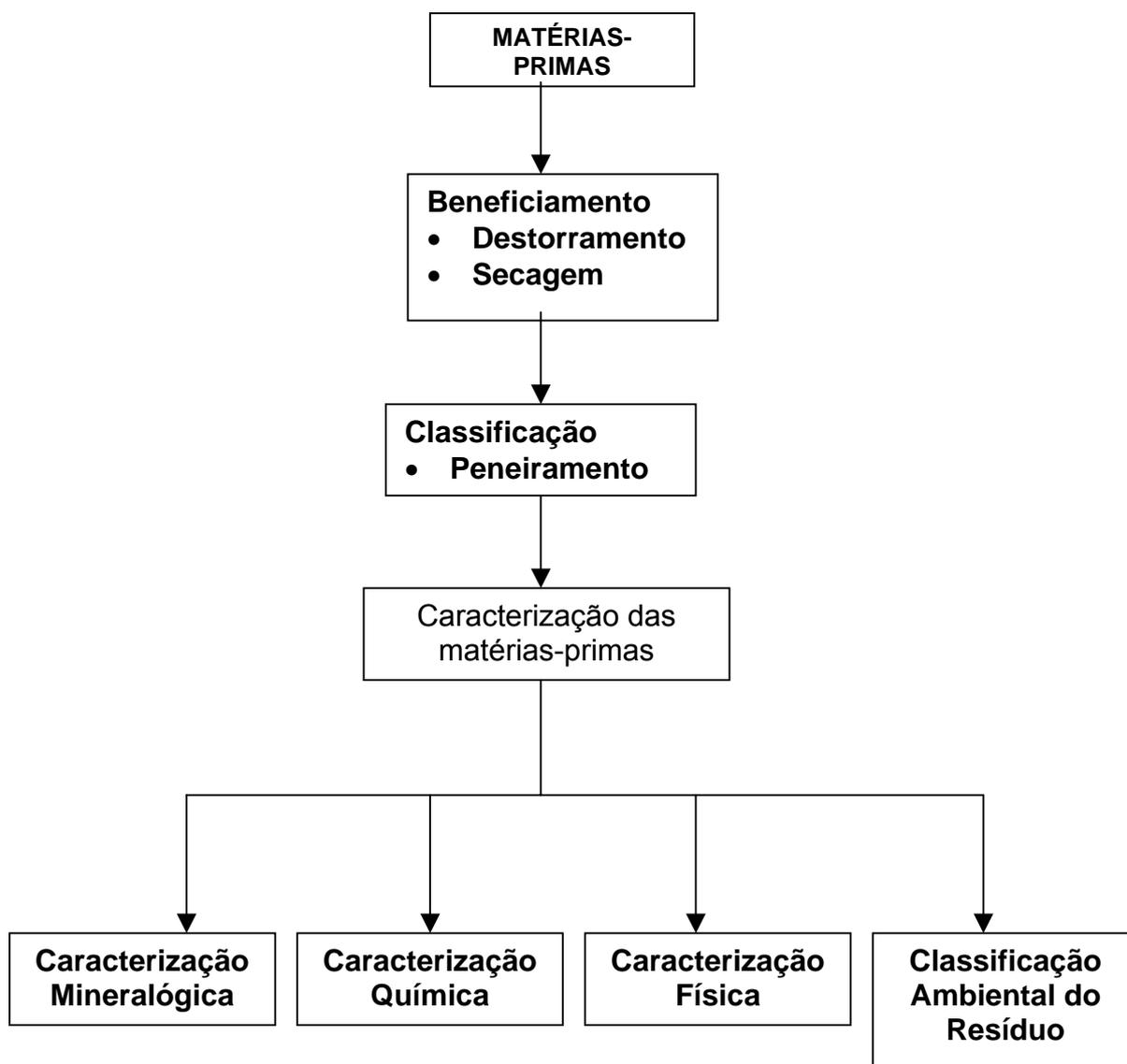


Figura 3.1 - Metodologia empregada para caracterização das matérias-primas utilizadas.

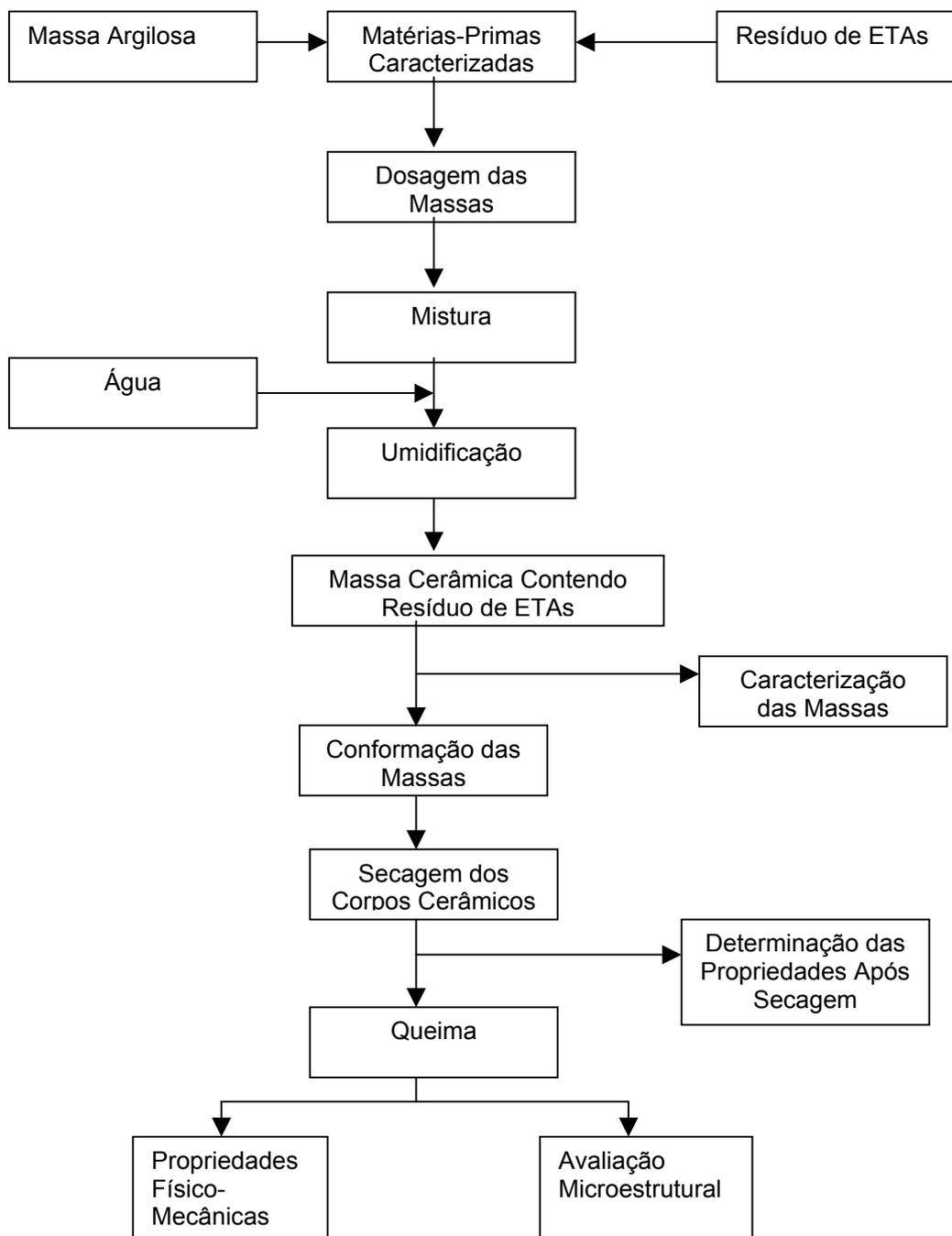


Figura 3.2 – Metodologia empregada na preparação dos corpos cerâmicos contendo resíduo de ETAs.

3.2 - Beneficiamento das Matérias-Primas

A massa argilosa industrial coletada na fábrica em forma de tiras laminadas foi submetida a um processo de secagem ao ar livre, seguido de desagregação mecânica e peneiramento até a fração na peneira de 18 mesh.

O resíduo, retirado com grande quantidade de água, não passou por nenhum sistema de tratamento ou filtragem. Permaneceu em repouso por dois dias a fim de decantar a parte sólida, retirado-se o excesso de água. A fase decantada foi em seguida levada ao sol para secagem natural e, posteriormente, secagem em estufa por 24 h. O resíduo seco obtido foi então destorroado, homogeneizado e peneirado para obtenção da fração - 40 mesh (425 μm). De forma que daqui por diante o resíduo será denominado de resíduo de ETAs.

3.3 - Caracterização das Matérias-Primas Utilizadas

3.3.1 - Caracterização mineralógica

A identificação rigorosa dos minerais argilosos (argilominerais) e não-argilosos presentes nas matérias-primas é difícil devido ao pequeno tamanho das partículas, composição variável e cristalização freqüente, requerendo o uso de diferentes métodos experimentais associados de caracterização.

Esta caracterização, no presente trabalho, foi feita através de análise por difração de raios-X (DRX) e análises térmicas diferencial (ATD), termo-gravimétrica (ATG) e diferencial termo-gravimétrica (DTG).

No presente trabalho, os experimentos de difração de raios-x foram realizados em um difratômetro marca Seifert, modelo URD 65, usando-se radiação de Cu-K α , com ângulo de varredura de 2θ , variando de 5 até 70°. No difratômetro citado anteriormente utilizou-se a linha K α de um alvo de cobre, cujo $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$. A análise qualitativa dos minerais presentes nas amostras foi efetuada através da comparação do ângulo de Bragg, da distância interplanar e da intensidade relativa dos principais picos experimentais, com fichas padrão JCPDS (JCPDS, 1995).

Os argilominerais e minerais acessórios em determinadas temperaturas sofrem transformações físico-químicas complexas, com características que permitem avaliação do material estudado (Santos, 1989). Diferentes técnicas combinadas permitem uma gama de resultados facilitadores na análise em

questão, destacando-se a análise termogravimétrica (TG), a termogravimétrica derivativa (DTG) e a análise térmica diferencial (ATD). De modo similar a DRX, as técnicas de análises térmicas ATD/ATG/DTG também são limitadas para amostras poliminerálicas devido à possibilidade de superposição de eventos térmicos.

Os experimentos de análise térmica ATD/ATG/DTG foram realizados utilizando-se um analisador simultâneo TGA-DTA, modelo SDT-2960, marca TA instrumentos, sob atmosfera de ar da temperatura ambiente ($\cong 25^{\circ}\text{C}$) até 1150°C . A taxa de aquecimento foi de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A partir dos resultados a serem obtidos, espera-se determinar o comportamento térmico das matérias-primas utilizadas neste trabalho. Os eventos térmicos observados não somente auxiliarão no processamento dos corpos cerâmicos, como por exemplo, a utilização de um ciclo de queima adequado, mas também auxiliará no entendimento da densificação.

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para verificar a morfologia das partículas do resíduo de ETAs, tanto o formato geométrico, como a forma de suas superfícies. As análises foram realizadas em 15 kV de tensão de aceleração de elétrons a uma distância focal de 18 mm.

3.3.2 - Caracterização química

O conhecimento da composição química de determinada massa cerâmica fornece informações importantes para sua total caracterização. Ressalta-se que tais resultados encontram sua relevância quando analisados conjunta e complementarmente com os obtidos por outras técnicas utilizadas neste trabalho.

Neste trabalho foram realizadas tais análises químicas através de fluorescência de raios-X (FRX). Os seguintes óxidos foram determinados: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MgO , CaO , K_2O , MnO e Na_2O .

A perda ao fogo (PF) (Gomes, 1988) das matérias-primas foi determinada com o auxílio de um forno mufla. Após aquecimento da amostra até a temperatura de 1000°C , determinou-se a perda ao fogo da amostra seca a 110°C , a partir de:

$$\text{PF} = (m_i - m_q / m_i) \cdot 100 \quad (3.2)$$

onde: PF é perda ao fogo (%), m_i é massa inicial da amostra (g) seca a 110°C , e m_q é massa da amostra queimada em 1000°C (g).

A capacidade de troca catiônica (CTC), teor de matéria orgânica, pH e o teor de sais solúveis da amostra de resíduo foram determinados utilizando-se os métodos comumente empregados em materiais argilosos (Gomes, 1988).

3.3.3 - Caracterização física

A caracterização física das matérias-primas foi realizada essencialmente em termos da distribuição do tamanho de partículas, limites de consistência de Atterberg e massa específica real dos grãos.

O tamanho de partícula é uma característica muito importante, influenciando fortemente as propriedades plásticas e na resistência mecânica. A distribuição do tamanho das partículas foi avaliada através de ensaios de análise granulométrica, combinando-se técnicas de peneiramento e de sedimentação, em consonância com a Norma NBR 7181-84 (ABNT, 1984a). A massa específica real dos grãos foi determinada por picnometria de acordo com a NBR 6508-84 (ABNT, 1984b).

A plasticidade mecânica das matérias-primas utilizadas foi avaliada através dos limites de consistência de Atterberg, de acordo com os procedimentos das normas NBR 6459-84 (ABNT, 1984c) (limite de liquidez) e NBR 7180-84 (ABNT, 1984d) (limite de plasticidade), utilizando-se um aparelho Casagrande.

3.3.4 – Classificação dos Resíduos

O procedimento de identificação e classificação do resíduo constitui-se em etapa importante no desenrolar do trabalho, uma vez que, com este lodo classificado poderá ser mais claramente definido o tipo de comportamento a ser adotado nos procedimentos para classificação do resíduo incorporado na massa argilosa. No Brasil, em qualquer procedimento de incorporação, reciclagem, recuperação e reutilização de resíduos, devem obrigatoriamente ser adotadas as normas reguladoras para tais. A norma para resíduos sólidos é a NBR-10.004 (ABNT, 1987a) e mesmo que se requeira auxílio complementar de portarias ministeriais e normas estrangeiras, os procedimentos adotados no presente trabalho serão os estabelecidos por esta norma em questão.

A NBR-10.004 remete-nos a amostragem, na NBR-10.007 (ABNT, 1987d), onde estão estipuladas as regras a serem adotadas na retirada de amostra para classificação. Estabelece ainda, através de caminhos básicos para classificação

de resíduos em classes, com classe I, II e III, com caráter de resíduo perigosos, não inerte e inerte, respectivamente.

A primeira avaliação diz respeito ao questionamento sobre as condições de inflamabilidade, corrosividade, toxidez e patogenicidade. Se qualquer um dos requisitos estiver confirmado o resíduo é classe I, não importando, no entanto, que os quesitos seguintes não sejam efetivados.

As etapas seguintes dizem respeito às outras normas derivadas: a NBR-10.005 e 10.006, onde serão efetuados testes de solubilização e lixiviação, com os procedimentos das análises recomendadas nas mesmas.

A partir das análises químicas efetivadas, com a relação dos compostos, substâncias ou elementos químicos encontrados, faz-se a consulta nas tabelas contidas nas mesmas para a verificação se qualquer um da listagem resultante faz parte das tabelas referendadas, se fizer, estará enquadrado em determinada classe. Para que um resíduo, por exemplo, seja classificado como classe I basta que apenas um dos componentes listados no resultado obtido encontre-se no rol de substâncias caracterizadora de determinado resíduo.

Se, por ventura, algum componente do resultado da avaliação química não for encontrado nas relações identificadoras, a orientação dos órgãos ambientais é que se recorra aos padrões de qualidade de água, de acordo com a Organização Mundial da Saúde.

Os corpos-de-provas foram submetidos a ensaios de lixiviação, de acordo com a norma NBR-10005 (ABNT, 1987b) e de solubilização de acordo com a norma NBR-10006 (ABNT, 1987c).

3.4 – Preparação e Caracterização das Massas Cerâmicas

Uma vez efetivada a caracterização individual das matérias-primas foi realizada a etapa da preparação das massas cerâmicas de trabalho, conforme mostrado na Figura 3.3.

Inicialmente o resíduo de ETAs e a massa argilosa foram peneirados nas frações - 60 mesh e devidamente secos. A etapa de dosagem por pesagem foi realizada com o auxílio de uma balança analítica digital marca Gehaka, modelo BG 200, com precisão de $\pm 0,01$ g. A composição das massas cerâmicas preparadas é mostrada na Tabela 3.1.

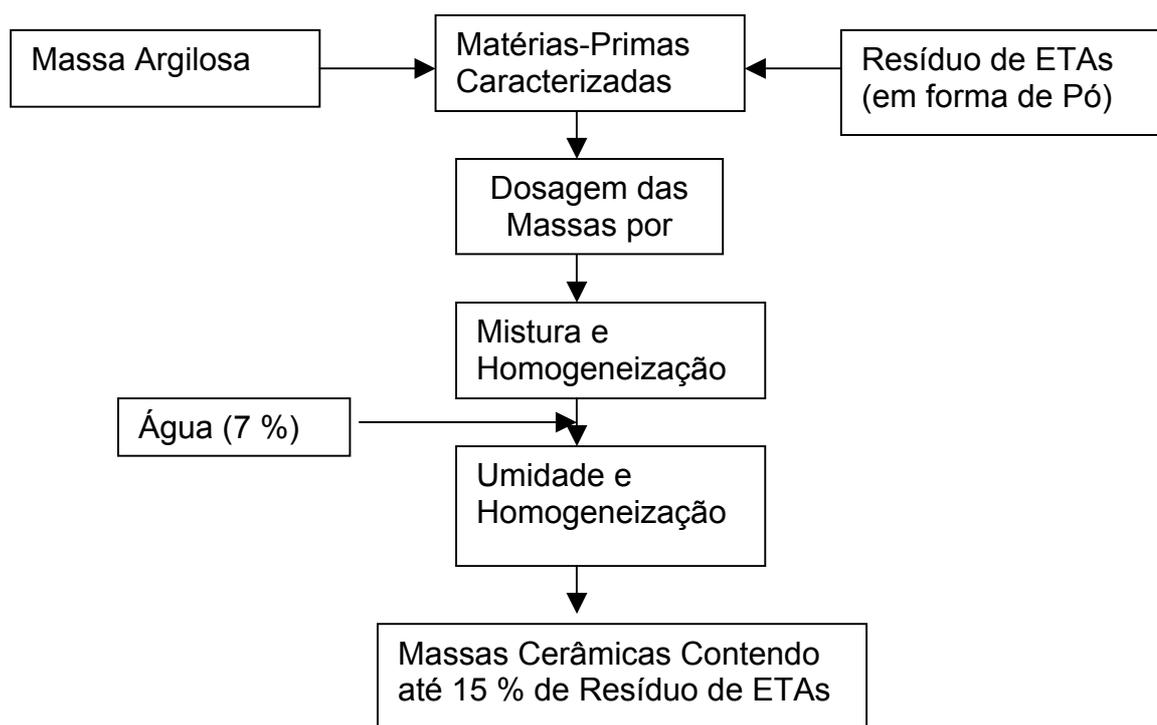


Figura 3.3 - Metodologia empregada na preparação das massas cerâmicas.

A mistura das matérias-primas foi realizada num moinho de bolas de porcelana, marca Gardelin, modelo 1A, por um período de 15 minutos. Em seguida as massas foram umidificadas com água até 7 % em peso. As massas foram então colocadas em sacos plásticos por 24 h em um dissecador, no sentido de homogeneizar a umidade.

Tabela 3.1 – Composição das massas cerâmicas (% em peso).

Massas Cerâmicas	AM-R0	AM-R5	AM-R10	AM-R15
Massa Argilosa	100	95	90	85
Resíduo de ETAs	0	5	10	15

Após a etapa de mistura, as massas cerâmicas foram caracterizadas quanto à granulometria e à plasticidade, conforme procedimentos descritos nos itens 3.2.

3.5 – Preparação dos Corpos Cerâmicos

Os corpos cerâmicos foram confeccionados por prensagem uniaxial, usando-se uma prensa hidráulica manual, marca Shultz, modelo PHS, com

capacidade de 30 toneladas. Foi usada uma matriz de aço com cavidade retangular (2,54 x 11,5 cm²) e um conjunto de pistões de aço inoxidável. A pressão de compactação utilizada foi de aproximadamente 24 MPa, dentro da faixa estipulada para a realização de ensaios preliminares quanto ao provável uso de material argiloso no setor cerâmico (Santos, 1989).

A secagem dos corpos cerâmicos foi feita em estufa à 110°C, por um período de 24 horas. Nesta etapa espera-se eliminar ou reduzir a umidade das peças até níveis situados na ordem de 0,5%, tornando-as rígidas o suficiente para serem manuseadas e queimadas.

A etapa de queima dos corpos cerâmicos foi realizada em um forno câmara, tipo mufla com microprocessador acoplado, marca Brasimet, modelo K150 – 1300°C, em atmosfera oxidante. As seguintes temperaturas de patamar foram empregadas: 850, 950 e 1.050 °C. A escolha destas temperaturas no presente trabalho de Doutorado deve-se basicamente ao fato de que esta é a faixa mais apropriada para fabricação de produtos de cerâmica vermelha de alta qualidade (Santos, 1989). Além disso, com o advento do gás natural no pólo cerâmico local, as empresas podem atingir facilmente este patamar de temperatura na fabricação de seus produtos.

No presente trabalho foi adotado um ciclo de queima lento, o qual levam em conta as transformações físico-químicas que ocorrem durante a sinterização de materiais à base de argilas. O ciclo de queima utilizado neste trabalho é dado por:

Aquecimento:

- Temperatura ambiente ($\cong 30^{\circ}\text{C}$) até 600°C - com taxa de aquecimento de 1 °C/min, com os corpos cerâmicos mantidos em 600°C por um período de 1h.
- 600°C até a temperatura final de patamar - com taxa de aquecimento de 10 °C/min, com os corpos cerâmicos mantidos na temperatura de patamar durante 2h.

Resfriamento:

- Da temperatura final de patamar até 600°C - com taxa de resfriamento de 10°C/min.

- 600°C até 500°C - com taxa de resfriamento da ordem de 1°C/min.
- 500°C até temperatura ambiente com taxa de resfriamento de 10°C/min.

No presente trabalho foram produzidos lotes com 35 corpos cerâmicos para cada condição de processamento, no sentido de avaliar a influência do conteúdo de resíduo e da temperatura de queima. De cada lote foram retirados cinco corpos cerâmicos para efetuar análise das propriedades tecnológicas de secagem. Os outros trinta corpos cerâmicos foram usados na análise das propriedades físico-mecânicas e comportamento de densificação. Portanto, foram produzidos um total de 380 corpos cerâmicos. As propriedades de secagem avaliadas foram retração linear, massa específica aparente e tensão de ruptura à flexão. Estes ensaios foram realizados conforme descrito a seguir para os corpos após queima.

3.6- Avaliação das Propriedades Físico-Mecânicas

As propriedades dos corpos cerâmicos obtidos foram averiguadas por normas e procedimentos já estabelecidos para materiais cerâmicos à base de argilas (tijolos, telhas, blocos cerâmicos), possibilitando avaliar-se a influência do resíduo incorporado e da temperatura de queima.

3.6.1. - Retração Linear Após Queima

A retração linear (RL) dos corpos cerâmicos foi determinada de acordo com a norma MB-305 (ABNT, 1984e):

$$RL (\%) = (L_s - L_q) / L_q \times 100 \quad (3.3)$$

onde L_s é o comprimento do corpo cerâmico seco à 110 °C (mm) e L_q é o comprimento do corpo cerâmico queimado na temperatura final de patamar (mm). As medidas de comprimento foram realizadas com o auxílio de um paquímetro digital ($\pm 0,01$ mm).

3.6.2 - Massa específica aparente

A massa específica aparente (MEA) dos corpos cerâmicos foi determinada de acordo com a norma C 373-88 (ASTM,1984). Os corpos cerâmicos após

imersão e fervura em água destilada por um período de duas horas, foram pesados imersos em água pelo método da balança hidrostática. A MEA foi obtida da expressão:

$$MEA = P_s / (P_u - P_i); \text{ g/cm}^3 \quad (3.5)$$

onde P_s é a massa (g) do corpo seco a 110 °C, P_u é a massa (g) do corpo cerâmico saturado de água e P_i é a massa do corpo imerso em água medido pelo método da balança hidrostática.

3.6.3 - Absorção de água

Os experimentos de absorção de água (AA) dos corpos cerâmicos foram feitos de acordo com a norma NBR 6480 (ABNT, 1985). Os corpos cerâmicos após secagem a 110 °C foram resfriados num dessecador, pesados e imersos no sentido vertical em um recipiente com água destilada. Esses corpos foram mantidos em água em ebulição por um período de duas horas. Em seguida a água foi resfriada até a temperatura ambiente, sendo os corpos retirados do recipiente e eliminada a água superficial em excesso com um pano úmido. Os corpos cerâmicos foram então pesados numa balança digital ($\pm 0,01$ g). A absorção de água dos corpos cerâmicos foi obtida a partir da expressão:

$$AA (\%) = (P_u - P_s) / P_s \times 100 \quad (3.6)$$

onde P_u é a massa dos corpos cerâmicos saturados com água e P_s é a massa dos corpos secos.

3.6.4 - Porosidade aparente

Os experimentos de porosidade aparente foram realizados de acordo com a norma C 373 - 88 (ASTM, 1984), cuja expressão é dada por:

$$PA (\%) = (P_u - P_s) / (P_u - P_i) \times 100 \quad (3.7)$$

onde P_u é a massa (g) dos corpos cerâmicos saturados com água, P_s é a massa (g) do corpo seco a 110 °C e P_i é massa do corpo cerâmico (g) imerso em água, medido pelo método da balança hidrostática.

3.6.5 - Tensão de ruptura à flexão

A tensão de ruptura à flexão (carregamento de três pontos) dos corpos cerâmicos foi determinada conforme a norma C 674 - 77 (ASTM,1989). Esta propriedade mecânica foi determinada com o auxílio de uma máquina de ensaios universal, marca Instron, modelo 5582, capacidade de 100 kN. A velocidade de aplicação da carga foi da ordem de 0,5 mm/min. A tensão de ruptura à flexão (σ) foi então determinada de acordo com a expressão:

$$\sigma = 3PL / 2bd^2 ; \text{MPa} \quad (3.8)$$

onde P é a carga aplicada (N) no corpo cerâmico no momento da ruptura, L é a distância entre os cutelos (mm), b = largura (mm) do corpo cerâmico e d é a espessura (mm).

No presente trabalho, os dados de tensão de ruptura à flexão dos corpos cerâmicos queimados, para cada formulação cerâmica, foram tratados estatisticamente por meio da Estatística de Weibull (Matsuo e Kimura, 1988; Quinn, 1991). O tamanho de amostra utilizado foi de N = 30. A probabilidade de fratura (F) foi determinada de acordo com o método de distribuição acumulada de amostras simétricas, usando um estimador de probabilidade $F = (i - 0,5)/N$ (Duarte, 2002). A partir dos dados obtidos utilizando este estimador, foram levantadas curvas do tipo $\ln \ln [1/(1 - F)]$ versus $\ln \sigma$. Por meio de regressão linear determinou-se o valor do módulo de Weibull e a tensão característica para cada formulação cerâmica em função da temperatura de queima.

3.7- Análise microestrutural dos corpos sinterizados

A evolução microestrutural dos corpos cerâmicos contendo resíduo de ETAs investigados no presente trabalho, durante o processo queima e conseqüente densificação, feita por microscopia eletrônica de varredura.

A morfologia da superfície de fratura dos corpos cerâmicos sinterizados foi examinada com um microscópio eletrônico de varredura, marca Zeiss, modelo DSM 962, utilizando-se voltagem de elétrons de 10 kV. O aspecto desta análise

constitui-se no acompanhamento das mudanças microtexturais e morfológica dos corpos cerâmicos em distintas composições e temperaturas de patamar.

As amostras para análise foram colocadas em suportes (porta-amostras de alumínio), por meio de uma fita de carbono de dupla face. Tinta condutora à base de prata foi utilizada para auxiliar na condução eletrônica entre a superfície da amostra e da base do porta-amostra. O conjunto foi submetido à secagem em estufa (60°C por duas horas) e, posteriormente, foi metalizado com uma fina camada condutora de ouro.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Caracterização das Matérias-Primas

4.1.1. - Caracterização do resíduo de ETAs

O difratograma de raios-X da amostra do resíduo de ETAs estudado é mostrado na Figura 4.1. Os resultados mostram claramente picos de difração característicos das fases cristalinas referentes à caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sílica (SiO_2) e gibsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Ainda, há indícios da presença da mica moscovita detectada por seus picos menos intensos.

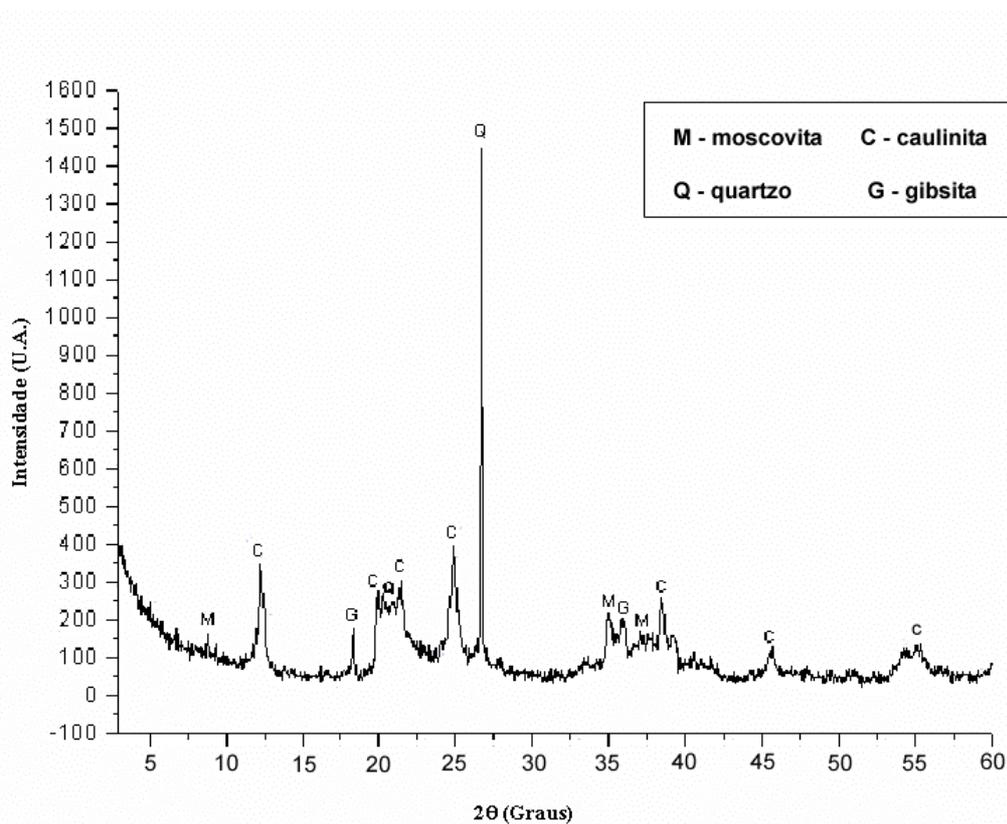


Figura 4.1 - Difratograma de raios-X do resíduo de ETAs.

A Tabela 4.1 mostra os resultados da composição química da amostra do resíduo de ETAs. Do ponto de vista químico, o resíduo é constituído basicamente por SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 que correspondem à cerca de 80,42 %. O teor de SiO_2 está associado à estrutura cristalina dos argilominerais, como por exemplo, caulinita, ou ainda apresentar-se na sua forma livre como quartzo. O teor de alumina está associado à estrutura dos argilominerais, ou ainda ao hidróxido de alumínio (gibbsite). O elevado teor de Fe_2O_3 pode estar presente na forma de óxidos ou hidróxidos, ou ainda em substituição parcial do alumínio na rede cristalina da caulinita (Manhães et. al., 2002). A perda ao fogo do resíduo de ETAs é relativamente alta da ordem de 16,93 %, que pode estar relacionada principalmente com a presença de argilominerais, hidróxidos e matéria orgânica. Os teores de óxidos alcalinos (K_2O e Na_2O) e alcalinos terrosos (MgO e CaO) são baixos.

Tabela 4.1 - Composição química do resíduo de ETAs.

Composição	(% em peso)
SiO_2	35,92
Al_2O_3	31,71
Fe_2O_3	12,79
TiO_2	1,10
MnO	0,09
MgO	0,37
CaO	0,10
K_2O	0,58
Na_2O	0,06
P_2O_5	0,35
PF	16,93

PF = perda ao fogo

Verifica-se também que a composição química do resíduo de ETAs é muito semelhante ao das argilas usadas no Pólo Ceramista da região de Campos dos Goytacazes-RJ (Souza et. al., 2002). De fato as argilas desta região são provenientes de sedimentos quaternários (recentes) originados de processos de decantação de material sílico-argiloso da carga de suspensão, após eventos de enchentes do Rio Paraíba do Sul (Holanda e Vieira, 2002).

A Tabela 4.2 apresenta algumas características físico-químicas importantes do resíduo de ETAs. A capacidade de troca catiônica (CTC) do resíduo é da ordem de 9,85 meq/100 g. Este valor está dentro da faixa usual de valores de CTC para a caulinita (3 até 15 meq/100 g) (Santos, 1989). Além disso, este valor é compatível com os valores de CTC das argilas caulínicas da região de Campos dos Goytacazes-RJ (7,88 - 12,30 meq/100g) (Alexandre, 2000). No caso da caulinita o processo de troca ocorre predominantemente nas faces dos cristais e deve-se principalmente as ligações quebradas. O pH (em água) do resíduo pode ser considerado como sendo levemente ácido.

Os resultados da Tabela 4.2 também mostram que o resíduo apresenta um teor de matéria orgânica da ordem de 0,95 % e teor de carbono orgânico de 0,55 %. O teor de sais solúveis (em água) é relativamente baixo. Estes valores são adequados para utilização em cerâmica vermelha. Assim, o surgimento de defeitos como eflorescência e coração negro não devem ser esperados em produtos de cerâmica vermelha contendo resíduo de ETAs. A matéria orgânica encontrada contribui para aumentar a plasticidade e a CTC do resíduo. Em geral a matéria orgânica ocorre em massas argilosas na forma de linhito, ceras e derivados de ácidos úmicos.

A amostra do resíduo de ETAs quando calcinada a 1000 °C apresentou cor vermelha. Esta cor é típica dos produtos de cerâmica vermelha e deve-se ao alto conteúdo de Fe_2O_3 , como mostrado na Tabela 4.1.

Tabela 4.2 - Algumas características físico-químicas do resíduo de ETAs.

CTC, meq/100 g	9,85
pH (H ₂ O)	6,0
Teor de matéria orgânica, %	0,95
Teor de carbono orgânico, %	0,55
Cor em 1000 °C	Vermelha
Teor de sais solúveis, ppm	
K	1,9
Ca	25,1
Mg	28,0
H + Al	28,7
Na	14,8
Teor de S-SO ₄ , ppm	68

A análise do comportamento térmico de materiais argilosos poliminerálicos é geralmente uma tarefa difícil. Isto é decorrente do fato de que picos característicos (indicando reações exotérmicas) ou vales (indicando reações endotérmicas) de importantes eventos térmicos podem ser sobrepostos.

O comportamento térmico (ATD/ATG/DTG) do resíduo de ETAs é mostrado na Figura 4.2. As reações endotérmicas, bem como as perdas de massa estão resumidas na Tabela 4.3. Os resultados mostram claramente a existência de quatro eventos térmicos nas temperaturas de 54 °C, 264 °C, 305 °C e 477 °C, respectivamente, acompanhados por uma significativa perda de massa (medida TG) na amostra do resíduo estudado.

O primeiro evento térmico em 54 °C corresponde à remoção de água fisicamente adsorvida, típica dos materiais argilosos. O resíduo de ETAs tem como fase cristalina majoritária a caulinita (Fig. 4.1). O segundo evento térmico em 264 °C está provavelmente relacionado a desidratação de hidróxidos existentes, principalmente a gibsita.

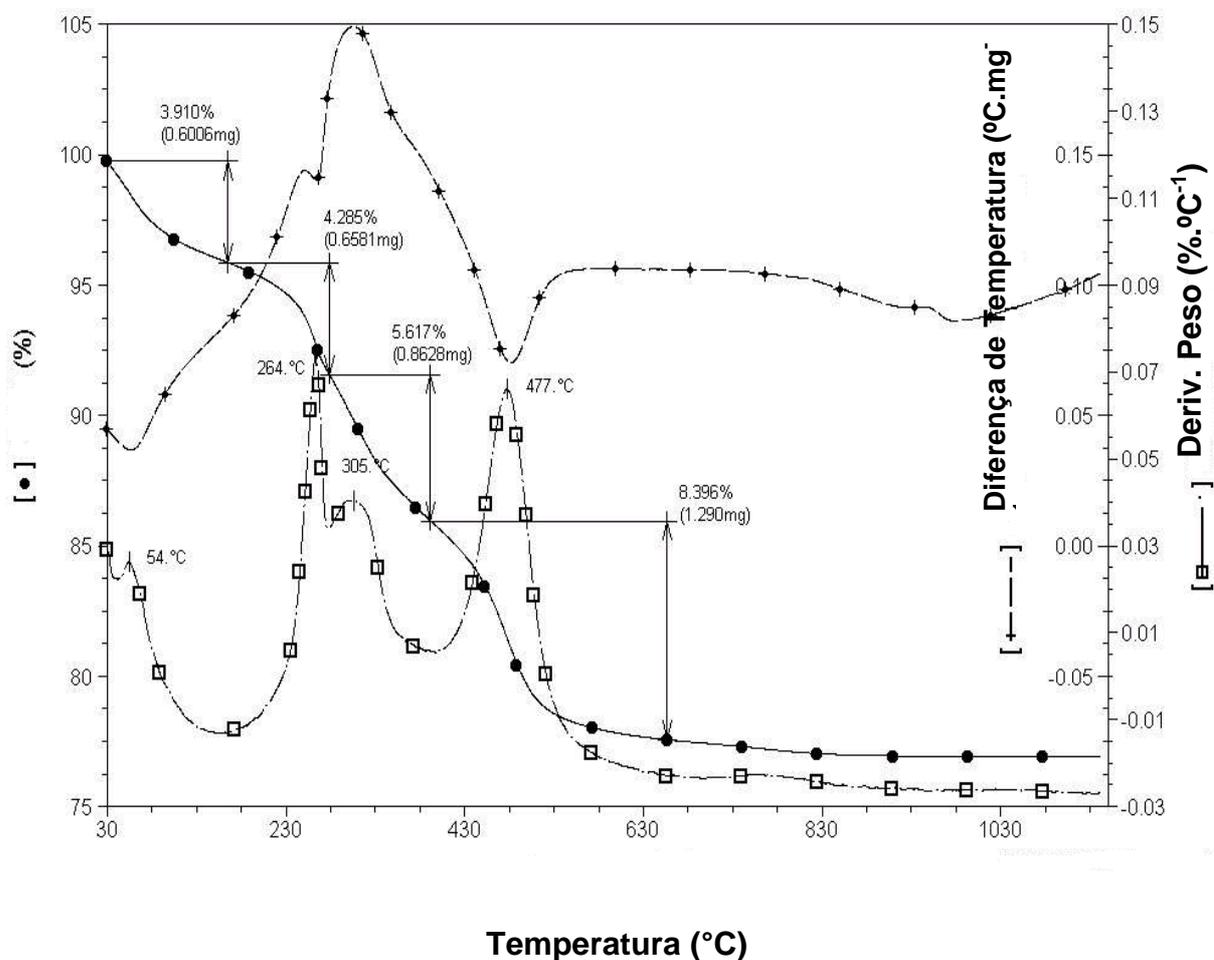


Figura 4.2 - Comportamento térmico do resíduo de ETAs estudado.

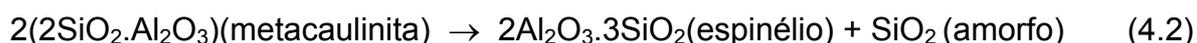
Tabela 4.3 - Dados de perda de massa (ATG/DTG) do resíduo de ETAs.

Evento Térmico	Perda de Massa ATG/mg	Perda de Massa ATG/%	DTG max % °C ⁻¹
1°	0,6006	3,91	54
2°	0,6581	4,28	264
3°	0,8628	5,62	305
4°	1,2900	8,40	477

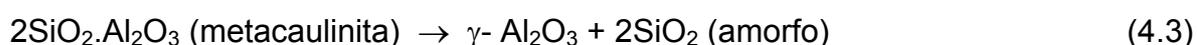
Em torno de 305 °C foi observado um evento térmico acompanhado por perda de massa da ordem de 5,62 %. Este evento pode estar relacionado à decomposição de matéria orgânica. No entanto, pode estar também associado à presença de sulfato, como, por exemplo, sulfato de alumínio, utilizado como floculante/coagulante no processo de tratamento de águas (Tratamento de Águas, 2004). O sulfato de alumínio, por exemplo, perde a água quimicamente ligada por volta de 300 °C (Reed, 1995). Contudo, a inexistência de uma linha base dificulta muito a interpretação deste fenômeno térmico, possibilitando apenas a sua especulação. A própria existência de dois fenômenos térmicos próximos, no caso em 264 °C e 305 °C, pode estar contribuindo para isso. A natureza mais larga do pico em 305 °C é outro fator a ser considerado, já que fenômenos superpostos podem estar ocorrendo. Já o vale endotérmico observado na temperatura de 477 °C está associado fundamentalmente a desidroxilação da caulinita, levando a formação de metacaulinita amorfa. A transformação de fase da caulinita para a metacaulinita é dada por:



Um pequeno pico exotérmico foi observado em torno de 960 °C, o qual não está associado a qualquer perda de massa. Este evento térmico deve-se fundamentalmente a quebra da estrutura da metacaulinita para a formação de novas fases cristalinas. As fases podem ser uma estrutura espinélio (Al-Si), ou ainda γ -Al₂O₃ contendo silício (Chen et. al., 2000). No entanto, não há na literatura consenso se uma estrutura espinélio ou γ -Al₂O₃ é formada nesta região de temperatura. Além do mais, é possível também, que ocorra a nucleação de mulita primária nesta região de temperatura (Santos, 1989). As transformações de fases podem ser dadas por:



ou,



Os eventos endotérmicos são acompanhados por um intenso processo de transferência de massa na amostra, como mostrado nas curvas TG/DTG (Fig. 4.2) e resumidos na Tabela 4.3. A amostra de resíduo de ETAs apresentou uma perda de massa total obtida da curva TG da ordem de 22,2 % durante o aquecimento, enquanto que o valor da perda ao fogo foi de 16,93 % (Tabela 4.1). A diferença observada está relacionada ao fato que a perda ao fogo foi determinada com a amostra seca a 110 °C, enquanto que a medida de TG foi obtida a partir da temperatura ambiente em torno de 25 °C.

A curva granulométrica do resíduo de ETAs é mostrada na Figura 4.3. O resíduo apresenta uma larga distribuição de tamanho de partícula compreendida na faixa de 1 até 425 μm .

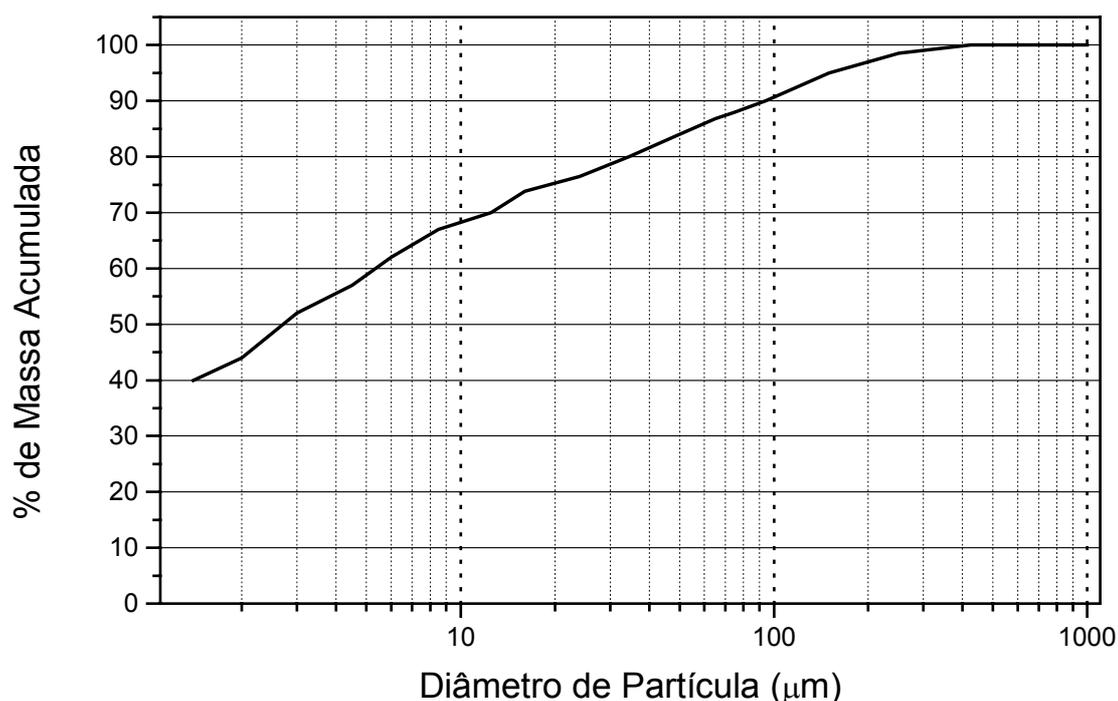


Figura 4.3 - Curva granulométrica para o resíduo de ETAs.

Verifica-se que o resíduo apresenta alto teor de partículas ($\cong 45$ %) abaixo de 2 μm . Este tamanho de partícula corresponde à fração argila em algumas

escalas internacionais para classificação de solos (Santos, 1989). Além disso, esta fração está fundamentalmente relacionada à presença de argilominerais, como, por exemplo, a caulinita, como comprovado pelos dados de DRX (Fig. 4.1). O teor de silte ($2 \leq x < 60 \mu\text{m}$) é da ordem de 41 %. Já o teor da fração areia ($60 \leq x < 600 \mu\text{m}$) do resíduo é de cerca de 14 %.

Os dados granulométricos do resíduo de ETAs foram localizados no Diagrama de Winkler (Pracidelli e Melchiades, 1997), como mostrado na Figura 4.4. Este diagrama ternário é baseado no tamanho de partículas das formulações argilosas para cerâmica vermelha, onde os vértices representam diferentes faixas de tamanhos ($< 2 \mu\text{m}$; $2-20 \mu\text{m}$; $> 20 \mu\text{m}$).

O diagrama de Winkler mostra as regiões mais adequadas do ponto de vista granulométrico para obtenção de produtos de cerâmica vermelha. Estas regiões são: região A - material de qualidade; região B - telhas; região C - tijolos furados; e região D - tijolos maciços. Os produtos de maior qualidade necessitam de uma massa argilosa rica na fração $< 2 \mu\text{m}$. No entanto, em todos os casos a presença de material não plástico ($> 20 \mu\text{m}$) em quantidades adequadas é essencial. Os materiais não plásticos são responsáveis pela menor plasticidade da massa argilosa e retração dimensional durante o processo de fabricação de cerâmica vermelha. Os resultados mostram claramente que o resíduo de ETAs localiza-se numa região apropriada para fabricação de produtos cerâmicos de alta qualidade, no caso na região A do diagrama de Winkler. Este resultado é muito importante por mostrar que o resíduo de ETAs estudado, por sua própria natureza, pode ser considerado como uma formulação de massa argilosa natural com grande potencial de uso na indústria de cerâmica vermelha.

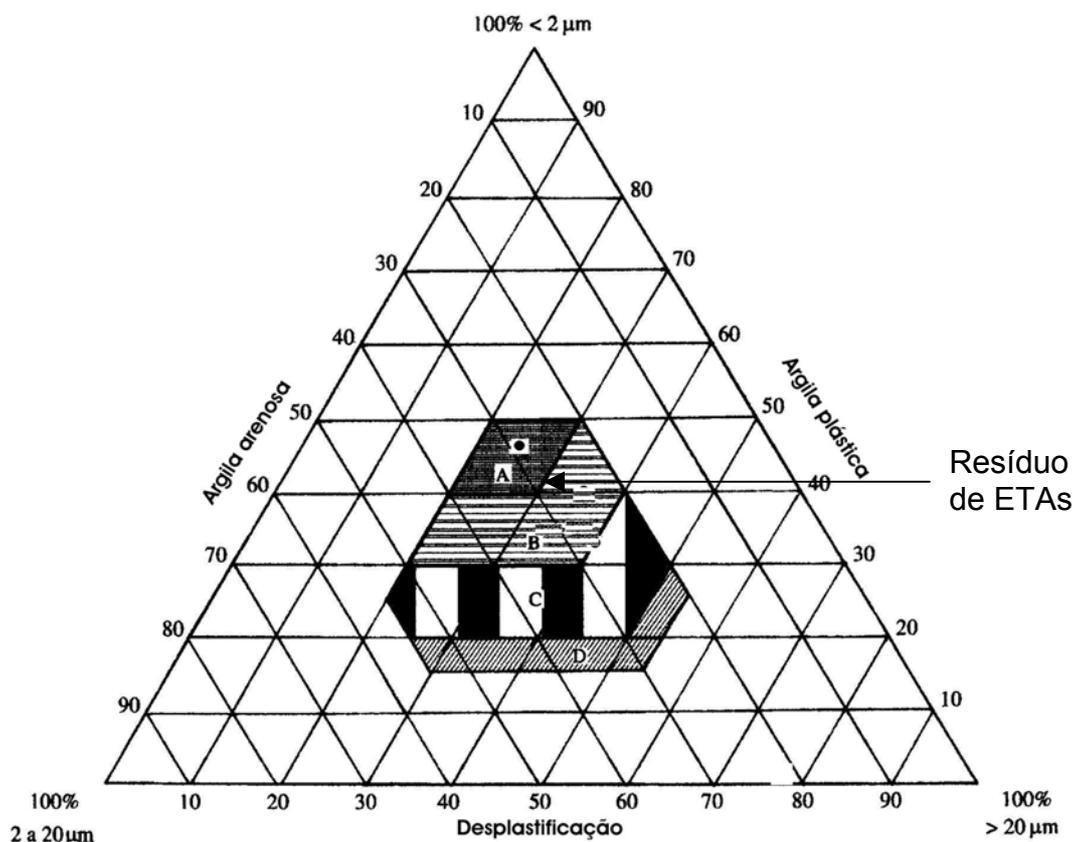


Figura 4.4 - Localização do resíduo de ETAs no Diagrama de Winkler.

A Figura 4.5 mostra os aspectos morfológicos para o resíduo de ETAs estudado. O resíduo de ETAs é constituído de placas de lamelas com perfil irregular. Existe uma grande quantidade de placas $< 2 \mu\text{m}$, provavelmente de caulinita. É observada também a larga distribuição de tamanho de partículas do resíduo, corroborando os dados granulométricos da Figura 4.3. A Figura 4.6 obtida em maior ampliação (15.000x) ratificam essas observações. Detalhes das placas aglomeradas do resíduo de ETAs são mostrados na Figura 4.7. É nítido o efeito do floculante/coagulante usado no processo de tratamento de águas. Na Figura 4.8 é mostrada uma partícula fragmentada constituinte do resíduo, provavelmente de uma carapaça de diatomácea com formato navicular (Andrade et. al., 2001). As diatomáceas são ricas em sílica amorfa.



Figura 4.5 - Morfologia (500x) das partículas do resíduo de ETAs.

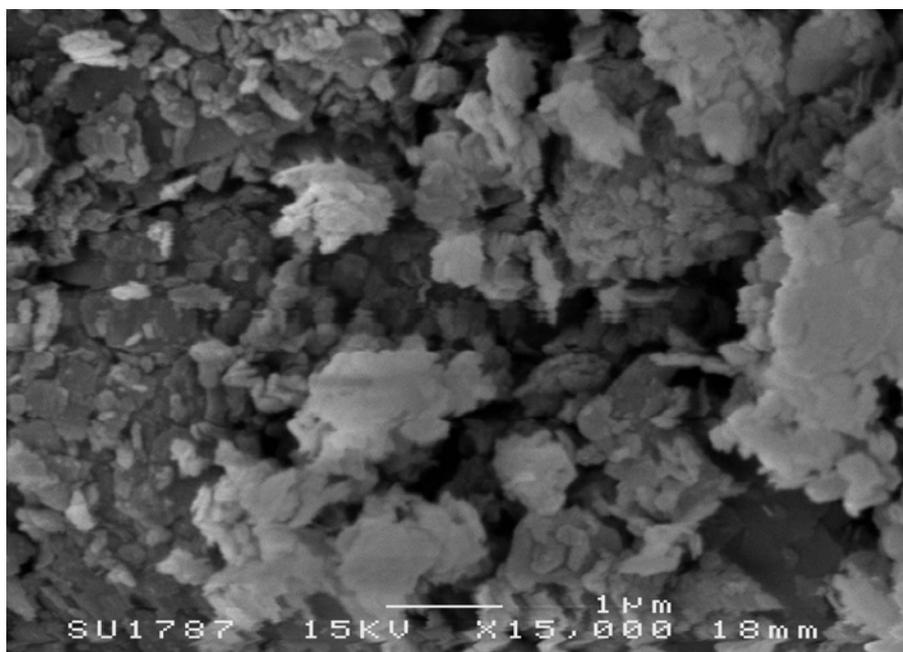


Figura 4.6 - Morfologia (15.000x) das partículas do resíduo de ETAs.



Figura 4.7 - Detalhes das partículas/aglomerados do resíduo de ETAs.

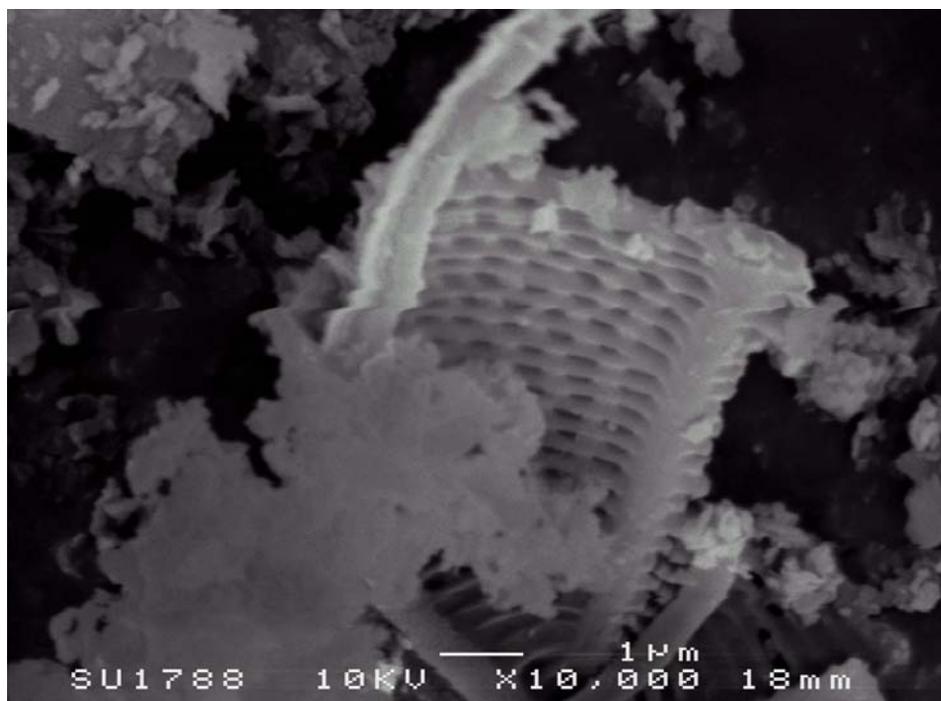


Figura 4.8 - Frústula diatomácea navicular fragmentada.

A Tabela 4.4 apresenta o valor da massa específica real e os limites de consistência de Atterberg do resíduo de ETAs. O resíduo de ETAs apresentou um valor de massa específica real (MER) da ordem de $2,63 \text{ g/cm}^3$, o qual está dentro da faixa para materiais argilosos. De fato tem sido mostrado na literatura (Alexandre, 2000) que as argilas caulínicas da região de Campos dos Goytacazes-RJ apresentam valores de MER compreendidos entre $2,55 - 2,77 \text{ g/cm}^3$.

Tabela 4.4 - Limites de Atterberg e massa específica real do resíduo.

Limite Plástico, %.	53
Limite de Liquidez, %.	73
Índice de Plasticidade, %.	20
MER, g/cm^3	2,63

A determinação da plasticidade do resíduo de ETAs é de grande importância para a sua aplicação prática em cerâmica vermelha. Do ponto de vista da tecnologia cerâmica (Santos, 1989; Gomes, 1988), o termo plasticidade está relacionado à propriedade de uma massa argilosa de mudar a sua forma sem ruptura, sob a ação de uma força externa, bem como a retenção da nova forma depois de retirada da força aplicada. A plasticidade de massas cerâmicas argilosas deve-se fundamentalmente às forças de atração entre as partículas de argilominerais e a ação lubrificante da água existente entre as partículas lamelares. Além disso, a plasticidade é influenciada pelos seguintes fatores: mineralogia, granulometria, hábito lamelar dos minerais argilosos, carga elétrica dos cristais e natureza dos cátions de troca. Esta propriedade é de fundamental importância em cerâmica vermelha, visto que o principal método de conformação empregado é extrusão, que necessita de uma massa com consistência plástica. No presente trabalho a plasticidade do resíduo foi avaliada pelos limites de consistência de Atterberg (Gomes, 1988). O índice de plasticidade (IP) foi determinado por $IP = LL - LP$, onde LL (limite de liquidez) e LP (limite de

plasticidade) são obtidos experimentalmente de acordo com procedimentos padronizados. Os resultados da Tabela 4.4 mostram claramente que o sistema resíduo de ETAs + água forma uma massa de consistência plástica, onde o valor de LP obtido foi de 53 % e o IP foi de 20 %. Assim, o resíduo de ETAs estudado pode ser classificado como pertencente ao grupo de siltes inorgânicos de alta compressibilidade. O valor de IP indica que o resíduo de ETAs pode ser usado em cerâmica vermelha, visto que as massas argilosas usadas em cerâmica vermelha devem apresentar valor de IP compreendidos entre $10 < IP < 35$ % (Dondi, 2003). No entanto, o resíduo de ETAs também apresenta valor de limite de plasticidade (água de plasticidade) da ordem de 53 %, muito acima da faixa recomendada para cerâmica vermelha (LP = 18 - 30 %). De forma que o resíduo de ETAs estudado certamente apresentará dificuldade no processo de secagem, resultando em alta retração e defeitos nos corpos cerâmicos. Apesar dessa dificuldade, este resíduo pode ser utilizado quando adicionado em quantidades moderadas como componente de formulações argilosas apropriadas para cerâmica vermelha. De fato as formulações argilosas utilizadas na fabricação de cerâmica vermelha são do tipo monocomponente, somente argila, geralmente misturas entre duas ou mais argilas comuns. Nestas formulações busca-se obter condições apropriadas de plasticidade e fusibilidade, no sentido de propiciar trabalhabilidade e resistência mecânica após queima.

4.1.2 - Caracterização da massa argilosa

Neste trabalho foi usada uma massa argilosa industrial normalmente utilizada para fabricação de produtos de cerâmica vermelha na região de Campos dos Goytacazes-RJ. Esta massa constitui-se na massa padrão ou de referência, para efeito de comparação com as demais massas cerâmicas contendo resíduo de ETAs estudadas nesta pesquisa. Foram realizados os seguintes ensaios na massa cerâmica padrão: difração de raios-X, composição química, análise térmica diferencial (ATD), análise térmica gravimétrica (ATG) e termogravimetria derivativa (DTG).

A Figura 4.9 mostra o difratograma de raios-X da massa argilosa utilizada, na qual foram identificados os picos característicos dos minerais presentes na amostra de pó. Os resultados mostram que a massa argilosa é constituída principalmente das seguintes fases cristalinas: caulinita, quartzo e gibsita. A caulinita é o principal mineral presente, evidenciado pelos picos de difração bastante intensos em relação aos demais picos identificados. Foram também identificadas as presenças dos minerais illita/mica, goetita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) e feldspato potássico (KAlSi_3O_8). Estes resultados estão em acordo com a literatura (Alexandre, 2000; Souza et. al., 2003), que indica que as argilas oriundas da região de Campos dos Goytacazes-RJ são predominantemente caulíníficas.

A composição química da massa argilosa é mostrada na Tabela 4.5. Os resultados mostram que os óxidos mais abundantes são SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . A perda ao fogo da massa padrão é da ordem de 11,96 %. Esta perda ao fogo pode ser atribuída aos minerais presentes como caulinita, gibsita e goetita, assim como da provável presença de matéria orgânica. O valor da perda ao fogo da massa argilosa padrão é próximo ao da caulinita teórica (Santos, 1989), que é da ordem de 13,95 %. O teor de óxidos corantes, Fe_2O_3 e TiO_2 , é elevado. A presença de óxido de ferro (9,10 %) caracteriza a massa padrão como sendo uma massa de queima vermelha. Os baixos teores de CaO e MgO indica que a massa argilosa padrão é não carbonática, típica da região de Campos dos Goytacazes-RJ.

Os resultados também mostram que a massa padrão, exceto o alto teor de Fe_2O_3 , apresentam baixa concentração de fundentes como K_2O , Na_2O , CaO e MgO . Isto tende a dificultar a vitrificação durante o processo de queima em altas temperaturas.

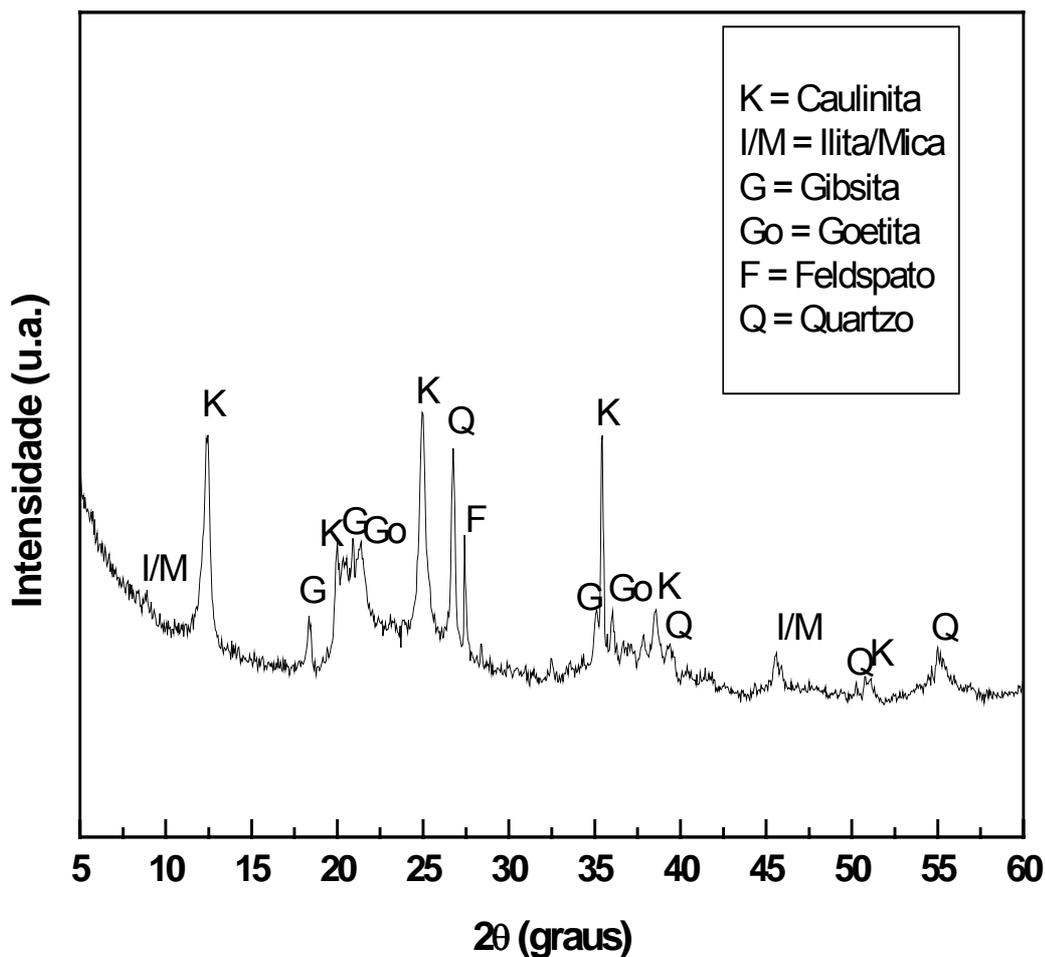


Figura 4.9 - Difração de raios-X da massa argilosa utilizada.

Tabela 4.5 - Composição química da massa argilosa (% em peso).

SiO ₂	46,42
Al ₂ O ₃	27,90
Fe ₂ O ₃	9,10
TiO ₂	1,32
MnO	0,11
MgO	0,71
CaO	0,22
K ₂ O	1,67
Na ₂ O	0,36
P ₂ O ₅	0,21
PF	11,96

O comportamento térmico (ATD/ATG/DTG) da massa argilosa padrão, como mostrado na Figura 4.10, é típico das argilas caulínicas da região de Campos dos Goytacazes-RJ (Souza et. al., 2003). A amostra apresentou três eventos endotérmicos nas temperaturas de 54,1 °C, 259,1 °C e 492,5 °C, respectivamente. Estes eventos foram acompanhados por um intenso processo de transferência de massa (Tabela 4.6) e estão associados à perda de água fisicamente adsorvida, desidratação de hidróxidos tais como gibsita e goetita, e desidroxilação da caulinita, respectivamente. A perda de massa total da massa argilosa padrão foi da ordem de 12,6 %, coincidindo com o valor da perda ao fogo (Tabela 4.5). Este valor de perda de massa durante aquecimento é muito próximo ao da caulinita teórica (PF = 13,96 %). Pode-se observar, ainda, um pico exotérmico em torno de 959 °C, provavelmente relacionado à recristalização de novas fases cristalinas a partir da metacaulinita, conforme discutido no item 4.1.1.

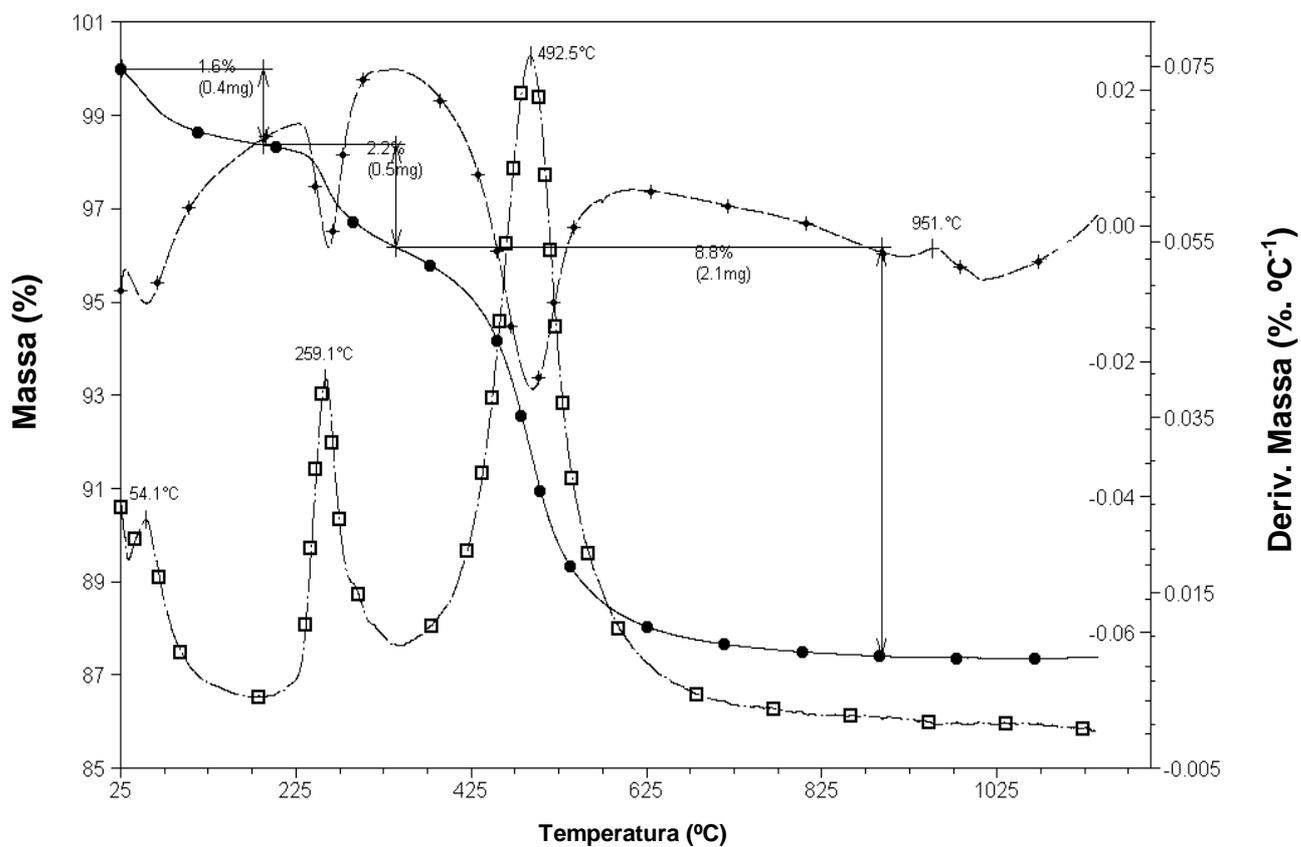


Figura 4.10 - Comportamento térmico da massa argilosa padrão.

Tabela 4.6 - Dados de perda de massa (ATG/DTG) da massa argilosa padrão.

Evento Térmico	Perda de Massa ATG/mg	Perda de Massa ATG/%	DTG max % °C ⁻¹
1°	0,40	1,6	54,1
2°	0,50	2,2	259,1
3°	2,10	8,8	492,5

4.1.3 – Classificação ambiental do resíduo de ETAs

A classificação do resíduo de Estação de Tratamento de Águas – ETAs estudado neste trabalho foi avaliado por meio de lixiviação e solubilidade (Normas NBR 10005 e NBR 10006).

A Tabela 4.7 apresenta os resultados obtidos para os ensaios de lixiviação da amostra de resíduo de ETAs. Nesta tabela também são mostrados os limites máximos de lixiviação de elementos permitidos segundo a norma brasileira - ABNT-NBR 10004.

Tabela 4.7 – Resultado dos Ensaios de Lixiviação (mg.L⁻¹)

Elementos	Resíduo de ETAs	Limites NBR-10.004
Chumbo	0,04	5,0
Cádmio	<0,001	0,5
Arsênio	< 0,01	5,0
Cromo Total	0,03	0,5
Bário	0,10	100
Prata	<0,01	5,0

Conforme observado na Tabela 4.7, a amostra de resíduo de resíduo de ETAs analisada apresentou concentração de Chumbo, Cádmio, Arsênio, Cromo total, Bário e Prata abaixo dos valores limites máximos permitidos na norma Brasileira NBR 10004.

A Tabela 4.8 apresenta os valores obtidos para os ensaios de solubilização da amostra de resíduos de ETAs. Os limites máximos permitidos pela normalização brasileira são também apresentados.

Tabela 4.8 - Resultado dos ensaios de solubilização (mg.L⁻¹) do resíduo de ETAs.

Elemento	Resíduo de ETAs	Limites NBR 1004
Chumbo	0,06	0,05
Cádmio	<0,01	0,005
Arsênio	<0,01	0,05
Cromo Total	0,02	0,05
Bário	0,97	1,0
Prata	0,01	0,05
Alumínio	0,07	0,2
Cobre	0,02	1,0
Zinco	0,02	5,0
Ferro	2,59	0,3
Manganês	0,39	0,1
Nitratos	0,01	10
Sulfatos	45	400
Surfactantes	< 0,2	0,2
Dureza	180	500

Os resultados obtidos mostram claramente que o teor de Ferro (2,59 mg.L⁻¹) e o Manganês (0,39 mg.L⁻¹) excederam significativamente os limites de solubilização estabelecidos pela normalização brasileira. No caso do Chumbo (0,06 mg.L⁻¹), a concentração obtida é ligeiramente superior ao padrão estabelecido na regulamentação brasileira (0,05 mg.L⁻¹). Portanto, a amostra de resíduo de ETAs, proveniente da região de Campos dos Goytacazes, deve ser classificado como Classe II – Não Inerte, consoante com a Norma ABNT NBR-10.004. Estes resultados indicam claramente que esta disposição de resíduo nos recursos hídricos deve ser evitada, pois apresentam impacto negativo sobre os mesmos.

4.2 - Massas Cerâmicas Preparadas

Neste trabalho foram preparadas diversas massas cerâmicas contendo até 15 % em peso de resíduo de estação de tratamento de águas. A granulometria e os limites de consistência de Atterberg foram determinados, conforme mostrado a seguir.

As curvas de distribuição de tamanho de partículas obtidas por combinação de peneiramento e sedimentação, para todas as massas cerâmicas, são mostradas nas Figuras 4.11 - 4.14. Verifica-se que as massas cerâmicas apresentam comportamento granulométrico muito similar. Para melhor compreensão do comportamento granulométrico dessas massas, os dados granulométricos são apresentados por faixas de tamanhos de interesse, conforme mostrado na Tabela 4.9.

Os resultados indicam que as massas cerâmicas contêm alto conteúdo de partículas (44 - 49%) abaixo da fração $< 2 \mu\text{m}$. Esta fração está fundamentalmente associada nas massas estudadas com a caulinita, conforme mostrado nas Figuras 4.1 e 4.9. O conteúdo da fração silte está também na faixa de 44 - 49 %. O conteúdo da fração areia permaneceu constante em torno de 7 %. Verifica-se também que, apesar das curvas granulométricas serem muito similar, a adição de até 15 % em peso do resíduo de ETAs resultou numa pequena influência nas frações argila-silte das massas cerâmicas. A fração argila tende a aumentar e a fração silte tende a diminuir com a adição do resíduo.

Os dados granulométricos das massas cerâmicas quando localizados no Diagrama Ternário de Winkler (frações: $< 2 \mu\text{m}$; $2 - 20 \mu\text{m}$; $> 20 \mu\text{m}$) (Pracidelli e Mechiades, 1997), indicam claramente que as massas estudadas são apropriadas para fabricação de produtos de cerâmica vermelha, conforme mostrado na Figura 4.15. A massa cerâmica padrão (AM-R0), que é isenta de resíduo utilizada neste trabalho, é uma massa argilosa industrial usada normalmente para fabricação de cerâmica vermelha na região de Campos dos Goytacazes-RJ. Verifica-se que a adição de até 15 % em peso de resíduo de ETAs resultou num pequeno deslocamento da massa argilosa padrão na direção do vértice $< 2 \mu\text{m}$. No entanto, todas as massas cerâmicas preparadas permanecem na região A do diagrama de Winkler.

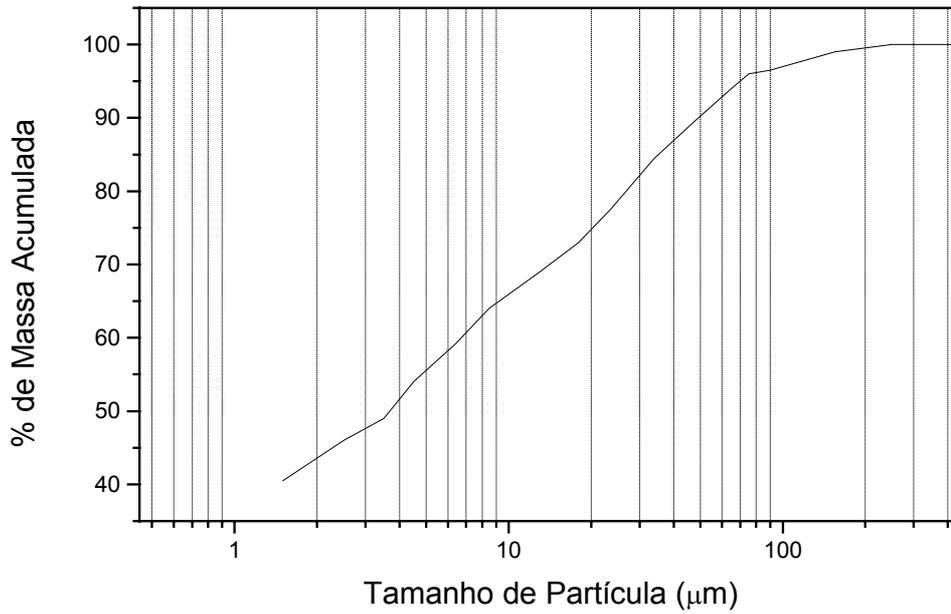


Figura 4.11 - Distribuição de tamanho de partícula da amostra AM-R0.

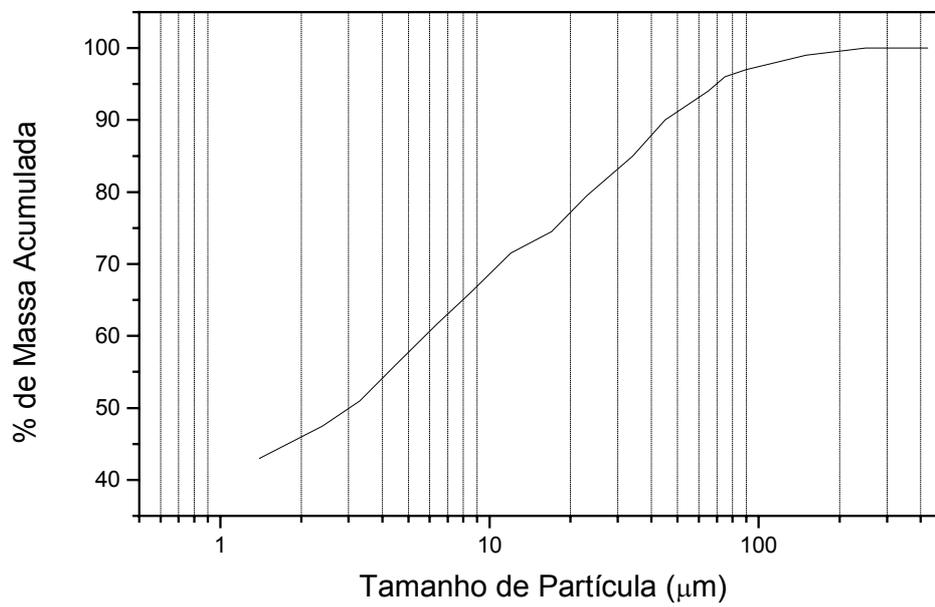


Figura 4.12 - Distribuição de tamanho de partícula da amostra AM-R5.

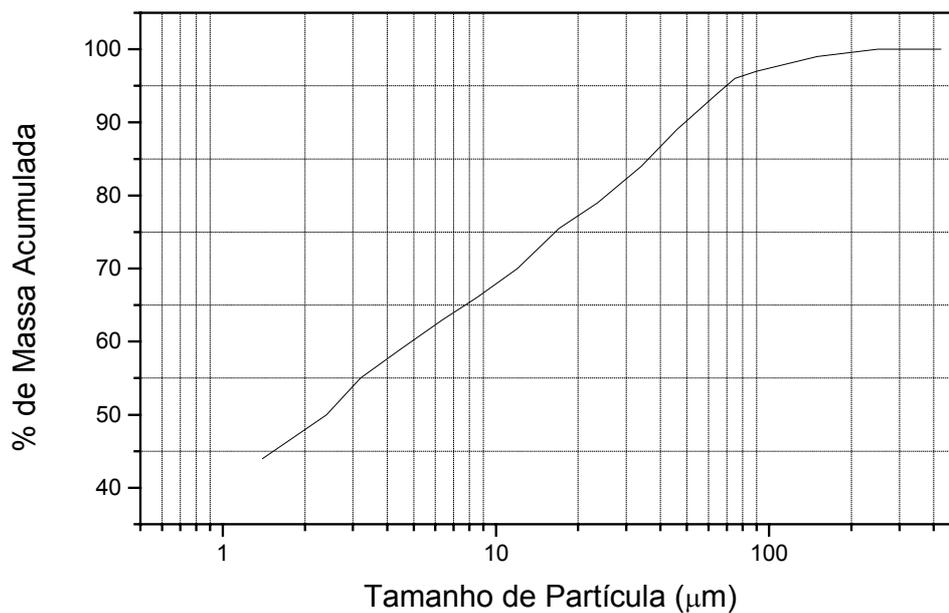


Figura 4.13 - Distribuição de tamanho de partícula da amostra AM-R10.

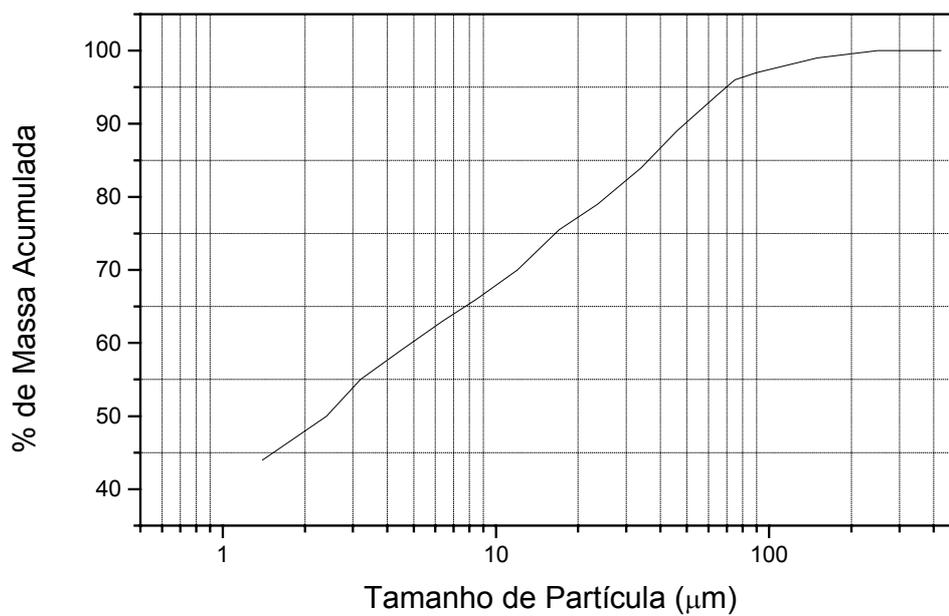


Figura 4.14 - Distribuição de tamanho de partícula da amostra AM-R15.

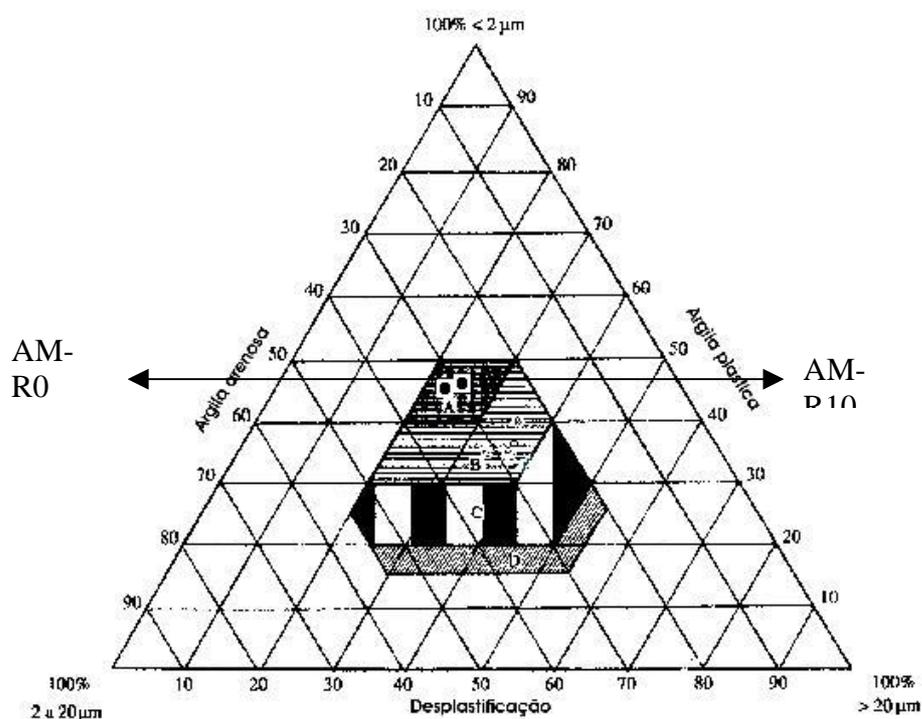


Figura 4.15 - Localização das massas cerâmicas no Diagrama de Winkler.

Tabela 4.9 - Dados de tamanhos de partículas das massas cerâmicas.

Amostras	Argila, %	Silte, %	Areia, %	Fração, %	
	< 2 μm	$2 \leq x < 60 \mu\text{m}$	$60 \leq x < 600 \mu\text{m}$	2-20 μm	> 20 μm
AM-R0	44	49	7	31	25
AM-R5	46	47	7	31	23
AM-R10	48	45	7	29	23
AM-R15	49	44	7	28	23

A Tabela 4.10 apresenta os resultados das medidas da massa específica real e os limites de consistência de Atterberg para as massas cerâmicas. Os

valores de massa específica real das partículas (2,71 - 2,73 g/cm³) para as massas cerâmicas estudadas estão dentro da faixa para materiais argilosos. Além disso, esses valores são próximos aos das argilas caulínicas da região de Campos dos Goytacazes-RJ (Alexandre, 2000).

Tabela 4.10 - Limites de consistência de Atterberg e massa específica real das Massas cerâmicas.

Amostras	Limite Plástico (%)	Limite de Liquidez (%)	Índice de Plasticidade (%)	MER (g/cm³)
AM-R0	32	59	27	2,71
AM-R5	32	60	28	2,71
AM-R10	33	61	28	2,73
AM-R15	33	62	29	2,73

Os resultados da Tabela 4.10 também mostram claramente que o sistema (argila/resíduo de ETAs + água) forma uma massa de consistência plástica. Verificam-se apenas ligeiras modificações nos limites de consistência de Atterberg, com a adição de níveis moderados de resíduo de ETAs da região de Campos dos Goytacazes-RJ. A partir desses resultados, as massas cerâmicas argilosas estudadas podem ser classificadas em termos de mecânica dos solos, como pertencentes ao grupo de siltes inorgânicos de alta compressibilidade. Os valores de índice de plasticidade (27 - 29 %) indicam que as massas argilosas contendo até 15 % em peso de resíduo de ETAs podem ser usadas em cerâmica vermelha. Nota-se ainda que, o limite plástico (água de plasticidade) da massa argilosa padrão (AM-R0) foi somente ligeiramente alterado com adição do resíduo de ETAs. Este resultado demonstra claramente que o resíduo de ETAs pode ser usado como constituinte de massas argilosas para fabricação de cerâmica vermelha, quando adicionado em quantidades moderadas.

4.3 - Propriedades Tecnológicas Após secagem

O processo de secagem constitui-se numa etapa tecnológica importante na fabricação de produtos de cerâmica vermelha. Este processo consiste

basicamente no transporte de líquido, de um sólido poroso para a fase gasosa insaturada. A secagem de cerâmica vermelha ocorre em duas etapas (Oller, 1981; Pracidelli, 1988). Na primeira etapa, vaporiza-se unicamente a água de superfície. Enquanto que na segunda etapa, a água que está situada no interior dos poros e nos interstícios dos grãos chega à superfície da peça na forma de vapor. Neste trabalho o processo de secagem foi avaliado em termos das propriedades de retração linear (RLs), massa específica aparente (MEAs) e tensão de ruptura à flexão (σ_s).

A Tabela 4.11 mostra os resultados obtidos para as propriedades tecnológicas dos corpos cerâmicos conformados por prensagem uniaxial e secados em 110 °C. Para melhor visualização da influência do resíduo de ETAs, foram obtidos os gráficos mostrados nas Figuras 4.16-4.18.

Tabela 4.11 - Propriedades tecnológicas dos corpos cerâmicos após processo de secagem em 110 °C.

Amostras	RLs (%)	MEAs (g/cm³)	σ_s (MPa)
AM-R0	0,15 ± 0,05	1,69 ± 0,02	1,75 ± 0,30
AM-R5	0,13 ± 0,03	1,69 ± 0,02	1,66 ± 0,10
AM-R10	0,11 ± 0,02	1,67 ± 0,02	2,79 ± 0,11
AM-R15	0,17 ± 0,05	1,66 ± 0,02	2,98 ± 0,22

A Figura 4.16 mostra o parâmetro de retração linear de secagem dos corpos cerâmicos prensados. Verifica-se que após secagem os corpos cerâmicos apresentaram baixa retração linear. Isto é importante para evitar problemas de trincas e fissuras localizados no corpo cerâmico durante o processo de secagem. Além do mais, foi observada somente uma pequena variação nos valores de retração linear com a adição do resíduo de ETAs.

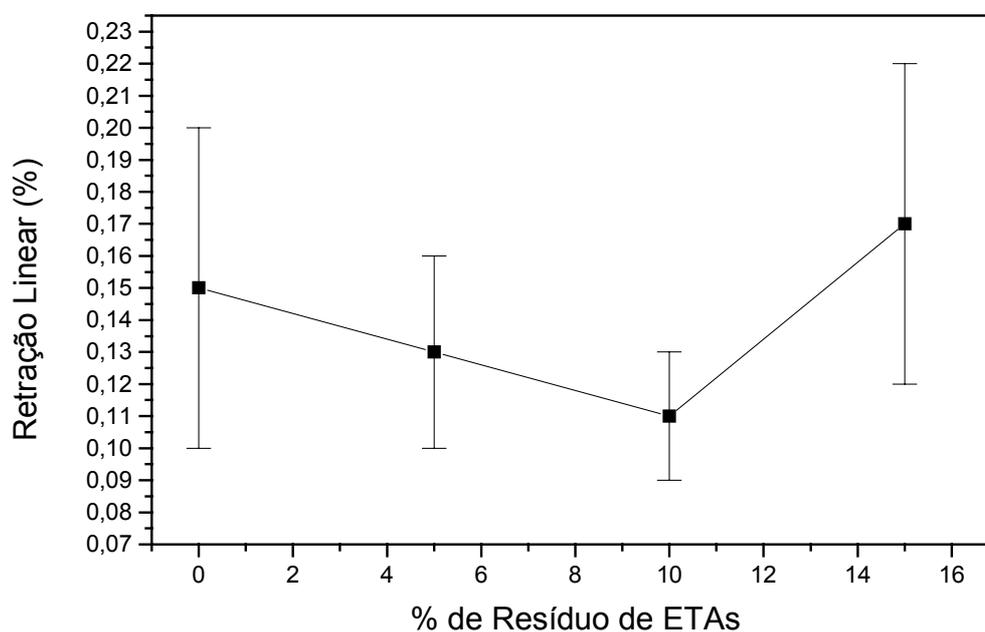


Figura 4.16 - Retração linear de secagem dos corpos cerâmicos.

Na Figura 4.17 é mostrado o comportamento da massa específica aparente como uma função do teor de resíduo de ETAs durante o processo de secagem. De modo similar ao observado para o parâmetro de retração linear, os valores de massa específica aparente foram somente ligeiramente alterados com a adição do resíduo. Além disso, a pequena variação ($1,66 - 1,69 \text{ g/cm}^3$) observada está inserida na dispersão dos valores encontrados. Isto indica que todos os corpos cerâmicos preparados por prensagem uniaxial em 25 MPa, apresentam praticamente a mesma massa específica aparente. Isto tornará mais fácil uma comparação das propriedades tecnológicas após queima e a densificação dos corpos cerâmicos contendo diferentes quantidades de resíduo de ETAs.

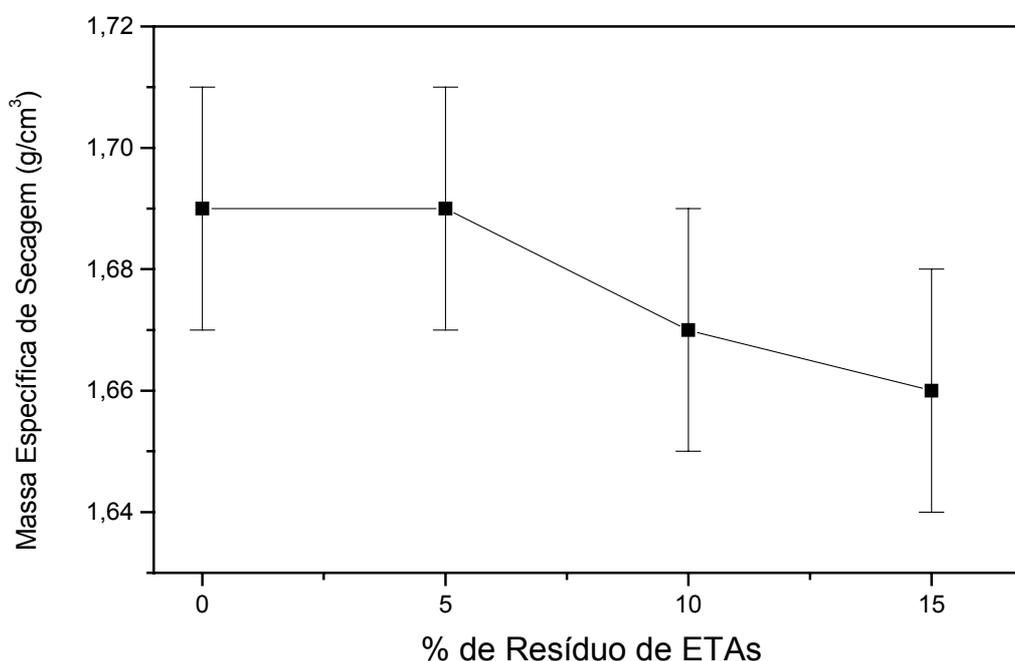


Figura 4.17 - Massa específica aparente de secagem dos corpos cerâmicos.

A Figura 4.18 ilustra o comportamento da tensão de ruptura à flexão dos corpos cerâmicos. Os resultados mostram uma variação complexa da tensão de ruptura à flexão com a adição do resíduo.

Inicialmente, tem-se uma leve diminuição no valor da tensão de ruptura até 5% em peso de resíduo adicionado (amostra AM-R5). A partir de então, a adição de mais resíduo à massa argilosa padrão (AM-R0) implicou num aumento da resistência mecânica dos corpos cerâmicos. Não há uma razão plausível para este comportamento. No entanto, a determinação da tensão de ruptura de secagem foi feita utilizando-se um lote pequeno, cinco corpos cerâmicos por composição. Lotes pequenos podem, muitas vezes, não descrever completamente o comportamento real da propriedade mecânica em questão. A dispersão dos valores também pode ser influenciada pelo uso de um lote pequeno. É provável que o uso de lotes maiores proporcionaria um melhor

tratamento estatístico dos resultados, bem como do comportamento real da tensão de ruptura à flexão dos corpos cerâmicos durante o processo de secagem.

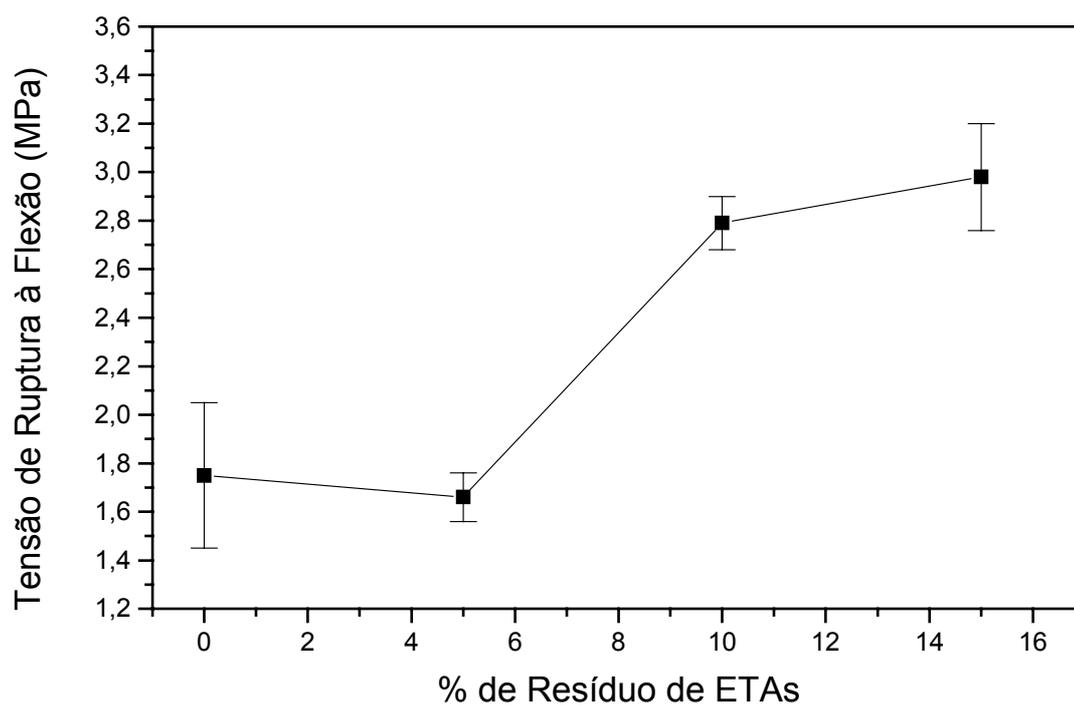


Figura 4.18 - Tensão de ruptura à flexão de secagem dos corpos cerâmicos.

4.4 - Densificação das Massas Cerâmicas

A densificação dos materiais de cerâmica vermelha é um processo complexo e processa-se normalmente entre 110 °C e 1450 °C (Gomes, 1988). Durante o processo de queima, as argilas usadas em cerâmica vermelha experimentam diversos processos tais como decomposição-transformações de fase e sinterização. Na presente tese a faixa de temperatura de queima utilizada foi entre 850 °C e 1050 °C, que é apropriada para fabricação de produtos de cerâmica vermelha.

O comportamento de densificação dos corpos cerâmicos durante o processo de queima foi acompanhado através das propriedades físico-mecânicas (retração linear, massa específica aparente, absorção de água, porosidade aparente e tensão de ruptura à flexão) e microestrutura sinterizada.

4.4.1 - Propriedades físico-mecânicas

Os resultados das propriedades físico-mecânicas dos corpos cerâmicos após queima entre 850 °C e 1050 °C, com adições de até 15 % em peso de resíduo de ETAs, são mostrados na Tabela 4.12. A partir desses dados, foram elaborados uma série de gráficos das propriedades tecnológicas em função do conteúdo de resíduo de ETAs adicionado (Figuras 4.19-4.23) e da temperatura de queima (Figuras 4.24-4.28).

O parâmetro de retração linear é fundamental para determinação das dimensões do produto final. É desejável a obtenção de valores de retração linear dentro de uma faixa estreita, que garanta constância na obtenção de um produto de cerâmica vermelha de alta qualidade. Isto tem o benefício de se reverter em redução no custo de produção. Portanto, é importante avaliar a influência da adição do resíduo de ETAs e da temperatura de queima nesta propriedade. A Figura 4.19 mostra o comportamento do parâmetro de retração linear dos corpos cerâmicos em função do conteúdo de resíduo de ETAs. Nela pode-se observar que a retração linear sofre somente pequenas alterações, mesmo assim dentro da dispersão (valores de desvio padrão) encontrada. Este comportamento foi observado para todas as temperaturas de queima estudadas.

Tabela 4.12 - Propriedades físico-mecânicas após queima.

Amostras	850 °C	950 °	1050 °C
Retração Linear, %			
AM-R0	1,47 ± 0,26	2,52 ± 0,47	6,03 ± 1,08
AM-R5	1,42 ± 0,27	2,89 ± 0,33	6,80 ± 1,03
AM-R10	1,71 ± 0,31	2,84 ± 0,41	6,46 ± 0,72
AM-R15	1,86 ± 0,25	2,55 ± 0,40	7,44 ± 1,17
Absorção de Água, %			
AM-R0	24,43 ± 0,65	24,47 ± 0,90	15,89 ± 2,68
AM-R5	24,80 ± 0,79	23,28 ± 1,25	15,83 ± 2,10
AM-R10	25,29 ± 0,50	24,22 ± 1,58	15,96 ± 3,81
AM-R15	25,52 ± 0,34	25,02 ± 0,96	16,11 ± 2,28
Massa Específica Aparente, g/cm³			
AM-R0	1,59 ± 0,02	1,64 ± 0,03	1,87 ± 0,09
AM-R5	1,58 ± 0,03	1,65 ± 0,03	1,90 ± 0,07
AM-R10	1,57 ± 0,02	1,64 ± 0,03	1,89 ± 0,05
AM-R15	1,57 ± 0,03	1,63 ± 0,03	1,92 ± 0,09
Porosidade Aparente, %			
AM-R0	38,82 ± 0,91	40,74 ± 0,89	30,67 ± 3,90
AM-R5	40,36 ± 0,92	39,25 ± 1,45	30,53 ± 3,01
AM-R10	41,10 ± 0,67	40,38 ± 1,62	30,81 ± 3,32
AM-R15	41,85 ± 0,62	41,24 ± 1,60	31,23 ± 3,03
Tensão de Ruptura à Flexão, MPa			
AM-R0	5,07 ± 0,89	6,46 ± 1,04	15,51 ± 3,70
AM-R5	5,41 ± 0,97	8,65 ± 1,62	18,18 ± 3,16
AM-R10	5,14 ± 0,74	7,73 ± 1,49	14,78 ± 1,88
AM-R15	5,72 ± 0,65	6,46 ± 1,14	17,82 ± 3,36

A massa específica aparente constitui-se num importante parâmetro de processo, por que está relacionada ao grau de sinterização do material. A Figura 4.20 apresenta os resultados de massa específica aparente em função do conteúdo de resíduo de ETAs, para todas as temperaturas estudadas. Verifica-se claramente que a adição de até 15 % de resíduo de ETAs não acarretou modificações significativas na densificação dos corpos cerâmicos. Isto indica que a densificação dos corpos cerâmicos isentos de resíduo e com resíduo de ETAs é semelhante. Este resultado é importante porque corrobora os resultados das características físico-químicas e mineralógicas, que são semelhantes aos das argilas vermelhas predominantemente caulínicas da região de Campos dos Goytacazes-RJ.

A absorção de água, que corresponde ao nível de porosidade aberta do corpo cerâmico queimado, foi outra importante propriedade do produto final investigada nesta pesquisa. Ela está associada ao tipo de microestrutura formada no material sinterizado. O seu controle representa uma forma prática de controlar a porosidade, que interferirá diretamente em outras propriedades do produto final. A Figura 4.21 mostra o comportamento da absorção de água como uma função do conteúdo de resíduo de ETAs, para todas as temperaturas estudadas. Como era de se esperar, a absorção de água praticamente não se altera com o aumento do conteúdo de resíduo de ETAs. Este resultado corrobora os resultados de retração linear (Fig. 4.19) e massa específica aparente (Fig. 4.20). O comportamento da absorção de água seguiu, aproximadamente, o comportamento observado para porosidade aparente dos corpos cerâmicos, conforme mostrado na Figura 4.22.

A resistência mecânica dos corpos cerâmicos foi avaliada em termos da tensão de ruptura à flexão (carregamento em três pontos). Esta propriedade está intimamente associada à absorção de água (porosidade aberta), e sua importância está relacionada à aplicação do produto final. A Figura 4.23 apresenta os resultados de tensão de ruptura à flexão em função do conteúdo de resíduo de ETAs. Verifica-se que o resíduo de ETAs adicionado não provoca alterações significativas na tensão de ruptura dos corpos cerâmicos. Isto foi observado para todas as temperaturas estudadas. Além disso, o comportamento desta

propriedade mecânica é similar ao observado para as demais propriedades físicas, cujas flutuações estão dentro das dispersões encontradas. Estes resultados mostram claramente que o resíduo de ETAs, quando adicionado até 15 % em peso, não resulta em modificações significativas nas propriedades físico-mecânicas da massa argilosa padrão (amostra AM-R0).

O efeito da temperatura de queima sobre a densificação dos corpos cerâmicos é melhor observado nas Figuras 4.24 - 4.28. Na Figura 4.24 pode-se observar que a retração linear aumenta com o aumento da temperatura de queima, como um resultado do aumento no grau da sinterização das massas cerâmicas. Este comportamento foi verificado para todas as formulações estudadas, independentemente do conteúdo de resíduo adicionado. Verifica-se, ainda, que a retração linear comporta-se diferentemente abaixo e acima da temperatura de 950 °C. Isto está relacionado à predominância de distintos mecanismos de sinterização nestas regiões de temperatura. Na região de menor temperatura, equivalente a faixa de temperatura entre 850 °C e 950 °C, foram obtidos baixos valores de retração linear (1,42 - 2,89 %). Nesta região a sinterização é governada principalmente por mecanismo de sinterização de estado sólido, onde provavelmente o mecanismo de difusão superficial (Kingery e Berg, 1955) seja o mecanismo dominante. Neste caso ocorre somente uma espécie de soldagem entre a matriz argilosa, principalmente partículas de metacaulinita amorfa, e as partículas dos minerais acessórios. Já na região de maior grau de sinterização, acima de 950 °C, ocorreu um forte aumento dos valores de retração linear em 1050 °C (6,03 - 7,44 %) para todas as formulações estudadas. Isto pode ser explicado pelo fato de que, nesta temperatura, deve estar ocorrendo à formação de uma certa quantidade de fase líquida, aumentando o grau de sinterização do material. Este aumento expressivo no grau de sinterização em 1050 °C influenciará também outras propriedades no produto final, como será visto a seguir. O aumento da retração linear nesta temperatura deve-se fundamentalmente a vitrificação dos corpos cerâmicos e a recristalização de fases cerâmicas de alta temperatura a partir da metacaulinita, como γ -Al₂O₃, espinélio (Al:Si) ou mulita primária, conforme discutido anteriormente (Figs. 4.1 e 4.10).

Nesta região de temperatura, a densificação ocorre por sinterização por fase líquida e o mecanismo de sinterização predominante é o fluxo viscoso (Reed, 1995).

A massa específica aparente como função da temperatura de queima para todas as formulações é mostrada na Figura 4.25. Nela pode-se observar que, para todas as formulações, a massa específica aparente aumenta à medida que se aumenta temperatura. Esta densificação dos corpos cerâmicos com o aumento da temperatura é decorrente do fenômeno de sinterização. Como esperado, todas as formulações estudadas apresentam um forte aumento na massa específica aparente em 1050 °C. Isto advém do aumento no grau de sinterização da massa cerâmica argilosa, evidenciado pela alta retração linear sofrida pelos corpos cerâmicos, conforme mostrado na Figura 4.24.

A Figura 4.26 mostra a absorção de água como função da temperatura de queima. Verifica-se que a absorção de água praticamente não se altera até a temperatura de 950 °C. Na temperatura de 1050 °C, no entanto, foi observada uma forte redução na absorção de água para todas as formulações estudadas, como resultado do aumento na densificação da massa argilosa. Este fenômeno pode ser atribuído principalmente a vitrificação, onde uma fase vítrea é formada. Assim, a absorção de água é diminuída devido à permeação do líquido vítreo formado ao longo da porosidade aberta do corpo cerâmico. Verifica-se, também, como mostrado na Figura 4.27, que a porosidade aparente seguiu aproximadamente o comportamento da absorção de água.

A Figura 4.28 mostra o comportamento da tensão de ruptura à flexão em função da temperatura de queima. Nela pode-se observar que a tensão de ruptura aumenta com o aumento da temperatura de queima, como resultado da redução de porosidade no interior do corpo cerâmico e aumento da massa específica aparente, como visto anteriormente. O comportamento mecânico é, portanto, perfeitamente correlacionado com as propriedades físicas estudadas. A alta densificação em 1050 °C é responsável pelos altos valores de tensão de ruptura à flexão (14,78 - 18,18 MPa).

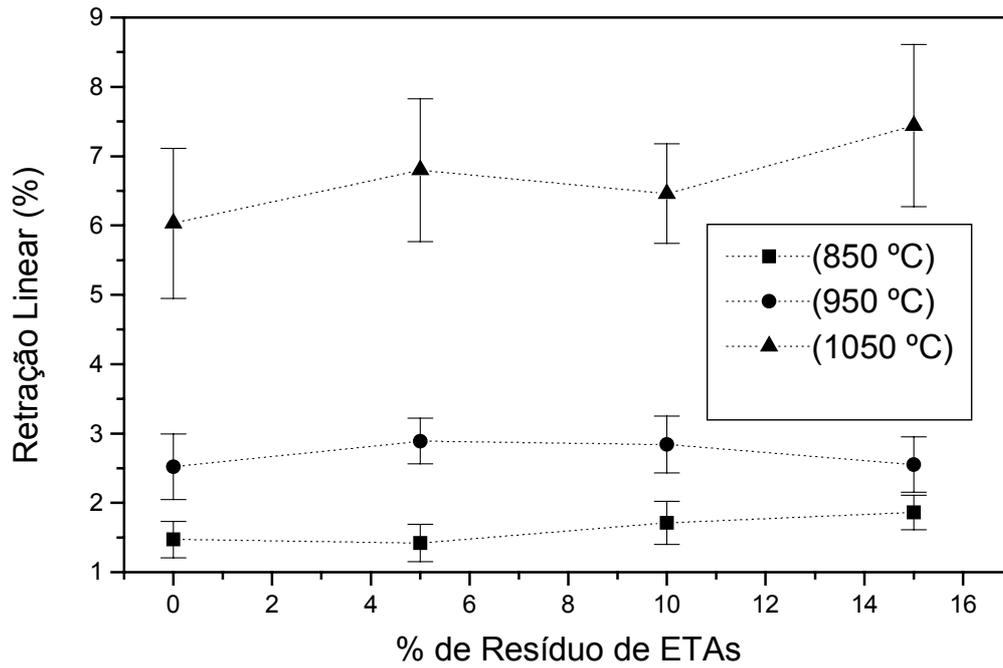


Figura 4.19 - Retração linear em função do resíduo de ETAs.

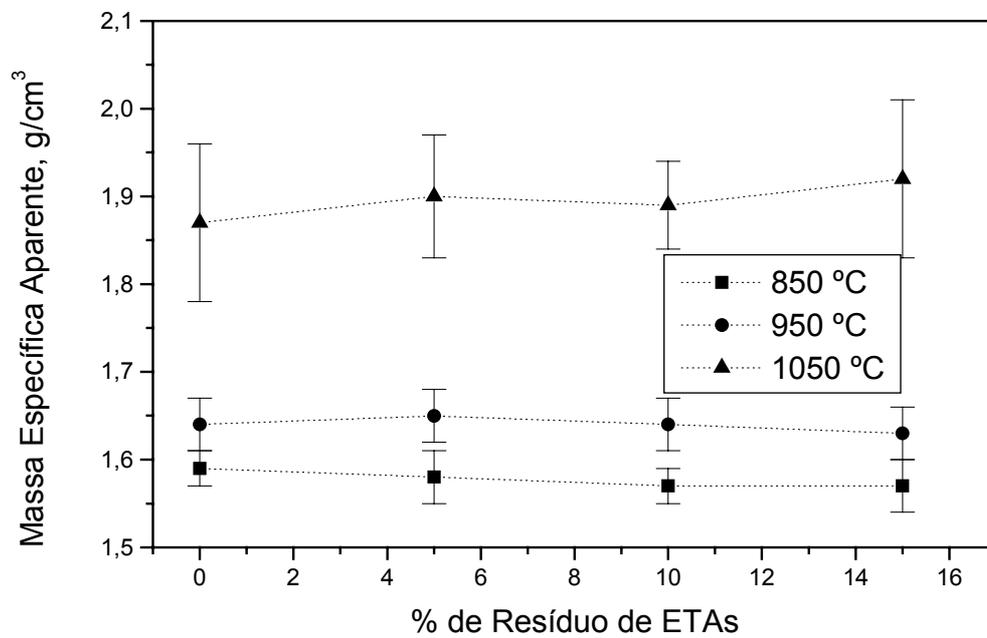
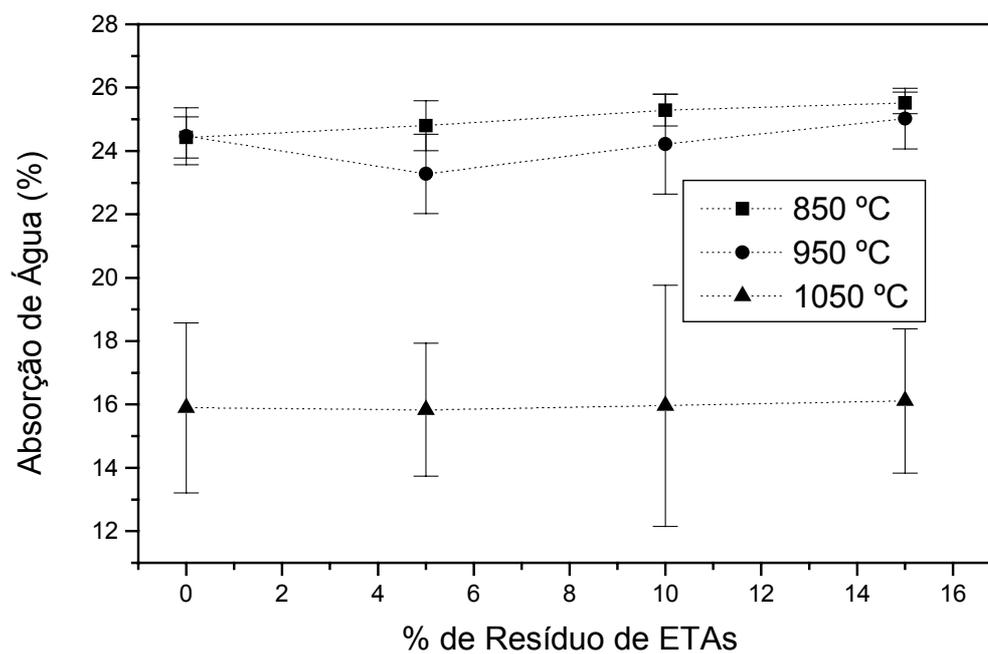


Figura 4.20 - Massa específica aparente em função do resíduo de ETAs.



4.21 - Absorção de água em função do resíduo de ETAs.

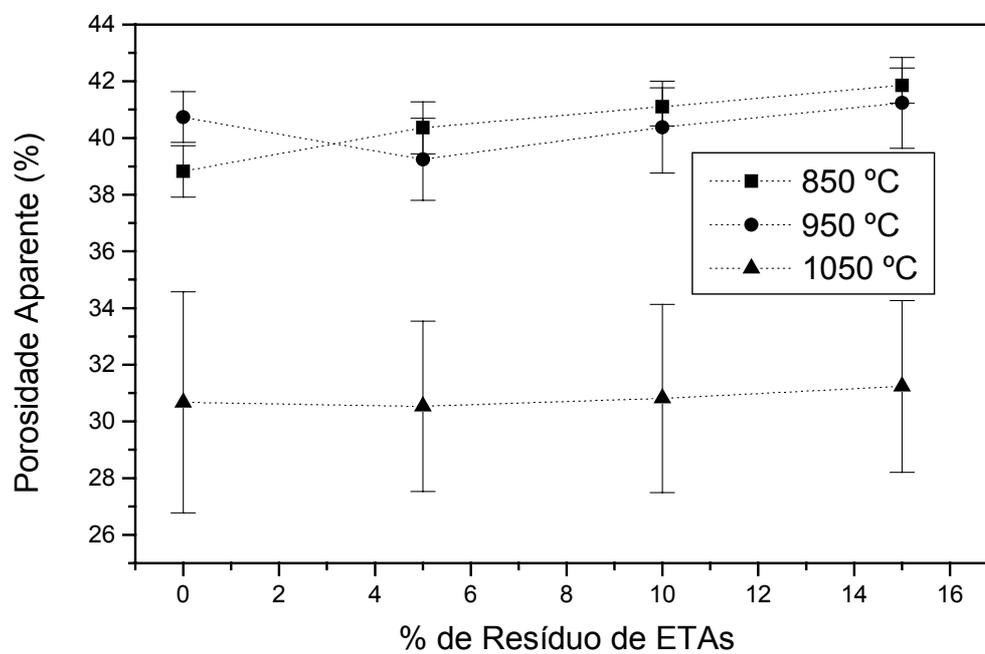


Figura 4.22 - Porosidade aparente em função do resíduo de ETAs.

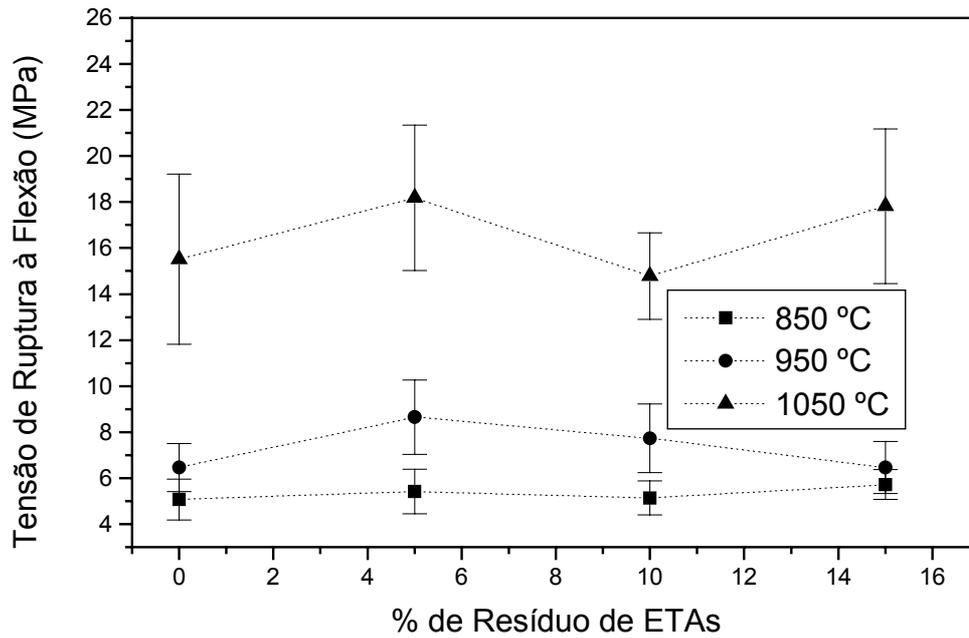


Figura 4.23 - Tensão de ruptura à flexão em função do resíduo de ETAs.

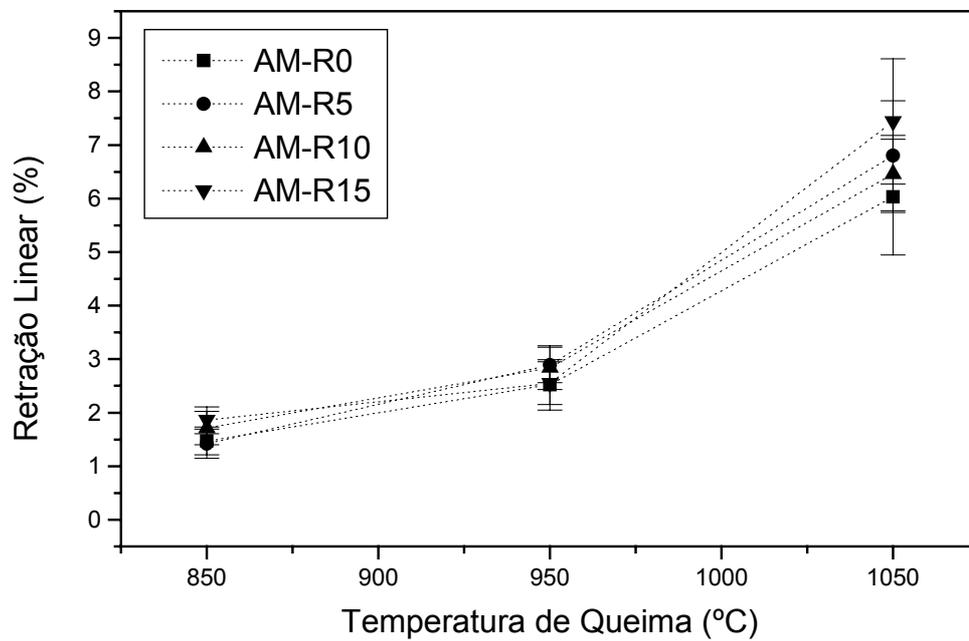


Figura 4.24 - Retração linear em função da temperatura de queima.

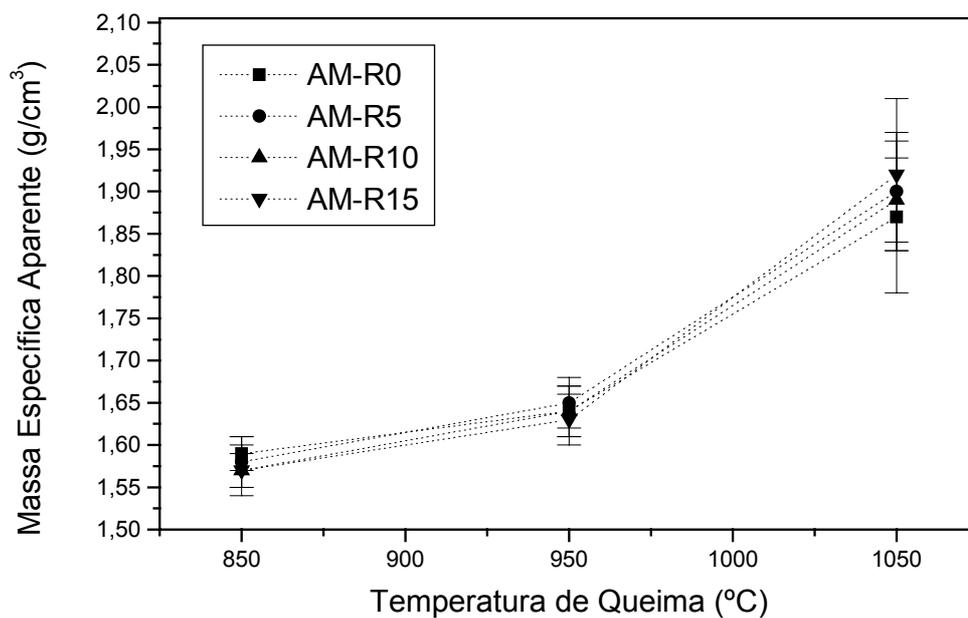


Figura 4.25 - Massa específica aparente em função da temperatura de queima.

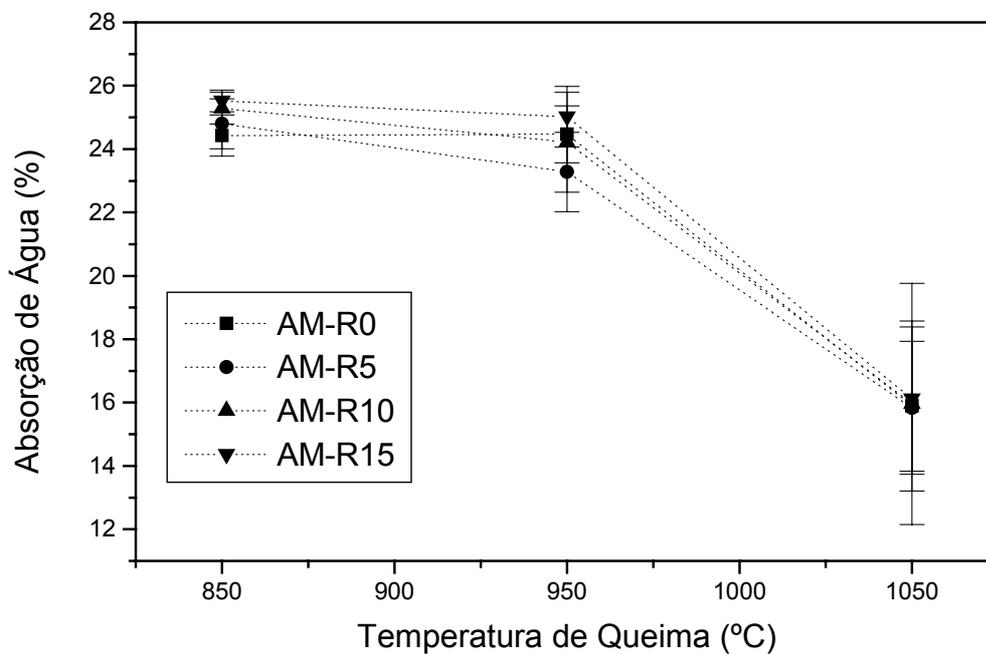


Figura 4.26 - Absorção de água em função da temperatura de queima.

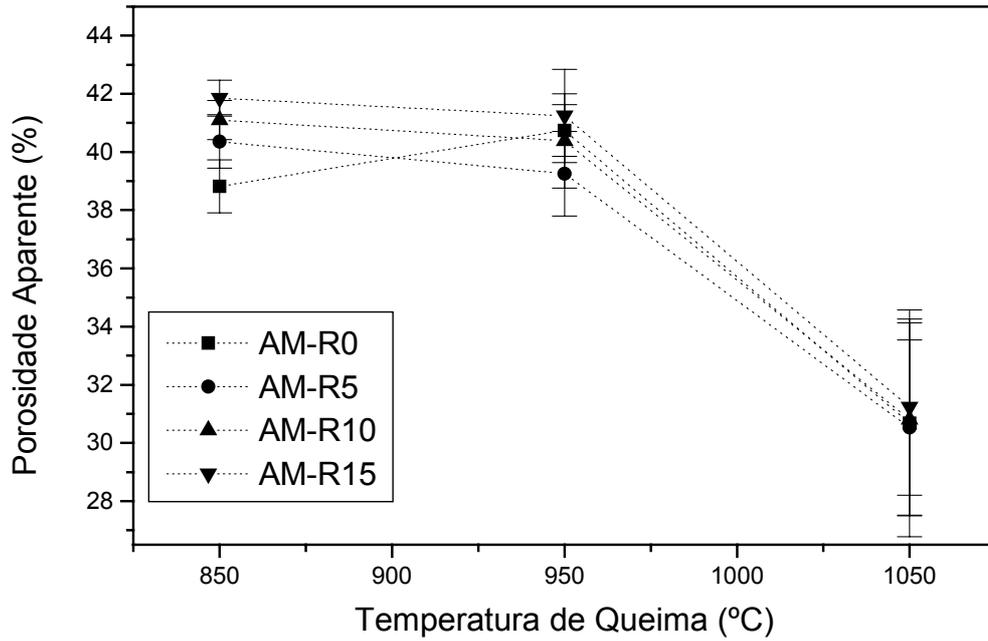


Figura 4.27 - Porosidade aparente em função da temperatura de queima.

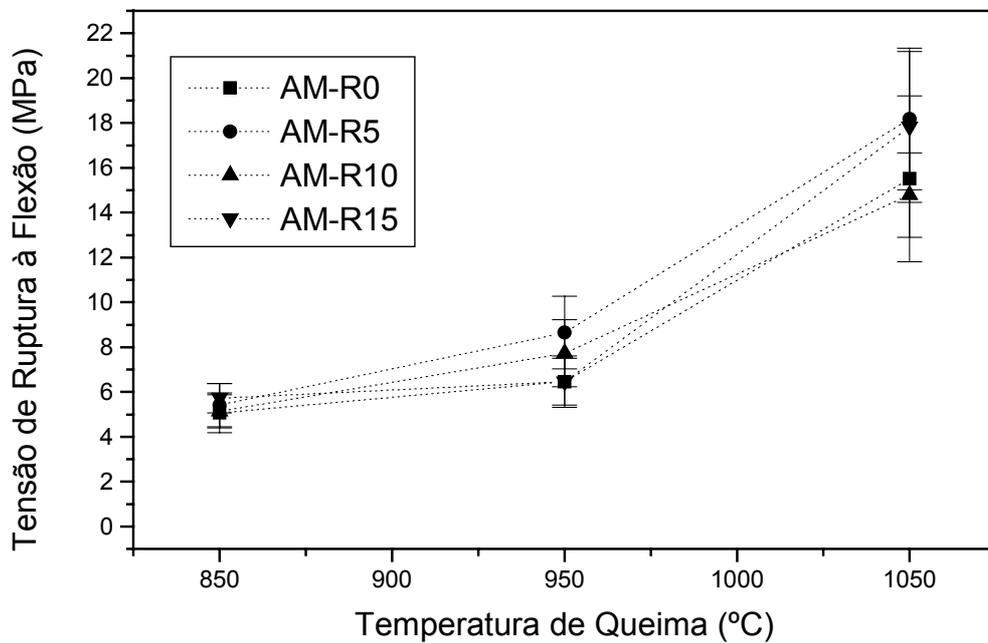


Figura 4.28 - Tensão de ruptura à flexão em função da temperatura de queima.

4.4.2 - Análise microestrutural

A evolução microestrutural dos corpos cerâmicos da formulação AM-R0, isenta de resíduo de ETAs, sinterizados nas temperaturas de trabalho é mostrada nas Figuras 4.29-4.31. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, mostram claramente a seqüência típica de densificação da massa argilosa usada como padrão neste trabalho, com o aumento da temperatura de queima. A microestrutura sinterizada corrobora os dados das propriedades físico-mecânicas. Em 850 °C (Fig. 4.29) a superfície de fratura é muito rugosa e a estrutura é notadamente porosa. Esta textura grosseira é dominada pela fraca sinterização entre as partículas de metacaulinita amorfas e minerais acessórios presentes nesta temperatura. Além do mais, deve ser considerado também como resultado desta textura grosseira o provável arrancamento de material durante a solicitação mecânica. Em 950 °C (Fig. 4.30) a superfície de fratura apresenta aparentemente uma textura aparentemente mais suave, como resultado de uma maior sinterização do corpo cerâmico. Em 1050 °C (Fig. 4.31) a superfície de fratura apresenta claramente uma textura mais suave, como resultado do maior grau de sinterização e vitrificação do corpo cerâmico. Nesta temperatura a porosidade aberta foi fortemente reduzida, o qual contribuiu para obtenção de altos valores de tensão de ruptura à flexão dos corpos cerâmicos (Fig. 4.28).

As Figuras 4.32 - 4.34 mostram, respectivamente, a microestrutura da superfície de fratura dos corpos cerâmicos contendo 15 % em peso de resíduo de ETAs (amostra AM-R15), sinterizados entre 850 °C e 1050 °C. Nelas pode ser observado que a microestrutura sinterizada em todas as temperaturas é semelhante àquela discutida anteriormente para a formulação argilosa padrão.

As Figuras 4.35 - 4.38 mostram, respectivamente, a microestrutura da superfície de fratura para todas as formulações estudadas, quando sinterizada em 950 °C. Esta é a temperatura usual para fabricação de cerâmica vermelha. Verifica-se claramente que o resíduo de ETAs adicionado não causa modificação da textura e porosidade dos corpos cerâmicos. Estes resultados corroboram aqueles obtidos para as propriedades físico-mecânicas (Figs. 4.19 - 4.23).

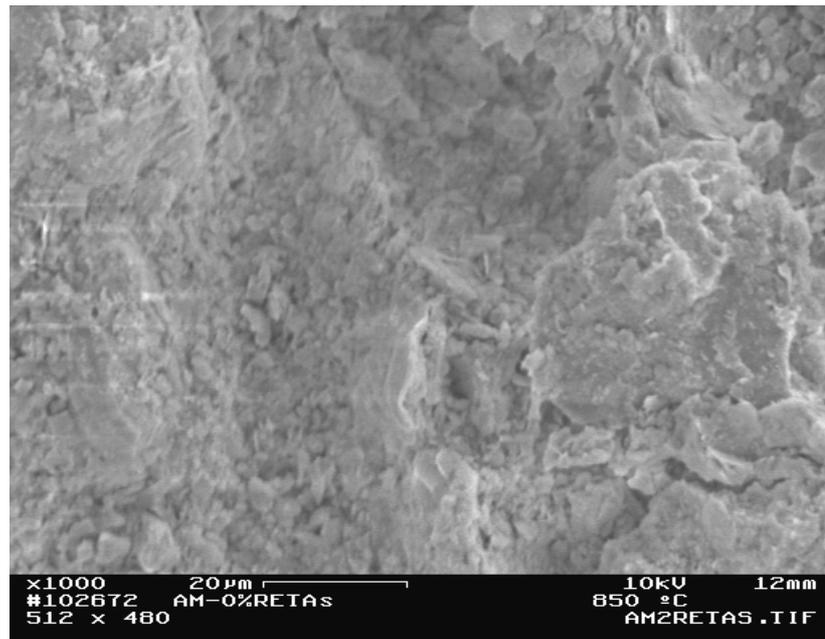


Figura 4.29 - Microestrutura da amostra AM-R0 sinterizada em 850 °C.

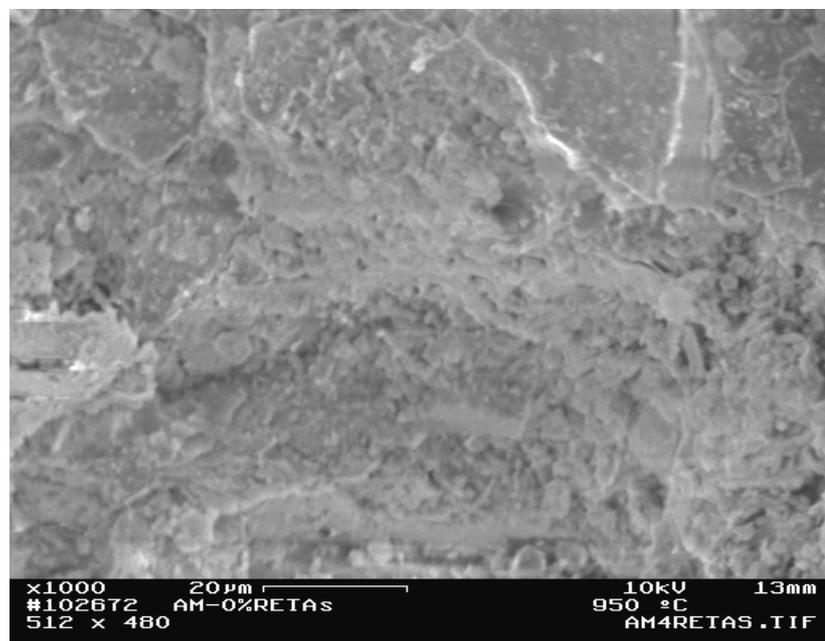


Figura 4.30 - Microestrutura da amostra AM-R0 sinterizada em 950 °C.

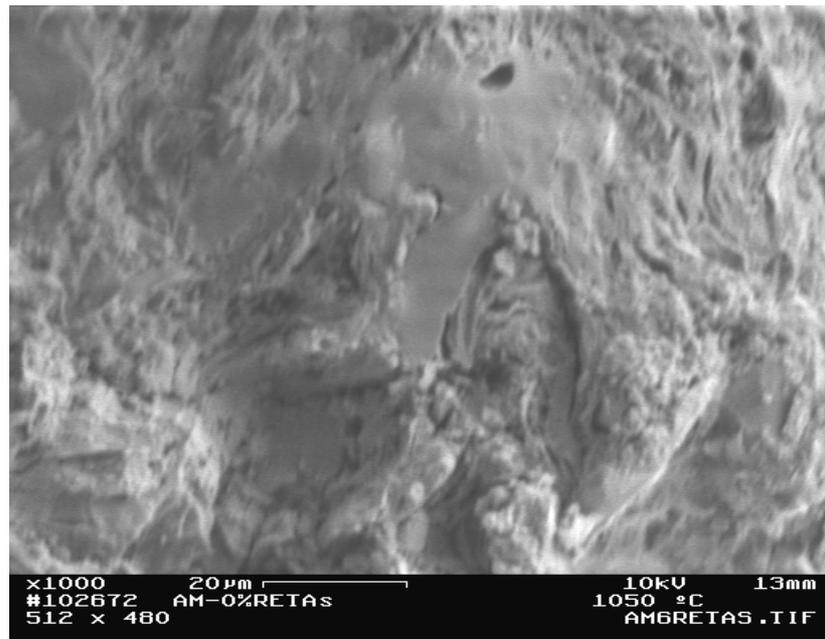


Figura 4.31 - Microestrutura da amostra AM-R0 sinterizada em 1050 °C.

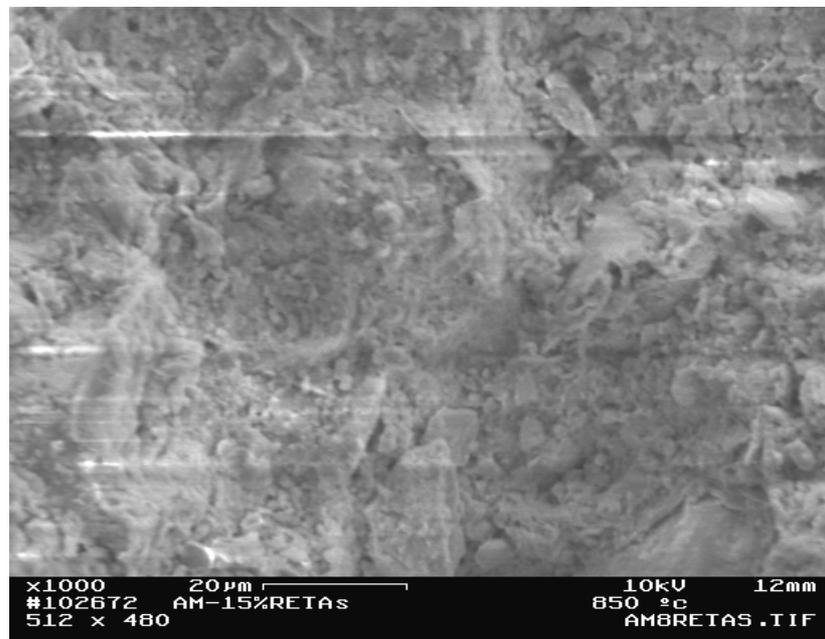


Figura 4.32 - Microestrutura da amostra AM-R15 sinterizada em 850 °C.

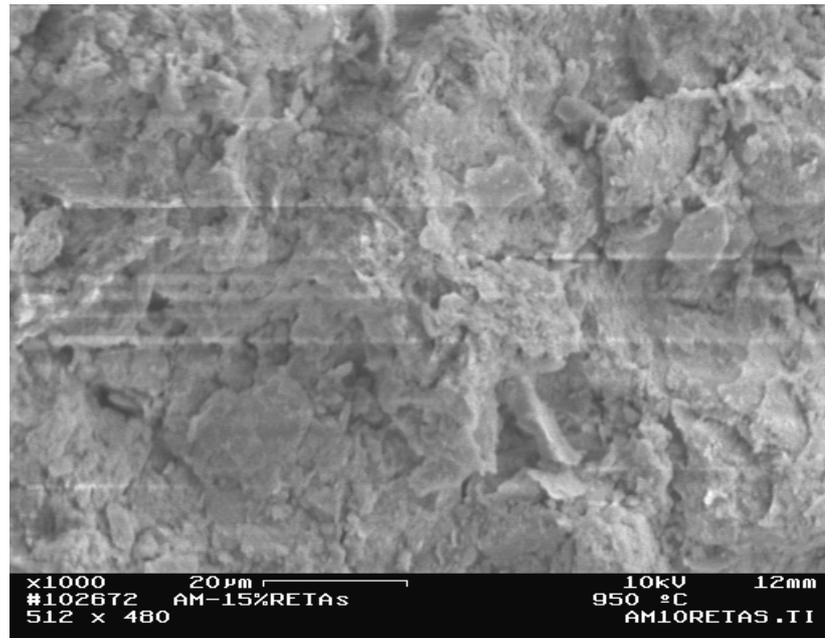


Figura 4.33 - Microestrutura da amostra AM-R15 sinterizada em 950 °C.

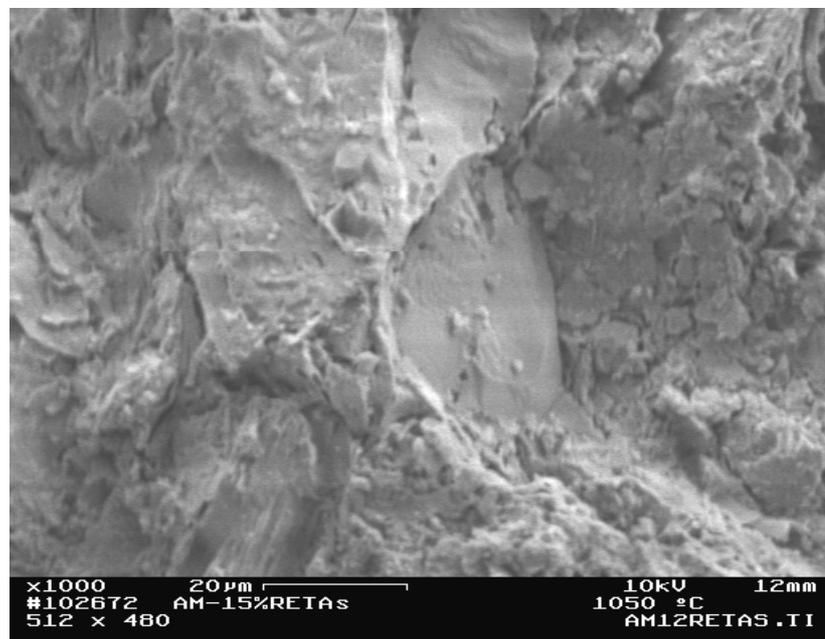


Figura 4.34-Microestrutura da amostra AM-R15 sinterizada em 1050 °C.

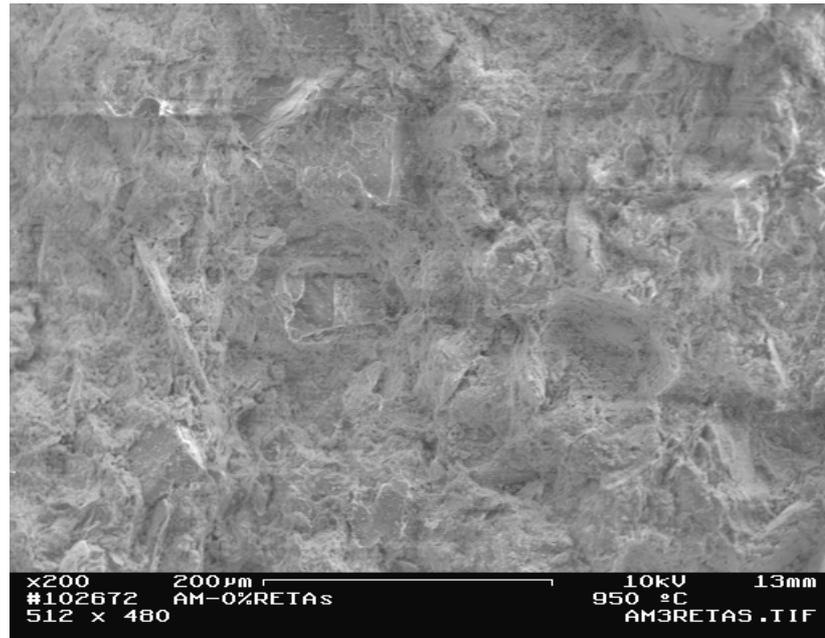


Figura 4.35 - Microestrutura da amostra AM-R0 sinterizada em 950 °C.

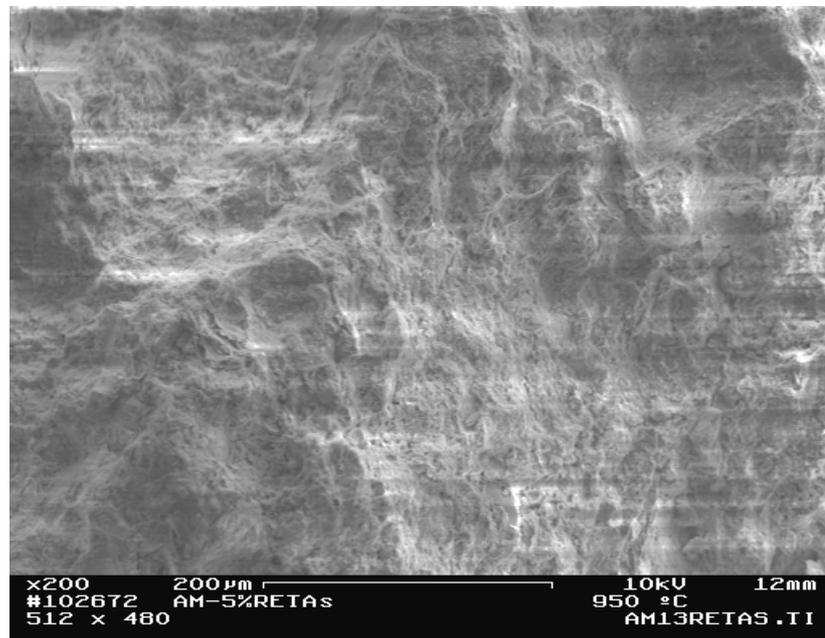


Figura 4.36 - Microestrutura da amostra AM-R5 sinterizada em 950 °C.

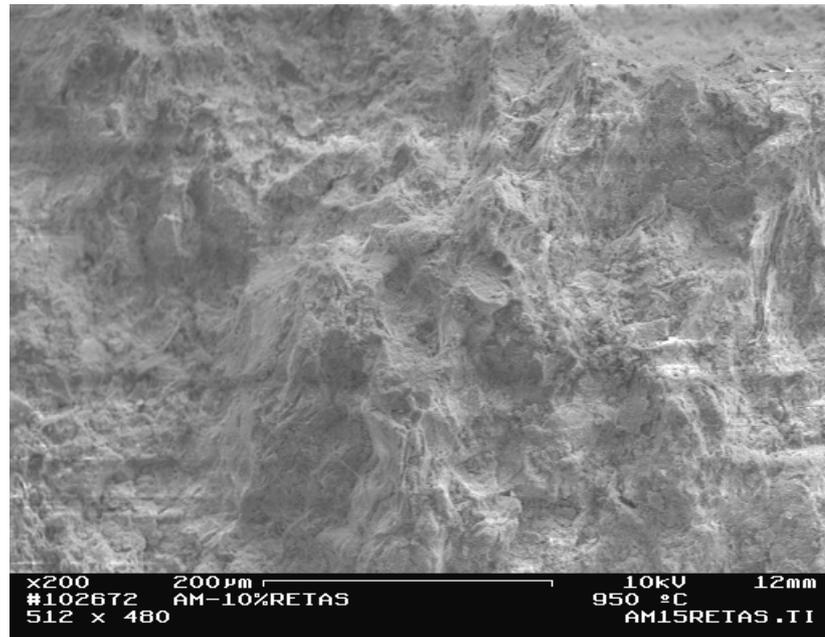


Figura 4.37 - Microestrutura da amostra AM-R10 sinterizada em 950 °C.

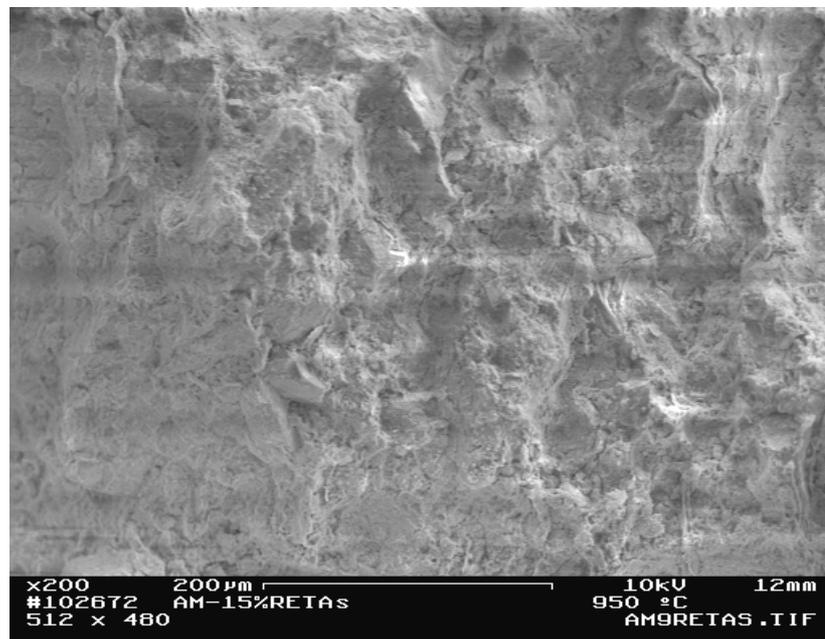


Figura 4.38 - Microestrutura da amostra AM-R15 sinterizada em 950 °C.

4.5 - Análise Estatística da Resistência Mecânica

A resistência mecânica é uma propriedade de grande interesse na cerâmica vermelha. Isto está relacionado ao fato de que esta propriedade é utilizada nas normas técnicas para classificar os produtos de cerâmica vermelha.

A resistência teórica de um material frágil pode ser definida como a tensão necessária para romper as ligações químicas. Quando isso ocorre o material se rompe, ou seja, sofre fratura (Zanotto e Migliori Jr., 1991). Na prática esta fratura ocorre sob uma tensão da ordem de grandeza de 100 a 1000 vezes menor. A explicação para esta marcante discrepância entre a resistência teórica e a resistência real dos materiais frágeis, está relacionada à existência de falhas internas ou superficiais que atuam como amplificadores de tensão. Na realidade qualquer tipo de irregularidade produz concentração de tensão no material. As irregularidades podem ser uma fissura, poro, contorno de grão ou mesmo um canto vivo interno do material. Um dos problemas enfrentados com os materiais cerâmicos está relacionado às grandes variações nos valores de resistência mecânica. Pode ocorrer, por exemplo, que peças de um mesmo lote apresentem um valor para a resistência máxima com o dobro da mínima. Neste contexto, foi realizada neste trabalho análise estatística através da distribuição de Weibull sobre os dados de tensão de ruptura à flexão dos corpos cerâmicos sinterizados.

As Figuras 4.39-4.50 mostram os diagramas de Weibull, $\ln \ln[(1 / (1 - F))]$ versus $\ln \sigma$, onde F é a probabilidade estimada e σ é a tensão de ruptura à flexão, para todas as formulações estudadas e temperaturas de queima. A partir desses diagramas, foram determinados o módulo de Weibull (m) e a tensão característica (σ_0). O valor máximo de tensão de ruptura à flexão (σ_{max}) para cada formulação também é mostrado nos Diagramas de Weibull. O módulo de Weibull constitui-se num critério importante para determinação da qualidade de materiais cerâmicos. Já a tensão característica é um parâmetro de localização, ou seja, define quão baixa ou quão alta é a tensão de ruptura dos corpos cerâmicos. É desejável que ambos os valores de m e σ_0 sejam os maiores possíveis.

Os diagramas de Weibull mostram claramente que as formulações estudadas sinterizadas entre 850 °C e 1050 °C apresentam um comportamento unimodal para os dados de tensão de ruptura à flexão. Isto significa que todos os corpos cerâmicos, independentemente do conteúdo de resíduo de ETAs adicionado, apresentam a mesma classe de defeitos. É provável que os poros presentes nos corpos cerâmicos sejam os responsáveis pela fratura. As micrografias das Figuras 4.29-4.38 corroboram este fato, já que a microestrutura de materiais de cerâmica vermelha é caracterizada pela alta porosidade.

Os valores obtidos para o módulo de Weibull (m), tensão característica (σ_o) e o coeficiente de correlação linear (R) para todas as formulações estudadas são mostrados na Tabela 4.13.

Verificou-se que, para todas as formulações queimadas nas temperaturas de trabalho, ocorreu uma grande dispersão nos valores obtidos para a tensão de ruptura à flexão dos corpos cerâmicos. Em geral, para uma mesma amostra ($N = 30$), encontrou-se que o valor máximo é maior ou igual ao dobro do valor mínimo. Este comportamento é esperado e típico de materiais frágeis.

Os corpos cerâmicos queimados apresentaram valores de módulo de Weibull na faixa de 4,4 - 10,2. Estes valores estão dentro da faixa de módulo de Weibull para materiais cerâmicos, que está entre $3 < m < 15$ (Zanoto e Migliori Jr., 1991).

Tabela 4.13 - Análise de Weibull dos dados de tensão de ruptura à flexão dos corpos cerâmicos para todas as temperaturas de queima.

Amostras	850 °C			950 °C			1050 °C		
	m	σ_o (MPa)	R	m	σ_o (MPa)	R	m	σ_o (MPa)	R
AM-R0	8,8	5,37	0,97115	7,7	6,86	0,95069	4,4	16,54	0,98609
AM-R5	6,5	5,82	0,93570	6,3	9,29	0,96758	6,8	19,44	0,99407
AM-R10	8,3	5,45	0,98898	6,5	8,32	0,92081	9,4	15,58	0,98854
AM-R15	10,2	6,01	0,98681	7,0	6,91	0,91933	6,1	19,19	0,98726

Os valores de módulo de Weibull obtidos neste trabalho também estão de acordo com aqueles reportados na literatura para corpos de cerâmica vermelha fabricados com argilas caulínicas da região de Campos dos Goytacazes-RJ, onde foram encontradas as seguintes faixas de valores para o módulo de Weibull: $m = 3,4 - 13,9$ (Thurler, 2000) e $m = 2,67 - 12,49$ (Duarte, 2000).

Os valores mais altos obtidos para o módulo de Weibull foram para as formulações AM-R15 (850 °C), AM-R5 (950 °C) e AM-R10 (1050 °C). Isto indica que essas formulações para as condições estudadas são mais homogêneas quanto aos defeitos de fabricação, ou seja, são mais confiáveis. Verificou-se também que não é possível afirmar que a adição do resíduo de ETAs quando adicionado até 15% influencia o módulo de Weibull.

Verifica-se que a tensão característica obtida para os corpos cerâmicos queimados, $\sigma_0 = 5,37 - 19,44$ MPa, como esperado, aumenta com o aumento da temperatura de queima. Isto é atribuído ao maior grau de sinterização dos corpos cerâmicos, conforme discutido anteriormente. Enquanto que a adição do resíduo de ETAs não altera de forma significativa os valores da tensão característica. A variação observada é pequena e normalmente encontrada em peças de cerâmica vermelha isenta de resíduo de ETAs. De forma que, também, não é possível afirmar que o resíduo de ETAs quando adicionado até 15% influencia a tensão característica dos corpos cerâmicos queimados.

Os resultados também mostraram claramente que os coeficientes de correlação, para todas as formulações, apresentaram valores de $R \rightarrow 1$. Isto indica que os dados experimentais de tensão de ruptura à flexão dos corpos cerâmicos são ajustados conforme a teoria de Weibull, e podem ser representados por uma expressão de 1º grau ($Y = A + B.X$).

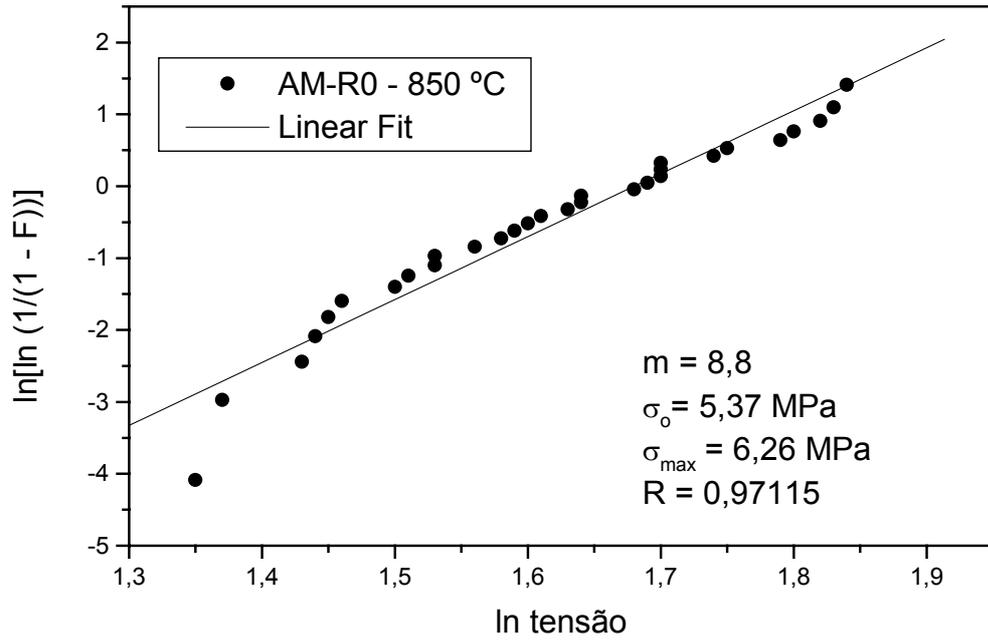


Figura 4.39 - Diagrama de Weibull para a formulação AM-R0 / 850 °C.

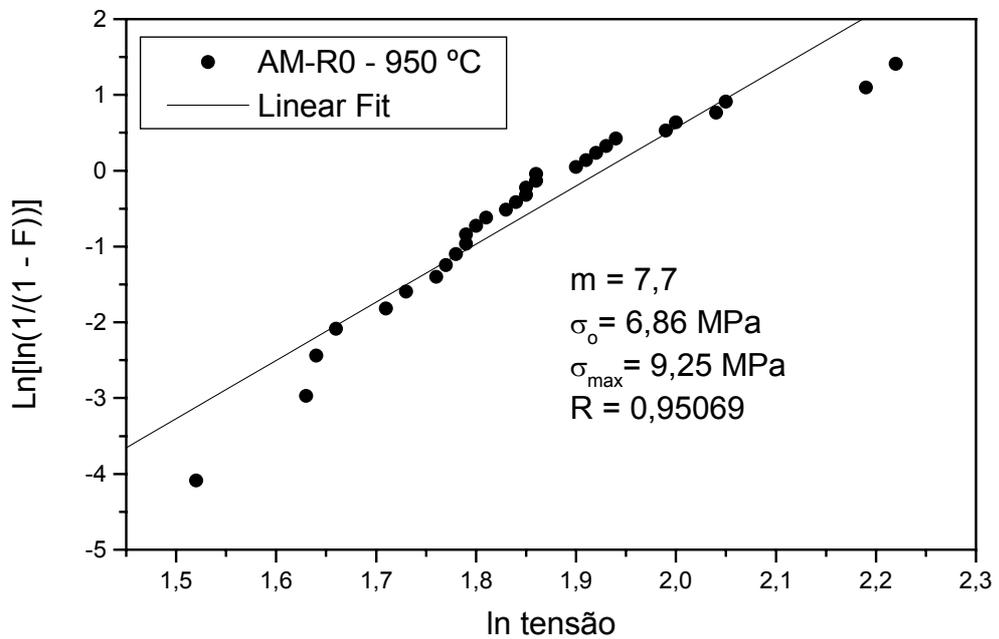


Figura 4.40 - Diagrama de Weibull para a formulação AM-R0 / 950 °C.

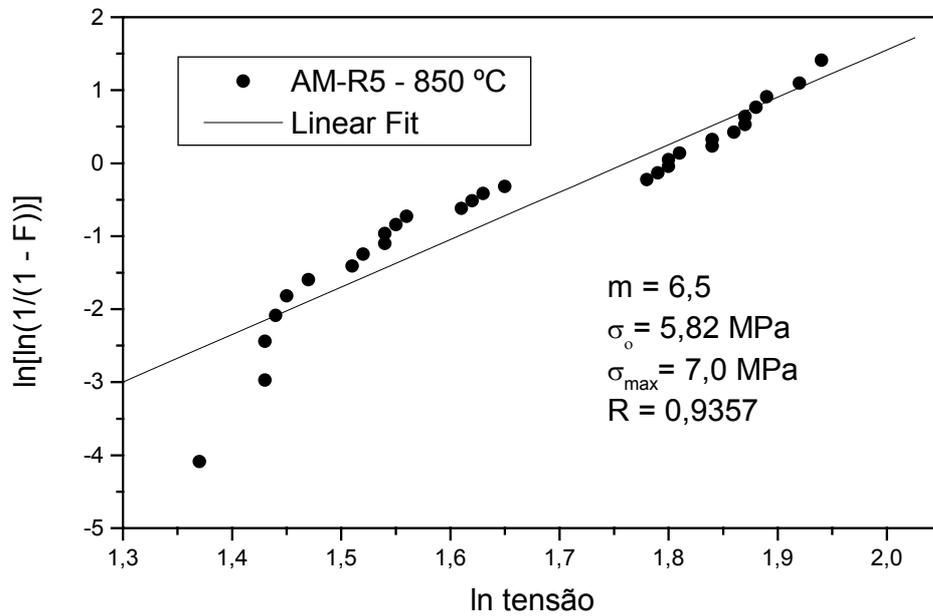
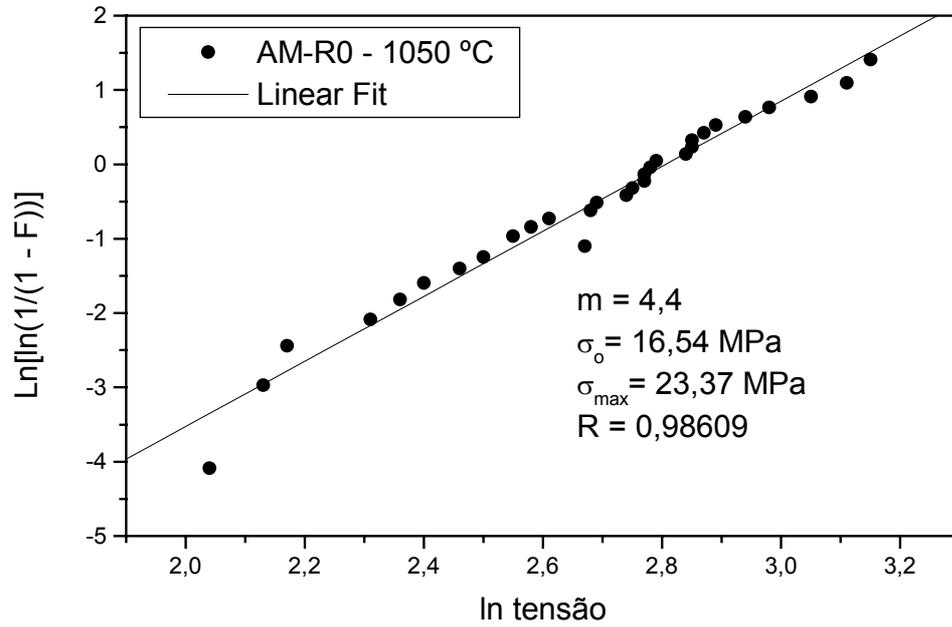


Figura 4.41 - Diagrama de Weibull para a formulação AM-R0 / 1050 °C.

Figura 4.42 - Diagrama de Weibull para a formulação AM-R5 / 850 °C.

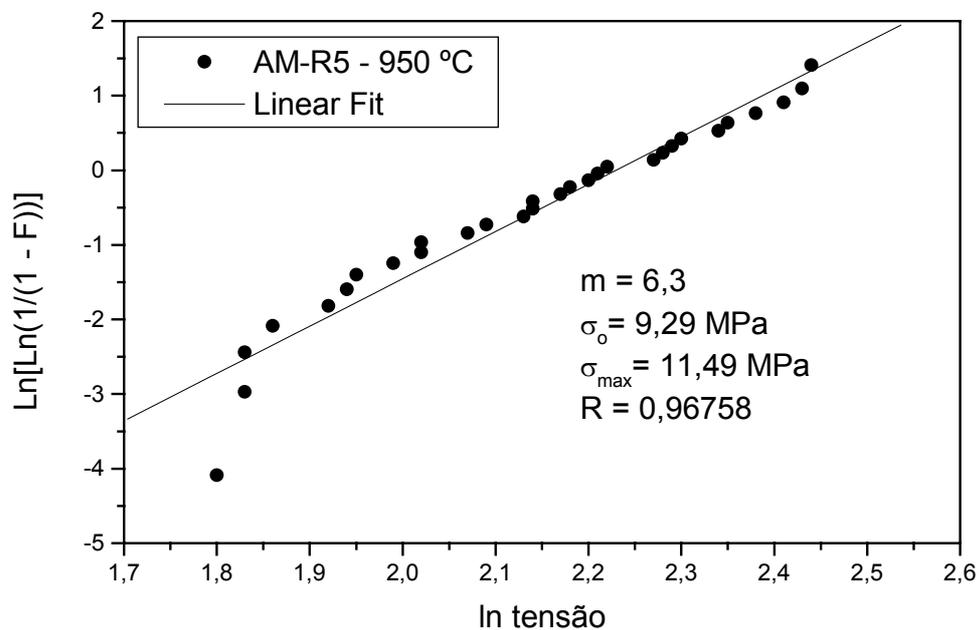


Figura 4.43 - Diagrama de Weibull para a formulação AM-R5 / 950 °C.

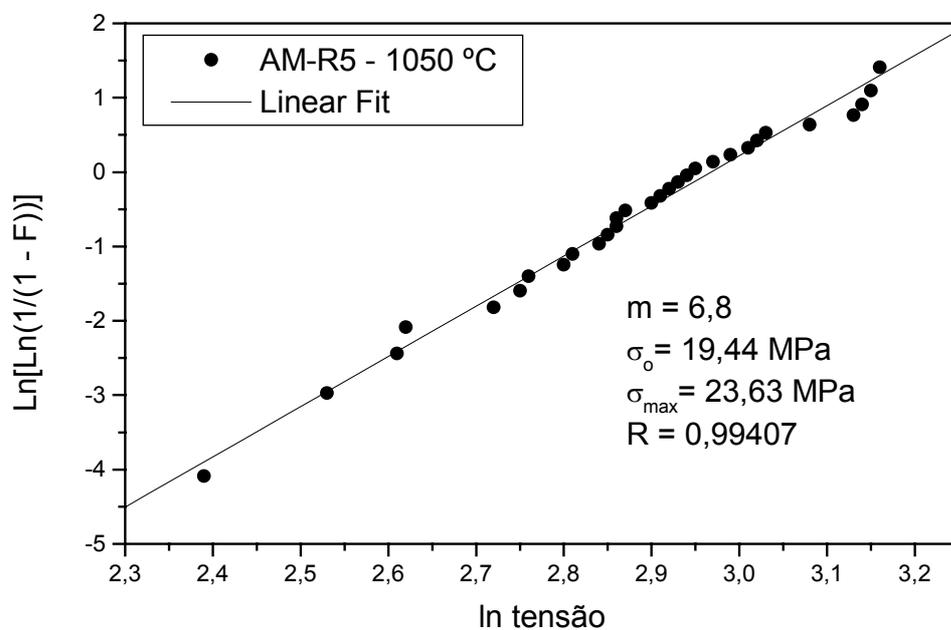


Figura 4.44 - Diagrama de Weibull para a formulação AM-R5 / 1050 °C.

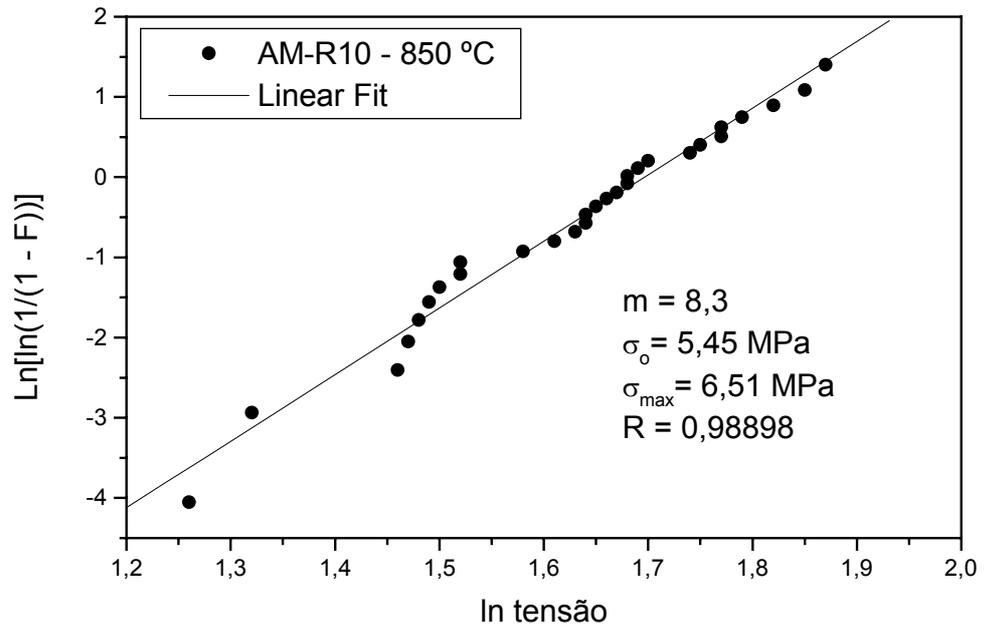


Figura 4.45 - Diagrama de Weibull para a formulação AM-R10 / 850 °C.

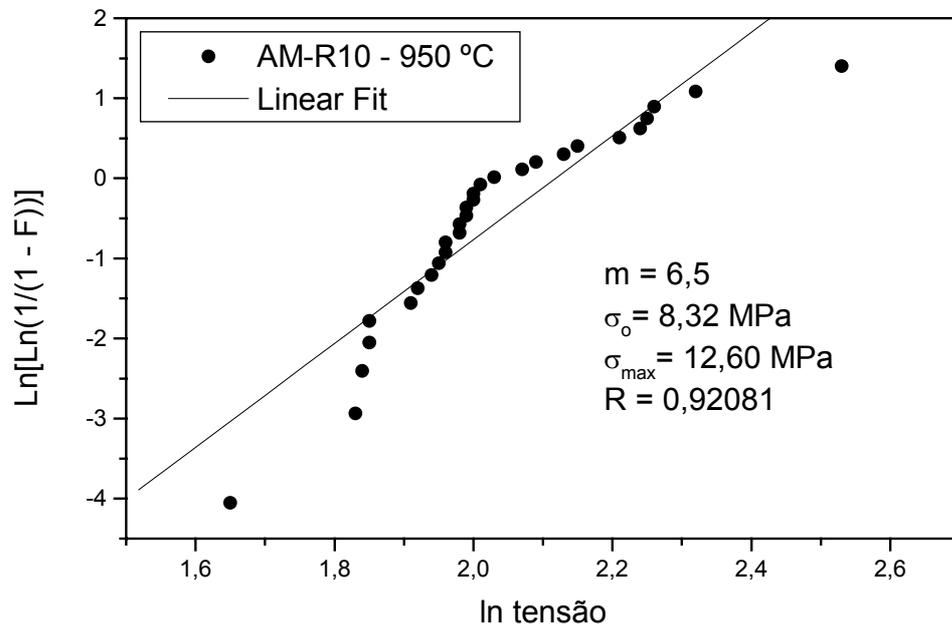


Figura 4.46 - Diagrama de Weibull para a formulação AM-R10 / 950 °C.

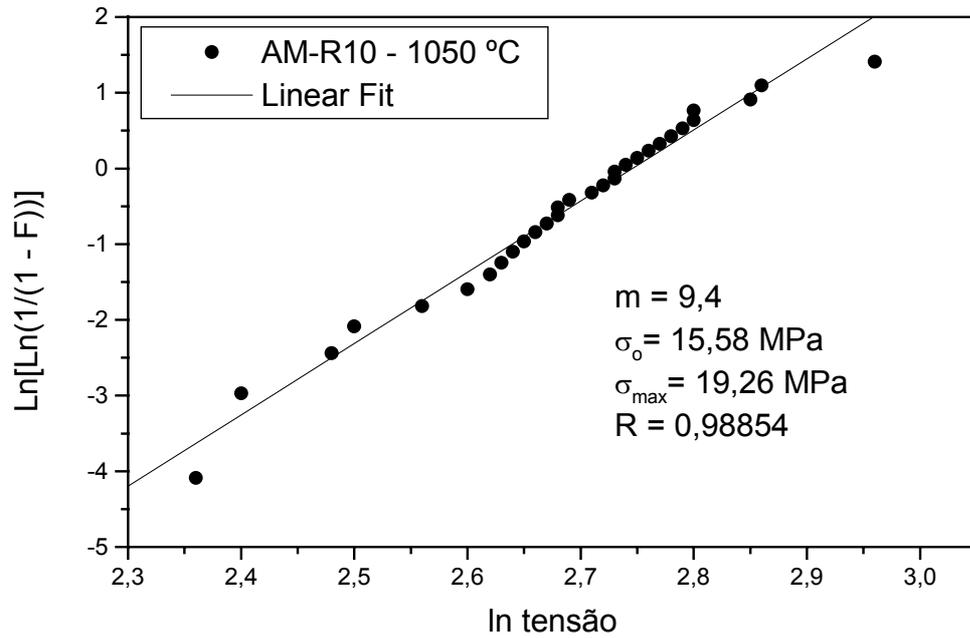


Figura 4.47 - Diagrama de Weibull para a formulação AM-R10 / 1050 °C.

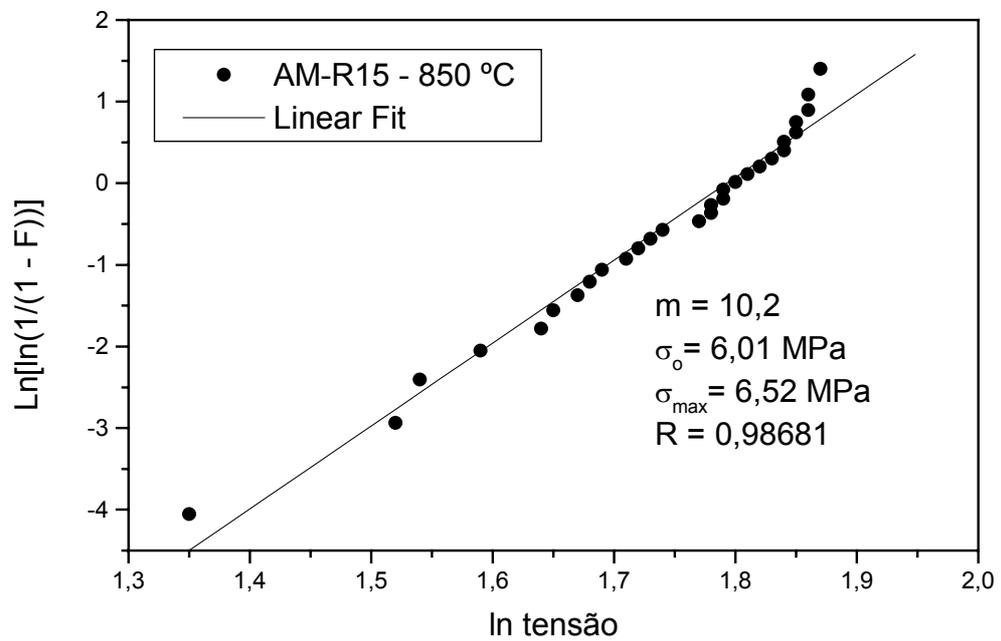


Figura 4.48 - Diagrama de Weibull para a formulação AM-R15 / 850 °C.

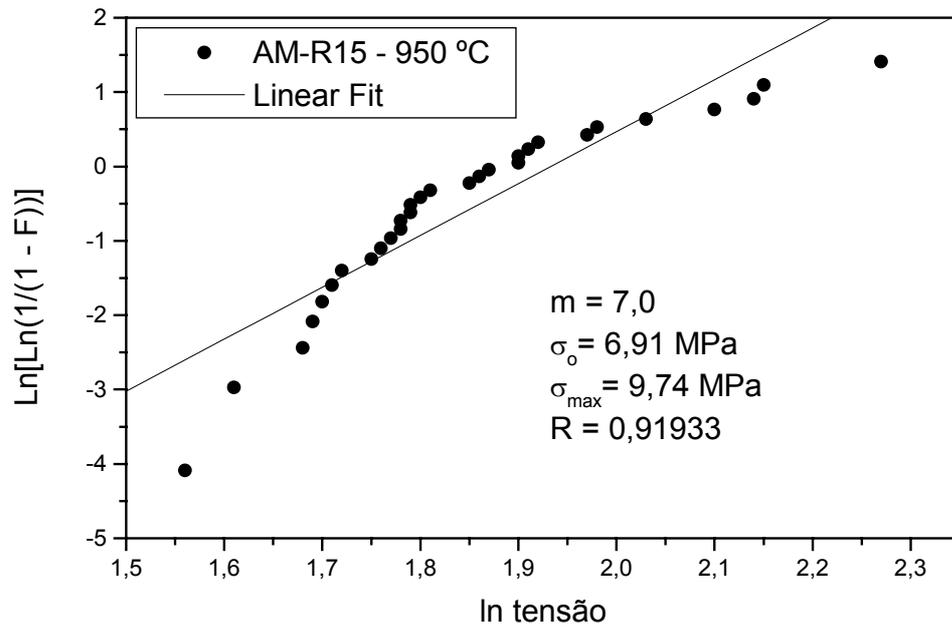


Figura 4.49 - Diagrama de Weibull para a formulação AM-R15 / 950 °C.

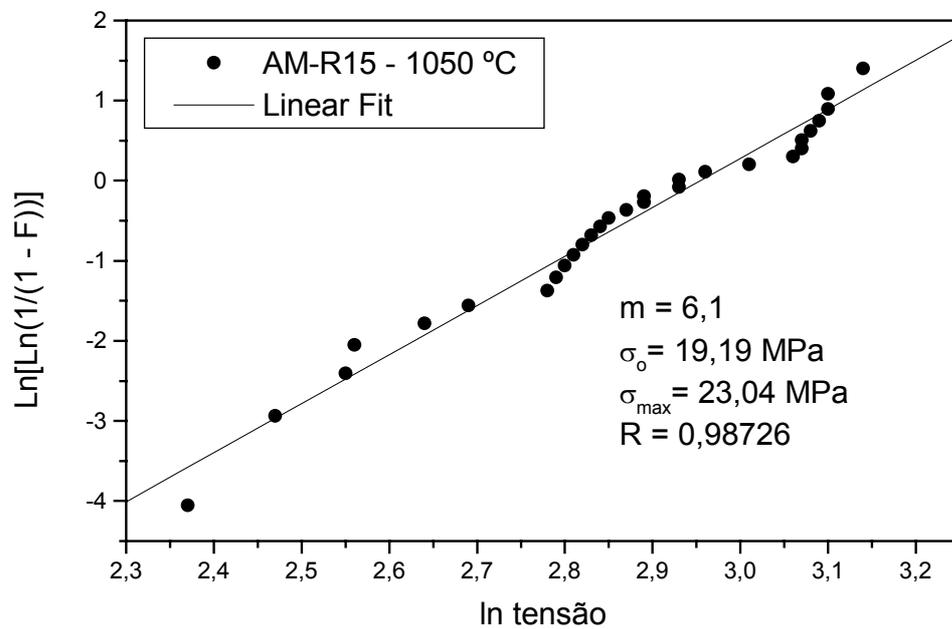


Figura 4.50 - Diagrama de Weibull para a formulação AM-R15 / 1050 °C.

4.6 - Uso de Resíduo de ETAs em Cerâmica Vermelha

Uma questão importante que deve ser respondida é com relação à possibilidade de uso do resíduo de ETAs no campo da cerâmica vermelha. Nesta pesquisa tem sido mostrado que o resíduo de ETAs estudado apresenta algumas características físico-químicas e mineralógicas muito semelhantes aos das argilas vermelhas predominantemente cauliníticas da região de Campos dos Goytacazes-RJ. É fato conhecido que essas argilas vem sendo ao longo das últimas décadas intensamente usadas para fabricação de produtos de cerâmica vermelha para construção civil, principalmente tijolos maciços, blocos cerâmicos e telhas. O resíduo de ETAs, conforme mostrado anteriormente, pode ser considerado do ponto de vista da tecnologia cerâmica como uma formulação de massa argilosa poliminerálica natural.

O resíduo de ETAs proveniente da região de Campos dos Goytacazes-RJ apesar de ser muito semelhante à maioria das argilas vermelhas desta região, apresentou alto valor para o limite plástico (53 %), para a amostra analisada. Isto certamente limitará sua utilização direta na fabricação de produtos de cerâmica vermelha. No entanto, quando adicionado numa formulação argilosa própria para cerâmica vermelha em quantidades moderadas, o resíduo de ETAs não causa alterações significativas nas características físico-química, mineralógica e propriedades físico-mecânicas da massa original.

É importante destacar que esta pesquisa foi feita em nível de escala de laboratório. Isto significa que não é possível realizar uma comparação direta com os produtos de cerâmica vermelha comerciais. No entanto, é possível estabelecer um provável uso das formulações contendo resíduo de ETAs estudadas como materiais de cerâmica vermelha. De acordo com Santos (1989), isto pode ser feito, por exemplo, comparando-se os valores das propriedades físico-mecânicas dos corpos cerâmicos secos e queimados, com aqueles das argilas industriais brasileiras tomadas como referência.

A retração linear de secagem dos corpos cerâmicos (0,11 - 0,17 %) é baixa e compatível para uso em cerâmica vermelha. A massa específica aparente de secagem obtida, que está na faixa de 1,66 - 1,69 g/cm³, também é compatível para uso em cerâmica vermelha. Os valores de tensão de ruptura à flexão após secagem (1,66 - 2,98 MPa) dos corpos cerâmicos, estão compreendidos dentro

da faixa dos valores limites das argilas padrão brasileiras (0,5 - 7,0 MPa) para fabricação de cerâmica vermelha.

A Tabela 4.14 mostra a comparação entre os valores das propriedades físico-mecânicas dos corpos cerâmicos após queima em 950 °C e as argilas padrão brasileiras. A comparação nesta temperatura de queima está fundamentalmente relacionada ao fato de que produtos de cerâmica vermelha devem ser queimados preferencialmente em temperaturas da ordem de 950 °C. Verifica-se que os valores de massa específica aparente, absorção de água e tensão de ruptura à flexão estão dentro da faixa de valores limites das argilas padrão brasileiras. Já os valores de porosidade aparente estão um pouco acima da faixa para as argilas padrão. Embora não tenha sido mostrada na Tabela 4.14, a retração linear após queima em 950 °C é da ordem de 2,52 - 2,89 %, que é adequada para fabricação de cerâmica vermelha.

Tabela 4.14 - Propriedades físico-mecânicas dos corpos cerâmicos e argilas padrão brasileiras após queima em 950 °C (Santos, 1989).

Amostras	MEA (g/cm³)	AA (%)	PA (%)	σ (MPa)
AM-R0	1,64 ± 0,03	24,47 ± 0,90	40,74 ± 0,89	6,46 ± 1,04
AM-R5	1,65 ± 0,03	23,28 ± 1,25	39,25 ± 1,45	8,65 ± 1,62
AM-R10	1,64 ± 0,03	24,22 ± 1,58	40,38 ± 1,62	7,73 ± 1,49
AM-R15	1,63 ± 0,03	25,02 ± 0,96	41,24 ± 1,60	6,46 ± 1,14
Argilas Padrão	1,60 - 2,10	2,0 - 25,0	5,0 - 35,0	5,8 - 30,5

Como característica adicional para estabelecer o provável uso de formulações argilosas, de acordo com Santos (1989), é a cor antes e depois da queima. A cor após queima é uma consequência direta da composição químico-mineralógica da massa cerâmica. Neste trabalho todos os corpos cerâmicos após secagem em 110 °C apresentaram cor marrom, enquanto que após queima

apresentaram cor vermelho-alaranjada. Estas cores são consideradas apropriadas para uso em cerâmica vermelha. Além do mais, o resíduo de ETAs estudado, independentemente da quantidade adicionada, não alterou a cor antes e depois da queima da massa argilosa padrão. Verificou-se também a não ocorrência de manchas na superfície e o aparecimento de eflorescência (sais solúveis), na superfície dos corpos cerâmicos. O aspecto das superfícies de fratura dos corpos cerâmicos, incluindo a variação de cor do exterior para o interior, não foi modificado com a adição do resíduo de ETAs. Ainda, não foi observada a formação de coração negro nos corpos cerâmicos queimados. Portanto, as formulações argilosas contendo resíduo de ETAs têm características tecnológicas favoráveis que as tornam materiais de grande potencial para uso em cerâmica vermelha.

No Brasil é muito comum a comparação dos valores de absorção de água (AA) dos corpos cerâmicos queimados, mesmo fabricados em escala de laboratório, com os valores especificados nas normas técnicas. Esta comparação permite uma avaliação preliminar rápida do potencial da massa cerâmica para uso em cerâmica vermelha. Conforme discutido anteriormente, a absorção de água é uma propriedade física relacionada fundamentalmente ao nível de porosidade aberta e microestrutura formada no corpo cerâmico, com forte influência sobre outras propriedades principalmente a resistência mecânica do produto final. Neste trabalho serão utilizados para efeito de comparação os seguintes valores de absorção de água especificados (Santos, 1989; ABNT, 1997): tijolos maciços (AA < 25 %), blocos cerâmicos (AA < 25 %) e telhas (AA < 18 %). Verifica-se dos resultados apresentados na Tabela 4.12, que as especificações de tijolos maciços e blocos cerâmicos são atingidas praticamente para todas as formulações, quando queimadas entre 850 °C e 1050 °C. Enquanto que a especificação para telhas foi atingida somente quando queimada em 1050 °C. É importante destacar também que os valores de absorção de água dos corpos cerâmicos queimados em 850 °C e 950 °C estão muito próximo do limite máximo aceitável. Sugere-se realizar ajustes na composição de massa argilosa padrão, no sentido de propiciar uma diminuição na absorção de água. Nota-se que uma pequena diminuição entre 1,5 - 3 % já é suficiente para se obter tijolos e blocos cerâmicos de boa qualidade. Estes resultados refletem as características químico-mineralógicas das argilas vermelhas de Campos dos Goytacazes-RJ. Em geral essas argilas são

ricas em caulinita, contém gibsita, apresentam alta perda ao fogo e são pobres em fundentes alcalinos (K_2O e Na_2O), que confere um caráter mais refratário a essas argilas, dificultando sua densificação em temperaturas até da ordem de $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Já na temperatura de $1050\text{ }^\circ\text{C}$, que está associada a baixos valores de absorção de água, o óxido de ferro presente nessas argilas tende a contribuir para a vitrificação dos corpos cerâmicos.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 - Conclusões

Esta pesquisa foi fundamentalmente focada no interesse positivo da busca incessante da utilização de um resíduo poluente proveniente de estação de tratamento de águas (ETAs). O campo da cerâmica vermelha, por sua própria natureza, é altamente promissor para reciclagem de resíduos poluentes e com grande potencial para contribuir com o desenvolvimento auto-sustentado. A crescente preocupação da sociedade como um todo com as questões de meio ambiente, tem levado a incessante busca por produtos denominados de "eco-eco" (ecológico - econômico) ou produtos verdes. Esta já é uma realidade em vários países desenvolvidos. As questões ambientais, sem dúvida, serão imperativas no século XXI. Com base nos resultados experimentais e discussões, as seguintes conclusões podem ser destacadas:

- 1) O resíduo de ETAs estudado apresentou comportamento físico-químico e mineralógico muito semelhante aos das argilas vermelhas da região de Campos dos Goytacazes-RJ. O resíduo de ETAs desta região é um material plástico (IP = 20 %) rico principalmente em SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Do ponto de vista mineralógico, é constituído de caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sílica (SiO_2), gibsitita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e mica, com predominância de caulinita. O comportamento granulométrico do resíduo (frações: $< 2 \mu\text{m}$; $2 - 20 \mu\text{m}$; $> 20 \mu\text{m}$) é adequado para uso em cerâmica vermelha. A capacidade de troca catiônica do resíduo (9,85 meq/100g) é compatível com a CTC das argilas cauliníticas da região de Campos dos Goytacazes-RJ. Foi observado que o resíduo apresentou baixo teor de matéria orgânica e sais solúveis.
- 2) O resíduo de ETAs apresenta alto valor para o limite plástico. Assim, é recomendável que este resíduo seja usado somente como constituinte de formulações argilosas para cerâmica vermelha em quantidades adequadas.

3) O resíduo de ETAs estudado pode ser classificado do ponto de vista ambiental como resíduo Classe II – Não Inerte.

4) As massas cerâmicas preparadas com a incorporação de até 15 % em peso de resíduo de ETAs, apresentaram comportamento granulométrico e limites de consistência de Atterberg adequados para uso em cerâmica vermelha. A adição do resíduo resultou em uma pequena influência das frações silte-argila das massas cerâmicas. Foram observados um aumento da fração argila com concomitante diminuição da fração silte. A plasticidade das massas praticamente não foi alterada para as quantidades estudadas.

5) O resíduo de ETAs da região de Campos dos Goytacazes-RJ, quando adicionado até 15 % em peso a uma massa argilosa industrial para fabricação de cerâmica vermelha, não apresentou efeito significativo sobre o comportamento de densificação das massas cerâmicas durante o processo de queima. As propriedades físico-mecânicas avaliadas (retração linear, massa específica aparente, absorção de água, porosidade aparente e tensão de ruptura à flexão) praticamente não foram alteradas com a adição do resíduo. O efeito da temperatura de queima foi o de aumentar o grau de sinterização das massas cerâmicas, sobretudo acima de 950 °C. Nesta região de temperatura a sinterização ocorre por fase líquida e o mecanismo de sinterização predominante é o fluxo viscoso. A adição do resíduo de ETAs também não influenciou o comportamento microestrutural dos corpos cerâmicos. A fase vítrea formada em mais alta temperatura desempenhou papel importante sobre a densificação dos corpos cerâmicos, e explica o melhoramento observado nas propriedades físico-mecânicas.

6) Os dados de tensão de ruptura à flexão dos corpos cerâmicos queimados, para todas as formulações estudadas, são distribuídos de acordo com a distribuição de Weibull (coeficiente de correlação $R \rightarrow 1$). Os valores do módulo de Weibull estão na faixa de $m = 4,4 - 10,2$, para as condições testadas, bem como estão dentro para faixa de materiais cerâmicos. A tensão característica dos corpos queimados ($\sigma_0 = 5,37 - 19,44$ MPa) aumentou com o aumento da temperatura de queima, como um resultado do maior grau da sinterização.

7) A incorporação do resíduo de ETAs em forma de pó fino não modifica o processo de fabricação de produtos de cerâmica vermelha normalmente usado em escala industrial. Foi verificado que as massas cerâmicas contendo até 15 % em peso de resíduo de ETAs da região de Campos dos Goytacazes-RJ têm grande potencial para serem empregadas na fabricação de produtos de cerâmica vermelha para a construção civil. A concretização desse resultado além de ser de alta importância econômica, certamente será uma grande contribuição ao meio ambiente e ao desenvolvimento sustentado regional e do País.

5.2 - Sugestões Para Trabalhos Futuros

O trabalho de tese exposto teve como ênfase à possibilidade de reciclagem do resíduo de estação de tratamento de águas da região de Campos dos Goytacazes-RJ em cerâmica vermelha. Conforme mostrado neste trabalho, a valorização e reciclagem de resíduo de ETAs em cerâmica vermelha é um processo complexo envolvendo desde a coleta do resíduo até o produto final incorporado. No sentido de contribuir para continuidade desta pesquisa em um tema tão importante e atual são feitas as seguintes sugestões:

- a) avaliar as características físico-química e mineralógica do resíduo de ETAs em função da época em que o resíduo é coletado. Isto permitirá observar a variabilidade do resíduo em função do nível do rio e turbidez.
- b) Avaliar o efeito do resíduo de ETAs coletado em diferentes épocas sobre o processamento e comportamento de densificação.
- c) Buscar a identificação e quantificação das fases formadas durante a queima dos corpos cerâmicos incorporados com resíduo de ETAs, tanto por difração de raios-X quanto por MEV/EDS.
- d) A produção e avaliação de produtos de cerâmica vermelha contendo resíduo de ETAs em escala industrial.
- e) Avaliação dos gases emitidos durante a queima dos corpos cerâmicos contendo resíduo de ETAs.
- f) Estudar outros percentuais de adição de resíduo de ETAs.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- **ABC (2004a)** Anuário Brasileiro de Cerâmica – 2004. São Paulo –SP, 128p.
- **ABC (2004b)** <http://www.abceram.org.br.>, 16/06/2004.
- **Alexandre, J. (2000)** Análise de matéria-prima e composição de massa utilizada em cerâmica vermelha. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências de Engenharia), Campos dos Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, 174 p.
- **Almeida, J.R., Mello, C.S., Cavalcanti, Y. (2000)** Gestão ambiental: planejamento, avaliação, implementação, operação e verificação. Rio de Janeiro, Thex Editora, 255p.
- **Amaral, S. P., Domingues, G. H. (1991)** Aplicação de resíduos oleosos na fabricação de materiais cerâmicos. *Anais do 4º Congresso Brasileiro de Petróleo*, Instituto Brasileiro de Petróleo, IBP, Rio de Janeiro, p. 1-13.
- **American Society for Testing and Materials – ASTM (1989)** Flexural properties of ceramic materials: C 674-77, USA.
- **American Society for Testing and Materials – ASTM (1994)** Standard test method for water absorption, bulk density, apparent porosity, and apparent specific gravity of fired whiteware products: C 373-88, USA.
- **Andrade, M.S., Oliveira, N.M.M., Góes, M.A.C., França, S.C.A. (2001)** Especificação de sílica e estudo de metodologia de digestão de diatomito cristalino por microondas com radiação focalizada. *Anais do 56º Congresso Anual da ABM*, Belo Horizonte-MG, CD ROM, p. 1019-1027.
- **Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (1984a)** Solo: Análise granulométrica: NBR 7181-84. Rio de Janeiro – RJ.

- **Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (1984b)** Solo: Determinação da massa específica real dos grãos: NBR 6508-84. Rio de Janeiro – RJ.
- **Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (1984c)** Solo: Determinação do limite de liquidez: NBR 6459-84. Rio de Janeiro – RJ.
- **Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (1984d)** Solo: Determinação do limite de plasticidade: NBR 7180-84. Rio de Janeiro – RJ.
- **Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (1984e)** Retração por secagem: MB - 305. Rio de Janeiro – RJ.
- **Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (1985)** Cerâmica: Determinação da massa e absorção de água: NBR 6480-85. Rio de Janeiro – RJ.
- **Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (1987a)** Resíduos sólidos: Classificação: NBR 10004. Rio de Janeiro-RJ.
- **Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (1987b)** Lixiviação de resíduos: NBR 10005. Rio de Janeiro-RJ.
- **Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (1987c)** Solubilização de resíduos: NBR 10006. Rio de Janeiro-RJ.
- **Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (1987d)** Amostragem de resíduos: NBR 10007. Rio de Janeiro-RJ.
- **Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (2004)** Telhas cerâmicas: especificações. Rio de Janeiro – RJ.
- **Baird, C. (2002)** Química ambiental. 2ª edição, Porto Alegre-RS, Ed. Bookman, 611 p.

- **Bernardo, L., Bernardo, A., Centurione, P. L. (2002)** Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água. São Paulo, RiMa, 233p.
- **Branco, S. M. (2000)** O meio ambiente em debate, São Paulo, editora Moderna, 88p.
- **Chen, C. Y., Lan, G. S., Tenon, S. H. (2000)** Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts. *Ceramics International*. 26:715 - 720.
- **CONAMA (1987)** Resolução CONAMA Nº 20, Brasília-DF.
- **Costa, H. R., Ferreira, C. F. (1984)** Introdução de lodos industriais contendo metais pesados em tijolos de cerâmica. *Anais do 13º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Rio de Janeiro-RJ, p. 1-8.
- **Cusidó, J. A., Cremades, L. V., González, M. (2003)** Gaseous emissions from ceramics manufacture with urban sewage Sludge during firing processes. *Waste Management*. 23: 273-280.
- **Domínguez, E. A., Ullmann, R. (1996)** Ecological bricks made with clays and steel dust pollutants. *Applied Clay Science*. 11: 237-249.
- **Dondi, M. (2003)** Technological characterization of clay materials: experimental methods and data interpretation. *International Ceramics Journal*. 55-59.
- **Duarte, E.T.V. (2000)** Análise estatística e metrológica de propriedades mecânicas em materiais frágeis. Dissertação de Mestrado (Mestrado em

Engenharia e Ciência dos Materiais), Campos dos Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, 110 p.

- **FEEMA (1998)** Curso de gerenciamento de resíduo. Rio de Janeiro-RJ.
- **FEEMA (2004)** <http://www.feema.rj.gov.br>, 16/03/2004.
- **Gomes, C. F. (1988)** Argilas - o que são e para que servem. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 457p.
- **Grego, M. I. B. M., Moreno, M. M. T., Valarelli, J. V. (1998)** Rejeito da lixívia da glicerina (piche) como aditivo em massa cerâmica composta por argilas da formação Tatuí, para fabricação de blocos de vedação extrudados. *Anais do 42º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, ABC, Poços de Caldas-MG, v. 1, p. 279 – 282.
- **Hammer, M.J. (2000)** Sistemas de abastecimento de águas e esgotos. Rio de Janeiro, Ed. Livros Técnicos e Científicos, 563p.
- **Holanda, J.N.F, Vieira, C.M.F. (2002)** Análise da situação atual e perspectivas de crescimento do setor de cerâmica estrutural de Campos dos Goytacazes-RJ. *Mundo Econômico*. 82: 29-31.
- **JCPDS – ICCCD (1995).**
- **Kingery, W.D., Berg, M. (1955)** Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion. *Journal of Applied Physics*. 26 (10): 1205-1212.
- **Manhães, R. S. T., Auler, L. T., Sthel, M.S., Alexandre, J., Massunaga, M. S. O., Carrio, J. G., Santos, D. R., Silva, E. C., Garcia-Quiróz, A., Vargas, H. (2002)** Soil characterization using X-ray diffraction, photoacoustic spectroscopy and electron paramagnetic resonance. *Applied Clay Science*. 21: 303-311.

- **Matsuo, Y., Kimura, S. (1988)** Statistical evaluation for strength data of engineering ceramics. *Techno Japan*. 21 (3): 8-19.
- **Menezes, R.R., Neves, G.A., Ferreira, H. C. (2002)** O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. 6 (2): 303-313.
- **Moreira, J.M.S., Freire, M.N., Holanda, J.N. F. (2003)** Utilização de resíduo de granito proveniente do estado do Espírito Santo em cerâmica vermelha. *Cerâmica*. 49 (319): 252-257.
- **Mothé, C. G., Câmara, A., Mothé Filho, H. F. (2004)** Utilização do lodo residual do tratamento de água para a indústria da cerâmica vermelha. *Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, ABC, Curitiba-PR, CD ROM.
- **Motta, J.F.M., Zanardo, A., Cabral Junior, M.M. (2001)** As matérias-primas cerâmicas – Parte I: O perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos. *Cerâmica Industrial*. 6 (2): 28-39.
- **Oliveira, E.M. S. (1999)** Efeito do gesso nas propriedades e características de cerâmicas argilosas. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais), Campos dos Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, 111p.
- **Oliveira, G. E. (2002)** Avaliação da incorporação de resíduo de siderurgia sobre as propriedades de massa cerâmica para fabricação de cerâmica vermelha. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais), Campos dos Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, 90p.
- **Oller, S. (1981)** Normas e princípios de extrusão de argilas e comportamento na secagem. *Cerâmica*. 27 (140): 319-329.

- **OMS (2002)** <http://www.cepis.ops-oms.org/powww/eva2000/brasil/informe/inf-00.htm>. 16/06/2004.
- **Peavy, H. S., Rowe, D. R., Tchobanoglous G. (1985)** Environmental engineering, New York, Ed. McGraw-Hill, 392p.
- **Pracidelli, S. (1988)** Tecnologia de cerâmica vermelha/estrutural, São Bernardo do Campo-SP, 77p.
- **Pracidelli, S., Melchiades, F.G. (1997)** Importância da composição granulométrica de massas para a cerâmica vermelha. *Cerâmica Industrial*. 2: 31-35.
- **Quinn, G. D. (1991)** Strength and proof testing. Engineered Materials Handbook: Ceramics and Glass, New York, ASM International, v. 4, p. 585-597.
- **Ramires, M.V.V., Santos, I.S.S., Kazmierczak, C.S., Silva, H.C., Kern, A.P., Camargo, S.A. (2001)** Incorporação do resíduo (lodo) da ETA de São Leopoldo-RS nas misturas de argilas para a fabricação de componentes conformados por prensagem. *Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, ABC, Florianópolis-SC, CD ROM, p. 301-308.
- **Reed, J.S. (1995)** Principles of ceramic processing, 2nd edition, New York, John Wiley & Sons, 658p.
- **Richter, C.A. (2001)** Tratamento de lodos de estações de tratamento de águas. São Paulo-SP, Ed. Edgard Blücher, 102p.
- **Robinson, G.C. (1991)** Structural clay products. Engineered Materials Handbook: Ceramics and Glass, New York, ASM International, v. 4, p. 943-952.
- **Santos, P.S., (1989)** Ciência e tecnologia de argilas, 2ª edição, Vol. 1, São Paulo-SP, Ed. Edgard Blücher, 408p.

- **Santos, R.S., (2000)** Reaproveitamento do resíduo borra de petróleo da Bacia de Campos em cerâmica vermelha. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Campos dos Goytaczes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, 97p.
- **Santos, I.S.S., Ramires, M.V.V., Kazmierczak, C.S., Silva, H.C., Kern, A.P., Camargo, S.A. (2001)** Reciclagem do resíduo (lodo) da estação de tratamento de água do município de São Leopoldo-RS, visando à produção de componentes cerâmicos. *Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, ABC, Florianópolis-SC, CD ROM, p. 201-213.
- **Silva, N. I., Zwonok. O., Chies, F. (1997)** Artefatos cerâmicos obtidos a partir de mistura entre argila e cinza de carvão. *Anais do 41º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo*, ABC, São Paulo-SP, v. 1, p. 285-288.
- **Silva, N.I.W., Belo, P. (1996)** Avaliação de mistura de resíduo sólido com argila plástica para aplicação em cerâmica vermelha. *Cerâmica*. 42 (272): 335-338.
- **Souza, G.P. (2001)** Estudo do efeito do resíduo borra de petróleo encapsulada sobre a densificação de massas cerâmicas argilosas. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Campos dos Goytaczes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, 143p.
- **Souza, G.P., Sanchez, R., Holanda, J. N. F. (2002)** Characteristics and physical-mechanical properties of fired kaolinitic material. *Cerâmica*. 48 (306):102-107.
- **Souza, G.P., Sanchez, R., Holanda, J. N. F. (2003)** Thermal and structural characterization of Brazilian South-Eastern kaolinitic clays. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 72: 293-305.
- **Stern, P. C., Young, O. R., Druchman, D. (1993)** Mudanças e agressões ao meio ambiente. São Paulo-SP, Makron Books, 311p.

- **Tchobanoglous G., Theisen H., Eliassen R. (1997)** Solid wastes: engineering principles and management issues, New York, Ed. by McGraw-Hill, 296p.
- **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. *Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, ABC, Curitiba-PR, CD ROM.
- **Thurler, L. M. (2000)** Avaliação do módulo de Weibull em cerâmicas argilosas da região de Campos dos Goytacazes-RJ. Projeto de Fim de Curso (Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Campos dos Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, 46 p.
- **Tratamento de água (2004)** <http://www.tratamentodeagua.com.br>, 16/03/2004.
- **Uslu, T., Arol, A. I. (2004)** Use of boron waste as additive in red bricks. *Waste Management*. 24:217-220.
- **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. *Anais do 48º congresso Brasileiro de Cerâmica*, ABC, Curitiba –PR, CD ROM.
- **Viterbo Jr., E. (1998)** Sistema integrado de gestão ambiental: como implementar um sistema de gestão que atenda a norma ISO 14001, a partir de um sistema baseado na norma ISO 9000. São Paulo-SP. Ed. Aquariana, 223p.
- **Zanotto, E. D., Miglione Jr., A. R. (1991)** Propriedades mecânicas de materiais cerâmicos: uma introdução. *Cerâmica*. 37 (247): 7-16.
- **Zucchini R. R., Ortiz N., Saka S., Zandonadi, A. R. (1993)** Melhoramento de propriedades de cerâmica vermelha utilizando resíduo industrial argiloso. *Anais do 37º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, ABC, Curitiba-PR, p. 424-431.